

热电离同位素稀释质谱技术 在痕量分析中的新进展

孟宪厚

(核工业部北京第五研究所)

〔摘要〕本文介绍1973~1984年间IDMS在地质学、年代学、核科学、海洋地质、海洋化学、环境科学、无机生物化学、临床医学、标准材料分析、高纯试剂分析及冶金学等方面的应用情况,并介绍负离子热表面电离技术、树脂球技术和四极质谱热表面电离技术的发展和运用。

近十几年来,同位素稀释质谱技术(IDMS)发展很快,已广泛用于有机质谱、无机质谱、同位素质谱等分析领域。本文主要介绍表面热电离同位素稀释质谱法的发展近况。关于该法的基本原理、计算公式、误差来源、本底消除等问题文献〔1〕已有详述,此处不再提及。

IDMS法灵敏、准确、不需要严格地定量分离,所以在痕量元素分析中受到特别重视。在众多的分析方法中被公认为仲裁方法。例如,1984年国际原子能机构组织了世界上25个著名的实验室进行饮水样品W/4的国际比对分析。各实验室采用多种分析方法参加比对。最后由国际原子能机构按获克松筛选法对全部分析数据进行处理、剔除了不合理的超差数据。表1列出了几种主要分析方法的分析数据被剔除的百分率,充分证明IDMS法最为准确。

表1 各种分析方法的数据被剔除的百分率

分 析 方 法	化学荧光	中子活化	等离子体光谱	电化学	原子吸收	X射线荧光	IDMS
数据被剔除率	33.0%	19.0%	15.1%	15.0%	12.1%	7.7%	0%

目前表面电离IDMS法已可测定周期表中的58种元素(见表2)。其他元素多数可用电子轰击电离法测定。IDMS法不能测定的只有27种元素。它们大多数是单同位素元素,没有可作稀释剂的同位素,如F、Al、Na、P、Y、Bi、Sc、Mn、As、Pr、Ho、Tb、Tm、Rh等;有的是因为放射性太强不便于质谱测定,如Ra、Rn等;有的则是由于寿命太短难于进行质谱分析,如Bk、Es、Fm、Md、No、Lr、Ac、Po、At、Fr等。

一、应 用 进 展

笔者收集到1971—1984年间国内外发表的关于表面电离IDMS测定痕量元素的文章406

1985年11月20日收

表 2 表面电离IDMS可测元素

周期	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
1	1							2
2	3	4						10
	Li	Be						
3	11	12						18
		Mg						
4	19	20	21	22	23	24	25	36
	K	Ca		Ti		Cr		
5	37	38	39	40	41	42	43	54
	Rb	Sr		Zr	Nb	Mo	Tc	
6	55	56	57-71	72	73	74	75	86
	Cs	Ba	镧系	Hf		W	Re	
7	87	88	89-103	104	105	106	107	
			镧系					

57-71	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
镧系元素	La	Ce			Nd		Sm	Eu	Gd		Dy		Er	Yb	Lu
89-103	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
镧系元素		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm		Cf					

表3 1971—1984年间IDMS测定痕量元素的文章分布

领 域	文章数, 篇	占总数的百分比
地质学、年代学	168	41.37
核科学、核工业	53	13.05
基础科学、实验方法	37	9.11
海洋地质、海洋化学	36	8.87
环境科学	35	8.62
无机生物化学、临床医学	33	8.13
标准样品及标准材料	26	6.40
高纯试剂	10	2.46
冶金学	8	1.97

篇, 现将其分类列于表3。下面分别讨论各方面的应用情况。

1. 地质科学: 由表3可见在地质科学中应用最为普遍。年代学方面应用最多的仍然是Rb-Sr法。如侵入岩与辉钼矿沉积物的地球化学^[2]、地热系统Sr同位素的地球化学^[3]、火山现象^[4]、白垩纪地质学^[5]、玄武岩与海水的相互作用^[6,11]、欧洲大陆的年龄^[7]、粘土中无机物^[8,9]、白粒岩与变质岩年代学^[10]、捕掳岩^[12]、前寒武纪基底杂岩地质学^[13]、海底沉积物^[14]、海洋起源^[15]、月球年代学^[16]、月球土壤^[17]及锡矿带的研究^[18]等、U-Pb法和U-Th-Pb法在地质学中的应用也越来越多。如测定锆石^[19-21]、基底杂岩^[22]、长石^[23]、火成岩^[24]及月球^[25]的年龄以及研究了喜马拉雅山独居石和锆石中的U-Pb分布规律^[26]。此外, 如Sm-Nd法^[27-29]、U-Th法^[30,31]、U-Th-He法^[32]的应用也有不少报道。

