钼同位素丰度的负热电离质谱测量方法研究

邓辉,梁帮宏,张舸,杨彬

(中国核动力研究设计院,四川成都 610005)

Isotope Ratios of Molybdenum Determined by Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry

DENG Hui, LIANG Bang-hong, ZHANG Ge, YANG Bin (Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610005, China)

Abstract: We established a analytical method for determining isotope ratios of molybdenum by negative thermal ionization mass spectrometry (NTIMS). A double rhenium filament technique was employed for sample evaporation and ionization. A solution containing $Sr(NO_3)_2$ was loaded onto the evaporation filament to depress the work function of rhenium, thus enhancing the yield of negative ions. The technique is optimized for the determination of Mo down to 1 µg, which still secure stable and lasting signals of MoO_3^- . The precision of 0.02%-0.17% (RSD) is accomplished with samples of 1 µg Mo about measurement time of 10-15 min. **Keywords:** negative thermal ionization mass spectrometry (NTIMS); molybdenum; isotope ratios

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-24-02

钼(Mo)的原子序数是 42,有7个稳定同位素 ⁹²Mo、⁹⁴Mo、⁹⁵Mo、⁹⁶Mo、⁹⁷Mo、⁹⁸Mo 和 ¹⁰⁰Mo。 Mo 广泛分布于自然界的辉钼矿和陨石中,Mo 也是动植物所必需的微量营养元素,钼同位素丰度的 测量在地质学和生物学有重要的研究价值。同时,Mo 同位素丰度测量在核科学中也有着非常重要 的应用价值。²³⁸U 裂变后将产生 ⁹⁵Mo、⁹⁷Mo、⁹⁸Mo 和 ¹⁰⁰Mo^[1],Mo 同位素丰度的测量能为核反应 过程提供重要信息^[2-3]。Mo 同位素位于铀(Uranium)、钚(Plutonium)裂变碎片质量分布曲线低质 量峰附近,因此,⁹⁸Mo 可作为理想的燃料元件燃耗测量监测体。本工作主要介绍了利用负离子质谱 法对 Mo 进行质谱测量,发射剂选用 Sr(NO₃)₂,主同位素丰度比测量结果精度可达到 0.1%。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

Finnigan MAT 262 扇形磁铁热表面电离质谱仪:带负离子转换装置,分辨率>500,丰度灵敏度 1×10⁻⁸,5个法拉第杯接收器,1个阻滞电位四极杆(RPQ)离子计数器,一次可进样13个,离子 光学系统具有纵向和横向双聚焦能力;质谱专用烧带装置;铼带尺寸:18 mm×0.7 mm×0.04 mm。 1.2 主要试剂

钼酸钠(Na₂MoO₄ · 2H₂O), 硝酸钙(Ca(NO₃)₂ · 4H₂O), 硝酸锶(Sr(NO₃)₂), 氯化钡(BaCl₂ · 2H₂O): 均为分析纯; 硝酸(HNO₃): 优级纯; 去离子水。

1.3 质谱测量

样品在离子源电离产生一定量的 MoO₃⁺, 仪器用法拉第杯对 MoO₃ 离子流进行接收, 通过扣除 氧同位素影响, 计算出校正后 Mo 同位素丰度比比值。 数据采集模式是¹⁴²MoO₃、¹⁴³MoO₃、¹⁴⁴MoO₃、¹⁴⁵MoO₃、¹⁴⁶MoO₃、¹⁴⁶MoO₃法拉第杯同时接收后,分别对¹⁴⁰MoO₃和¹⁴⁸MoO₃法拉第杯跳峰接收。

2 结果与讨论

2.1 发射剂的选择

实验在镧系元素和碱土金属的硝酸盐,氯化物中筛选适合的发射剂。通过添加 Ca(NO₃)₂、 Sr(NO₃)₂、BaCl₂、La(NO₃)₂等试剂的条件实验,选取 Sr(NO₃)₂作为样品电离的发射剂。

2.2 测量条件

双铼带组件在 1×10^{-4} Pa 真空, 5.5 A 电流条件下, 经烧带装置除去表面杂质和水蒸气。将除气后的铼带置于专用涂带装置上, 用微型注射器在铼带上滴涂 $1\sim2 \mu L \operatorname{Na_2MoO_4}$ 样品, 加 1.3 A 电流将样品蒸干。然后在该样品带上滴 $1\sim2 \mu L \operatorname{Sr(NO_3)_2}$ 发射剂, 先加 1.3 A 电流将其蒸干, 然后匀速缓慢 地将电流升至 2.0 A, 使铼带微红后保持 5 s, 以彻底除气。

测量时先以 500 mA·min⁻¹的速率将电离带电流升至 2 000 mA,再以 500 mA·min⁻¹的速率将样 品带电流升至 1 000 mA。对样品带电流进行微调,可获得少量不稳定 MoO₃ 离子流信号。停留 1 min, 以 200 mA·min⁻¹的速率将样品带升至 1 450 mA 左右,直至刚才的 MoO₃ 离子流信号减弱、消失。 以 100 mA·min⁻¹的速率将样品带温度升至 1 550 mA 左右,直至再次出现 MoO₃ 离子流信号。调节 转盘与光学系统至最佳位置,缓慢匀速升高样品带电流,待质量数 144 离子流信号大于 40 mV,且 保持稳定后进行数据采集。

2.3 天然 Na₂MoO₄样品的质谱测量

对天然 Na₂MoO₄样品进行质谱测量,得到不同质量数的 MoO₃⁻离子流强度比。扣除氧同位素(¹⁶O 99.76%, ¹⁷O 0.04%, ¹⁸O 0.20%)的影响,可得到 Mo 同位素丰度比。

实验测量数据与天然钼标准值比较列于表 1,两者相对偏差在 0.002%~0.2%之间。

Table 1 Isotopic ratios of the natural molybdenum						
样品编号	R _{92,98}	R _{94,98}	R _{95,98}	R _{96,98}	R _{97,98}	R _{100,98}
1	0.614 531	0.382 829	0.659 502	0.690 563	0.395 025	0.398 641
2	0.615 811	0.383 417	0.660 129	0.690 803	0.395 018	0.398 256
3	0.615 946	0.383 333	0.660 086	0.691 083	0.395 093	0.398 404
4	0.613 093	0.382 644	0.658 984	0.689 355	0.394 832	0.398 877
5	0.615 310	0.383 254	0.659 856	0.690 882	0.395 013	0.398 375
6	0.615 383	0.383 043	0.659 661	0.690 886	0.394 937	0.398 571
平均值	0.615 012	0.383 087	0.659 703	0.690 595	0.394 986	0.398 521
RSD	0.17%	0.08%	0.06%	0.09%	0.02%	0.06%

表1 天然钼同位素丰度比

参考文献:

 LU Q, MASUDA A. High accuracy messurement of isotope rations of molybdenum in some terrestrial molybdenties[J]. J Am Soc Mass Spectrom, 1992, 3:10.

- [2] WIESER M E, DE LAETER J R. Thermal ionization mass spectrometry of molybdenum isotopes[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2000, 197 (1/2/3): 253-261.
- [3] MURTHY V R. Elemental and isotopic abundances of molybdenum jin some meteorites[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1963, 27: 1 171.