

超微量钐同位素丰度比的质谱测定

邓辉, 张舸, 张春华, 张劲松

(中国核动力研究设计院一所, 四川 成都 610005)

摘要: 本文简介了使用 Finnigan MAT 262 热电离质谱仪对超微量钐天然同位素丰度比的精密测定。每次控制样品含钐量小于 100 ng, 重复测量结果的精度好于 0.1%。

关键词: 钐; 质谱仪; 丰度比

中图分类号: O614.337; O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2002)01-0035-03

1 前言

天然钐元素有七个同位素: ^{144}Sm 、 ^{147}Sm 、 ^{148}Sm 、 ^{149}Sm 、 ^{150}Sm 、 ^{152}Sm 、 ^{154}Sm 。其中 ^{149}Sm 作为裂变产物中的一个重要核素, 具有较大的热中子吸收截面, 约 41000 靶, 它的大量存在会严重影响中子的利用率。因此对钐同位素丰度(尤其是对 ^{149}Sm)的精确测定, 对反应堆的设计、改进、运行和核燃料的后处理等工作, 都具有重要意义^[1~4]。

在涉及放射性的分析工作中, 为了工作人员的安全, 一般要求在不影响测量结果的同时, 样品量越小越好, 以简化在样品前期处理的实验工序, 降低实验人员的工作强度和所受放射照射剂量。本文简介了保证测量高精度要求下, 对超微量天然钐丰度比的质谱测量工作。单次测量用样含钐量为 100 ng, 测量精度好于 0.1%; 同时对含钐量为 10 ng、1 ng 等更小的分析用样也作了探讨性研究。

2 实验

2.1 仪器

Finnigan MAT 262-TPQ 热表面电离质谱仪, 丰度灵敏度 1×10^{-8} , 多接收器有五个法拉第杯; 钐带的预处理装置。

2.2 试剂

天然氧化钐(分子式 Sm_2O_3), 光谱纯(纯度 99.99%); 优级纯浓硝酸; 三次离子交换水。

2.3 样品制备

在一定量的氧化钐中加入少量稀硝酸, 使其充分溶解, 再用去离子水进行稀释, 定容。分别配制含钐量为 0.1 mg/mL、0.01 mg/mL、0.001 mg/mL 三种不同浓度的硝酸钐样品溶液。

2.4 钐带的预处理

钐-铈(0.04 mm × 0.7 mm × 18 mm)双带组件在烧带装置内除气, 以除去带杂质。除气条件是: 在 1×10^{-4} Pa 的真空下, 缓慢升温, 升温梯度视除气系统的真空度而定; 钐带加热电流至 5.5 A, 保持半个小时, 然后在真空中冷却后, 放入干燥器中备用。

2.5 涂样

涂样是最重要操作步骤之一, 样品涂样的优劣将直接影响到样品电离后所产生离子流的强度、离子流的稳定性和分馏效应。

钐样品的涂样过程是: 使用专用涂样器在样品带上滴加 1 μL 样品溶液, 在 0.8 A 的电流下烘干; 再将电流缓慢升至 1.5 A, 保持 10~20 秒钟。

2.6 质量扫描

为检验样品中是否存在干扰同位素(如钕同

收稿日期: 2002-01-16

作者简介: 邓辉(1968~), 男(汉族), 四川人, 副研究员, 核物理专业

位素),对样品进行大范围的质量扫描。从图 1 可以看出,质量数从 143~155 间只有 144、147、148、149、150、152、154 处有峰,与天然钐同位素