地质科学的发展对岩石和矿物中痕量元素的分析提出了越来越高的要求。IDMS在地质样品痕量元素分析中发挥了重要作用。例如, 10^{-6} — 10^{-9} 克量级稀土元素测定是难度较大的分析课题, 而IDMS法已成功地用于岩石^[33-35]、石油地质样品^[36]、火成岩^[37]、长石变质岩^[38]、玄武岩^[39]、OKLO天然反应堆裂变产品^[40]中各种稀土元素的测定及稀土地球化学的研究^[41]。金刚石、化石、陨石及地质标样的分析中也常常用IDMS。如用该法测定了非洲南部金刚石中痕量K、Rb、Sr、U、Pb^[42]、化石中的Ti、Zr、Hf^[43]、地质标样中的Te、Ag、Pd、^[44]和陨石中的Cd^[45,46]、Zr^[46]、Ca^[47]、以及测定无机物中0.15—0.004%的Ca^[48]等。

2. 核科学和核工业: 核科学是质谱学的“发源地”之一。至今为止IDMS在该领域内的应用仍很广泛。

(1) 核材料和核产品分析: 除了矿物中U、Th分析^[49,50]外, B和RE由于热中子俘获截面高而成为核材料和核产品中主要控制元素。各种核材料^[51]、合金^[52]及铀化合物^[53]中的B, 矿石^[54]及铀化合物^[55]中的RE, 特别是Sm、Gd、Eu和Dy的测定在核工业分析中占有重要地位。Li的分析^[51,56]也有报道。

(2) 核工业生产中的控制分析: 生产过程中用得最多的是U和Pu的分析^[57-63], 安全防护中主要控制元素也是U和Pu^[64,65]。另一个用IDMS监测的元素是Nd, 它主要用来测定反应堆的燃耗^[66,72]。

在核反应废物的分析中用IDMS测定超铀元素Am、Cm^[67,68,86]和U^[69]。例如美国橡树岭核工厂曾用IDMS测定核废水中的痕量U。它是先测定²³⁴U、²³⁵U、²³⁶U和²³⁸U的比值,进而以²³³U作稀释剂测定U含量。

(3) 放射化学研究: 用IDMS可准确测定放射性同位素的半衰期。如用它测定了²³⁹Pu^[70]和⁹²Nb^[71]的半衰期。

OKLO天然反应堆引起放射化学工作者的极大兴趣,对其开展了广泛的研究。如用IDMS测定了Cd的裂变产物^[73]、裂变产物中的稀散元素Se、Te、Ru、Pd^[74]、天然反应堆中稀土元素^[75]和地球化学中的Na、Tc、Ru^[76]的分析。

3. 海洋科学研究: 对海洋的研究和开发是当代重大的科研任务之一。从海洋地质、海洋化学、海洋生物学、环境科学和能源的需要出发,人们用IDMS法测定了海水中 10^{-9} — 10^{-12} 克/毫升的痕量元素。其中有Tl^[77,102]、Cu^[77-79,102]、Cd^[77,80,102,106]、Pb^[77,78,80,81,102]、Ag^[80]、Zn^[80,81]、Pd^[80]、U^[82,95]、Th^[82,83,110]、Ni^[81]、Cr^[81,84]、Fe^[81]、Ba^[85]、RE^[92]和古老的南极冰层中的Pb^[86]。在这方面日本的Murozumi M. 做了大量工作^[77,79,100,102,103]。

为了开展海洋地质学的研究,测定了海洋火成岩中的Ba、Sr、Rb、K、Ca^[88,91]、海洋隆起玄武岩中的Sr^[6,11]、Rb、K、Pb^[11]、U、Th^[89]、Ba、La、Lu、Ce、Sm、Nd、Eu、Gd、Dy、Er、Yb^[90]、海洋沉积物中的U、Th^[92]、海洋锰结核中的La、Ce、Nd等RE元素^[93]及海洋动植物中的Ca、Sr、Ba、Pb^[94]。

