

碳纳米材料的非还原热离子发射特性的比较

孙爱德, 肖应凯, 魏海珍, 王庆忠, 张崇耿, 廖步勇

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 本文主要从测定时间、样品带的电流强度、观测到的目标离子流强度和得到结果的精度等几个方面出发, 比较了使用几种不同的碳纳米材料, 如纳米石墨、纳米碳黑和纳米碳管等测定氯同位素的情况, 并把这些与使用普通石墨测定氯同位素得到的结果做了比较。研究发现这几种碳纳米材料测定的氯同位素比值比使用普通石墨测得的比值高, 测量的精度比使用普通石墨测得比值的精度低。从这些方面看出, 它们不适合作为正热电离质谱法测定氯同位素比值的发射剂。

关键词: 碳纳米材料; 氯; 同位素测定

中图分类号: O 657. 63; O 628. 2⁺ 1

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997(2002)03-0129-06

氯的两种稳定同位素, ^{35}Cl 和 ^{37}Cl , 有较大的相对质量差异, 导致了氯同位素在自然界中存在同位素分馏现象。通过测定氯同位素的比值, 来研究其同位素分馏。目前对氯同位素测定最常使用的方法是基于 CH_3Cl^+ 离子的气体质谱法^[1-3] 和基于 Cs_2Cl^+ 离子的正热电离质谱法^[4,5]。A. Long^[2] 报道, 使用基于 CH_3Cl^+ 离子气体质谱法测定氯同位素比值的精度已达到 0.009% (2 σ)。Xiao^[6] 使用正热电离质谱法测定国际一级标准物质 SRM 975 NaCl, 测得的氯同位素比值的精度也达到 0.009% (1 σ)。由于这两种高精度氯同位素测定方法的出现, 使得氯同位素广泛应用到对蒸发盐^[7]、地下水^[8]、热液矿床^[9,10] 以及盐湖卤水^[11-13] 等方面的研究。

Xiao 等^[4,5] 使用石墨和 CsCl 溶液共同涂样, 利用石墨的非还原热离子特性, 获得了强而稳定的 Cs_2Cl^+ 离子流。石墨的存在极大地增强了 Cs_2Cl^+ 离子流的发射, 强度可达到 $1 \times 10^{-11}\text{A}$ 以上, 并且能稳定的发射数小时以上, 以此创建了高精度氯同位素测定方法, 使得氯同位素测定精度大大提高。

现在新兴领域纳米材料逐渐发展起来, 成为继互联网和基因之后的人们关注的又一大热门, 在这个领域我国的科学家也取得了一系列令人瞩目的成绩^[14]。作为其基础领域之一的碳纳米材料科学, 由于其独特的光、电、热的传导性对碳

纳米材料的研究具有重大的理论意义和广泛的、潜在的应用价值^[15]。

本文将对纳米石墨等纳米碳材料的非还原热离子发射特性进行探索研究, 并与普通的石墨进行比较, 以寻找更为理想的非还原热离子发射剂。

1 实验部分

1.1 实验仪器

VG 354 单聚焦固体同位素质谱仪: 英国公司制造, 其离子轨道半径为 27 cm, 色散相当于 54 cm, 偏转磁场 90°; 离子源可以同时装入 16 个测量样品, 内有 5 个间距可调, 输入电阻为 $10^{11}\ \Omega$ 的法拉第接受器和一个光电转换的 Daly 检测器, 整个测量过程由一台微型计算机控制完成。

1.2 试剂与材料

氯同位素标准: 用氯同位素二级标准物质 NaCl ISL 354^[16] 试剂制备。将 NaCl 的溶液分别通过 H-型、Cs-型阳离子交换树脂, 得到 CsCl 溶液, Cl^- 离子浓度大约为 10 mg/mL, 用于涂样。

钽带: 由美国 H. Cross 公司生产, 纯度为 99.95%, 规格为 7.5 mm × 0.76 mm × 0.025 mm。

石墨用二次蒸馏的乙醇溶液制成石墨的悬浮液 (80% 乙醇-20% 水)。CA 光谱纯 (99.9999

%) 石墨由美国 Carine 实验室提供, 使用的纳米石墨 (颗粒度达到几十~ 一百纳米)、纳米碳黑 (颗粒度为十几纳米) 以及纳米碳管 (几十纳米) 均由中国科学院成都有机研究所获得。

