

文章编号: 0254 - 5357(2014)02 - 0178 - 08

纳克级铅同位素分析中硅胶 - 高铯酸发射剂体系的建立

刘雪梅, 汤磊, 傅中华, 龙开明

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 核取证分析中需要实施纳克级 (ng) 铅的同位素全谱分析, 质谱测量中要求铅的电离效率较高 (大于 10^{-3})。传统硅胶 - 磷酸技术多用于微克级 (μg) 铅分析, 电离效率一般为 $10^{-4} \sim 10^{-3}$; 尽管后来发展的硅胶 - 硼酸技术可以得到 10^{-3} 以上的发射效率, 但是由于铅在电离过程中存在离子流反复升高 - 衰减的过程, 导致离子流发射不稳定, 质谱测量条件难以掌握。本文改进了传统的硅胶发射剂, 建立了一种新型硅胶加载体系——硅胶 - 高铯酸体系。与硅胶 - 硼酸技术相比, 采用硅胶 - 高铯酸体系可显著提高铅的发射效率并获得稳定的离子流。对于 1 ng 铅的同位素质谱全谱测量, $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的相对标准偏差分别为 0.4%、0.2% 和 0.1%, 测试精度优于采用其他硅胶技术。通过实验比较了硅胶 - 高铯酸体系与多种传统硅胶发射剂体系对铅离子流的发射效果, 优化了硅胶试剂用量为 $0.5 \sim 3.0 \mu\text{L}$, 采用“夹心饼干”的涂样顺序, 对 1 ~ 100 ng 铅样品的发射效率达到 $6.0 \times 10^{-3} \sim 4.6 \times 10^{-2}$, 比传统硅胶 - 磷酸体系的发射效率 ($10^{-4} \sim 10^{-3}$) 高了近 10 倍, 与硅胶 - 硼酸技术的发射效率相当 ($10^{-3} \sim 10^{-2}$), 但铅离子发射更为稳定。本文建立的硅胶 - 高铯酸体系在测量精度上可满足核取证研究中铅作为地域指示剂的需求。

关键词: 热电离质谱; 纳克级铅; 铅同位素; 硅胶 - 高铯酸发射剂; 电离效率

中图分类号: O657.63; O614.433

文献标识码: A

核取证研究分析中, 需要对截获的非法铀材料的来源进行溯源, 而材料中所包含的铅可能包含其产地或传输途径等信息, 因而被作为“地域指示剂”, 在核取证研究的材料溯源工作中具有重要应用价值^[1-5]。实际上, 铅作为指示剂已经广泛应用于环境监测中, 主要用来监测污染物中铅的来源和变化情况^[6-9], 这些研究中铅的用量基本上都在几百纳克 (ng) 至几百微克 (μg) 量级, 几十 ng 以下铅的测定很少。而在核取证研究中, 铅样品量一般小于 10 ng (截获铀材料样品用量为 mg 级, 其铅含量大约 μg 级)^[3-5]。可以看出, 针对核取证的应用, 需要开展 ng 量级铅的同位素分析技术研究。

在应用热电离质谱法分析铅同位素时, 有一个必须要解决的问题, 即铅的电离效率。铅的电离温度在 1300°C 左右, 蒸发温度约 750°C , 在样品灯丝温度达到铅的电离温度之前, 灯丝上的铅就以中性原子形式蒸发掉了, 导致无法获得离子流信号^[10]。为了解决这一问题, 必须加入固定剂和发射剂以减少铅在低温下

的损失并提高其在高温下的电离效率^[11], 即在质谱样品制备过程中引入加载技术。在铅的测量中, 目前应用较多的加载技术是硅胶技术, 包括锆硅胶技术^[12]、硅胶 - 磷酸技术、硅胶 - 硼酸技术等。硅胶技术的主要成分就是硅胶, 利用其在高温下于灯丝表面形成蜂窝状的性质, 将铅包覆其中, 减少铅在低温下的蒸发损失^[13]。锆硅胶^[12]是较早使用的硅胶技术, 样品的用量一般在 μg 以上, 因其铅的本底引入量较高 (大于 0.1 ng), 目前使用较少。

1 硅胶 - 磷酸和硅胶 - 硼酸技术的应用现状

硅胶 - 磷酸技术的应用最为广泛^[14-17], 主要在核工业和环境样品中铅的分析中使用, 样品用量多为 μg 以上, 也有少部分工作为 ng 量级, 铅的电离效率一般为 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 。当样品量在 μg 以上时, 测量精度一般能达到万分之几; 当样品量在 ng 量级时, 测量精度小于 1%。孟宪厚等^[14]采用硅胶 - 磷酸技术进行了铀中铅同位比值分析, 铅用量为几百

收稿日期: 2013 - 10 - 11; 接受日期: 2014 - 01 - 10

基金项目: 中国工程物理研究院面上发展基金项目 (2011B0103012)

