

扩散型表面电离源及其在铀、钷和镱等 元素质谱分析中的应用

邓 中 国

(中国原子能科学研究院, 北京)

关键词 扩散型表面电离源, 铀, 钷, 镱, 质谱分析。

一、引 言

在一般的单带表面电离源中, 样品是从带表面直接蒸发和电离的, 称为直接蒸发式表面电离源。这种离子源不但样品消耗快, 而且电离效率也低。为了克服这些缺点, Myers 和 White^[1]提出把待分析样品夹在用高功函数、难熔金属做成的样品带和涂层薄膜之间, 样品原子是以扩散方式渗透出涂层实现电离的。由于热扩散过程比直接蒸发缓慢, 样品带也能在更高的温度下工作, 样品原子与热表面接触的机会和时间也增加很多, 既提高了电离效率, 又减慢了样品消耗速度。

以前, 样品夹带技术有三种: 第一种就是所谓的“三明治”法, 即把样品放在两条重叠的带之间; 第二种方法是把样品涂在样品带上, 然后在样品表面涂一层金属薄膜; 第三种方法是用蒸汽沉积技术在样品表面沉积金属薄层。这几种方法获得的涂层的厚度、完整性和均匀性都不能保证。后来, 有人用 R. F. 溅射镀涂金属薄层。由于这种方法能准确地控制涂层速度和厚度, 因而涂层细密、粘接也牢实。近几年又改用真空电镀法把样品涂在样品带上和镀涂金属薄层。镀涂材料使用镍、钨、铯和铂等。由于镍的熔点低, 在带的工作温度范围容易蒸发; 钨的熔点虽然很高, 但其涂层薄膜有很多微小的裂缝, 使得样品不是以扩散方式而是直接从裂缝蒸发出来, 导致表面涂层失去作用^[2-4]。铯的熔点很高, 与铯样品带粘接也较好, 没有镀镍和钨时出现的缺点。但是, 对镀铯时的工作条件要求十分严格, 镀铯又是以氢化物的形式进行的, 会在质谱计离子源内分解, 这样就可能在镀铯时和涂层转换成金属形态时导致实验失败。镀铯出现的第二个缺点是在离子束流达到最大稳定度之前, 离子束流已经达到最大值。因此, 一旦离子束流稳定时, 信号强度已经明显地衰减了。Perrin^[5]等用镀涂铂来替代镀铯, 克服了上述缺点, 获得较好的效果。

二、仪 器

使用的质谱计是经过改进的表面电离质谱计, 磁场偏转半径为 30.5 cm, 偏转角为 90°, 探测系统装有 17 级铜铍打拿极电子倍增管。倍增管输出信号经 Shielder 型甄别器——放大器提供幅度为 1 V、宽度为 7 ns 的输出脉冲。用 250 MHz 定标器记录脉冲数目。计数测量系统的暗电流为 0.05 计数/s, 死时间是 11 ± 1 ns。数据系统由 HP-85 B 计算机实现控制和处理数据。

使用区域精炼的铯带, 带宽 0.76 mm, 厚度 0.025 mm, 长度为 12 mm, 在涂样前将铯带在真空条件下加热至 2100°C 锻烧 30 min, 也有锻烧时间长达 5 h 的。锻烧时在带上镀

给 90 V 直流电压, 增加电镀效果。

三、扩散型表面源样品带制备

在扩散型表面电离源的样品带上涂样和获取表面涂层, 有下面两种方法。

1. 溅射沉积法^[6]

用这种方法涂样与沉积金属薄膜是分开进行的。

涂样方法有两种: 一种是用微型滴样器把样品溶液直接滴在铱带的中心部位, 然后通过低压电流蒸干, 在显微镜下可见到样品均匀地附着在铱带表面上; 另一种方法是将已知量的样品电镀在经加热出气处理过的铱带上。电镀是在专门制做固定样品带的小室内进行的。样品带与铂电极的距离应保持一定, 在 4 V 和 200 mA 条件下电镀 1 h。镀涂结束后, 用经三次蒸馏处理的蒸馏水清洗, 并用红外灯烤干后备用。

在涂上样品的铱带上, 用溅射法在样品上沉积一薄层铱, 将样品夹在铱带和镀层之间。溅射沉积步骤如下:

