

不同金属带的非还原热离子发射特性

魏海珍, 肖应凯, 王庆忠, 张崇耿, 孙爱德, 廖步勇

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海, 西宁 810008)

摘要: 本文对在下热电离质谱中常用且具有不同功函数的 Ta、Re、W、Pt 四种金属带的 Cs_2Cl^+ 和 $Cs_2BO_2^+$ 离子的非还原热离子发射特性进行了比较。研究结果表明, 采用 Ta、Re、W、Pt 四种金属带均能获得强的 Cs_2Cl^+ 和 $Cs_2BO_2^+$ 离子的发射, 得到高精度的硼、氯同位素组成的测定。但是功函数较低的 Ta 带的发射温度更低, 测量精度更高, 这表明在石墨存在下 Cs_2Cl^+ 和 $Cs_2BO_2^+$ 离子的发射与金属带的功函数无关。

关键词: 金属带; 硼氯同位素; 热离子发射; 石墨

中图分类号: O 612. 7; O 657. 63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2002)02-0076-02

在石墨存在下, 从 $Cs_2B_4O_7$ 发射的 $Cs_2BO_2^+$ 离子能得到极大的增强, 从而极大地提高了硼同位素的测定精度^[1]。石墨的这种非还原热离子发射特性还成功地用来进行氯和溴同位素的高精度测定^[2, 3], 这些研究表明, 只有在石墨存在下才能从 $CsCl$ 或 $RbCl$ 获得强的 Cs_2Cl^+ 或 $Rb_2Cl_2^+$ 离子流。随后, Xiao 等^[4-6]对石墨的这种非还原热离子发射特性进行了更深入的研究, 并广泛地应用在硼、氯同位素地球化学的研究中^[7-16]。在以往的研究中绝大多数都采用 Ta 金属带(表 1), 因为 Ta 带容易获得且价格便宜。在热电离质谱中, 除了钽以外, 铼(Re)、钨(W)、铂(Pt)等金属箔也常用做电离带, 它们的物理常数见表 2。这四种金属材料中, Pt 具有最高的功函数(6.27 eV), 而 W 具有最高的熔点(3410)。本文对它们的非还原热离子发射特进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验仪器

V G354 热电离质谱仪: 英国 Vacuum Generators (V G) Isotopes Limited 生产, 单聚焦型, 偏转磁场为 90°, 离子轨道半径相当于 54 cm。

使用 $10^{11} \Omega$ 输入电阻的法拉第接收器。仪器测量由 Legend LX-386/33S 型计算机控制。

1.2 试剂及带材料

硼同位素标准 NBS SRM 951: 用于制备硼溶液, 硼含量约为 $5 \mu\text{g}/\mu\text{L}$; 用 ISL 354 NaCl 试剂制备氯标准, 制备过程如文献^[4]所述; JMC 光谱纯(99.9999%)石墨: 用二次蒸馏的乙醇溶液制成石墨悬浮液(20%乙醇-10%水)。

Ta 带: 美国 H. Cross 公司生产, 纯度为 99.95%, 规格为 $7.5 \text{ mm} \times 0.76 \text{ mm} \times 0.025 \text{ mm}$; Re 带, Pt 带, W 带均从美国国家标准与技术研究所获得。

1.3 涂样技术和质谱测定过程

采用单带离子源, 质谱测定方法和涂样技术同前文所述^[1, 2, 13]。首先取 $2.5 \mu\text{L}$ 石墨悬浮液涂于去气的金属带上, 再加待测样品溶液与之混合均匀。然后, 以 1.1 A 电流加热 3 分钟, 将样品蒸干。装入质谱计离子源, 当真空抽至 $2 \sim 3 \times 10^{-7}$ Pa 时, 进行质谱测定。

同位素测定采用峰跳扫描方式, 分别记录 m/z 为 303 ($^{133}\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+$, I_{B03}) 和 301 ($^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$, I_{B01}) 离子流强度(测定 Cl 同位素)以及 309

