

负热电离质谱法对硒同位素测量的研究

张春华,张劲松,邓 辉,郑 云,张 舸

(中国核动力研究设计院,成都 610005)

Research of Selenium Isotope Determination by Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry

ZHANG Chun-hua, ZHANG Jin-song, DENG Hui, ZHENG Yun, ZHANG Ge

(Nuclear power institute of china, Chengdu 610005, China)

Abstract: The selenium plays an important role in human health. The importance of trace selenium element analysis has been recognized by more and more people. This paper refers to the measurement of natural selenium isotope by negative thermal ionization mass spectrometry. The silica gel and $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ were respectively deposited on evaporation filament and ionization filament. We have achieved a little advance in this experiment.

Key words: selenium; negative thermal ionization

中图分类号:O657.63 文献标识码:A 文章编号:1004-2997(2006)增刊-17-02

1 实验部分

1.1 主要仪器

Finnigan MAT 262 质谱仪(美国)、烧带装置。

1.2 试剂

亚硒酸钠(固体)、硅胶、碳酸钡和去离子水。

1.3 样品制备和涂样

取适量的市售天然亚硒酸钠,溶于去离子水,制成质谱测量浓度的样品溶液,把样品涂在蒸发带上(先涂硅胶),硝酸钡涂在电离带上。放在恒温 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘干(约 $2\sim 3$ 分钟),取出马上装入转盘放入离子源中。

1.4 质谱测量

用负热电离质谱(NTIMS)进行同位素测

量,使用进口 Re-Re 双带,高压 10 kV ,法拉第杯和 RPQ(阻滞电位四极杆)接收器,测量硒同位素丰度。空白铯带在烧带装置上除气半小时以上(电流 5.0 A)。升温时先升电离带电流,约 10 分钟升到 $1\text{ }400\text{ mA}$ 左右,后缓慢升蒸发带电流,并用 RPQ 监视 $m/z=80$ 离子流。采数时蒸发带电流为 $400\sim 500\text{ mA}$,电离带电流约 $1\text{ }400\sim 1\text{ }500\text{ mA}$,测量时双带的实际电流与带的厚薄、双带之间的距离、升温速度和涂样量有关。

2 结果与讨论

2.1 热电离质谱法测量硒同位素

由于硒元素电离电位很高,其第一电离电位为 9.73 eV ,很难或者根本不能用正热电离质谱

进行测量。我们曾用双铯带,样品形态为 Na_2SeO_4 ,加发射剂 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaOH ,探测离子流为 Se^+ 、 SeO^+ 、 SeO_2^+ 、 SeO_3^+ 、 SeO_4^+ 、 NaSeO_3^+ 、 NaSeO_4^+ ,无法获得正离子流。由于硒的电子亲和能为 2.12 eV,适合于用负热电离质谱法测量。目前,我们用市售的亚硒酸钠试剂加硅胶技术,电离带涂适量的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$,经初步试验结果如表 1。

由表 1 可知,目前的测量方法有一定成效,但数据还不理想,离子流下降较快。因此有必要进一步做条件实验。

表 1 天然硒同位素测量结果

Table 1 Results of nature Se isotope measurement			
同位素丰度比	平均值	RSD%	I_E/I_I
82/80	0.177 81	0.21	970 mA/1 800 mA
78/80	0.474 67	0.25	
77/80	0.152 06	0.68	
76/80	0.184 64	0.51	
74/80	0.016 76	2.70	

2.2 涂样技术和测量条件实验

我们曾试验过双带、单带,带材料为铯、钨、钼。样品与样品形态为硒酸、硝酸硒、碳酸硒、硒酸钠、亚硒酸钠等。发射剂为硝酸钡、硝酸镧、磷酸、氢氧化钠、碳酸钠、抗坏血酸、氧化钡、硝酸铜、铂的酸溶液等,蒸发带电流 0~3 000 mA,电离带电流 800~4 000 mA,探测离子流为 Se^- 、 SeO^- 、 SeO_2^- 、 SeO_3^- 、 SeO_4^- 、 NaSeO_3^- 、 NaSeO_4^- ,都没有成功。追其原因,是发射剂选择不合理,测量条件未掌握。总结过去经验教训,今后应在样品制备技术、涂样方法、发射剂选择、升温程序、测量条件等方面作进一步探索。

3 结 论

适量硅胶和硝酸钡分别涂在蒸发带和电离带上,负热电离质谱法测量天然硒同位素丰度,初见成效。

参考文献:

[1] Klaus G, Heumann, Manfred Wachsman. Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry of Selenium[J]. Fresenius Z Anal. Chem. 1989; 755-758.