(1) 把已涂上样品的铱带放入溅射室内有水冷的基台上, 待溅射室抽真空至 1.33×10^{-6} Pa, 带与溅射靶间的距离约 36.5 mm。

(2) 经漏阀把高纯氩引入溅射室, 气压为 2.67 Pa, 用动态泵维持这一气压。在这样的条件下冲洗 20 min。

(3) 将溅射室内的气压增至 13.33 Pa, 增加射频功率, 建立和维持辉光放电。

(4) 把射频功率增至 30 W (反应功率近于 0), 然后把气压降至 2.67 Pa, 并用动态泵维持这一状态。

(5) 将样品带在 30 W 的功率下沉积 15 min, 在 40 W 下沉积 15 min, 在 50—100 W 下沉积 30 min。镀层厚度取决于积层使用材料和予先的要求。

(6) 溅射沉积结束后, 将样品带在真空条件下保留在溅射室内约半小时。取出后用显微镜对镀层进行整体和外观检查。溅射镀层应完全覆盖样品表面。然后, 用下面的方法检查镀层厚度: 用有刻度的玻璃片代替样品带, 并同时放在样品带近处进行溅射沉积, 用干涉仪测量玻璃片的镀层厚度, 测量镀层厚度误差为 $\pm 10\%$ 。

使用上述步骤制成的样品带就能用于质谱分析了。

2. 电镀法^[5,7]

使用电镀法涂样和镀金属薄层的设备示于图 1。在铱带之下和带的两支柱之间装有 6.4 mm 宽的聚四氟乙烯长带, 在这带上正对铱带之处构成一盛电镀液的小坑窝, 此小窝能盛近 150 μ l 溶液。在铱带的一个端头上点焊 0.25 mm 直径的铂丝做阳极, 用可调制的直流电源供给电镀电流, 电极空间保持在 3.2~3.6 mm 之间。制做镀铂的样品带步骤如下:

(1) 滴 10 μ l 1.5 mol/l 的 HCl 和 100 μ l 电解液于样品中, 电解液是氯化氨, 它是用过饱和氨通过 1.5 mol/l 的 HCl 使 pH 为 2.7 而制得的。

(2) 将此混合物溶液加热至 60°C, 并保持 5 min。

(3) 把此溶液涂在铱带上, 加 2 μ l 铂溶液, 在 3.3 V 下电解 20 min。用的铂溶液是双亚硝基硫酸基亚铂酸铂的盐酸溶液, 铂液浓度为 5 μ g μ l⁻¹。

- (4) 加 5 μl 铂液于电解液中，将电镀电压降至 3 V，表面电镀 20 min。
- (5) 在电镀电压维持的条件下用乙醇液从铼带上冲洗净电解液。
- (6) 从电镀槽内取出带，用去离子水冲洗，然后用玻璃蒸馏器蒸馏过的丙酮冲洗。
- (7) 把样品带放在热炽灯下加热至 350 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 15 min，使之干燥；热炽灯加热电流为 1.5 A。

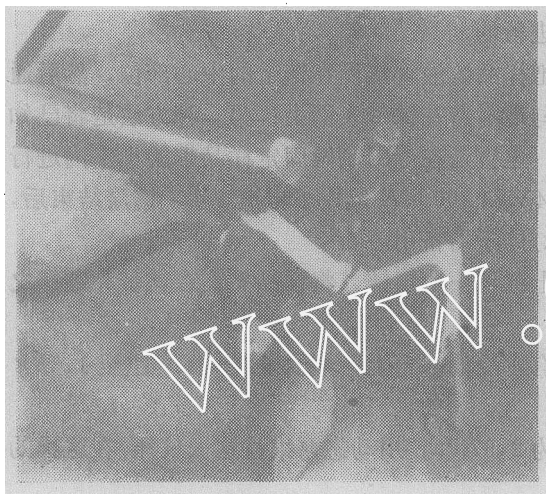


图 1 电镀设备图
Fig. 1 Electrodeposition apparatus

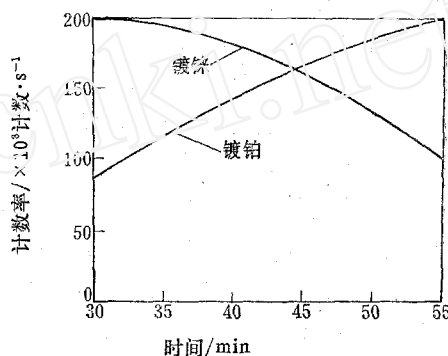


图 2 1 ng 钚样品的离子束流强度
随时间变化曲线
Fig. 2 Typical ion beam intensities for
1 ng plutonium sample