4. 环境科学: 防止环境污染,认识和改造环境是关系到人类生死存亡的大事。所以近十年来环境科学以惊人的速度迅猛发展。环境试样中被测元素的浓度往往很低,加之伴存元素复杂多变,用一般的化学方法分析常常受挫于分离回收率不稳或灵敏度偏低的困难。而环境分析却正是IDMS的用武之地。特别是负离子表面电离技术的应用使IDMS在环境分析中的应用更趋广泛。

水中有害元素的分析是环境监测的主要任务之一。如环境水中PPb量级的U^[49,95,96]、Cu^[100-102]、B^[123]、Cd、Ba、Ag^[102]、ppt量级的Th^[82,98]、Tl^[102]、Pb^[103,104]、K^[100]及快速法测定天然水中ppb量级的U^[105]。

Cd是剧毒元素,能积聚于人的骨骼使人发育畸形直至死亡,因此对Cd的准确测定给予高度重视。生物^[102]、河水^[106]及其他环境样品中低水平的Cd均用IDMS法测定过。此外还用该法测定环境样品中的痕量Pb、Cu、Cd、Ba、Ag、Tl、K、Rb、Sr、Mg^[102]及土壤中的Th^[110]。

5. 无机生物化学和临床医学: 近些年来越来越多地发现微量元素在生物机体,特别是人体内的能量运输和平衡等方面有多种生化效应,对人的健康长寿起着重要的作用。所以无机生物化学的研究成了“热门”,并且研究成果迅速在临床医学上得到应用。这类分析的特点是样品量少,如血、脊髓、组织液等都不可能大量采样,因此IDMS法灵敏度高的长处得以发挥。如尿中的Th^[110]、血、尿、汗、大便中的Fe、Zn、Cu^[111]、血液中的Cu^[111,112]、Ag^[112]、Cd^[112]、Pb^[112,113]、Tl^[112]、Ca^[113]、血浆中的Pb^[114]、Cd^[115]、血清中的Pb^[116]都用IDMS法测定。也有人用该法测定食物中的Pb^[117]、猪血及生物样品中的Fe^[118]、生物组织中 10^{-12} 克量的U^[109]、人体组织液中的Li^[119]及酒中的Li^[120]。大部分采样几微升,多者也仅几毫升。

另外,文献^[102]测定植物中的Cu、Fe、Cd、K、Rb、Sr、Ag、Ca、Ba、Mg等元

素。Moore推荐了IDMS法测定生物液中Li、K、Cl、Mg、Ca、Cr、Fe、Ni、Cu、Sr、Mo、Ag、Ba、Re、Pb、Tl、U、Th、Pu、Rb等20种元素的分析规程^[121]。Bjoerkhem发表了“IDMS在临床化学常规分析中的应用”的专论^[122]。

6. 标准样品和标准材料分析

IDMS法精密度好, 干扰少, 可靠性高, 所以在标准分析和仲裁分析中占有重要地位。表4给出了1984年国际原子能机构W/4饮水样品比对分析中硼的分析结果。由表4可见, 剔除不合理的超差数据后, 各实验室不同分析方法提供的数据的平均值为23.899, 恰好落在两个IDMS法提供的数据之间。这足以说明IDMS法在标准样品分析中所占有的重要地位。

表4 IAEA W/4水样中硼的测定结果

不同实验室采用的分析方法	结果, ppb	平均, ppb
等离子体光谱 (ICP)	20.167	23.899
原子吸收 (AAS)	21.820	
质谱同位素稀释 (IDMS)	23.400	
质谱同位素稀释	24.283	
等离子体光谱	24.833	
等离子体光谱	25.000	
等离子体光谱	25.167	
等离子体光谱	26.520	
火花激发光谱	197.333*	

