

用于痕量分析的热腔离子源磁-电双聚焦同位素质谱计

翟利华* 韦冠一 邓虎 李志明 周国庆 李雪松
栗永阳 王长海 张子斌
(西北核技术研究所, 西安 710024)

摘要 研制了一种管状热腔离子源并引入实验室自行研制的磁-电双聚焦质谱系统中。离子源采用欧姆加热方式并可相对独立地控制样品蒸发和电离, 因此在高效电离的同时保持了传统热表面电离质谱低本底特性。对该质谱系统痕量分析性能的初步测试表明: 仪器对铀和钷的系统探测效率平均约为 1% 和 6%; 在跳峰计数法丰度比测试模式下, 50 pg 天然铀标样 $R_{235/238}$ 和 0.1 pg 钷标样 (^{240}Pu 含量约 10 fg) $R_{240/239}$ 的同位素分析的相对标准偏差小于 1%。

关键词 热电离腔; 离子源; 质谱; 探测效率; 同位素丰度比

1 引言

元素的痕量质谱分析在诸多领域具有重要意义, 特别是对环境样品中铀、钷等长寿命放射性元素的定量和元素丰度分析结果, 可为准确评估环境受污染程度和对污染来源的确认提供可靠的信息^[1,2]。

目前, 热电离质谱(TIMS)仍是分析精度最好的同位素质谱, 也是国内外多种同位素标准定值所指定的质谱仪器。对于 TIMS, 在长达 40 年的开发和应用中, 多种针对离子源的改进措施不同程度地提高了系统灵敏度和分析性能。在传统的带状离子源(单带、双带或三带结构)基础上, 树脂球装样技术可有效提高离子源的稳定性和电离效率^[3]。朱凤蓉等^[4]将碳粒烧结在铱带上, 有效改善了钷同位素分析精度, 在 ZhT-1301 质谱计(国产第一台磁式同位素质谱计)上可分析 0.1 至 20 ng 钷同位素组成; 刘雪梅等^[5]在滴样同时加载活性炭粉作为电离增强剂实现了 pg 量级钷同位素比值测定, 系统探测效率约 0.28%, 相对标准偏差 $\leq 3.6\%$; 采用电镀并覆盖铂层的扩散型离子源在提高电离效率的同时, 还可有效降低有毒(Pu)样品对离子源系统的污染^[6,7]。

在对热电离离子源的改进中, 多沿袭带状结构。热腔结构的离子源始于 20 世纪 70 年代初 Beyer^[8]和 Johnson^[9]等在同位素分离研究中的发现。随后, 热电离腔(Thermal ionization cavity, TIC)逐步应用于在线同位素分离系统(Isotope separation on-line, ISOL)^[10~12], 其电离机制也被广泛地探讨与研究^[13~17]。由于 TIC 效率高, 许多实验室尝试将其应用到质谱分析仪器中^[18~25]; Cesario 等^[18]研制了一种与磁质谱接口的热腔离子源, 包含一个装载样品的杆(外径 1 mm)和一个 Re 的管(内径 1 mm, 外径 2 mm), 获得了相当于原双带离子源 4~28 倍的离子探测增益(探测效率 0.02%~0.143%); Duan 等^[19,20]将 TIC 与四极杆质量分析器相结合, 对铀的探测效率约 8%, 对钷的探测效率约 8.3%; Wayne 等^[21,22]将文献^[19,20]的 TIC 用于飞行时间质谱, 获得了对钷约 1%~3% 的电离效率; Riciputi 等^[23]将 TIC 安装于商业质谱 MAT-262 的样品转盘上, 对铀的探测效率约 5%, 对钷的探测效率约 7%, 在相同痕量 Pu 样品下, 采用 TIC 离子源的离子流信号相对传统双带离子源提高约 40 倍; Bürger 等^[24]将类似 Riciputi 等^[23]的 TIC 安装于新一代多接收磁质谱 TRITON(ThermoFisher 公司)的样品转盘上, 试图实现痕量样品的同位素比分析。出于未知的原因, 却没能达到预期的探测效率(对铀的系统探测效率为 0.1%~0.01%, 对钷约 1%)。