四、扩散型热表面电离源的特性

从准备状态进入运行状态，质谱计获得最大的稳定时间是 30 min；一个钚样品，获取数据需要 35 min。为了在获取数据时得到最稳定和重复性好离子束流，实验必须在最优化条件下进行，其最佳加热程序示于表 1^[6]。

初步实验证明，表面电镀铂明显地比镀铼优越，从镀铂的带上发射出来的离子束流强

表 1 扩散型表面电离源样品带最佳加热程序
Table 1 Optimum heating pattern for SID filament

时 间/min	加 热 程 式/ $^{\circ}\text{C}$
0	1 000
2	1 100
4	1 200
6	1 300
8	1 350
10	1 400
12	1 450
20	取基线(获取本底谱)
30	开始获取数据
55	完成获取数据

度连续增加，而镀铱的带上发射出来的离子束流强度随时间是减小的。

1 ng 钚样品离子束流强度随时间的变化曲线示于图 2。

离子束流增长率是表面镀铂厚度的函数。对于 1 ng 钚样品，其最佳镀铂厚度为 $110 \pm 10 \text{ \AA}$ ；这个厚度数据是借助 3 MeV 的 α 离子，用芦瑟夫反射方法测得的。上面详述的镀铂方法，可产生 110 \AA 镀层。

为了测定分馏特性，使用 17 个 1 ng 样品，同位素配置为 $^{239}\text{Pu} \cdot ^{242}\text{Pu} = 1:1$ 。用上述电镀方法和加热程式，做为时间的函数，分馏曲线示于图 3。在 30~55 min 内， $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ 比值变化仅为 0.07%。从分析 $^{239}\text{Pu} \sim ^{242}\text{Pu}$ 混合物测得每个质量单位的分馏因子为 0.27%。使用 NBS-947 样品，用量为 1 ng，获取一系列数据，用 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 归一计算分馏因子，获得的每个质量单位的分馏因子为 0.27%。各个比值用这个分馏因子校正后的数据列于表 2。测量值与 NBS 值比较，在 95% 可信度内，对于 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 的标准偏差为 0.072%。这样， $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 和 $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 的比值表明，每个质量单位分馏因子为 0.27% 是准确的、线性的。

表 2 NBS-947 钚标准样品同位素比值
Table 2 Analysis of NBS standard sample 947

序 号	$^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
1	0.00368	0.24149	0.01582	0.01556
2	0.00367	0.24141	0.01576	0.01560
3	0.00369	0.24133	0.01576	0.01547
4	0.00365	0.24141	0.01582	0.01558
5	0.00367	0.24136	0.01581	0.01562
6	0.00366	0.24143	0.01585	0.01560
7	0.00366	0.24144	0.01582	0.01563
8	0.00364	0.24145	0.01577	0.01567
9	0.00367	0.24144	0.01576	0.01559
平均值	0.00367	0.24142	0.01580	0.01559
鉴定值	0.00363	0.24142	0.01580	0.01559

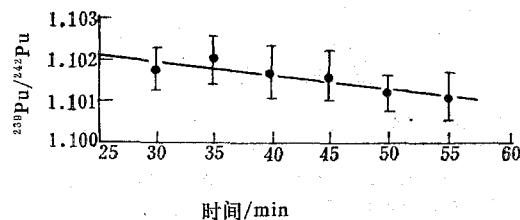


图 3 $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ 分馏曲线
Fig. 3 Filament fractionation as a function of time

定期测量 NBS-946, 947 和 948 钚同位素标准样品，可以证实扩散型表面电离源的长期可靠性。廿四个月期间，涂样 36 条带获得的数据： $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 的平均值为 $1.00016 \pm 0.062\%$ 。