($^{133}\text{C s}_2^{11}\text{B O}_2^+$, I_{309}) 和 $308(^{133}\text{C s}_2^{10}\text{B O}_2^+$, $I_{308})$ 离子流强度(测定 B 同位素), I_{303} 、 I_{301} 、 I_{309} 和 I_{308} 表示离子流, 并以下面公式计算 $^{37}\text{C l}/^{35}\text{C l}$ 和 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$

$$^{37}\text{C l}/^{35}\text{C l} = I_{303}/I_{301}$$

$$^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = I_{309}/I_{308} - 0.00078$$

表 1 硼、氯同位素测定方法的应用

Table 1 The application of methods for isotopic measurement of boron and chlorine

作者 Author	测定离子 Measured ion	测定的同位素比值 Measured isotopic ratios		精度 Precision (%) (2σ)	带材料 Filament material	参考文献 Reference
		$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	$^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$			
		Xiao	Cs_2BO_2^+			
Ishikawa	Cs_2BO_2^+	4.05130 (4)	-	0.10	Ta	7
Nakamura	Cs_2BO_2^+	4.05120 (4)	-	0.10	Ta ⁺	8
Swihart	Cs_2BO_2^+	4.05595 (180)	-	0.40	Ta	9
Nakano	Cs_2BO_2^+	4.05280 (4)	-	0.10	Ta ⁺	10
Gaillardet	Cs_2BO_2^+	4.05100 (8)	-	0.20	W	11
Tonarini	Cs_2BO_2^+	4.05060 (7)	-	0.18	Ta	12
Xiao Y. K.	Cs_2Cl^+	-	0.318988 (44)	0.14	Ta	13
Banks	Cs_2Cl^+	-	0.319201	0.19	Ta	14
Magenheim	Cs_2Cl^+	-	-	0.50	Ta	15
Rosenbaum	Cs_2Cl^+	-	0.318630 (21)	-	Ta	16

+ 氧化钽带, Ta filament oxidized

2 结果与讨论

2.1 不同材料金属带对 $\text{Cs}_2\text{Cl}^+/\text{Cs}_2\text{BO}_2^+$ 离子发射的影响

将所制备的同位素标准溶液分别涂于 Ta、Re、Pt、W 四种不同电离带上, 通过检测 Cs_2Cl^+ 、 Cs_2BO_2^+ 离子测定 Cl、B 同位素。从离子发射温度、主离子流强度、 $\text{Cs}_2\text{Cl}^+/\text{Cs}^+$ 离子强度比几个方面比较不同功函数的电离带材料的发射性能, 结果列于表 2。根据以前的研究结果^[6], 在正热电离离子源中以 CsCl 和 Cs_2BO_7 为涂样物质, 基于 Cs_2Cl^+ 、 Cs_2BO_2^+ 离子测定 Cl、B 同位素时, 电离温度越低, 生成的 Cs^+ 离子越少, 越有利于 Cs_2Cl^+ 、 Cs_2BO_2^+ 离子的稳定持久的发射。表 2 的结果表明, 在发射的离子流强度相似的情况下, 以功函数最低的 Ta 带为电离带时, Cs_2Cl^+ 、 Cs_2BO_2^+ 离子的发射温度最低, 而 Ta、Re、W、Pt 四种带材料发射的 $^{133}\text{Cs}^+$ 离子强度与主离子流 $^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 强度之比分别为: 1.11、1.02、1.66、1.76, Re 带的 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 强度比为最低; 同时, 采用这四种金属带测定的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 、 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值大小与精度在测定误差范围内无

明显的差别, 这表明金属电离带的材料对 Cs_2Cl^+ 、 Cs_2BO_2^+ 离子的发射性能无明显的差异, 且与金属电离带的功函数无关。

2.2 不同带材料测定硼、氯同位素比值的重现性

采用不同材料的金属带, 对 NBS SRM 951 硼同位素标准和 ISL 354 氯同位素标准进行重复测定的结果列于表 3, 并绘于图 1。结果表明, Ta、Re、W、Pt 四种金属带都基本能满足 B、Cl 同位素测定的要求, 但是在测定的同位素比值的大小与测定精度上存在某些的差别。对于硼同位素组成的测定, 以采用 W 带测定的比值为最低, 测定误差最大, 表明 W 带不适合用于硼同位素组成的测定。采用 Ta 和 Re 带时, 测定的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值大小相近, 且具有最高的精度, 表明 Ta 和 Re 带最适合用于硼同位素组成的测定。对于氯同位素组成的测定, 以采用 Re 带测定的比值为最高, 测定误差最大, 表明 Re 带不适合用于氯同位素组成的测定。采用 Ta 和 W 带时, 测定的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值大小相近, 测定精度最高, 表明 Ta 和 W 带最适合用于氯同位素组成的测定。

