

# 气体同位素质谱技术的研究概况

洪阿实

霍卫国

(中国科学院地球化学研究所)

(中国科学院地质研究所)

气体同位素质谱技术可以分为二类，一是稀有气体质谱分析技术，它主要用于超微量稀有气体的同位素测定；二是稳定同位素质谱分析技术，它主要用于气相轻元素的稳定同位素精密测定。这两项质谱分析技术近年来在我国有了很大的发展，并逐步深入到很多研究领域之中，下面分别予以简单介绍：

## 一、稀有气体质谱技术的发展

He、Ne、Ar、Kr、Xe的质谱技术对同位素地球化学与宇宙化学研究已愈来愈呈现出独特的重要性。微量氦及氖、氩、氙、氡分析技术的进步使K-Ar法下界推到万年以下并使 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 计时法得以出现，它是K-Ar计时技术的新突破。它对于测定受晚期热事件、蚀变、冲击和动力变质影响的岩石的年龄具有很大的优越性。它还是研究矿物中过剩氦、确定氦的封闭温度，并从而揭开地质体的热历史的有力手段。稀有气体同位素的研究是探讨油、气、水层的年龄及物质来源、研究月岩、陨石和地幔岩石以及行星早期演化的有力武器。放射成因气体同位素如 $^4\text{He}$ 、 $^{40}\text{Ar}$ 、 $^{129}\text{Xe}$ 、 $^{136}\text{Xe}$ 和初始的捕获 $^{36}\text{Ar}$ 等是地幔去气作用和大气圈演化的指示剂。

通常提供检测的气体量在 $10^{-14}$ — $10^{-5}$ cc (STP, 下同) (或说 $10^5$ — $10^{14}$ 个原子或 $10^{-17}$ — $10^{-8}$ 克)，一般在 $10^{-6}$ — $10^{-8}$ cc以下。超微量稀有气体质谱技术要求：极高的灵敏度，低本底，低的记忆效应和质量歧视效应等。分析灵敏度取决于仪器的性能和分析技术。动态法一般只适用于分析大于 $10^{-4}$ cc的气体，不能满足超微量分析的要求。早期曾有人提出用循环分析法和脉冲气流法，由于存在一定缺点，而未被采用。1956年J·H·Reynolds最早提出静态分析法，他自制了Pyrex玻璃质谱计，并获得良好的静态真空性能。为防止电荷积累，对分析管内壁进行了导电化处理。虽然静态法的记忆效应比动态法稍为严重，但由于能得到高得多的分析灵敏度，因而，至今几乎成了极微量气体分析的唯一方法，一些国家的著名实验室还采用Reynolds玻璃管质谱计。

静态分析质谱计应具有非常良好的真空性能：超高真空、超净化真空和极好的气密性。除此之外，还要求离子产额高，传输系数大，检测灵敏度好及静态体积小等等。在分析 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 时，要求有 $10^{-6}$ 的丰度灵敏度以及足以分开质量三线 $\text{HD}$ — $^3\text{He}$ — $^3\text{H}$ 的质量分辨本领，同时，还应进行质量歧视校正。

小型磁式质谱计MS10、THN205、M86, 中型仪器RMU—5 G等都曾是氩和其他稀有气体分析的主要仪器。E·Farrar等在MS10上用静态法测定了 $1\text{m}\cdot\text{y}\cdot$ 的黑云母, 1975年, I·McDougall用改进的MS10测定了印度洋群岛的K-Ar年龄, 最小的达 $0.02\pm 0.01\text{m}\cdot\text{y}\cdot$ 。RMU—5 G稍经过改装的MN—1305也被用于氩和氙的静态分析。此外, 还有人用大中型双聚焦及动态质谱仪器分析稀有气体, 但不多见。

ZhT—1301 (MN—1305) 和EhH—1301 (MX—1302) 居五十年代末的水平, 在我国一直使用了廿多年, 仍未被淘汰, 我国质谱学工作者进行了极大的努力, 着重改善其真空静态性能, 以适应微量稀有气体静态分析的要求, 测定了 $1-0.1\text{m}\cdot\text{y}\cdot$ 量级的年青火山岩样品, 研制静态分析质谱计的工作也在加紧进行。但是, 从全国范围来看, 大量的国产旧质谱计技术性能十分落后, 分析灵敏度很低, 仍然用动态法进行K-Ar体积法计时工作, 其他稀有气体的研究工作基本上处于空白状态。