* 此数据被剔除。

矿石和岩石标样分析大都采用IDMS。如铀矿石标准样品中的U^[123]、钍^[124]、NB-SSRM-1570及-1575中的Cr、Pb^[125]、NBS标样中的S^[126]、Pb^[127, 131]、地质标样USGS BCR-1、PCC-1中的Ag、Te、Pd^[44]、花岗岩、玄武岩中的K、Pb、Al、Ca、Cd、Te、Mg、Sr、Rb、Ba^[102]均用此法测定。用IDMS法测定的还有地质标样NIMR-UC中的RE^[128]、标准岩石中的Se^[129]、Cd^[132]、USGC标准样品中的Re、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb^[130]等。

标准材料大部分是生物材料。如生物样中的K、Pb、Ca、Al、Cd、Tl、Mg、Sr、Ba、Rb^[102]、标准物质中的Pb^[133]、Br^[134]、Cu^[138]、标准水样中的B^[135]。关于IDMS在标准材料分析中的应用也有专论^[136]。

7. 高纯试剂分析

科学技术的发展对高纯试剂的需求与日俱增, 试剂中痕量杂质的分析有不少是用IDMS法完成的。如Masayo Murozumi^[102]用此法测定了H₂O、HNO₃、HCl、HF、HClO₄、H₂SO₄、NH₄OH中ppt量级的Cu、Ag、Ca、Te、Pb; Heumann用负离子表面电离IDMS法测定了高纯试剂中的Cl^[138]和食盐中的I^[139]。Masayo Murozumi还以²⁰⁸Pb作稀释剂

测定了纯水中ppt量级的Pb^[140]。另外还有人测定过H₃PO₄中的超微量U^[141], 试剂中痕量Ca^[142]及痕量B^[143]。IDMS法灵敏度高, 因此对试剂的要求也高。因为在大多数情况下方法的检出限不是由该元素的质谱分析灵敏度所决定, 而是由方法的空白(来自试剂、环境、器皿的污染)所决定, 故提高试剂的纯度直接关系到提高方法的灵敏度。为此不少质谱学工作者探讨了纯化试剂的方法, 如设法消除B^[53, 137]、纯化稀土元素^[54]及降低Cr的空白^[125]。而纯化的结果要用IDMS法进行分析鉴定。

8. 冶金分析

高纯金属或合金中痕量杂质的分析多采用火花质谱同位素稀释分析法, 但有时也用表面电离IDMS法。这是因为火花质谱可同时测定多种元素, 并可不用湿化学法处理样品, 快速, 方便, 但表面电离IDMS灵敏度和精密度都比火花质谱法更好, 所以在高灵敏高精度分析中仍要采用表面电离IDMS。另一个原因是火花质谱有时采用“干法稀释”, 不破坏样品但引入了杂质, 这在高纯分析中是不允许的。而IDMS采用液体稀释剂, 引入的杂质要少得多。如贵金属中痕量Ag、Pt、Au^[144], 高纯钢及难熔合金中的W^[145], 金属钠中的痕量U^[146], 钼铁及合金中的痕量S^[147]和Ag中的痕量Cu、Cd、Pb、Te、Ba、Rb、Sr、Mg、K^[102]均用IDMS法测定。

9. 发射研究及其他

IDMS的广泛应用必然促使人们去研究关于它的一些技术问题。如发射机理、歧视效应、电离形式、数据处理等。关于负离子发射和树脂球技术将在后面讨论。

表面电离方面的探讨文章有U的表面电离形式^[148], K的表面电离^[149], U、Pu、Am、Cm、Cf等在Re带上的电离研究^[150]以及Sr在W带表面电离能的分布^[157]。另外还有关于热电离^[152]和IDMS^[153]的综合评述。文献(154—156)专门介绍了IDMS的数据处理程序。

也有人研究过Pb的质量歧视^[157]及IDMS的检出限及其突破可能性的问题。

二、技 术 进 展

在IDMS方法中, 负离子表面电离技术、四极质谱表面电离技术和树脂球技术发展极为迅速。

1. 负离子表面电离技术

有些元素的原子或原子团很难失去电子变成正离子, 因而无法用正离子表面电离(PSI)测定。但这些元素或原子团, 如Cl、Br、I、NO₃⁻、NO₂⁻等又是分析中常常碰到的课题, 因此就采用负离子表面电离(NSI)来测定这些元素或原子团。