为进一步改善实验室自行研制的磁质谱系统的探测灵敏度并为研制高效激光共振电离原子化源提

2011-06-02 收稿; 2011-07-12 接受
* E-mail: zhailihua@126.com

供技术支撑, 本实验研制了欧姆加热方式的热腔离子源, 并初步评估了该离子源与磁质谱系统匹配后的痕量分析性能。

2 仪器装置

2.1 热腔离子源

离子源的结构比作者之前设计的结构^[26]有所改进, 如图 1 所示。

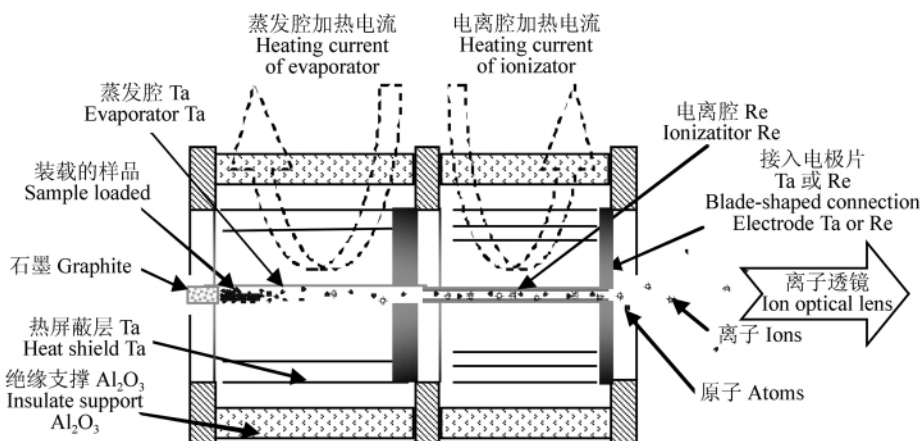


图 1 欧姆加热的热腔离子源的结构示意图

Fig.1 Sketch of thermal ionization cavity (TIC) ion source with ohmic heating

管状的离子源主体由电离腔(铼)和蒸发腔(钽)组成。电离腔由 0.025 mm 的铼箔卷绕成, 外径 0.9~1.0 mm, 内径 0.4~0.5 mm, 长 12.5 mm; 蒸发腔内径 1.0 mm, 外径 1.2 mm, 长 15 mm。蒸发腔的尾端用直径 1 mm 的石墨封堵或在装入样品后将尾端夹扁。适当设计的接入电极可使离子源均匀升温, 避免“冷端”效应对电离效率的影响。通过接入电极片使电流流过热腔, 从而使热腔加热。样品在蒸发腔内受热蒸发后, 在腔内壁经多次吸附、脱附的随机运动进入电离腔。在电离腔内样品原子部分电离为离子并受到腔壁高温下存在的等离子鞘层电势的约束。欧姆加热可使电离腔内存在漂移场, 离子受漂移场推动, 以更大概率引出。图 1 中用小实心圆代表原子, 用花边空心圆代表离子, 仅为方便区别显示。电离腔的电阻约为 0.004 Ω 并随温度升高而增大。考虑到引线 and 触点电阻的压降, 采用两台大电流直流电源为离子源提供加热电流。电源的最大电流 100 A, 最大电压 5 V。