自七十年代末开始, 英国VG公司先后生产 $^{38}\text{Ar}$ 稀释法K-Ar计时和其他稀有气体分析用的MM-600、MM-1200和MM-3000的专用静态真空质谱计, 并陆续装备于国际上许多著名实验室中。美国地质调查所的J·Stacey也制成精测氩同位素比值的质谱计, 他采用了获得二倍质量色散的新型离子光学系统以及五束离子接收器, 使仪器适应于 $^{38}\text{Ar}$ 稀释法和 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 计时法的高灵敏度、高精度的分析要求。1980年开始, 我国先后引进四台MM-1200和二台MM-3000质谱计。MM-1200包括全金属氩提取系统, 其静态水平为 $3\times 10^{-11}\text{cc}\cdot^{40}\text{Ar}/\text{min}$ , 全系统空白为 $(1-2)\times 10^{-8}\text{cc}\cdot^{40}\text{Ar}$  ( $150^\circ\text{C}$ , 20min), 由于采用敞开式轰击源, 缩短了建立静态压强的时间, 由于采用了虚像离子源, 减少了静态工作容积, 提高了分析灵敏度。MM—3000是专为 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 分析而设计的, 具有更高的丰度灵敏度和质量分辨本领。这些仪器的引进, 使我国稀有气体分析技术迅速达到一个新的水平, 并开拓了一些新的应用领域。用 $^{38}\text{Ar}$ 稀释法测定几十万年的年龄已不是很困难的事,  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 快中子活化计时也在我国建立并成功地应用于地质体的热历史研究, 还对陨石和海洋玄武岩中稀有气体进行了试验性研究。预计, 在今后3—5年内,  $^{38}\text{Ar}$ 稀释法会成为更多的实验室的常规计时法, 条件较好的若干实验室将建立并应用 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 计时法, 有一些实验室将建立并开展油气、地幔岩石、陨石等稀有气体研究。

气体质谱技术的进步, 使K-Ar法已与 $^{14}\text{C}$ 、热释光、铀系、裂变径迹等成为第四纪年代学中重要的计时方法之一, 它已被用于测定更新世的许多事件的年龄。

七十年代前, 稀有气体研究主要是探索陨石中稀有气体异常。近年来, 已大规模地转向地球物质研究。 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 是检测原始地幔的重要手段, 在许多地方发现了地幔物质的 $^3\text{He}$ 异常。此外, 还有一个重要的发现是 $^{129}\text{Xe}$ 异常, 在夏威夷火山岩包体和新墨西哥气井中检测到这种异常。 $^{129}\text{I}-^{129}\text{Xe}$ 方法是研究太阳系早期历史的重要手段。

为适应 $10^3-10^4$ 年的更年青K-Ar计时和超微量、高精度稀有气体同位素异常研究的需要, 要求有更高的质谱分析灵敏度及其稳定性。基于以上的前提条件, 加上在用 $^{38}\text{Ar}$ 稀释法进行K-Ar计时, 由于稀释剂不纯, 稀释剂中极少量的 $^{38}\text{Ar}$ 对样品中放射成因氩的测定带来干扰。因而, 一种不用稀释剂而由质谱计直接测定放射成因氩, 即测定一百万年以下的非常年轻样品的同位素年龄的方法出现了, 已用这种质谱直接测定法成功地测定了法国中部Laschamp、Oeby两个熔岩的年龄。

## 二、气相轻元素的稳定同位素质谱技术的发展

H、C、O、S等元素的稳定同位素质谱技术，为地球化学与宇宙化学提供了大量的十分有意义的测定数据，并广泛地应用在矿床、变质岩、火成岩、沉积岩以及水圈、大气圈和生物圈等领域的研究方面。随着稳定同位素质谱计的迅速发展和分析方法的不断提高，业已成为解决一系列重大研究课题的有力手段。

稳定同位素质谱法，是一种同位素相对丰度的高精度测量方法。1930年F·W·Aston为进行同位素丰度的精密测定首先提出了离子流的双接收方法。1940年A.O.Nier则利用60°扇形磁场，并采用双接收器及零位补偿法完成了同位素丰度的精密测定。最近十年来，稳定同位素质谱计有了进一步的发展，可以概括为以下几点：

1. 离子流多接收系统的出现，可以在不改变法拉第筒位置的情况下，方便地同时接收质量数为〔2〕、〔3〕；〔28〕、〔29〕；〔44〕、〔45〕、〔46〕；〔64〕、〔65〕、〔66〕；〔127〕、〔128〕、〔129〕的离子流。即在同一台仪器上经过简单的改变就能够实现H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>气体的测定。

2. 双进样系统也有了很大的改进，提高了标准-样品转换阀的气密性，使其相互干扰保证小于0.1%。为适应微量样品分析而设计了小体积进样系统，从而使0.03微克分子CO<sub>2</sub>就可以进行测量。

3. 在离子流检测方面，低噪音高稳度的放大器和高精度宽量程的电压-频率转换单元，大大提高了离子流测量精度。对于CO<sub>2</sub>分析，δ值测量精度可达0.0005% (σ<sub>10</sub>)。

4. 计算机与稳定同位素质谱计联用及软件系统的发展，使全部分析过程自动化，包括质谱电参数的选择、进样及真空参数选择、干扰质量扣除、数据采集与处理、离子校正等，全部由程序控制。并且根据发展要求，生产厂家不断提供新的软件。