作者简介: 刘雪梅, 副研究员, 主要从事同位素质谱分析。E-mail: scmylxmzj@sina.com。

ng ~ 几 μg , 测量的 ^{208}Pb 信号达 $10^{-12} \sim 10^{-11}$ A (电离效率 $< 10^{-4}$), 铅的本底引入量小于 10^{-2} ng。闫秋实^[15] 采用磷酸铅, 涂样时加入硅胶进行土壤中铅的分析, 铅用量 $> 1 \mu\text{g}$, 平均离子强度为 10^7 计数/s (发射效率约 8×10^{-4})。高博等^[16] 采用硅胶-磷酸技术, 对沉积物中 20 μg 以上铅进行分析, ^{208}Pb 离子流信号强度达 $10^{-11} \sim 10^{-10}$ A (发射效率约 $10^{-4} \sim 10^{-3}$), 测量精度 $< 0.025\%$ 。Cheng 等^[17] 采用硅胶-磷酸技术对 0.5 ~ 100 ng 铅进行分析, 样品用量为 0.5 ~ 10 ng 时, ^{208}Pb 离子流信号强度可达 $10^{-13} \sim 10^{-12}$ A (电离效率约 1.4×10^{-3}), $^{204}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 测量精度较差 (0.8%)。可以看出, 在针对较大样品时, 硅胶-磷酸体系发挥了很好的应用, 铅的发射效率一般能达到 $10^{-4} \sim 10^{-3}$, 硅胶的使用可大大减少铅在蒸发阶段的损失, 在质谱测量阶段可以获得较高的离子流和较好的测量数据。

但是也可以看出, 样品量小至 ng 时, 离子流信号强度仅为 $10^{-13} \sim 10^{-12}$ A, 在进行 1 ng 或更少量铅测定时, 铅的信号过低, 导致测量数据质量较差。例如, 黄斌^[18] 早在 20 世纪 90 年代发现某些存在离子流发射不稳定的现象, 建立了硅胶-硼酸技术。王林森等^[19] 对硅胶-硼酸技术进行改进, 即在硅胶-硼酸中加入葡萄糖, 使得铅同位素分析的灵敏度和精度有了很大提高, 对 23 ng 铅进行同位素比值分析, 电离效率可达 5×10^{-3} , 分析精度约 0.25%, 其中 $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 精度 $\leq 0.6\%$ 。Amelin 等^[20] 采用硅胶-硼酸进行 0.05 ~ 3.0 ng 铅同位素分析, 铅的发射效率约为 $10^{-3} \sim 10^{-2}$, $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的精度为 1.0% ~ 0.2%。但是在该技术测量过程中, 铅的电离过程存在离子流升高—迅速衰减—再升高—缓慢衰减—逐渐稳定的过程, 测量条件较难掌握, 特别需要分析人员的经验, 其他实验室很难借鉴。

本文选定硅胶体系为基本加载剂, 采用高铼酸为协同剂, 建立了一种新型硅胶加载体系——硅胶-高铼酸体系。通过硅胶-高铼酸体系与传统硅胶-磷酸体系对铅发射效果的比较, 进一步对硅胶-高铼酸体系加载条件进行实验优化, 建立了基于温度控制的质谱升温程序, 实现了 1 ng 量级铅同位素质谱全谱分析。

2 实验部分

2.1 仪器与主要试剂

MAT-262 热电离质谱计 (原德国 Finnigan 公司)。

SRM-981 铅同位素标准物质。

高纯 SiCl_4 (天津柯密欧公司), 高级纯高铼酸 (上海紫一试剂厂), 光谱纯磷酸 (天津柯密欧公司)。

超纯水 (电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

2.2 稀释液和硅胶的制备

SRM 稀释液的制备: 称取铅浓度为 131.05 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的 SRM 981 铅同位素标准物质 0.1953 g, 转移并加超纯水定容于 25.00 mL 石英容量瓶中。稀释液浓度为 1.018 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

高铼酸稀释液的制备: 高铼酸中铼含量为 80 mg/mL , 移取高铼酸 1.00 mL, 转移至 25.00 mL 容量瓶中, 超纯水定容。稀释液中铼含量为 3.2 g/L 。

硅胶的制备: 为降低本底, 采用高纯 SiCl_4 制备新鲜的硅胶颗粒待用。 SiCl_4 溶液剧烈水解反应后形成软果冻状产物, 用超纯水反复清洗该产物, 均匀涂覆到铼带灯丝表面, 电流缓慢升至 1.0 A 烘烤, 待烘至近干时停止烘烤, 如果烘烤过于干燥则发射剂容易开裂脱落。等待几分钟, 使其自然风干, 缓慢将电流升至 2.0 A, 仔细观察灯丝表面, 当发现颗粒反光时停止烧结。