对于负离子电离技术, 早在1904年Owen^[170]就研究了各种温度下从裸体Pd、Pt和Ir灯丝表面发射负离子的可能性。但得到的大部分是电子, 离子与电子的比例低于万分之一, 因此最后无法得出结论。1912年Richardson^[170]发现碱金属的碘化物或溴化物在Pt灯丝上加热600°K可发射Br⁻或I⁻离子, 而且通过测定离子的质量证实是Br⁻或I⁻。但这种研究一直持续到第二次世界大战以后, 始终只有少数人参与, NSI技术长期被忽视。

现在负离子技术已广泛地应用于自然科学的许多方面, 已有许多产生负离子的方法, 如电子轰击气体分子或原子, 在气体样品中电弧或发光放电, α射线照射气体样品(二次电子捕获), 用正离子轰击固体样品表面(溅射), 用其他分子撞击中性样品分子(化学电离),

表 5 PSI和NSI可测定的元素

周期	I A		II A										III B										IV B										V B										VI B										VII B										VIII B										IX B										X B										XI B										XII B										I A										II A										III A										IV A										V A										VI A										VII A										VIII A										IX A										X A										XI A										XII A										XIII A										XIV A										XV A										XVI A										XVII A										XVIII A										XIX A										XX A										XXI A										XXII A										XXIII A										XXIV A										XXV A										XXVI A										XXVII A										XXVIII A										XXIX A										XXX A										XXXI A										XXXII A										XXXIII A										XXXIV A										XXXV A										XXXVI A										XXXVII A										XXXVIII A										XXXIX A										XL A										XLI A										XLII A										XLIII A										XLIV A										XLV A										XLVI A										XLVII A										XLVIII A										XLIX A										L A										LI A										LII A										LIII A										LIV A										LV A										LVI A										LVII A										LVIII A										LIX A										LX A										LXI A										LXII A										LXIII A										LXIV A										LXV A										LXVI A										LXVII A										LXVIII A										LXIX A										LXX A										LXXI A										LXXII A										LXXIII A										LXXIV A										LXXV A										LXXVI A										LXXVII A										LXXVIII A										LXXIX A										LXXX A										LXXXI A										LXXXII A										LXXXIII A										LXXXIV A										LXXXV A										LXXXVI A										LXXXVII A										LXXXVIII A										LXXXIX A										LXXXX A										LXXXXI A										LXXXXII A										LXXXXIII A										LXXXXIV A										LXXXXV A										LXXXXVI A										LXXXXVII A										LXXXXVIII A										LXXXXIX A										LXXXXX A										LXXXXXI A										LXXXXXII A										LXXXXXIII A										LXXXXXIV A										LXXXXXV A										LXXXXXVI A										LXXXXXVII A										LXXXXXVIII A										LXXXXXIX A										LXXXXXX A										LXXXXXXI A										LXXXXXXII A										LXXXXXXIII A										LXXXXXXIV A										LXXXXXXV A										LXXXXXXVI A										LXXXXXXVII A										LXXXXXXVIII A										LXXXXXXIX A										LXXXXXXX A										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A										LXXXXXXXIV A										LXXXXXXXV A										LXXXXXXXVI A										LXXXXXXXVII A										LXXXXXXXVIII A										LXXXXXXXIX A										LXXXXXXXA										LXXXXXXXI A										LXXXXXXXII A										LXXXXXXXIII A</									
----	-----	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--

电子轰击样品复盖的固体表面(电子受激解吸);在固体样品电极之间火花放电;样品气体分子场电离;在负离子和中性样品分子间进行谐振的或非谐振的电荷传递;正离子束入射炽热的金属表面(双电子捕获);过热的中性样品束轰击固体表面(冷表面电离);热的中性束轰击样品复盖的中性表面(受激表面电离,也叫诱导解吸)和热表面电离(NSI)。

由于NSI具有许多优点:结构简单,离子源的体积可以做得很小(对进行PSI分析的离子源只要改变一下拉出电极的极性就可用来进行NSI分析);对特定的原子或原子团,如对卤素元素等,其离化效率很高;产生的离子的初始能量范围是0.5—0.6电子伏,离子的单色性很好,只要用单聚焦质谱计就可进行较理想的测定;残余气体产生的背景离子种类少,数量也不多,对真空的要求不高,所以应用很广泛。