5. 样品制备系统-色谱-质谱计的联用，提高了工作效率，而且可以进行混合组份中不同化合物的同位素丰度测量，这在天然气以及气相包体研究中是很有意义的。

近年来，我国稳定同位素质谱技术有了很大的发展，专用于同位素地球化学研究的仪器约有四十台，数量是相当可观的，质谱型号也较多，有CH<sub>4</sub>、CH<sub>6</sub>、M<sub>88</sub>、MAT<sub>230</sub>、MAT<sub>260</sub>、MAT<sub>251</sub>、MM<sub>002</sub>、MM<sub>003</sub>型以及我国北京分析仪器厂生产的Z h T—03型稳定同位素质谱计。其中约有近二十台是最近几年引进的较先进的质谱计。如果这些仪器能充分发挥作用，无疑将会大大提高我国稳定同位素地球化学研究水平。

高水平质谱计的大量引进，为我国稳定同位素质谱技术的发展提供了良好的物质条件。随着应用范围的不断扩大，有以下几方面工作应当引起有关实验室的重视：

1. 目前稳定同位素测量精度，以CO<sub>2</sub>中δ<sup>13</sup>C测定为例，一次测量精度（或称内部精度）可达到0.0005%甚至更高，而其重现性，即长期多次测量精度，尚无可靠的实验结果，这样就为数据的解释应用带来了一定的局限性，所以每个实验室都应该注意积累这方面的数据。当然，要想获得重现性良好的数据，除了样品制备系统所带来的误差以外，必须认真地注意到质谱计各有关参数（包括：排斥电压、电离电压、透镜电压、本底、拖尾、混合干扰等因素）的影响。建立完善的实验方法，是保证数据长期可靠性和稳定性的关键。

2.要进一步扩大稳定同位素质谱的分析对象。目前国内的测定元素仅限于O、S、C、N、H。而在化学上与硫很相似的硒，地球化学性质很活泼的硼，自然界中广泛存在的硅等元素的稳定同位素质谱分析还未开展，而多种元素稳定同位素质谱测定方法的建立，将会为地球化学研究开辟新的更广泛的领域。

3.需要建立微量样品的测定技术。目前国内对小于0.004barml(对于CO<sub>2</sub>)量级的微量样品，尚无高精度的分析方法，进行微量样品分析时，保持相对稳定的离子流强度以及对同位素分馏效应的精确校正，是二个重要方面。并且对质谱计本身，例如分析室抽速、进样毛细管中样品流速的选择与小体积进样系统的控制，要进行一定的改进。

4.应该协同国内各实验室的力量，加强对稳定同位素国际标准、国内实验室工作标准及系列标准的质谱测定。这是一项十分重要的基础工作。也可以说标准样品的测定水平标志着我国整个稳定同位素质谱分析技术的水平。

5.对我国不少六十年代的稳定同位素质谱计进行改装(例如：进样系统、接收系统、真空系统及数据处理系统)是十分必要的，在这方面已经有了不少的成功经验。中国科学院仪器厂和北京分析仪器厂已分别研制出同位素数据台和9300型微型机数据处理系统并成功地应用在某些国产质谱计和进口质谱计上。

总的说来，最近几年我国稳定同位素质谱的发展是很快的。高水平仪器的不断引进，新的实验室大量建立，而要使这些价值昂贵的质谱计真正充分地发挥其应有的作用，确实是一个十分值得重视的问题。

---

## 全国铀系标准样学术讨论会在广州召开

全国铀系标准样学术讨论会于1984年元月7日——10日在广州召开。参加讨论会的代表30多人，来自国家海洋局、地矿部、中国科学院、北京大学、厦门大学、核工业部、401所仪器厂及省研究所等20多个单位。

这次会议主要检查了各铀系实验室的实验程序、流程和测试数据、讨论了有关问题，总结了经验。通过测试结果看，无论是对比计划中要求测试的示踪剂浓度，还是两个地质样品的同位素比值和年龄数据结果都是很成功的。

会议上梁卓成同志、汇报了他在美国顾德隆教授处进修期间所做的不纯碳酸盐、火山岩和近几年来国际上蓬勃兴起的<sup>10</sup>Be测定年龄的工作，引起了与会者的极大兴趣。

通过这次学术讨论会交流了情况，开阔了思路、充满了信心，为广泛深入开展铀系同位素年代测试奠定了良好的地基础。也说明了我国铀系同位素年代学进入了一个新的历史发展阶段。

会议期间，代表们还参观了《实验3号》综合考察船和同位素实验室，进行了实地技术交流，学习了从采样到测试一整套铀系方法的宝贵经验和具体知识，特别是对正在筹建的实验室，提供了一次难得的学习机会。

(王辉)