2.3 质谱涂样方法

涂样是质谱分析的关键, 为去除灯丝中本底, 高纯铼带灯丝组件在离子源烧结 30 min 以上, 真空始终保持在 10^{-7} Pa。经过烧结的空白灯丝置于专用的质谱涂样装置上。为提高硅胶与灯丝的结合性能, 在空气 中将灯丝烧结, 灯丝出现微红时 (约 2.0 A) 保持 5 s, 使灯丝表面充分氧化, 形成一层较粗糙的氧化层。按照上面的程序完成 SiCl_4 水解产物到硅胶的转化后, 将电流降至 1.0 A, 微升移液器将样品和协同剂 (磷酸或高铼酸) 按照优化的顺序逐滴加载到灯丝上。涂样时要有充分耐心, 待前一滴完全蒸干后再涂下一滴, 这样可以获得均匀细致的涂层。待加载剂和样品一次全部涂完后, 缓慢升高电流, 直到灯丝出现微红保持 2 s (温度测定值约 800°C), 缓慢降低电流至零。

3 硅胶-高铼酸发射剂体系的选择

3.1 发射剂的选择原则

加载试剂的使用在铅的测定中至关重要。在传统硅胶-磷酸体系中, 硅胶对于抑制铅的低温蒸发起到了关键作用, 磷酸的主要作用可能是在电离阶段提高了电离效率。如果能够使用一种发射效果更好的试剂作为协同剂, 会进一步提高铅的电离效果。高铼酸被认为可以提高铼带功函^[15], 从而提高正离子的发射效率, 理论上来说可提高铅在电离阶段的

电离效率,因此本研究仍使用硅胶作为基本试剂,选择高铈酸作为协同剂,考察其发射效果。

3.2 发射剂的选择

采用1 ng的SRM 981铅同位素标准物质进行实验。

3.2.1 硅胶加载

原理上来说,硅胶对铅的包裹作用是最关键的,形成玻璃珠包裹体,减少了铅的蒸发损失^[15]。本实验对1 ng的铅加载2 μL 硅胶,考察铅离子流情况。由图1可以看出,硅胶对铅的发射作用非常明显,这进一步证明了热电离质谱中铅电离的最关键问题是铅的蒸发损失。但是铅的出峰温度较高,在温度高于1250 $^{\circ}\text{C}$ 才开始上升较快,大于1300 $^{\circ}\text{C}$ 才开始达到最高值,1300 $^{\circ}\text{C}$ 之后迅速下降,很难获得稳定离子流,不利于数据的获取。同时,过高的测量温度除了会加速样品蒸发,造成离子流不稳定迅速下降之外,还会加剧同位素分析过程中的分馏效应。因此,单独地加载硅胶不能获得满意的效果。

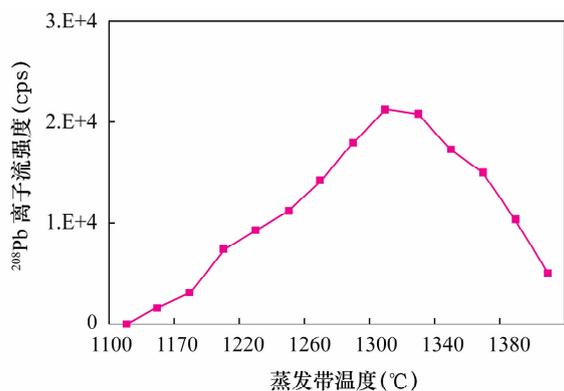


图1 硅胶对铅的发射效率

Fig. 1 The emission efficiency of silica gel on Pb

3.2.2 直接涂样

随着蒸发带电流增加,仪器真空出现了下降,但扫描未见任何离子峰,1000 $^{\circ}\text{C}$ 时出现 ^{208}Pb 峰,信号强度约100 cps,仪器真空迅速下降,继续升高温度,每升高20 $^{\circ}\text{C}$ 进行一次扫描,直到升温至1450 $^{\circ}\text{C}$,在扫描质量数区间未见任何离子峰。实验结果验证了在不加任何加载剂条件下,铅全部蒸发损失难以电离的结论。测量过程中,仪器真空下降可能就是因为大量中性原子蒸发出来造成的。

3.2.3 磷酸及高铈酸加载

采用单带、双带两种测量模式进行磷酸和高铈酸发射效果比较。磷酸(0.05 mol/L)使用量为2 μL ,高铈酸(Re含量3.2 g/L)使用量为2 μL 。

单带模式:加载磷酸后,在800~1800 $^{\circ}\text{C}$ 整个温度范围内基本未见明显的铅离子信号,升温过程中仪器真空下降严重,说明单带模式下只采用磷酸起不到任何效果;加载高铈酸后,在1000 $^{\circ}\text{C}$ 开始出现铅的离子流,1200 $^{\circ}\text{C}$ 时 ^{208}Pb 的信号强度为500 cps,升高温度信号保持在500 cps左右,直至1340 $^{\circ}\text{C}$ 以后离子流开始下降。由此说明,相比于磷酸,高铈酸有一定的发射剂作用,可以使离子流发射平稳。