离子源整体采用组件式设计, 组装后的单个离子源可方便地安装于特殊设计的样品轮上, 以实现一次开真空系统多个组件的更换。图 2 为离子源与样品轮。

2.2 质谱计

质谱计为实验室自行研制。其磁质量分析器与 MAT-261 热表面质谱仪有相近的结构: 磁场半径 23 mm, 离子入射角 26.5° , 离子偏转角 90° , 质量分辨约 500(铀质量范围)。在磁场出口聚焦位置安装了 5 通道可变位置离子探测器, 其中心通道之后安装有与磁场匹配的 90° 静电分析器(ESA), 使中心通道具有方向和能量聚焦, 形成磁-电双聚焦的质量分析器。经过 ESA 后的离子束可选择用法拉第杯接收, 也可用电子倍增器接收。在采用电子倍增器接收时, 采用特别设计的低噪声离子探测单元(包括离子 90° 偏转、离子-电子转换靶、电子拉出与偏转聚焦、电子倍增器)。仪器的丰度灵敏度(在 ^{238}U 质量范围 m/z 237 处测量)约 2.5×10^{-7} 。

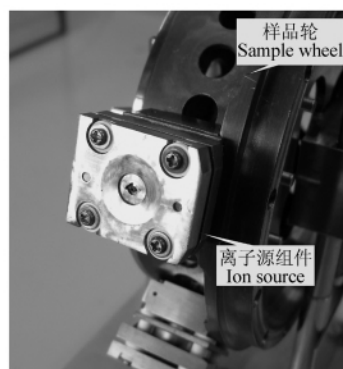


图 2 热腔离子源组件与样品轮

Fig.2 Picture of TIC ion source and sample wheel

仪器的控制软件为实验室自行编写，控制和测量模式以及算法依照需求设计和改进。

3 结果与讨论

3.1 仪器本底值

3.1.1 离子探测器本底 打开离子探测器中的离子偏转电压、电子偏转电压以及电子倍增器高压，长时间定时累计本底计数。在本底数据中有个别计数值远高于均值，经分析该高计数值来自倍增器大幅度的随机脉冲信号(可能来自宇宙射线、电离辐射引起的电子发射、倍增器高压放电或未知的其它原因)。由于甄别器(Advanced research instruments, F-100TD)对超过甄别阈的大幅度脉冲输出高频率的连续计数脉冲，因此每个高计数值原则上可计为 1。对大于 150 min 的本底数据中剔除和不剔除大幅度脉冲(大于 50 cps)的平均计数率分别为 0.03 和 1.5 cps。

3.1.2 仪器本底 质谱计加速高压打开，分析管道隔离阀开启，离子源处于高温工作状态(^{238}U 处每秒计数约 1×10^6 cps)，在半质量数($m/z = 236.5$)处测量本底计数。实际测量得到的计数率约 0.2 cps。

3.1.3 空白质量谱 在离子源预烧结束阶段，扫描 m/z 232~244 的质谱图。图 3 为实验中一个离子源预烧结束前的质谱图。其中在 m/z 为 232 和 238 处分别有较高的峰计数，应当来自离子源的材料和实验室环境中的 Th 和 U，在 m/z 233 和 235 处的峰计数可能为 Re 的三氧化物，其它为复合峰干扰。

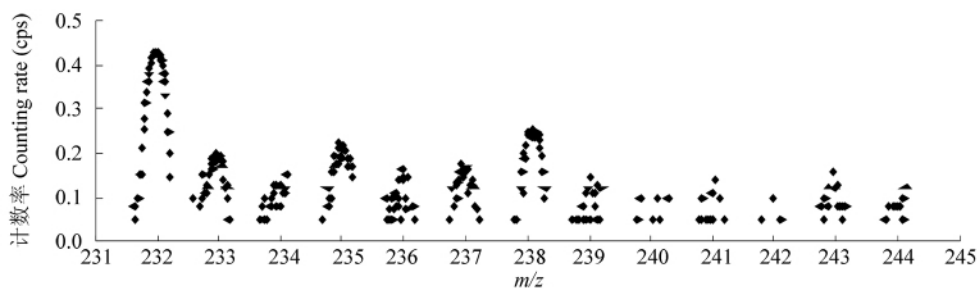


图 3 实验中某一离子源预烧 2 h 后 m/z 232~244 的本底谱

Fig. 3 Background spectrum of a sample after 2 h bake m/z from 232 to 244

电离腔电流(Heating current)37 A, 蒸发腔电流(Evaporation current)19 A, $^{187}\text{Re}^+$ 离子流强度(The ion current of $^{187}\text{Re}^+$) 5×10^7 cps。