表 2 不同带材料的热离子发射温度

带材料 Filament material	基于 $Cs_2BO_2^+$ 离子的硼同位素测量 The isotopic measurement of boron based on $Cs_2BO_2^+$ ion				基于 Cs_2Cl^+ 离子的氯同位素测量 The isotopic measurement of chlorine based on Cs_2Cl^+ ion			
	Ta	Re	W	Pt	Ta	Re	W	Pt
功函数 Work function, eV	4.19	5.10	5.01	6.27	4.19	5.10	5.01	6.27
发射温度 Temperature,	334.2	367.1	370.9	375.9	218.1	249.6	295.7	274.0
电离带加热电流 Filament current, A	1.594	1.760	2.454	2.117	1.292	1.332	2.315	1.807
主离子流强度 Intensities of main ion ($10^{-12}A$)	4.6	4.5	4.6	4.7	5.7	5.2	5.3	5.4
$^{133}Cs^+$ 离子流强度 Intensities of $^{133}Cs^+$	*	*	*	*	6.3	5.3	8.8	9.5
测定的 $^{11}B/^{10}B$ 或 $^{37}Cl/^{35}Cl$ 比值 Measured $^{11}B/^{10}B$ or $^{37}Cl/^{35}Cl$ ratios(2 σ)	4.0541 \pm	4.0526 \pm	4.0533 \pm	4.0528 \pm	0.31898 \pm	0.31885 \pm	0.31880 \pm	0.31868 \pm

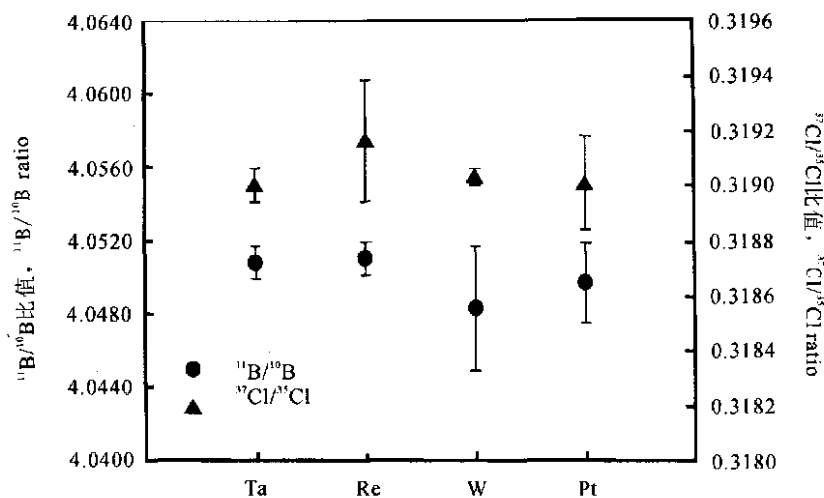
* : 离子流强度大于 $10 \times 10^{-11}A$ 

图 1 采用不同材料金属带测定的硼、氯同位素组成

Fig 1 The measured isotopic compositions of boron and chlorine using filaments made of different materials

3.3 金属带表面氧化程度的影响

一些研究^[17]认为, 电离带表面氧化层的形成, 能够提高工作物质的功函数, 有利于正离子的发射。因此有些作者在涂样前将金属带放在氧气的环境中使其氧化^[8,10]。为了验证在石墨发射剂存在下, 带表面的氧化程度对 Cs_2Cl^+ 离子发

射的影响, 先将 Ta 带经过加热去气处理: 在 1×10^{-6} Pa 的真空中, 以 3.0 A 的电流加热 1 小时。然后将加热去气后的 Ta 带装入盒中, 在大气氛围中放置不同时间, 再涂样进行 Cl 同位素比值的测定, 结果列于表 4。