为了测定扩散型表面电离源的电离效率，在分析过程中，从带上蒸发出来的总原子数

目与收集的总离子数目相比而获得。NBS 标准样品在 1450°C 时得到的平均电离效率为 0.34%。

五、杂质对扩散型表面电离源灵敏度的影响

在样品中, 如果存在某些杂质元素, 会影响扩散型热表面电离源的灵敏度的^[5,7]。如存在稀土元素 Gd, Nd 和 Sm 时, 会明显地提高生成铀离子的温度。这样, 在 1450°C 时, 前 10~12 min 离子流强度增涨, 但随后很快下降; 如果再增加带的加热温度 (1800°C~1850°C), 信号离子流强度会增加, 但同时会对 ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 比值带来 0.2~0.3% 的分馏影响。增加本底散射会在铀质量数区段观测到很大的稀土离子束流。

样品有 Zr, Ti 和 Ta 时, 也会提高生成铀离子的温度, 虽然到 1950°C 时还观测不到这些杂质元素的金属离子, 同时生成铀离子的温度也增高了, 而在较高温度下生成的样品离子束流是很不稳定的。

样品中存在 Fe, Cr, Ni 和 Sn 时, 同样会提高生成样品离子的温度, 会使镀铂层呈现黄色和褐色。当出现铀离子 10~15 min 后, 信号离子衰减很快。当带加热超过 1450°C 时, 测不出铀离子, 用 α 射线测量仪测量表明, 这时铀样品已从带上脱落。

铝对扩散型表面电离源有明显的消极影响, 那怕只存在 0.1 μ g 量的铝, 也会在带上呈现黑亮层。当加热带至 1450°C 时, 所有的常规本底谱像样品离子一样, 都会降为 1/10~1/50。

毫微量量级的 U, Am 在质量数 ²³⁸Pu 和 ²⁴¹Pu 位置会引起同质异位素干扰; 由于 Am 更容易电离, 也难消耗掉, 因而在分析之前除掉它是非常必要的。

在用电镀法镀涂金属薄层时, K, Na 和各种碳氢化物不会影响样品离子束流, 如在测量时观测到大量的碱金属离子, 那是在电镀时用不正确的清洗剂和清洗方法造成的。

显然, 扩散型热表面电离源需要极其清洁的样品, 在电镀之前, 能与样品和铂同电镀的任何材料都必须清除掉。有关清除杂质的方法, 请看文献[8,9]。

六、扩散型离子源在铀、钚和镅等测量中的应用

除上面介绍的用扩散型热表面电离源测量铀同位素比值外, 还用来测定环境、海洋和土壤、地壳和生命物质中的铀、钚、镅和镎等^[5,7,10,11]。

参 考 文 献

- [1] Myers, W. G. et al., *Anal. Chem.*, 41, 1861(1969).
- [2] Mitchell, R. F. et al., *Anal. Chem.*, 32, 326(1960).
- [3] Perrin, R. E. et al., *Ame. Soc. Mass Spectrom. 29th Ann. Conf. Mass Spectrom. Allied top.*, Minneapolis, MN, May 24~29, 1981, Paper WP A 4.
- [4] Rokop, D. J. et al., *Anal. Chem.*, 54, 957(1982).
- [5] Perrin, R. E. et al., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 64, 17(1985).
- [6] Rec, J. R. et al., *Anal. Chem.*, 46, 1243 (1974).
- [7] Efurud, D. W. et al., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 74, 309(1986).
- [8] Knobeloch, G. W. et al., LA-1725, (1975).
- [9] Perrin, R. E. et al., LA-10013-MS, (1984).
- [10] Efurud, D. W. et al., *Health Phys.*, 47, 786(1984).
- [11] Efurud, D. W. et al., *Health Phys.*, 51, 665 (1986).

(编辑部收到日期: 1987年9月10日)

A SURFACE IONIZATION-DIFFUSION-TYPE IONIZATION SOURCE AND MASS SPEC- TROMETRIC MEASURING U, Pu, Np AND OTHER ACTINIDE ELEMENTS BY USING IT

DENG ZHONGGUO

(China Institute of Atomic Energy, P.O. Box 275, Beijing)

www.cnki.net