本仪器系统的本底状况明显优于文献[22]的结果，这与离子源采用大电流欧姆加热方式(避免了离子源区域电子轰击离子的产生)和采用磁-电双聚焦质量分析器有较大的关系。

3.2 系统探测效率

因为系统探测效率(探测到的离子总计数/装样时的原子总数)对痕量分析更具有现实的意义，所以本研究仅对系统探测效率进行考察。为便于比较，计算系统探测效率时统一换算到法拉第探测器连续测量时应测得的总离子个数。其中系统中法拉第前置放大器采用 $1 \times 10^{11} \Omega$ 的高值电阻，因此法拉第测量的电压与计数率的关系约为 6.25×10^4 cps/mV。

图 4 为测试的 5 种元素的系统探测效率。其中系统对 Pu 的探测效率平均约 6%，滴样量范围 0.1~30 pg。对铀的探测效率平均约 1%，其滴样量的范围为 50pg~10 ng。探测效率随着元素的第一电离电位增大呈降低的趋势，这与热表面电离的理论特性较为一致。数据中同一元素效率的差异可能源于多方面的因素：不同的离子源在安装时的差异；离子光学

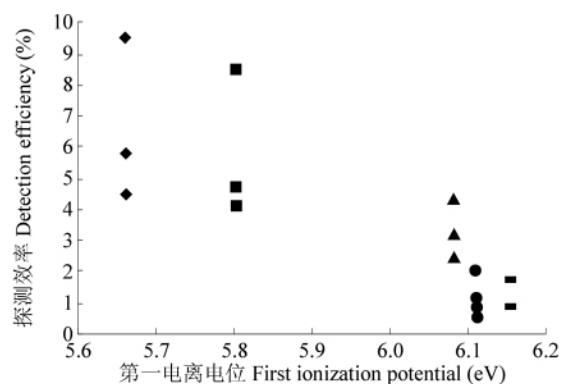


图 4 测试的 5 种元素的系统探测效率

Fig. 4 Total efficiency of five elements in test

◆: Eu; ■: Pu; ▲: Er; ●: U; ■: Lu.

参数调整的差异;样品滴样损失和烧结时化合物形态的差异;测量过程中离子源温度控制的差异等。

3.3 痕量条件下的 U 和 Pu 丰度比测试

采用跳峰法测量了痕量铀(NBS950)和钚实验室工作标样的同位素丰度比。图 5 为某次测量天然铀 $R_{235/238}$ 随测量过程的变化。

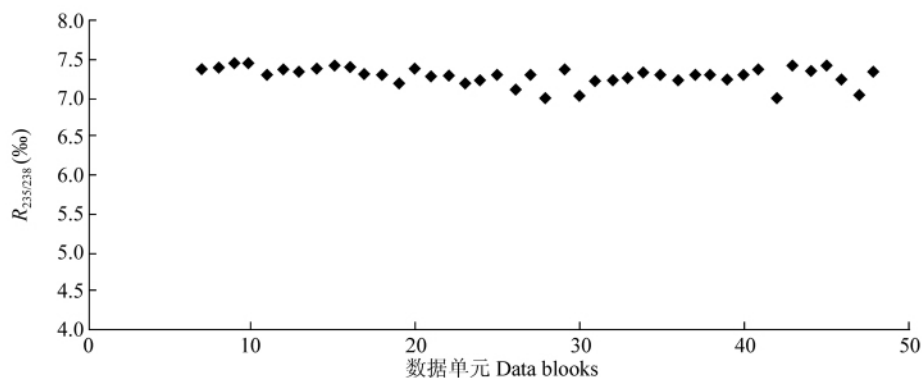


图 5 某次丰度比测量的铀 $R_{235/238}$ (滴样量 0.9 ng, $R_{235/238}$ 均值 0.00726, 多个 block 均值的相对标准偏差小于 0.3%)