双带模式:蒸发带电流 $I_e=0\text{ A}$,升高电离带温度以提供温度场使蒸发带上的铅蒸发和电离。如图2所示,磷酸加载条件下,1600 $^{\circ}\text{C}$ 时Pb的信号强度约200 cps;在1800~2050 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,铅离子流有一段较平稳的发射期,信号强度可达3000 cps;温度大于2050 $^{\circ}\text{C}$ 以后,铅离子流迅速下降。高铈酸加载条件下,离子流在1950 $^{\circ}\text{C}$ 达到最高点,离子流信号强度较磷酸高约一倍,最高可达6100 cps,但是稳定性较差,随温度上升离子流迅速下降。

实验表明,加载磷酸和高铈酸条件下,双带模式均比单带模式获得更高的铅离子流,这可能是由于双带模式主要是靠电离带温度提供温度场,蒸发带温度较低,减少了中性原子形态的蒸发。对于双带模式,高铈酸对铅的发射效果优于磷酸。

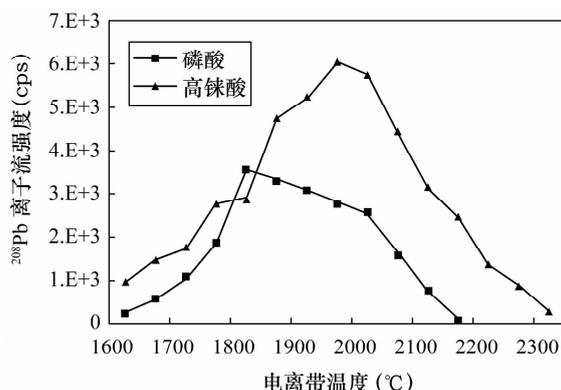


图2 磷酸和高铈酸发射剂效果比较

Fig. 2 Comparison of the emission efficiency of H_3PO_4 and HReO_4

3.2.4 硅胶-高铈酸及硅胶-磷酸的发射效率比较

在硅胶用量相同的情况下,比较硅胶-高铈酸体系与传统硅胶-磷酸体系的发射效率。硅胶-磷酸的涂样方式参考文献[20],电流控制在1.0 A,灯丝上先涂覆2 μL 硅胶,再涂样品,边涂边蒸发,最后涂2 μL 的0.05 mol/L磷酸。硅胶-高铈酸体系采用同样程序涂样,最后涂2 μL 高铈酸稀释液。两种体系的发射效率如图3所示。

加载硅胶-磷酸体系情况下,铅在 1050℃ 开始出现铅离子流,其信号强度随温度上升缓慢增加;当温度升高至 1240℃ 以上时,铅离子流迅速上升,开始出现铅的大量电离过程;在 1280℃ 信号强度达到了 6.5×10^4 cps,较只涂硅胶提高约 3 倍,可获得较为稳定的离子流,持续时间 50 min 以上,说明磷酸起到了提高电离效率的作用。加载硅胶-高铼酸体系情况下,铅在 1000℃ 即出现了离子流,与硅胶-磷酸体系类似,铅的离子流随温度上升缓慢增加;当温度达到 1230℃ 时开始迅速上升,1260℃ 达到了最高点,离子流信号强度 信号强度为 1.8×10^5 ,比磷酸-硅胶体系高出 3 倍左右,离子流可长时间稳定(45 min 以上)。说明硅胶-高铼酸体系对铅的发射效率优于硅胶-磷酸,在用量极低的铅样品(纳克级)分析中,有利于获得高质量的数据。

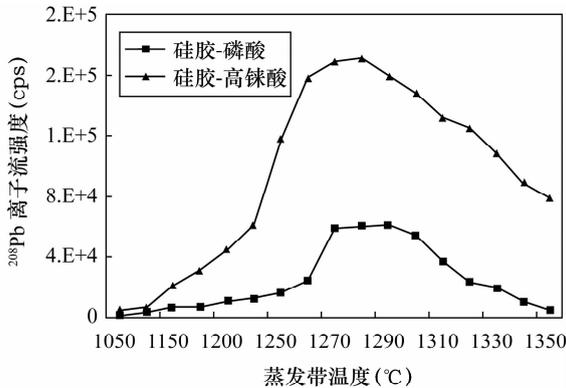


图 3 硅胶-高铼酸与硅胶-磷酸体系的发射效率

Fig. 3 Comparison of the emission efficiency of silica gel-HReO₄ and silica gel-H₃PO₄ systems