吻合,因此该样品中,其它元素不会影响对钐同位素的质谱测定。

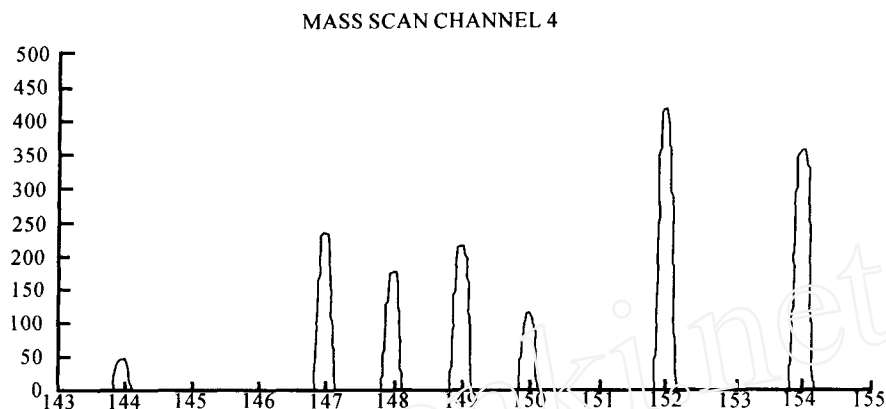


图 1 钐的天然同位素质谱质量扫描图

2.7 多接收法拉第杯结构的设置

由于实验所用质谱的接收器只有 5 个法拉第杯,而天然钐有 7 个同位素需要测定,所以本实验对钐的同位素采取静态与动态测量相结合的模式。经过模拟实验,最终选取表 1 的杯结构,即首先对 ^{147}Sm 、 ^{148}Sm 、 ^{149}Sm 、 ^{150}Sm 、 ^{152}Sm 同时测量,然后再对 ^{144}Sm 、 ^{154}Sm 进行跳峰测量。

表 1 测钐的同位素丰度的法拉第杯结构表

项 目	2 [#] 杯	3 [#] 杯	4 [#] 杯	5 [#] 杯	6 [#] 杯
同时测量峰	^{152}Sm	^{150}Sm	^{149}Sm	^{148}Sm	^{147}Sm
第一次跳峰	—	—	^{154}Sm	—	—
第二次跳峰	—	—	^{144}Sm	—	—

用峰扫描规一化作图去验证这种杯结构和扫描模式,在调整后各个法拉第杯的位置与其所接收的相对应的钐同位素峰是否相吻合,如图 2 所示。作图时各个法拉第杯接收的离子束的丰度相对固定,杯接收的同位素丰度规一化到 100%。从图中检查的各个同位素峰扫描前后的重合说明对 ^{152}Sm 、 ^{150}Sm 、 ^{149}Sm 、 ^{148}Sm 、 ^{147}Sm 达到全接收。

2.8 质谱测量与数据采集

把涂好样品的蒸发带和电离带安装在转盘上,放入离子源中;待真空达到 10^{-7} 毫巴后,对电离带和蒸发带升温,直至离子流强度和稳定程度符合测量要求时,启动计算机获取程序进行数据采集和数据处理。

