

铅同位素比值的飞行时间二次离子 质谱法测量

宋玲根 蔡 磊 任云珠 李白云 陶 莹 曹永明 宗祥福

(复旦大学材料科学系 上海 200433)

[摘要]介绍了用飞行时间二次离子质谱法对器物中的铅同位素比值的测量。在仔细地讨论了质量干扰、二次离子产额的同位素分馏效应等对测量结果的影响后,认为本工作无需标准样品,可以实现对样品无损的高质量分辨的二次离子质谱分析。铅同位素比值的测量精确度优于 1%。

关键词:飞行时间二次离子质谱 无标样 铅同位素比值

铅的同位素分别是放射性元素铀、钍放射性衰变系列的最终产物。铅的各种同位素在特定的铅或铅矿中所占有的比例取决于矿石的地质史,它们的变化与铅矿年龄和形成方式有密切关系。据此,铅的同位素比值可用来表示铅矿的特征。从器物上采集的铅样品用同位素比值法可能把这些器物与矿产地联系起来。于是,铅的同位素比值特征就能在铅的来源和古代金属贸易的研究上提供有用的信息。

由于在古代冶金史、古代金属贸易史等考古学研究中的独特地位,铅同位素比值法正在得到广泛的应用。且已取得了初步的结果^[1-4]。值得指出的是,国外学者已用铅同位素比值法大量地研究了我国古代的玻璃、青铜器等,并得到了不少有益的见解,这应引起我们的重视。

铅同位素比值法的核心是质谱分析。目前,国内外已有不少这方面的工作报道,而且有些工作的测量精确度优于 0.1%^[3]。但是,由于受到仪器设备等条件的限制,这些工作都有一定的局限性。

用于铅同位素比值质谱分析的样品一般必须事先经过处理,以制得质谱分析用的铅样品。显然,这种方法对原器物具有破坏性,因为至少需要 1~10mg 的原器物样品,这对一些珍贵的古代文物来说具有极大的局限性;而更严重的是在如此复杂的物理、化学的处理过程中,尚无充分证据表明无任何形式的同位素分馏效应存在,而这一点恰恰是整个测量工作的关键所在。

铅的同位素比值是通过质谱仪测定的。离子源将样品加热、气化、电离后,离子经电场加速,通过磁场扫描即可获得铅同位素质谱图,从而计算出同位素比值。这里要注意两点:

1995 年 5 月 30 日收

一是经过上述复杂的物理化学处理过程,样品中或多或少含有各种非铅的无机或有机物质成分,再加上大气或真空中残余气体的吸附,使得在测量过程中铅同位素信号受到以铅氢基团为代表的质量干扰。从质谱中彻底分辨这一干扰需高达数万的质量分辨率,这对一般质谱仪而言几乎是不可能的。其次,虽然质谱仪的磁场扫描方式可以在一定程度上减少由于仪器漂移等因素引起的测量条件的不一致,但毕竟不是严格意义上的同时测量,仍有可能因此而引进附加的误差。近来,有人在 CAMECA IMS-3f 动态二次离子质谱仪上测量了铅同位素比值^[4],但对上述问题也未见明显改善。

由于各实验室的质谱数据都可能存在一定的由各种同位素分馏效应而引起的系统误差,以往都要用一国际标准铅样来校正自己的实验数据。这种对国际标准铅样的需求在很大程度上限制了铅同位素比值法的研究和应用。

针对上述测量中的不足之处,本工作用飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)法测量了铅同位素比值。样品的无损分析、同位素的同時测量、高质量分辨率以尽可能排除质谱分析中的质量干扰以及无标样分析是本工作的特点。

1 实验原理和方法

1.1 测量原理

本工作是在美国 Charles Evans & Associates 公司生产的 TOF-2000MIP 型飞行时间二次离子质谱仪上进行的。能量约为 10keV 的脉冲化铯一次离子束轰击样品的最表面层,通过级联碰撞而溅射出表面的二次离子被吸极引入到由三个静电偏转器组成的飞行时间质谱计。荷质比不同的二次离子在引出电场的加速下得到同样大小的能量。当它们离开加速场,进入无场的自由空间时,因各自的运动速度大小不等,将按到达位于飞行途径终端的探测器的时间次序分离,从而达到质谱分析的目的。图 1 为该质谱仪的示意图。