3.3 硅胶-高铼酸发射体系的条件优化

3.3.1 硅胶的用量

硅胶-高铼酸体系中,硅胶是关键发射剂,需要对其用量进行优化。采用 1 ng 铅,考察硅胶用量对其发射效果的影响,结果见表 1。可以看出,硅胶用量在 0.5 ~ 3.0 μL 时(相当于样品量的 2 ~ 10 倍),都能获得满足测量的离子流;当硅胶用量大于 5.0 μL 时,铅离子流明显减弱,虽然可保持较长的测量时间,但是离子流信号强度太低,难以获得高质量数据,此时可观察到铼带灯丝表面有很厚一层涂层,可能是因为硅胶用量过多,对铅所形成的包覆层太厚,以至于铅无法发射出来。因此对于 1 ng 铅,硅胶用量 < 5.0 μL。

表 1 硅胶用量选择

Table 1 Ion current of ²⁰⁸Pb with different dosage of silica gel

硅胶用量 (μL)	²⁰⁸ Pb 离子流 (10 ⁵ cps)	测量时间 (min)
0.5	5.5 ~ 31	35
1.0	4.6 ~ 45	42
2.0	2.5 ~ 51	50
3.0	3.8 ~ 30	52
4.0	1.2 ~ 4.3	72
5.0	0.6 ~ 1.1	90

3.3.2 涂样顺序

对于 1 ng 铅样品,采用两种涂样方法。一种为“夹心饼干”方式制样(即先涂一层硅胶,后涂一层样品,再涂高铼酸,最后涂一层硅胶);另一种为普通制样(硅胶+样品+高铼酸)。考察两种方法的发射效果,结果见图 4 和图 5。可以看出“夹心饼干”涂样方式下,铅的离子流强度比普通涂样方式高出约 10 倍。“夹心饼干”涂样方式下硅胶的用量为 3 μL,普通制样方式硅胶用量为 2 μL,因此“夹心饼干”方式多用了 1 μL 硅胶。前面实验已经说明,在硅胶-高铼酸体系中,硅胶优化用量范围较宽(0.5 ~ 5 μL),1 μL 硅胶的用量并不能引起如此强的影响。出现这种现象的最主要原因可能是在“夹心饼干”涂样方式中,上下两层硅胶使绝大部分的铅都包裹其中,烧结形成包裹体,减少了铅的蒸发损失,而普通涂样方式缺少上面一层硅胶,可能有部分铅在包裹体之外,在蒸发阶段发生损失。

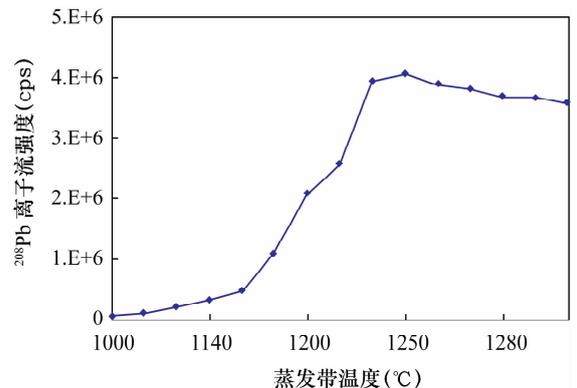
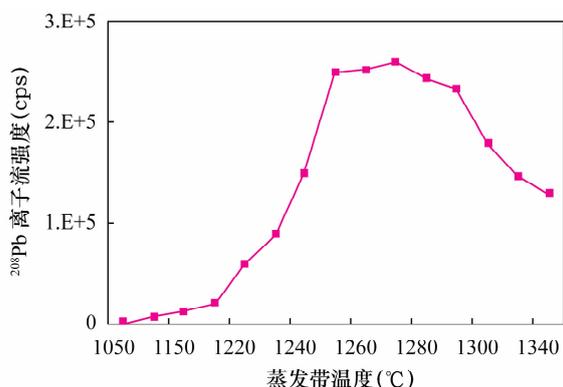


图 4 “夹心饼干”涂样方式下²⁰⁸Pb 的离子流强度

Fig. 4 The ion current of ²⁰⁸Pb with the “sandwich” sample loading method

图5 普通涂样方式下²⁰⁸Pb的离子流强度Fig. 5 The ion current of ²⁰⁸Pb with common sample loading method

3.3.3 硅胶-高铈酸体系下铅质谱测量的电离效率

对于质谱测量电离效率的考察,采用类似于全蒸发的方法,即当铅的离子流开始出现时开始采集并记录所有数据。为减少离子在高温下损失,测量过程中温度约在 1250℃,直到样品全部消耗再也接收不到离子流为止。采用优化后的硅胶-高铈酸加载体系,对 1~100 ng 的铅(SRM 981 铅同位素标准物质和²⁰⁴Pb 稀释剂)进行质谱测量效率试验,结果见表 2。可以看出,采用硅胶-高铈酸体系,铅的质谱测量电离效率可达 $6.0 \times 10^{-3} \sim 4.6 \times 10^{-2}$,高于 Cheng 等^[17]采用硅胶-磷酸体系的电离效率(约 1.4×10^{-3}),与 Amelin 等^[20]采用硅胶-硼酸体系的电离效率($10^{-3} \sim 10^{-2}$)相当。