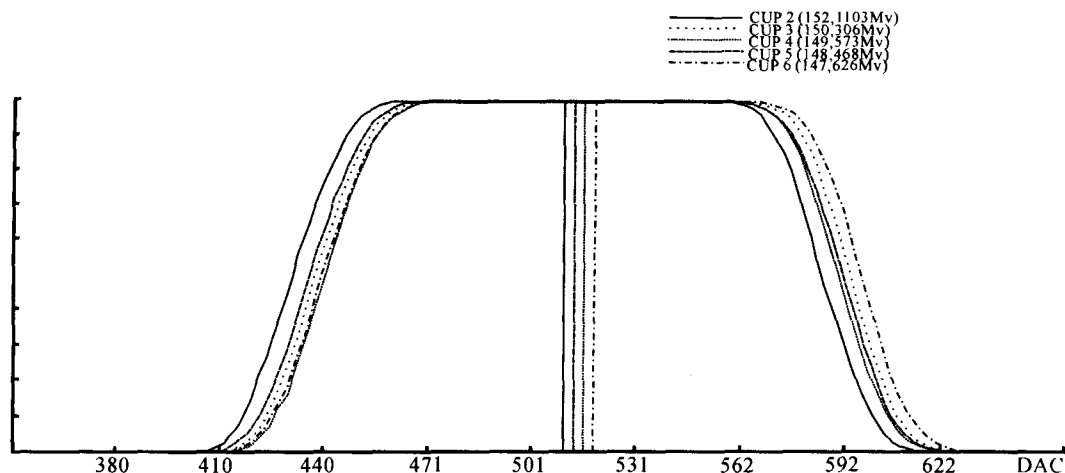


图 2 质谱测定钐的峰扫描图

3 测量结果与讨论

3.1 用含钐量为 100 ng 的样品测量结果

用含钐量为 100 ng 的样品进行测量,质谱仪测得钐的各同位素对¹⁴⁹Sm 的同位素丰度比(如表 2)。从表 2 可以看出,由于¹⁴⁴Sm 天然丰度低,使得它对¹⁴⁹Sm 的丰度比测量精度为 0.1% 外,其它同位素丰度对¹⁴⁹Sm 的丰度比测量精度均优于 0.06%。

3.2 用含钐量为 10 ng 和 1 ng 样品测量的探讨

用含钐量为 10 ng 和 1 ng 的样品进行测量,其测量结果如表 3。

从上表中可以看出:样品含钐量为 10 ng 时,质谱仪测得钐的各同位素与¹⁴⁹Sm 的同位素丰度比测量精度在 0.5% 以内。但是当样品含钐量 1 ng 时,其精度大于 1% 了。

表 2 对含钐量为 100 ng 的样品测量结果

丰度比	¹⁴⁴ Sm/ ¹⁴⁹ Sm	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁹ Sm	¹⁴⁸ Sm/ ¹⁴⁹ Sm	¹⁵⁰ Sm/ ¹⁴⁹ Sm	¹⁵² Sm/ ¹⁴⁹ Sm	¹⁵⁴ Sm/ ¹⁴⁹ Sm
1	0.2241	1.0883	0.8147	0.5301	1.9262	1.6338
2	0.2239	1.0879	0.8146	0.5303	1.9275	1.6356
3	0.2236	1.0875	0.8144	0.5304	1.9288	1.6375
4	0.2240	1.0882	0.8147	0.5303	1.9270	1.6350
5	0.2240	1.0881	0.8146	0.5303	1.9270	1.6349
6	0.2236	1.0874	0.8144	0.5308	1.9290	1.6375
7	0.2237	1.0875	0.8144	0.5305	1.9290	1.6376
平均值	0.2239	1.0878	0.8145	0.5303	1.9278	1.6360
相对标准偏差(S)	0.10%	0.036%	0.019	0.021	0.059	0.095%

表 3 含钐量为 10 ng 与 1 ng 的样品测量结果

丰度比	¹⁴⁴ Sm/ ¹⁴⁹ Sm	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁹ Sm	¹⁴⁸ Sm/ ¹⁴⁹ Sm	¹⁵⁰ Sm/ ¹⁴⁹ Sm	¹⁵² Sm/ ¹⁴⁹ Sm	¹⁵⁴ Sm/ ¹⁴⁹ Sm
10 ng 的测量结果	0.2242	1.0884	0.8148	0.5297	1.9259	1.6331
10 ng 的测量误差	0.25%	0.11%	0.11%	0.17%	0.12%	0.17%
1 ng 的测量结果	0.2179	1.0759	0.8131	0.5201	1.9345	1.6486
1 ng 的测量误差	4.8%	2.1%	3.4%	3.2%	1.8%	1.3%

表 4 三种不同样品测量精度的比较

丰度比	¹⁴⁴ Sm/ ¹⁴⁹ Sm	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁹ Sm	¹⁴⁸ Sm/ ¹⁴⁹ Sm	¹⁵⁰ Sm/ ¹⁴⁹ Sm	¹⁵² Sm/ ¹⁴⁹ Sm	¹⁵⁴ Sm/ ¹⁴⁹ Sm
100 ng 的测量结果	0.2239	1.0878	0.8145	0.5303	1.9278	1.6360
10 ng 的测量结果	0.2242	1.0884	0.8148	0.5397	1.9259	1.6331
10 ng 与 100 ng 的 测量值比较相差	+0.51%	+0.060%	+0.040%	-0.11%	-0.10%	-0.18%
1 ng 的测量结果	0.2179	1.0759	0.8131	0.5201	1.9345	1.6486
1 ng 与 100 ng 的 样品测量值比较相差	-2.7	-1.1%	-0.20%	-1.9%	+0.30%	+0.80%