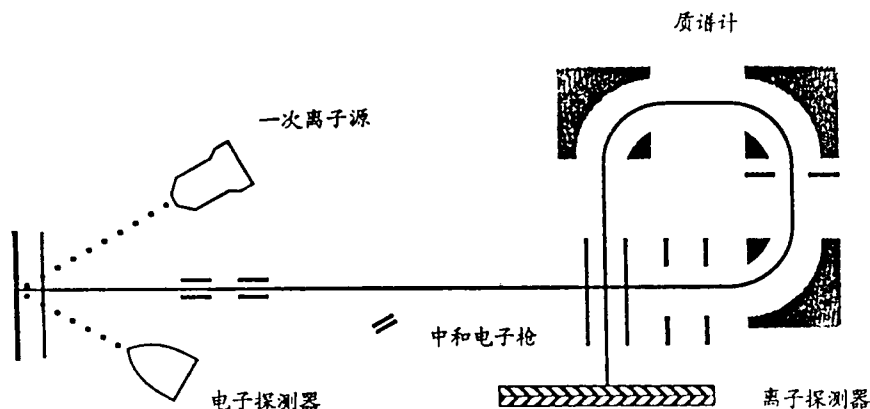


图 1 TOF-2000MIP 仪器示意图

1.2 样品

样品一般无需特殊处理,但其表面应较为平整以满足二次离子光路的要求。样品在进入样品室前,可进行适当的清洁处理。在正式测量前,可用直流离子束溅射法清除表面的

沾污。

1.3 质谱分析

由上述测量原理可见,对元素的各种同位素的测量是完全同时进行的,它从根本上排除了一般质谱分析方法中的测量条件的不一致性。由于一次束脉冲宽度及作为探测器的双微通道板型电子倍增器的响应时间均小于1ns,加之配有特殊设计的能量补偿装置以对二次离子初始能量的离散进行有效的补偿,本谱仪对铅同位素的质量分辨率原则上可优于 10^4 。但由于样品表面的不平整性,一般会略差一些。即使如此,其质量分辨率也远远优于常规的磁质谱计,一般意义上的质量干扰基本上可排除。图2为典型的铅样品飞行时间二次离子质谱:一次束脉冲宽度约900ns,有效入射能量约8keV的铯金属离子束,数据获取时间为30min。通过计算机质量定标程序,可准确地识别铅的4个同位素的峰,如图2中质谱展开部分所示。