Fig. 5 $R_{235/238}$ measurement of 0.9 ng uranium sample, the average ratio is 0.00726 and RSD of blocks is less than 0.3%

数据采集每个测试数据单元(block)包含峰中心校正、本底测量以及 7 组跳峰积分测量(scan), 各质量峰的积分时间大致与其丰度成反比。在原始数据的基础上,进行了时间校正、死时间校正、奇异数据剔除、本底校正等数据处理。由于在 m/z 235 处的复合峰($^{187}\text{ReO}_3$ 等)和倍增器质量歧视等因素的影响,实验测量的 $R_{235/238}$ 略高于标样的推荐值(0.007252),这一影响在分析 50 pg 量级的铀的测试中尤为明显。表 1 为近期 3 次测量痕量 NBS950 标样的统计数据。

表 1 痕量天然铀标样丰度测量的统计数据

Table 1 Isotope ratio data of trace natural uranium

序号 No.	样品量 Sample mass /ng	^{238}U 平均计数率 Counting rate of ^{238}U (cps)	^{235}U 平均计数率 Counting rate of ^{235}U (cps)	Block	$R_{235/238}$ (%)	RSD (%)
1	0.05	420000	3200	29	7.42	2.8
2	0.05	160000	1100	24	7.35	3.4
3	0.9	530000	3800	42	7.26	2.5

钚的环境本底较低、毒性大,对钚标样的丰度比测试实验严格控制装样量以尽量减少对质谱系统的污染。表 2 为 4 次测量的丰度比及其标准偏差。当滴样量低至 0.1 pg 时,实际 ^{240}Pu 的含量约为 10 fg(2.5×10^7 原子)时,系统可完成同位素丰度的测量。随着样品量的增加,单次实验的标准偏差趋小。由于目前可提供的数据有限以及少量本底计数的存在,各次测量的差异可认为是各次实验本底不同和统计涨落的结果。

表 2 痕量钚丰度测量的统计数据

Table 2 Measured isotope ratio of trace Plutonium

序号 No.	样品量 Sample mass (pg)	^{239}Pu 平均计数率 Counting rate ^{239}Pu (cps)	^{240}Pu 平均计数率 Counting rate ^{240}Pu (cps)	参与统计的数据 单元个数 Number of blocks included	$R_{240/239}$ (%)	RSD (%)
1	0.1	690	69	30	9.96	10
2	0.3	2700	270	21	10.0	5
3	1	3500	357	114	10.2	2
4	30	200000	19000	23	9.71	1.2

3.4 样品装载方式对探测效率的影响

实验直接引用了双带离子源传统的滴样方法。在传统的带上滴样后,将带从带角上剪下来放入蒸

发腔。装载样品的带位于热腔底部约 5 mm 长的范围内,并封堵尾端。

实验中尝试了用碳粒加载样品的方式。将样品滴在真空预烧过的活性碳粒上,烘干后放入蒸发腔。与不加碳粒的测试相比,相同滴样量,加碳粒后需要更高的蒸发温度才能获得与不加碳粒相同的离子流强度,离子流的稳定性也得到一定程度的改善,但离子源的电离效率并未有显著提高。

3.5 离子源的温度控制

实验中采用两个电流源分别控制离子源的电离和蒸发区的温度(高于 2200 °C 对于电离区)。对于电离腔,低于 40 A 的电流即可满足高效率电离的要求。对于蒸发腔,10~20 A 的电流即可实现样品蒸发过程的控制。通过 Re^+ 离子流的幅度可较为灵敏地检测电离腔的温度。与电子轰击加热不同,在采用欧姆加热电离腔的条件下,要注意控制热腔材料的蒸发速度,使之能够维持较长的工作时间。