对含钐量分别为 100 ng、10 ng、1 ng 的三种不同样品测量值进行比较(见表 4)。当含样品钐量减少到 10 ng 后,其测量结果与含钐量为 100 ng 的样品测量值比较,两者相差不到 0.2%。而当含样品钐量减少到 1 ng 后,其测量结果与含钐量为 100 ng 的样品测量值比较,两者相差也在 3% 以内。

3.3 同质异位素的干扰问题

钐有 7 个同位素,其中¹⁴⁸Nd、¹⁵⁰Nd 与¹⁴⁸Sm 和¹⁵⁰Sm 具有相同质量数。在质谱测量中,钐的存

在就会影响钐的准确测量,而钐的来源可能是来自于各种渠道的污染,或样品分离不彻底。为此,在质谱测量时,首先要测试样品中是否有钐同位素的干扰,如果有,则要利用修正公式加以扣除^[5]。

参考文献:

- [1] 张春华. 稀土元素干扰裂变物¹⁴⁹Sm 测定的研究. 核科学与工程, 1987, 7(2): 188~192.
- [2] Lisman F L, Abernathey R M, Maeck W J. Nucl. Sci. and Engineering, 1970, 4265: 191~214.

(下转第 55 页)

- [26] Rashidzadeh H, Guo B. J. Am. Soc. Mass Spectrom., 1998, 9: 724.
- [27] Burgers P C, Terlouw J K. Rapid Commun. Mass Spectrom., 1998, 12: 801.
- [28] Hoberg A M, Haddleton D M, Derrick P J. Proc 46th ASMS Conf. Mass Spectrom. Allied Topics, Orlando, FL, 1998: 1075.
- [29] Axelsson J, Hoberg A M, Waterson C, et al. Rapid Commun. Mass Spectrom., 1997, 11: 209.
- [30] Skelton R, Dubois F, Zenobi R. Anal. Chem., 2000, 72: 1707.
- [31] Przybilla L, Brand J D, Yoshimura K, et al. Anal. Chem., 2000, 72: 4591.
- [32] Barry J E, Carton W J, Pesci K M, et al. Rapid Commun. Mass Spectrom., 1997, 11: 437.
- [33] 何江涛, 何美玉, 李子臣, 等. Chemical Journal on Internet. 2001, 3: 48.
- [34] Willians J B, Gusev A I, Hercules D M. Macromolecules, 1996, 29: 8144.
- [35] He My, He JT, Mi Q D, et al. Rapid Commun. Mass Spectrom., 2000, 14: 1806.
- [36] Nielen M W F, Malucha S. Rapid Commun. Mass Spectrom., 1997, 11: 1194.
- [37] He JT, He MY, Pei J, et al. Rapid Commun. Mass Spectrom., 2001, 15: 1239.
- [38] Dietrich B, Reza G, Harald P. Polymer, 1996, 37: 777.
- [39] Danis P O, Waddell K, Yu Y, et al. Proc 46th ASMS Conf. Mass Spectrom. Allied Topics, Palm Springs, CA, 1997: 420.
- [40] Wilczek-Vera G, Danis P O, Eisenberg A. Macromolecules, 1996, 29: 4036.

Review of Analysis of Synthetic Polymers by MALDI-TOF MS

HE Mei-yu, HE Jiang-tao

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: This paper briefly introduces the development, basic principles, main advantages and disadvantages, and difficult in analysis of synthetic polymers by matrix assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. And also discuss the effect of matrix, solvent, cationization salt, and sample preparation technique, critical factors on the experiment results and the cause of mass discrimination. This paper also elucidates the application and future of MALDI-TOF MS in analysis of synthetic polymers such as homopolymers, blends and copolymers.