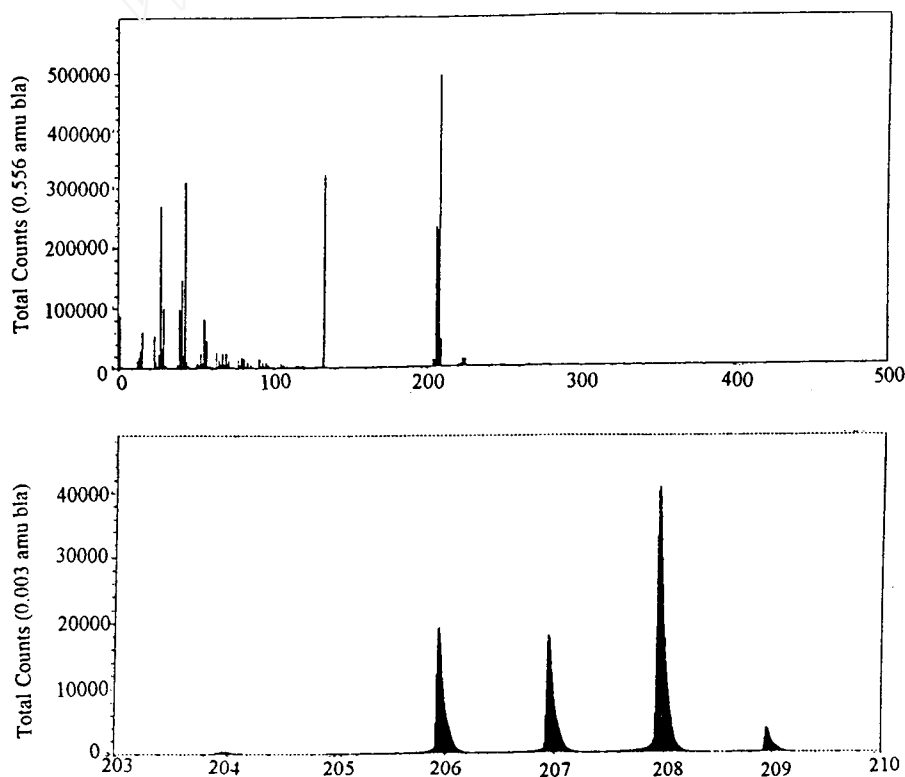


图2 典型铅样品的 TOF-SIMS

(测量时间 30min,一次束 Cs 源,束斑 50 μ m,二次束极性+)

由于 TOF-SIMS 法属静态二次离子质谱法,它可被视为无损分析法,这对一些珍贵的文物样品是至关重要的。

用二次离子质谱法测元素的同位素比值时必须考虑二次离子的同位素分馏效应。同一元素的各同位素在相同的一次束轰击下,其溅射、电离的产额可能会有所不同,这将引进测量的系统偏差,严重影响同位素比值测量的准确性。

幸运的是,已有工作报告^[4]这一同位素分馏效应对金属样品中铅同位素比值的测量并不存在可观察到的影响。本工作对此也进行了一定实验,以求对这一结论有所佐证。首先,改用镓金属离子脉冲束作为一次束,有效能量约 12keV,脉冲宽度 900ns,测量同一样品,发现其铅同位素比值在 1%精确度范围以内与铯一次束的结果相符合。其次,在铯为一次束所测得的质谱中,还存在由铅的各同位素所组成的 CsPbO 和 PbOH 分子离子的信号所形成的两组峰。经质量干扰等效应的修正后发现,这两组峰各自的强度比与对应的铅同位素比值也均在 1%精确度范围内符合。这说明二次离子同位素分馏效应对铅同位素比值测量影响无几并不是毫无根据的。

因此,TOF-SIMS 法测铅同位素比值可不需要任何标准铅样品,以消除由二次离子同位素分馏效应引起的测量的系统偏差。若有可能,用本方法与传统的磁质谱法进行铅同位素比值的对比测量将是非常有意义的。

本工作的质谱测量中另一必须考虑的关键问题是质量干扰效应。前已述及,由于本质谱仪在铅质量数范围的质量分辨率高达上万,一般意义上的质量干扰可很方便地排除。但是,若要分辨相邻铅同位素的铅氢基团对其的质量干扰,质量分辨率须高达 5 万以上,这几乎超出了所有离子质谱仪能力。

本工作采取了两条措施以减少此类质量干扰:一是在测量前用直流离子束尽可能地溅射掉样品表面层的有机物和吸附的气体层;二是尽可能地提高分析系统的真空度以减少系统中的残留气体(即氢)的含量。尽管如此,铅氢基团的质量干扰仍不能令人满意地被排除。从图 2 中可以清楚地看到,在质量数为 205 和 209 附近分别有一被从有机物分子离子信号峰中清晰地分辨出的铅 204 和 208 同位素的铅氢基团所形成的信号峰,以前者与铅 204 峰的强度比值作为铅 206、207 铅氢基团的产额系数分别扣除其对右邻铅同位素信号峰的影响。扣除的结果表明,铅 204 和铅 208 的铅氢基团产额系数基本一致。为 9%左右。

最后要考虑的是二次离子能谱对本测量的影响。由于质量的差异,铅的各同位素的二次离子能谱是各不相同的。本仪器可接受的能带宽达 230eV 以上,一般大于二次离子的能量分散,可保证仪器的离子光路对元素各同位素的传输效率一致,且同时能保持上述的高分辨率。因此,在本工作中,铅各同位素的二次离子能谱差异对其比值测量精度的影响基本可不予考虑。