表2 硅胶-高铈酸体系下铅的质谱测量效率

Table 2 The total ionization efficiency of ²⁰⁸Pb with silica gel-HReO₄ system

样品	样品用量 (ng)	测量时间 (h)	²⁰⁸ Pb 离子流 平均强度(cps)	样品中 ²⁰⁸ Pb 理论原子数	质谱测量 电离效率
SRM 981	1	10.1	6.8×10^5	1.45×10^{12}	4.6×10^{-2}
	2	12.0	6.9×10^5	2.9×10^{12}	1.0×10^{-2}
铅同位素 标准物质	25	18.4	3.8×10^6	3.7×10^{13}	6.0×10^{-3}
	100	16.3	5.0×10^7	1.5×10^{14}	1.8×10^{-2}
²⁰⁴ Pb	10	11.1	9.9×10^5	3.5×10^{12}	1.0×10^{-2}
	20	12.5	2.0×10^6	7.0×10^{12}	9.9×10^{-3}
标准物质	50	17.4	2.5×10^7	1.7×10^{12}	9.0×10^{-3}

3.4 硅胶-高铈酸的发射机理探讨

硅胶-高铈酸发射剂和样品涂样烧结完成后,显微镜下观察灯丝表面,可发现烧结后形成了细小的硅胶颗粒,牢固地粘结在铈带灯丝表面上,形成一层蜂窝状硅胶覆盖层(图6)。可见在 2.0 A 电流下(灯丝的温度约 800℃),发射剂中的硅胶开始形成

微小的玻璃质颗粒覆盖层。这一覆盖层可以增加铅与灯丝接触面积。铅样品被吸附并包裹在颗粒状的硅胶中,并通过烧结使铅进入硅胶多孔中^[10,19],在较低温度下包裹体不会破裂,可有效减少铅样品在低温下的损失。当温度升高到一定程度包裹体开始破裂,大量铅开始蒸发并电离。在热电离质谱分析中,发射剂可提高发射效率的另一个原因是发射剂与铈带形成了某些铈化合物,从而提高铈带功函。加入高铈酸后,根据郎缪尔公式,当分析元素以某些特定盐的形式涂到铈带灯丝表面时,灯丝表面功函会发生改变^[21]。本实验加入的高铈酸,铈属于高电离电位金属,并且其中包含多个氧原子,以负离子的形式吸附在铈带灯丝上,可以形成高功函的氧化铈,提高了样品带灯丝表面功函^[22],从而提高铅的电离效率。

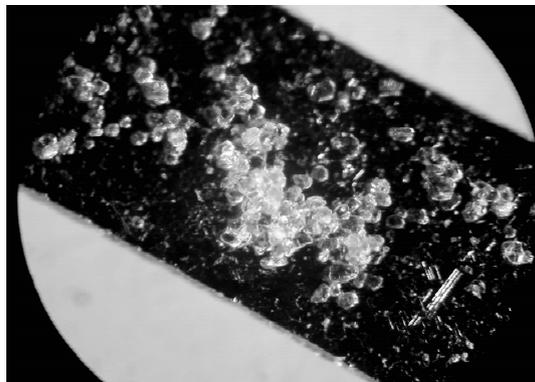


图6 烧结形成的硅胶颗粒覆盖层

Fig. 6 The overlayer of silica gel particals by sintering

3.5 铅的质谱升温程序

长期以来,尽管很多研究者进行了铅的质谱分析研究,总结出许多有价值的规律性认识,但质谱测量时仍主要依靠分析者自身的经验来控制分析流程^[22]。本实验室详细研究了铅的出峰情况及其与测量温度的关系,建立了重现性较好的升温测量程序。从图7可以看出,铅的离子流增长与测量温度并不是线性关系,当温度低于 1250℃时,铅的离子流强度随低温度升高缓慢增加;温度突破 1250℃以上时,样品的离子流开始迅速上升,这基本符合理论计算的铅的电离温度(1230℃)。保持测量温度不变,可以得到非常平稳的离子流,当离子流开始出现下降时,可以缓慢增加温度,离子流可以稳定 2 h 以上,可以有充足的测量时间进行数据采集,为较高精度数据的获取提供了保证。值得注意的是,当温度

超过 1300℃ 时,铅损耗加快,离子流开始较快下降。因此在热电离质谱测定铅同位素之前,只要严格控制升温温度,在接近其电离温度时,缓慢增加温度(电流),通过监测蒸发带温度,可以很好地控制测量条件,方法重现性较好,易于掌握。