(1) NSI的发射条件

凡是电子亲和势 $A(X)$ 大于1电子伏的原子、分子或原子团均可用NSI法变成负离子。在适宜的条件下 $A(X) \geq 0.5$ 电子伏的原子、分子或原子团也可用NSI法产生负离子。据文献〔171〕统计,能满足 $A(X) \geq 0.5$ 电子伏的元素约有46种。但迄今为止仅有28种元素能用NSI法变成单原子负离子,加上可形成多原子负离子的元素共有33种元素可用NSI法测定。表5列出了适于用PSI和NSI电离的元素。表中○和●分别代表可用PSI和NSI产生单原子正、负离子;△和▲分别代表可用PSI或NSI产生多原子正、负离子;□表示该元素电离能 $I(M) \leq 6.0$ 电子伏,宜用PSI电离;■表示该元素的电子亲和能 $A(X) \geq 2.0$ 电子伏,特别宜用NSI电离。

从表5中可以看出。 $I(M) \geq 9.0$ 电子伏的元素要用PSI电离几乎是不可能的。如As、Sb、U、S、Se、Te、F、Cl、Br、I等,但若用NSI则很容易得到单原子负离子。与此相反,碱金属和碱土金属的 $A(X) < 0.5$ 电子伏,不能用NSI产生负离子,但却易用PSI产生正离子。另外从表中可以看出常见元素中只有P是特例,至今尚未找到产生P的正、负离子的方法。

(2) NSI法的应用

NSI IDMS已用来测定微量量的 $S^{[162]}$ 、 $NO_2^{-[163]}$,食盐中痕量 $I^{[135]}$,环境样品中的 Cl^- 、 $Br^{-[108]}$,血浆中的 $Cl^{-[115]}$,痕量 $BO_2^{-[164]}$,试剂〔138〕和雪〔165〕中的痕量Cl,血浆中的 $Se^{[166]}$ 和硅酸盐中的 $Se^{[167]}$ 。NSI IDMS还用于监测大气污染〔168、196〕。

(3) NSI的缺点及克服办法

NSI也有一些显而易见的缺点。首先NSI能测定的元素少。虽然从理论上讲凡是 $A(X) \geq 0.5$ 电子伏时即可用NSI法测定,但实际上当 $A(X) < 1$ 电子伏时测定就较困难。因为 $A(X)$ 越小,电离效率越低。解决这个问题的办法是提高监测系统的灵敏度,但其提高毕竟是有限度的,所以至今仍有许多电子亲和能低的元素不能用NSI的IDMS法测定。NSI的另一个缺点是电离效率在一定程度上受样品组成的影响。所以要获得高而稳定的电离效率就必须在纯化样品上下功夫。另外由于本底污染的影响,往往使工作参数容易变化。因此对真空系统,尤其是离子源的清洁度有较高的要求,必须经常清洗。

(4) NSI表面电离材料的选择

众所周知,在PSI电离中要选择表面功函数高、熔点高的金属。Re、W、Ta等高功函数、高熔点的金属是首先选用的灯丝材料。而对NSI就不同了,因为在NSI中原子的电离系数随着金属表面功函数的降低和温度的增加而增加〔170—172〕,因此必须选择功函数低、熔点高、化学性质稳定的金属材料。一般是低功函数的金属、合金、金属涂以复盖物。常用的复盖物有

表6 用于NSI电离材料的物理性质

表面材料	功函 eV	熔点 K	工作温度 K
石墨	4.0—4.8	3800	1700—1900
Nb	3.9—4.3	2740	1500—1900
Mo	4.1—4.4	2880	1500—2000
Rh	4.6—4.8	2240	1300—1800
Hf	3.5—3.9	2420	1600—1800
Ta	4.0—4.3	3270	1400—2100
W	4.0—4.6	3680	1600—2300
Re	4.8—5.1	3450	1500—2200
Ir	5.0—5.4	2730	1300—1900
U	3.2—3.6	1400	900—1200
8%W—Pt	~4.9	—	1400—1900
1%Th—W	2.8—3.5	—	1300—2000
C—Ta	3.1—3.9	—	1500—2000
C=W	2.6—4.7	—	1500—1900
C=Ir	4.4—4.7	—	1300—1800
C=Pt	~4.4	—	1300—1800
LaB ₆	2.3—3.5	2480	1400—1700
ThO ₂	1.7—3.1	3320	1500—1900