3.6 系统探测限

从现有的本底数据粗略估计系统的探测限:若样品蒸发时间控制在 1000 s。对于约 20 cps 的本底计数(^{239}Pu),则累加后的计数约为 2×10^4 。假设多次同条件测试后累加数据的 3σ 为 400(以统计概率 $3 \times N^{1/2}$),除以系统探测效率约 6%,则系统对 ^{239}Pu 的探测限约为 7000 个原子。对于 ^{242}Pu ,由于本底计数更低,探测限可低至 2000 个原子。

4 结 论

通过初步评估所研制的欧姆加热的热腔离子源引入磁-电双聚焦质谱计,表明热腔离子源对于改善系统探测效率具有显著的效果,同时仪器保持了本底较低的特点。在国产磁质谱仪器中实现了 ng 量级天然铀 $\text{R}_{235/238}$ 和 pg 量级 Pu(其中 ^{240}Pu 含量约 10 fg) $\text{R}_{240/239}$ 分析。进一步的改进和应用研究有望实现更低样品量,快速和准确的同位素丰度分析。

References

- 1 Elliot N L, Bickel G A, Linauskas S H, Paterson L M. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2006**, 267(3): 637~650
- 2 Sahoo S K. *Indian J. Phys.*, **2009**, 83(6): 787~797
- 3 CHEN Mao-Lin, HUA Yong-Ming, YOU Wen-Cai, ZHAO Zhong-Gang, CHEN Jin-Hua, CHI Yong-Sheng(陈茂林, 华永明, 游文彩, 赵忠刚, 陈锦华, 迟永生). *Journal of Chinese Mass Spectrometry(质谱学报)*, **1989**, 10(1): 1~6
- 4 ZHU Feng-Rong, ZHOU Pei-Zhen, TIAN Ming, YANG Wei(朱凤蓉, 周佩珍, 田明, 杨伟). *Journal of Chinese Mass Spectrometry(质谱学报)*, **1986**, 7(1): 1~4
- 5 LIU Xue-Mei, LONG Kai-Ming, YANG Tian-Li(刘雪梅, 龙开明, 杨天丽). *China Nuclear Science and Technology Report(中国核科技报告)*, **2008**, (1): 54~59
- 6 DENG Zhong-Guo(邓中国). *Atomic Energy Science and Technology(原子能科学技术)*, **1989**, 23(4): 70~75
- 7 Efurud D W, Drake J, Roensch F R, Cappis J H, Perrin R E. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1986**, 74(2-3): 309~315
- 8 Beyer G J, Herrmann E, Piotrowski A, Raiko V J, Tyrroff H. *Nucl. Instr. and Meth.*, **1971**, 96(3): 437~439
- 9 Johnson P G, Bolson A, Henderson C M. *Nucl. Instr. and Meth.*, **1973**, 106(1): 83~87
- 10 Kirchner R, Burkard K H, Hüller W, Klepper O. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **1981**, 186(1-2): 295~305
- 11 Piotrowski A, Gill R L, McDonald D C. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **1984**, 224(1-2): 1~4
- 12 Münzel J, Wollnik H, Jung G. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **1981**, 186(1-2): 343~347
- 13 Latuszynski A, Raiko V I. *Nucl. Instr. Meth.*, **1975**, 125(1): 61~66
- 14 Kirchner R, Piotrowski A. *Nucl. Instr. Meth.*, **1978**, 153(1): 291~292
- 15 Kirchner R. *Nucl. Instr. Meth.*, **1981**, 186(1-2): 275~293
- 16 Huyse M. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **1983**, 215(1-2): 1~5
- 17 Kirchner R. *Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **1990**, 292(2): 203~208
- 18 Cesario J, Boulain Y, Landeau B. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **1983**, 46: 35~38
- 19 Duan Y X, Chamberlin E P, Olivares J A. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1997**, 161(1-3): 27~39
- 20 Duan Y X, Danen R E., Yan X M, Steiner R, Cuadrado J, Wayne D, Majidi V, Olivares J A. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1999**, 10(10): 1008~1015