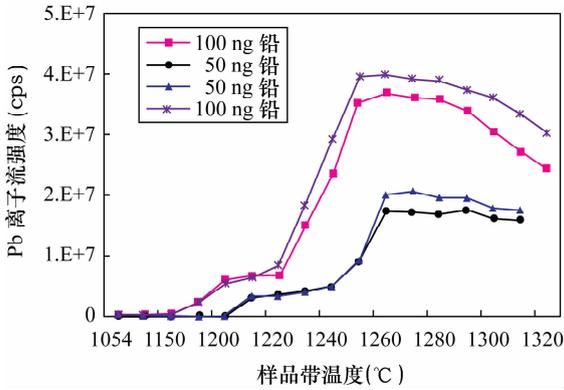


图 7 质谱出峰条件

Fig. 7 The measurement condition of Pb

4 纳克级铅高精度同位素分析

采²⁰⁴Pb 稀释剂,对实验所用的硅胶-高铈酸发射剂体系进行考察,发现采用高纯 SiCl₄ 制备的新鲜硅胶,立即使用的条件下,可以将铅的本底控制在 10⁻³ ng 左右,低于采用硅胶-磷酸的本底 10⁻² ng^[17]。这使得纳克量级铅的同位素分析成为可能。

用优化的实验条件和质谱测量条件,对 SRM 981 标准物质进行同位素比值分析,样品用量 1~25 ng,结果见表 3。可以看出样品用量为 1 ng,测量的²⁰⁴Pb/²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 的相对标准偏差(RSD)分别为 0.4%、0.2% 和 0.1%,优于王林森等^[19]采用硅胶-磷酸体系分析 0.5~10 ng 铅的相对标准偏差(RSD≤0.8%,²⁰⁴Pb/²⁰⁷Pb)。

表 3 SRM 981 铅同位素标准物质测量结果

Table 3 The measurement results of Pb isotope standard material SRM 981

样品量 /ng	²⁰⁴ Pb/ ²⁰⁶ Pb	RSD (%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	RSD (%)	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	RSD (%)
1	0.05900	0.4	0.9121	0.2	2.171	0.1
10	0.05914	0.2	0.9100	0.1	2.159	0.1
25	0.05917	0.1	0.9096	0.1	2.161	0.0
标称值	0.05962	0.3	0.9082	0.1	2.147	0.4

5 结语

本文针对现有铅同位素质谱分析中铅的电离效率和离子流的特点,改进了传统的硅胶发射剂,建立了一种基于新型发射剂体系——硅胶-高铈酸体系,测量 ng 量级铅同位素的方法。对于 1 ng 铅的同位素质谱全谱测量,²⁰⁴Pb/²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 的相对标准偏差分别为 0.4%、0.2% 和 0.1%,铅的测量数据稳定可靠。

采用硅胶-高铈酸体系,在质谱制样中以硅胶为基本试剂,减少了铅在样品蒸发阶段的损失,加入高铈酸为协同剂后,由于高铈酸在铅电离阶段较磷酸有更好的发射效果,铅的发射效率比传统硅胶-磷酸体系最多可高 10 倍。对于 1~100 ng 铅样品质谱测量电离效率为 6.0×10⁻³~4.6×10⁻²,高于传统硅胶-磷酸体系的电离效率(10⁻⁴~10⁻³);与硅胶-硼酸体系的电离效率(10⁻³~10⁻²)相当,但与之相比铅离子发射更加稳定。针对 1 ng 铅同位素质谱全谱分析中发现的较明显的分馏效应,确定了今后的研究重点是扣除分馏效应,以期进一步提高数据的准确性。

新型的硅胶-高铈酸体系可显著提高铅的发射效率并获得稳定的离子流,重现性好,克服了传统硅胶-硼酸体系测定中离子流反复升降的问题。本技术易于掌握,可应用于环境中铅来源示踪、核取证分析领域中对材料的产地溯源等研究领域。

6 参考文献

- [1] Svedkauskaite-LeGore J, Mayer K, Miller D L, Ricuputi L R, Horita J, Bostock D A. Analysis of Concentrated Uranium Ore Using Stable Isotopes and Elemental Concentrations [C] // Fall Meeting of American Geophysical Union. San Francisco. 2006:11-15.
- [2] Svedkauskaite-LeGore J. Development and validation of a method for origin determination of uranium-bearing material [D]. Vilnius: University of Vilnius, 2007: 34-44.
- [3] Smith D K. Identifying the source of stolen nuclear materials [J]. *Science and Technology Review*, 2007, 1: 12-18.
- [4] Varga Z. Application of lead and strontium isotope ratio measurements for the origin assessment of uranium ore concentrates [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(20): 8327-8334.