Keywords: matrix assisted laser desorption/ionization; synthetic polymers

(上接第 37 页)

- [3] IDO-14663(1965).
- [4] Kenji Notsu, Hisao Mabusiu, Minoru Ozima. Determination of Nd and Sm in Standard Rocks by "Double Spike" Isotope Dilution Method of the Mass Spectrometry (日文). 分析化学, 1972, 21(10): 1343~1348.
- [5] 张春华, 许怀忠, 黄德杨, 等. 天然钐和浓缩钐同位素丰度比质谱测定. 核动力工程, 1986, 7(3): 84~86.

(下转第 64 页)

2002 年《质谱学报》征稿简则

《质谱学报》是经国家科委批准,中国质谱学会、中国原子能科学研究院、北京中科科仪技术发展有限责任公司主办的学术期刊,由《质谱学报》编辑部发行。本刊于 1980 年创刊,1992 年全国公开发行。国内统一刊号:CN 11-2979/TH,国际标准刊号:ISSN 1004-2997。1996 年起被《中国科学引文数据库》确定为统计源期刊,并为中国科学院核心期刊之一。

一. 本刊征集文章内容:

1. 本刊刊载的文章栏目:研究报告、研究简报、综述评论、经验交流、专题讲座及信息动态。
2. 质谱学理论、质谱技术和方法、质谱仪器研制和生产的学术论文、报告,质谱前沿领域的最新进展与动态的综述评论;
3. 质谱学领域和与质谱学有关的理工、农林、医药和环境领域里的新成果、新技术、新工艺等的介绍和应用、仪器维修经验交流和专题讲座。

二. 来稿要求:

1. 来稿应主题明确,数据可靠,论证严谨,文字精练,图表规范。文前要有 200 字以内的中文摘要(包括题目,作者姓名及工作单位 400 字以内),并在文末给出能概括主要内容较详细的英文摘要(经验交流、信息动态除外,不少于 200 个字节)。论文、报告、综合性评论和讲座文稿一般字数为 5 千字左右为宜;研究简报、经验交流、科技信息动态字数在 3 千字以内。
2. 来稿请用大 16 开打印(如用钢笔抄写,字迹应清晰);标点符号正确;文中名词术语、计量单位要规范统一;插图应字迹清楚、线条清晰,图中文字说明注释清楚,插图位置应在文中标出并注明插图的序号、图题和图注,要求给出英文图、表名称。
3. 引用的参考文献附于文末,只列出主要公开发表的文献(论文的参考文献不超过 20 篇,综述不超过 40 篇)。
刊:作者,文题,刊名,年、卷、期、页
书:作者,书名,出版地,出版者,年、页

三. 投稿须知:

1. 来稿请写明第一作者简历,包括:真实姓名、出生年月、性别、籍贯、职称、专业或研究方向、工作单位及电话。
2. 来稿三个月将答复是否录用。一经发表将致以稿酬,不刊登者不退稿。
3. 来稿文责自负,切勿一稿多投。有关署名、次序及保密审查等问题,本编辑部不承担任何责任。
4. 录用稿件须交版面费,50 元/页。

来稿请寄:北京 275 信箱 65 分箱《质谱学报》编辑部

邮 编:102413

联 系 人:徐书荣 邓中国

电 话:010-69357734

《质谱学报》编辑部

=====

(上接第 55 页)

Determination of Nanogram Samarium Isotopic Ratio by Mass Spectrometer

DENG Hui, ZHANG Ge, ZHANG Chun-hua, ZHANG Jin-song
(Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610005, China)

Abstract: The measurement method of the isotopic abundance ratios for the nanogram samarium was performed by Finnigan MAT 262-RPQ thermal ionization mass spectrometer. The quantum of loading sample was less than 100 ng. The precision of determination was better than 0.1%.

Key words: samarium; mass spectrometer; abundance ratios