- 21 Wayne D M, Wei H, McDaniel D K, Fields R E, Rios E, Majidi V. *Spectrochimica Acta B*, **2001**, 56(7): 1175~1194
- 22 Wayne D M, Wei H, McDaniel D K, Fields R E, Rios E, Majidi V. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2001**, 216(1): 41~57
- 23 Riciputi L R, Ingeneri K B, Hedberg P M L. *Conference Proceeding IAEA-CN-98/25P*, **2003**: 347~353
- 24 Bürger S, Riciputi L R, Turgeon S, Bostick D, McBay E, Lavelle M. *J. Alloys Compd.*, **2007**, 444-445: 660~662
- 25 Bürger S, Riciputi L R, Bostick D A, Turgeon S, McBay E H, Lavelle M. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2009**, 286(2-3): 70~82
- 26 ZHAI Li-Hua, WANG Chang-Hai, WEI Guan-Yi, WAN Ke-You, LI Mei, LI Xue-Song, ZHANG Zi-Bin(翟利华, 王长海, 韦冠一, 万可友, 李梅, 李雪松, 张子斌). *Journal of Chinese Mass Spectrometry(质谱学报)*, **2006**, 26(Suppl.): 97~98

A New Isotope Mass Spectrometer with a Thermal Ionization Cavity Ion Source and Magnetic-Electronic Double-focus Analyzer for Trace Analysis

ZHAI Li-Hua*, WEI Guan-Yi, DENG Hu, LI Zhi-Ming, ZHOU Guo-Qing,
LI Xue-Song, SU Yong-Yang, WANG Chang-Hai, ZHANG Zi-Bin
(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024)

Abstract A tube type thermal ionization cavity (TIC) ion source was developed and introduced into a self-made magnetic-electronic double focus mass spectrometer. High efficiency and low background was obtained by using ohmic heat and relatively independent control of sample evaporation and ionization. The evaluation measurements for trace analysis showed that the system detect efficiency for U and Pu was 1% and 6% in average, the relative standard deviation of $R_{235/238}$ for 50 pg natural uranium and $R_{240/239}$ for 0.1 pg plutonium (about 10 fg ^{240}Pu contained) was less than 1% in the peak jump mode with one channel ion counting detector.

Keywords Thermal ionization cavity; Ion source; Mass spectrometer; Isotope ratio

(Received 2 June 2011; accepted 12 July 2011)

本刊“研究快报”征稿启事

本刊从 2009 年起增设“研究快报”栏目,该栏目是高水平科研论文快速交流的“绿色通道”,稿件自投递之日起 2~3 月内刊出。投稿要求是论文的创新性强,学术价值高,投稿时需要对文章的学术价值和创新性进行简要地说明,突出论文的创新思想和初步的研究结果。内容包括中英文题目、作者、单位、中英文摘要、关键词、正文、参考文献等;可将篇幅控制在 3000 字左右,并提供全文的英文译稿(在 ScienceDirect 网同步发表)。该论文的发表,不影响后续的工作完整地其他刊物发表。

该栏目的第一篇文章为陈焕文课题组的“鸡蛋中三聚氰胺的表面解吸常压化学电离串联质谱法成像”,论文从收稿到发表仅用了 49 天!

本刊希望将我国的分析化学学者创新性的研究成果通过本刊“研究快报”栏目,以最快的速度发布,推动我国分析化学学科快速发展。迄今该栏目已经发表论文近十篇,编辑希望这个有特色的栏目得到更多关注。有意在此栏目发表的来稿,请注明“研究快报”栏目。