表 3 采用不同材料的金属带方法的重复性

Table 3 The method reproducibility using various material filaments

带材料 Filament material	基于 $Cs_2BO_2^+$ 离子的硼同位素测量 The isotopic measurement of Boron based on $Cs_2BO_2^+$ ion				基于 Cs_2Cl^+ 离子的氯同位素测量 The isotopic measurement of chlorine based on Cs_2Cl^+ ion			
	Ta	Re	W	Pt	Ta	Re	W	Pt
平均带流 Average filament current (A)	1.413	1.228	2.254	1.740	1.062	1.127	1.833	1.423
平均主离子流强度 Average intensity of main ion beam (pA)	6.1	6.5	6.3	6.5	5.0	5.0	5.0	5.0
测定的 $^{11}B/^{10}B$ 和 $^{37}Cl/^{35}Cl$ 比值 Measured $^{11}B/^{10}B$ and $^{37}Cl/^{35}Cl$ ratios (2 σ)	4.0508 ± 0.0009	4.0510 ± 0.0009	4.0483 ± 0.0034	4.0497 ± 0.0022	0.31900 ± 0.00006	0.31916 ± 0.00022	0.31903 ± 0.00003	0.31901 ± 0.00017
涂样次数 Loading times	7	4	3	2	8	7	5	7

表 4 去气 Ta 带放置时间对 Cl 同位素测定的影响

Table 4 The effect of placed time of outgassed filament on isotopic measurement of chlorine

放置时间, Placed time (d)	231	216	183	170
平均带电流, Average filament current (A)	1.211	1.178	1.261	1.201
平均主离子流强度 Average intensity of main ion beam (pA)	5.0	5.1	4.9	4.8
测定的 $^{37}Cl/^{35}Cl$ 比值 Measured $^{37}Cl/^{35}Cl$ Ratios (2 σ)	0.31877 ± 0.00002	0.31867 ± 0.00008	0.31876 ± 0.00021	0.31881 ± 0.00016
涂样次数, Loading times	3	3	3	3

由对比结果可以看出, 金属带加热去气后放置时间的长短对氯同位素测定精度稍有影响, 即放置时间越长, 同位素比值测定精度越高。但是, 在长时间放置中, 防止产生新的污染是非常重要的, 最好能采用通有纯洁氧气的密封箱。

4 结论

在 $Cs_2BO_2^+$ 、 Cs_2Cl^+ 离子的非还原热离子的发射中, Ta、Re、W、Pt 四中金属带均能获得强的离子流, 进行硼、氯同位素组成的测定, $Cs_2BO_2^+$ 、 Cs_2Cl^+ 离子的非还原热离子的发射与金属带的功函数大小无关。但相比之下, Ta 带和 Re 带以及 Ta 带和 W 带分别更适合于基于

$Cs_2BO_2^+$ 、 Cs_2Cl^+ 离子的硼、氯同位素组成的高精度测定。金属带表面的氧化程度对测定精度稍有影响, 带表面氧化程度越高, 同位素测定精度越高。

参考文献

- [1] Xiao Y K, Beary E S, Fassett J D. An Improved Method for the High-Precision Isotopic Measurement of Boron by Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1988, 85: 203~213.
- [2] Xiao Y K, Zhang C G. High Precision Isotopic Measurement of Chlorine by Thermal Ionization Mass Spectrometry of the Cs_2Cl^+ Ion. *Int. J.*