ThO₂、LaB₆等。表6列出了可供选择的NSI电离材料。

(1) 纯金属：纯金属便于加工成型，处理简单。下面分别介绍几种纯金属材料：

W：熔点高，功函居中，对NSI或PSI均可选用，这对一些从事多元素分析的实验室特别有吸引力。其缺点是易变脆，在高温下发生重结晶使功函发生变化。例如多晶W丝用直流电加热到2400K时，功函可从4.56电子伏变至5.10电子伏。另一方面，在低压下Cl₂与W反应生成WCl₆，在1500K时反应速度很快。

Pt：用Pt作NSI的电离材料，但与其他材料相比其稳定性差。这可能是由于它熔点低。在1600—1700K下烧几百小时才逐渐稳定。

Re：Zanaberg等对Re的物理性质和化学性质进行了全面研究，发现Re的性能特别好。它对O₂稳定，不被氧化，不易形成碳化物，对残余气体的吸附能力远小于W。但Re的功函高，许多元素无法进行NSI电离。

石墨：功函低，抗腐蚀能力强，测定卤素时这种性质极为可贵。有人用它以KI涂样测定I⁻和以UF₆⁻形式测定U。只有在≥1900K时石墨本身才发射C⁻和C₂⁻等。

U：也有人试验过U。U功函低是其优点，但熔点很低，化学性质活泼，尤其是易被卤素腐蚀，所以很少被人采用。但在测定F₂时U是很有效的电离带。在1000K下，F₂/U体系可以发射很强的UF₆⁻离子，这是由于F₂与带表面反应极易生成UF₆，而UF₆的电子亲合势为5电子伏，很容易电离为UF₆⁻离子。

(2) 渗C金属和金属碳化物：渗C金属的特点是功函低而稳定，几乎所有的渗C金属的

功函数都比相应的金属的功函数稳定。渗C金属的制备方法简单易行,例如功函数为4.4电子伏的渗碳Pt可用下法制备:在 5×10^{-5} 托的乙炔气氛中将Pt丝(功函数5.4电子伏)在1800K下加热5—10分钟即可。实验表明,W、Ir、8%W—Pt等进行渗C作用后功函数都能降低。其中Ir和Pt渗C后功函数都降低了1电子伏之多。但是由于渗C作用的发生,自然会有些有机物沉积到加热的金属表面上。例如Ta丝在1500K下很容易与苯及四氯化碳反应而使带的表面呈金黄色,即生成了TaC、Ta₂C等并因之而变脆。

Sunderland曾把ZrC涂在Ta上用于I⁻的发射,效果较好。但是ZrC与Ta表面的粘结固定问题没有很好地解决,ZrC易脱落。

(3) 敷钍金属:敷钍就是在金属表面敷上一层ThO₂,从而在表面形成低功函数的Th层。敷钍W被广泛采用。另外Th—Re、Th—I_r等也有人采用。敷钍金属用前必须在真空中高温下将敷钍金属材料激活。有人将Th—W、Th—Re、Th—I_r、Th—Nb作了比较,发现Th—W的效果最好,灵敏度最高。Th—Nb最易激活。

选择敷Th材料时不能只考虑材料的功函数和熔点,而且要考虑Th与带表面、Th与样品是否有化学反应,要考虑这种材料是否容易激活。例如Th—W需在2800K下加热1分钟,然后在2400K下保持几分钟进行激活;Th—Re在2400K下加热半分钟即可完成激活;而Th—I_r的激活只要在1600—1700K下即可进行。

(4) 氧化钨层金属:是在金属表面镀(涂)上BaO、SrO或ThO₂薄层。它功函数低,离子效率高,并且不需要象敷钍金属那样进行激活。过去这种氧化阴极技术广泛地用于电子工业上。1975年Myers首先把这一技术用于NSI发射。这种材料的缺点是氧化物化学性质活泼,易与样品进行化学反应,造成负氧化物离子发射。例如Sb、As进行NSI电离应发射AS⁻和Sb⁻,但由于与表层氧化物反应而发射出AsO⁻和SbO⁻(在ThO₂—Mo表面)。