1.3 涂样技术以及质谱测定过程

采用单带涂样, 涂样过程以及质谱测定如前所述^[4,5,17], 将先取 2 μL 石墨的悬浮液涂于去气的钨带上, 待其接近干燥时, 取 1 μL CsCl 溶液涂在带上, 使用 1 A 的电流加热 3 min。样品装入离子源以后, 抽真空至 $2\sim 3 \times 10^{-5}$ Pa, 开始进行质谱测定。

样品带电流在 10 min 内达到 1.1 A, 计算机自动监控 Cs_2Cl^+ 离子的强度, 氯同位素的质谱测定采用峰跳扫方式, 分别记录质/荷比为 301 ($^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$) 和 303 ($^{133}\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+$) 的峰值, 氯同位素的比值用 303/301 的比值来表示。

2 结果与讨论

2.1 纳米碳材料的非还原热离子发射特性

几种碳纳米材料和 CsCl 溶液共同涂样, 每个样品平行测定。在氯同位素测定的过程中, 其电离带的加热电流的变化情况, $^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 离子流强度的变化和测定的氯同位素比值的变化的分

别在图 1 和图 2 中表示出。

从图 1 和图 2 中可以看到, 在氯同位素测定的过程中, CA 石墨能够使主离子流稳定发射, 并且其加热电流呈减少的趋势, 逐渐平稳, $^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 离子流趋于稳定, 并且比使用碳纳米材料测定的强的多。在以前的研究中, 它可以使含氯量为 5 μg 以上样品持续发射数个小时^[4], 在本次实验中, 只列出了测定样品在离子发射 2 h 内的 $^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 离子强度的变化。使用这三种碳纳米材料测定氯的涂样量为 10 $\mu\text{g}\sim 20 \mu\text{g}$, 在设定为六个序列, 测定 100 个比值的范围内, 不能够完全测定, 因此氯的涂样量在 $> 40 \mu\text{g}$ 就可以把整个过程进行完全。两图中, 使用纳米碳管、纳米碳黑和纳米石墨测定氯同位素时, 测定的氯同位素比值随着时间的推移逐渐变大, 说明在测定过程氯同位素的分馏现象十分明显, 并且带电流随着时间也逐渐变大, 说明在测定氯同位素的过程中, 氯的消耗量相对使用 CA 石墨来说比较大, 这就是造成在氯涂样量小的情况下, 不能把测定过程完全进行的原因。从测定的过程中带电流的变化, $^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 离子流的强度和氯同位素比值的变化来看, 说明这三种纳米碳材料不适合作为测定氯同位素的发射剂。