- Mass Spectrom. Ion Processes, 1992, 116: 183~192.
- [3] Xiao Y K, Liu W G, Zhang C G. A New Method for the High Precision Isotopic Measurement of Bromine by Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1993, 123: 117~123.
- [4] Xiao Y K, Wei H Z, Zhou Y M, et al. The Investigation on Characteristics of Non-reductive Thermal Ion Emission of Various Graphite in Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 2000, 420(1): 95~101.
- [5] Y K Xiao, H Z Wei, W G Liu, et al. The Emission of M_2X^+ Cluster Ion in Thermal Ionization Mass Spectrometry by Loading Graphite. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 371(8): 1098~1103.
- [6] Xiao Yingkai, Lu Hai, Zhang Chonggen, et al. The Major Factors Affecting the Isotopic Measurement of Chlorine Based on Cs_2Cl^+ Ion by Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 2002 (in press).
- [7] Ishikawa T, Nakamura E. Suppression of Boron Volatilization from a Hydrofluoric Acid Solution Using a Boronmannitol Complex. *Anal. Chem.*, 1990, 62: 2612~2616.
- [8] Nakamura E, Ishikawa T, Birck J L, et al. Isotopic Analysis of Natural Rock Samples Using a Boronmannitol Complex. *Chem. Geol.*, 1992, 94: 193~204.
- [9] Swihart G H, McBay E H, Smith D H, et al. A Boron Isotopic Study of a Mineralogically Zoned Lacustrine Borate Deposit: the Kramer Deposit, California, U. S. A. *Chem. Geol.*, 1996, 127: 241~250.
- [10] Nakano T, Nakamura E. Static Multicollection of $Cs_2BO_2^+$ Ions for Precise Boron Isotope Analysis with Positive Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.*, 1998, 176: 13~21.
- [11] Gaillardet J, Allègre C J. Boron Isotopic Compositions of Corals: Seawater or Diagenesis Record? *Earth and Plan. Sci. Lett.*, 1995, 136: 665~676.
- [12] Tonarini S, Pennisi M, Leeman W P. Precise Boron Isotopic Analysis of Complex Silicate (rock) Samples Using Alkali Carbonate Fusion and Ion-exchange Separation. *Chem. Geol.*, 1997, 142: 129~137.
- [13] Xiao Y K, Zhou Y M, Liu W G. Precise Measurement of Chlorine Isotopes Based on Cs_2Cl^+ by Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Lett.*, 1995, 28(7): 1295~1304.
- [14] Banks D A, Green R, Cliff R A. Chlorine Isotopes in Fluid Inclusions: Determination of the Origins of Salinity in Magmatic Fluids. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2000, 64: 1785~1789.
- [15] Magenheim A J, Spivack A J, Volpe C. Precise Determination of Stable Chlorine Isotopic Ratios in Low-Concentration Natural Samples. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1994, 58: 3117~3121.
- [16] Rosenbaum J M, Cliff R, Coleman M L. Chlorine Stable Isotopes: A Comparison of Dual Inlet and Thermal Ionization Mass Spectrometric Measurements. *Anal. Chem.*, 2000, 72, 2261~2264.
- [17] 刘炳寰, 等. 质谱学与同位素分析, 科学出版社 (1983).

(下转第 84 页)

ESIMS of Three Hindered Amine Free Radical Stabilizers

HU Gao-fei, YAN Bao-zhen

(Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract This article briefly described the characteristic mass spectra and structures of three hindered amine free radical stabilizers. ESIMS technology is applied on three hindered amine free radical stabilizers. With ESIMS, not only the quasimolecular ion peak, but much more fragment information by the further ionization is acquired. So it provides reliable structure information for the samples.

Key words hindered amine free radical; stabilizer; ESIMS

(上接第 80 页)

The Characteristics of Non-reductive Thermal Ion Emission of Filament Made of Various Materials

WEI Hai-zhen, XIAO Ying-kai, WANG Qing-zhong,

ZHANG Chong-geng, SUN Ai-de, LIAO Bu-yong

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Science, Xining 810008, China)

Abstract The characteristics of non-reductive thermal ion emission of Cs_2BO_2^+ and Cs_2Cl^+ with graphite load, using four kinds of common ionization filaments Ta, Re, W and Pt having different work function, are compared in this paper. The results show that strong Cs_2BO_2^+ and Cs_2Cl^+ ion beams, meanwhile high precision isotopic measurement of boron and chlorine can be obtained by using Ta, Re, W and Pt filaments. The temperatures for emitting Cs_2BO_2^+ and Cs_2Cl^+ ions using Ta filament with lower work function are lower and the precisions are higher. This result suggests that the emissions of Cs_2BO_2^+ and Cs_2Cl^+ ions by loading graphite are not relative to the work function of the ionization filament. Ta and Re filaments are more suitable to isotopic measurement of boron and Ta and W filaments are more suitable to isotopic measurement of Chlorine. Meanwhile, the formation of oxidation layer on the surface of filament is favorable to obtain high precision isotopic measurement of chlorine.

Key words metal ionization filament; isotopes of boron and chlorine; emission of thermal ion graphite