(5) 稀土金属硼化物:稀土的硼化物作为NSI的灯丝材料特别有利。因为它功函数特别低,仅2.5—3.2电子伏。热稳定性、化学稳定性和导电性均好。人们对其做了大量研究,发现以LaB₆为最佳。这种材料的缺点是带表面的硼化物与带之间进行反应,发生成份变化。因为硼化物中的硼原子倾向于与W、Mo、Pt、Nb、Ta之类的金属形成多孔合金。为了克服这一缺点而推荐用碳化物或石墨作基础材料,或者在硼化物和金属之间加一薄层石墨。LaB₆可以喷涂或电渗析的方法固定于金属表面,也需要激活。

(6) 碱金属:有人基于它们只有2电子伏左右的功函数而试图以碱金属作为NSI发射材料。但由于熔点低,化学性质不稳定而没有成功。

2. 树脂球技术

该技术于1958年已出现。它是基于把被测元素吸附在树脂球上,然后把树脂球用火棉胶固定在灯丝上进行质谱测定。该法的优点是:(1)对高放射性元素U、Pu等吸附在树脂上分送到各地的实验室进行分析,便于运输不易造成环境污染。(2)由于被测元素吸附在一树脂球上,在灯丝上构成一个很好的点源,这是离子光学系统求之不得的。(3)树脂碳化后在灯丝表面形成一层海绵状碳,可提高金属的表面功函数,增加样品与灯丝的接触面积,提高电离效率。(4)由于树脂碳化后形成的碳具有一定的还原性,于是可降低被测元素的氧化物形式的发射。例如U,在Re、Ta或W灯丝上均可产生U⁺、UO⁺、UO₂⁺等离子。但在碳的还原气氛中就减少甚至消除了UO⁺和UO₂⁺离子的发射,增加了U⁺的发射,因而提高了测定的灵敏度。

该法在U、Pu的分析中用得最多^[58,69,173,174]。每个树脂球上吸附的U或Pu大约是

10^{-9} — 10^{-12} 克。用单树脂球Re带测定。近些年来也有人用这种方法测定其他元素,如Zr^[175]、Tc(测定 10^{-12} 克Tc)^[176]。

该法的缺点是:(1)由于任何树脂的吸附容量都是有限的,所以一个单树脂球只能吸附很少量的元素。这就要求仪器的灵敏度要很高,否则无法测出单树脂球上被测元素的离子信号。(2)为了让单树脂球吸附尽可能多的被测元素,要求吸附溶液中被测元素的浓度要比较高。这只有采用标准溶液或高浓度溶液才能满足要求,而要测定复杂样品中的痕量杂质元素是非常困难的。(3)树脂球及火棉胶在高温下放出气体,影响离子源的真空度和清洁度。

3. 四极质谱计在IDMS法中的应用

近几年来四极质谱计在IDMS中发展很快。不少厂家已生产了专门用于热表面电离同位素稀释法定量测定痕量元素的商品化的四极质谱计。这种仪器无磁场、体积小、真空要求不高、价格便宜、分析速度快,对IDMS来说是较理想的有实用价值的仪器。虽然这种仪器测定同位素比的精度较差(一般仅为千分之几),但IDMS测定痕量元素时的总误差为百分之几,这对同位素比的测定误差不起决定作用。分析标样中ppm级的B、Pb、Ca能获得满意的结果。这类仪器用于食品、农业、生物和医学方面是有前途的。

参考文献见下期。

Progress of Thermal Surface Ionization IDMS in Determination of Trace Elements

Meng Xianhou

(Beijing Research Institute of Uranium Ore Processing)

Received 20, Nov. 1985

Abstract

The progress in determination of trace elements by thermal surface ionization IDMS during 1973-1984 has been reviewed according to 406 references. In this paper the applications of IDMS to geology, chronology, nuclear science, nuclear industry, marine chemistry, marine geology, biochemistry, medicine, metallurgy, environmental science, standard samples and standard material analysis, analysis of high purificatory agents and other fields are described. In addition, the recent progress of IDMS including negative ion thermal surface ionization, resin bead technique and thermionic quadrupole mass spectrometer for trace elements analysis are introduced.