- [5] Bollhoer A. Stable lead isotope ratios and metals in freshwater mussels from a uranium mining environment in Australia's wet-dry tropics [J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27: 171 - 185.
- [6] Frostick A, Bollhoer A, Parry D, Munksgaard N, Evans K. Radioactive and radiogenic isotopes in sediments from Cooper Creek, Western Arnhem Land [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2008, 99(3): 468 - 482.
- [7] 杨红梅, 路远发, 吕红, 刘焰, 章丽娟, 鲍征宇. 土壤及其他背景样品中铅同位素比值的测定方法[J]. *分析化学*, 2005, 33(11): 1603 - 1606.
- [8] 王琬, 刘威德, 鲁毅强, 郭冬发. 北京冬季大气颗粒物中铅的同位素丰度比的测定和来源研究[J]. *质谱学报*, 2002, 23(1): 21 - 29.
- [9] 罗若荣, 刘学宁, 李晴. 食品与环境中铅对儿童血铅水平的影响分析[J]. *广东微量元素科学*, 2009(5): 38 - 42.
- [10] 孟宪厚. 提高质谱分析灵敏度的若干方法[J]. *分析仪器*, 1994(1): 1 - 5.
- [11] 董灵英, 孟宪厚. 核纯铀和铀化合物中微量和超微量杂质元素分析的新技术[M]. 北京: 原子能出版社, 1998: 271.
- [12] 刘琦. Pb的高精密密度质谱分析[C]//第五次全国同位素质谱年会. 北京: 中国质谱学会, 1985: 23 - 25.
- [13] 黄达峰, 邓中国. 同位素质谱分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 73 - 74.
- [14] 孟宪厚, 黄达峰. 同位素稀释质谱法测定 U_3O_8 中痕量铅[J]. *铀矿冶*, 1988, 3(7): 43 - 48.
- [15] 闫秋实. 成都市区河道淤泥的铅同位素组成特征及铅污染源研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2004.
- [16] 高博, 涂湘林, 刘颖, 孙可, 湖光黔, 曾文. AG - MP - 1M 阴离子交换树脂分离 - 表面热电质谱法测定沉积物中的铅同位素组成[J]. *岩矿测试*, 2008, 27(7): 9 - 11.
- [17] Cheng Z Q, Foland K A. Lead isotopes in tap water: Implications for Pb sources within a municipal water supply system [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20: 353 - 365.
- [18] 黄斌. 高灵敏度高精度铅同位素测定中的几个问题[J]. *质谱学报*, 1991, 12(1): 75 - 77.
- [19] 王林森, 张利, 贾旺鲁. 大别 - 苏鲁超高压榴辉岩中 Pb 同位素分析的实验技术研究[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2003, 28(2): 137 - 140.
- [20] Amelin Y, Davis W J. Isotopic Analysis of Lead in Sub-nanogram Quantities by TIMS Using ^{202}Pb - ^{205}Pb Spike: Application to Geochronology and Cosmochronology [C] // Goldschmidt Conference Abstracts. 2006: 110 - 111.
- [21] 刘炳寰. 质谱学方法与同位素分析[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [22] Cameron A E, Smith D H, Walker R L. Mass spectrometry of nano-gram size samples of lead [J]. *Analytical Chemistry*, 1969: 41(3): 525 - 526.

Application of a New Silica Gel Ionization Intensifier on Nanogram Lead Isotope Analysis

LIU Xue-mei, TANG Lei, FU Zhong-hua, LONG Kai-ming

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: In nuclear forensics the amount of Pb to be analyzed is usually in the order of several nanograms; that is $>10^{-3}$ of ionization efficiency is required for mass spectrometry measurements. The traditional silica-gel-phosphoric acid loading technique is typically used to measure microgram amounts of Pb, and the ionization efficiency is in the order of $10^{-4} - 10^{-3}$. Although the boron-silica gel technique could increase the ionization efficiency to 10^{-3} or higher, it is also difficult to handle measurement conditions as the ion flow repeatedly increased and decay process in the ionization of Pb resulting in the ion emission instability. A new silica gel-perrhenic acid loading reagent method has been developed and exhibits a significant enhancement in the ionization efficiency of Pb. Compared with the boron-silica gel technique, the emission of Pb ions is very stable with this new technique. The measurement Relative Standard Deviation of $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ was 0.4%, 0.2% and 0.1%, respectively from 1 ng of pb, which is an improvement over the precision with other silica gel techniques. The enhancement effect on the ion emission of Pb was compared with the silica gel-perrhenic acid and some other traditional silica gel techniques. The reagent amount of the silica gel was optimized to 0.5 – 3.0 μL and the ‘sandwich biscuit’ loading sequence was used. The ionization efficiency of the Pb reached $6.0 \times 10^{-3} - 4.6 \times 10^{-2}$ for 1100 ng Pb. The ionization efficiency was close to the boron-silica gel technique, whereas it was about ten times higher than the traditional silica gel-phosphoric acid technique. A stable ion current was obtained by use of the silica gel-perrhenic acid technique, and the measurement accuracy meets the requirements for region indicators on nuclear forensic analysis.

Key words: Thermo Ionization Mass Spectrometry; nanogram lead; lead isotope; silica gel-perrhenic acid emitter; ionization efficiency