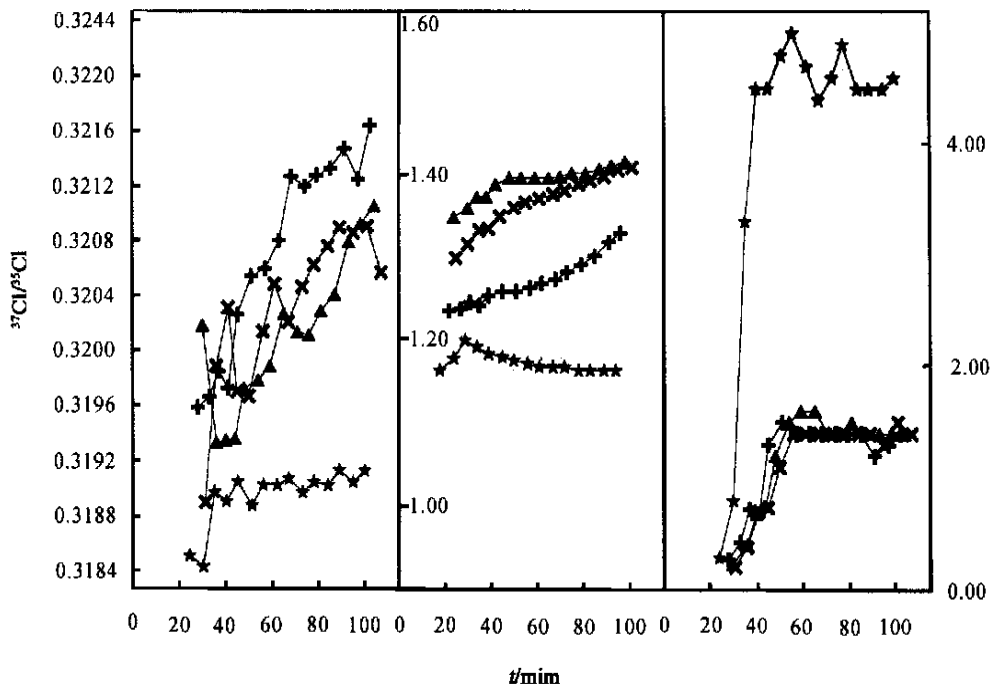


图 1 CsCl 溶液 pH 为 7 碳纳米材料测定的氯同位素 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值

加热电流 (A) 和 $^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 离子流强度 (pA) 随时间的变化图

: 使用 CA 石墨; + : 使用纳米碳管; \circ : 使用纳米石墨; \times : 使用纳米碳黑

Fig 1 Correlative curves of the chlorine isotope ratios ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$),

the filament currents (A) and the ion intensities ($^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$, pA) versus time (pH: 7)

: CA graphite; + : nano-carbon tube; \circ : nono-graphite; \times : nano-carbon

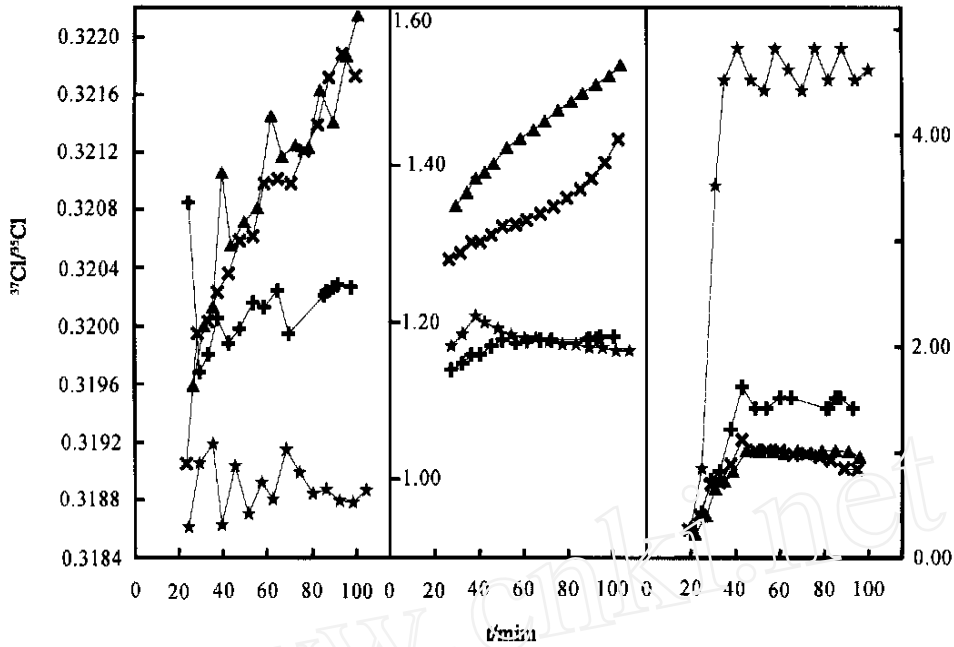


图 2 CsCl 溶液 pH 为 3.5 碳纳米材料测定的氯同位素³⁷Cl/³⁵Cl 比值、加热电流(A)和¹³³Cs₂³⁵Cl⁺ (pA) 随时间的变化图

: 使用 CA 石墨; + : 使用纳米碳管; ○ : 使用纳米碳黑; × : 使用纳米石墨

Fig 2 Correlative curves of the chlorine isotope ratios (³⁷Cl/³⁵Cl),

the filament currents(A), and the ion intensities(¹³³Cs₂³⁵Cl⁺, pA) versus time(pH: 3.5)