综上所述,TOF-SIMS 法应是铅同位素比值测量的最佳方法之一。

2 数据处理

在 TOF-SIMS 法的铅同位素比值测量中,诸如二次离子同位素分馏效应、同位素二次离子能谱的差异等对测量结果均无显著影响,加上本谱仪的信噪比又非常高($\sim 10^5$),从而使得本工作的数据处理较为简单。在测量中适当延长测量时间,积累计数以满足一定的统计偏差。每个样品至少重复 3 次。根据实验确定的相邻铅同位素氢化物的形成概率,并从铅 207、208 信号峰中扣除其影响。结果均在 1%误差范围内符合。测量结果的误差来源见表 1。总的测量精确度优于 1%。

表1 测量结果的误差来源

误差来源	误差
统计误差	0.5%
同位素分馏效应	0.3%
质量干扰的扣除	0.4%
总误差	1%

3 结果和讨论

本工作利用上述方法测量了中国古代西周、东汉、清代铜钱及美分等近10种样品,并与现代的铅片样品进行了比较。结果如表2所示。表中不同样品的铅同位素比值的差异是很容易从这些样品的原料产地、冶炼技术等方面的不同来理解的。

表2 测量结果

样品	206/208	207/208
东汉青铜 MQ-3	0.468	80.422
周代青铜	0.513	0.385
周代马饰圈	0.484	0.426
清代铜板	0.498	0.436
铅板	0.475	0.461

作为器物的一部分,样品中除了铅元素本身,往往还含有其它元素,如青铜中主要还含有铜和锡以及其它一些微量杂质元素。本工作在测量铅同位素比值的同时,样品中所有的成分都能在同一质谱中得到反映。同时还能获得一定的关于样品中元素组合的化学信息,以及对样品中元素、化合物等的组成有尽可能全面的了解。这是本方法的另一显著优点。

由于存在着严重的基体效应,即同一元素在不同基体中的二次离子产额会有显著的差异,故对样品中所含元素的含量,本方法不能绝对定量。由于二次离子同位素分馏效应的缘故,对其它元素的同位素比测量,本方法也不适用。即使同样是铅同位素比测量,若基体是非金属物质,基于同样的原因,本方法也不适用。

地球上存在的绝大多数元素的同位素比值是不随外部条件变化的常数,且已被精确测定。这些精确测定的同位素比值,为二次离子同位素分馏效应的研究提供了有力的依据。这一研究对二次离子的形成机理、二次离子质谱的定量分析等具有重要的意义,将另文叙述。

致谢 复旦大学文博学院许志正、唐静娟等老师为本工作提供了样品及有关资料,并进行了有益的讨论,作者在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- 1 马渊久光,平尾良夫. Lead isotope ratios of lead ores in East China. 考古学杂志, 1987; 73(2): 71
- 2 MA BUCHI H, HIRAO Y, NISHIDA M. Lead isotope approach to understanding of early Japanese bronze culet. Archaeometry 27, 2(1985), 131—159. Printed in Great Britain
- 3 IL 巴恩斯等. 铅同素比值. 文物保护与考古科学, 1992; 4(2), 6.
- 4 Shimizu N, Hart S R. J Appl Phys 19982; 53, 1303

Measurement of Lead Isotope by TOF-SIMS

Song Linggen, Cai Lei, Ren Yunzhu, Li Baiyun,

Tao Yin, Gao Yongming, Zong Xiangfu

(Fudan University, Shanghai 200433, China)

Received 1995-05-03

Abstract

Isotope ratios of Pb contained in wares were measured using Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) without any references. The facts of mass inference and isotope fraction in this measurement were discussed in detail. The precision was better than 1%.

Key Words: TOF-SIMS, non-reference, lead isotope ratios

更正: 本刊上期封 2 第 23 行华彤应为毕彤;

本刊上期 77 页第 6 行及第 7 行中第八次应为第 9 次。