: CA graphite; + : nano-carbon tube; ○ : nano-graphite; × : nano-carbon

2.2 氯同位素比值随纳米碳材料的变化

先将几种纳米碳材料即纳米石墨、纳米碳管、纳米碳黑以及 CA 石墨等和乙醇的混合溶液分别涂在去气的钽带上, 待其接近干燥时, 将所制备得到的氯同位素标准 CsCl 溶液涂于钽带上, 通过检测 Cs₂Cl⁺ 离子来测定氯同位素的比值。从测定的时间、电离带的电流强度、主离子流强度等方面比较了不同纳米碳材料的非还原性热离子发射特性。

研究 pH 值对氯同位素测定的影响中发现, 使用 Cs₂CO₃ 或 CsOH 溶液来调 HCl 溶液的 pH 值时, 只有 pH 值在 2.5~6.0 之间, 所测得的氯同位素的比值没有大的变化, 并且可以保持相同高精度^[18], 在本实验中, 调节 CsCl 溶液的 pH 值为 3.5, 通过质谱测定研究 pH 对使用碳纳米材料测定氯同位素的影响。

使用这几种纳米碳材料作发射剂, 分别测定 pH 值为 7.0 和 3.5 的 CsCl 标准溶液的氯同位素, 结果列于表 1。

在氯同位素的测定过程中, 从测定的第 6 个序列开始统计计算比值, 共进行 10 个循环的测定, 每循环测定 10 个比值, 总共进行 100 个比值的测定。计算机自动扫描 301 和 303 的峰值, 采用 303/301 的比值来表示氯同位素的比值, 自动

读取数值, 计算出每个循环的平均比值和相对标准偏差, 最后给出测定样品的氯同位素比值及其相对标准偏差。根据以往的研究结果表明, 测定的 Cs₂Cl⁺ 离子强度越高, 发射的时间越长越稳定, 并且电离带的电流强度越低, 测得的氯同位素的比值精度就越高。从表 1 中可以看出, 无论 CsCl 溶液的 pH 为 7, 还是 3.5, 使用哪种纳米材料来测定氯同位素比值, 测定时间基本没有什么大的变化。但是使用纳米碳材料测定氯同位素过程中, 平均¹³³Cs₂³⁵Cl⁺ 离子流强度比使用标准石墨测定时低得多, 但是使用纳米材料涂样的电离带的加热电流比较高, 并且得到的氯同位素比值精度较低。从结果中可以看出, 使用标准 CA 石墨测定结果的精度最高, 其次是使用纳米石墨得到的结果, 最差的是使用纳米碳管和纳米碳黑得到的数据, 它们的精度很接近, 都较低。这几种纳米碳材料和常用的标准 CA 石墨一样, 可以促使 CsCl 的发射, 都具有热离子的非还原发射特性。总的说来, 使用纳米碳材料不会对氯同位素的测定有更进一步的突破。

2.3 氯同位素测定的重现性

三种碳纳米材料和 CA 石墨分别和 CsCl 溶液共同涂样, 平行测定数次, 检测每一种碳材料作为氯同位素测定的发射剂测定氯同位素比值

的重现性。测定结果如图 3、4 所示。从图中可以看出,使用 CA 石墨测定的氯同位素比值重现性最好,并且每一个测定比值的相对标准偏差也较小,三种碳纳米材料测定的氯同位素比值基本在 0.32000~0.32100 之间变化,比使用 CA 石墨测定的氯同位素比值大的多,精度相对 CA 石墨

的测定结果来说较差,并且测定结果的重现性不太理想。

从测定结果的重现性和测定结果的精度比较来看,碳纳米材料不适合作为正热电离质谱法测定氯同位素比值的发射剂。

表 1 采用不同纳米碳材料测定 pH 值为 7 和 3.5 的 CsCl 溶液的氯同位素组成

Table 1 Chlorine isotope ratios ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) of CsCl Solution for the various nano-materials (pH: 7, 3.5)

pH 值		7.0					3.5				
碳材料	t/min	A/A	I/pA	$^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值(σ)	n	t/min	A/A	I/pA	$^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值(σ)	n	
CA 石墨	51	1.140	4.6	0.31889 ± 0.00009	8	51	1.252	4.5	0.31901 ± 0.00008	5	
纳米石墨	51	1.385	1.3	0.32062 ± 0.00034	10	51	1.538	0.88	0.32080 ± 0.00022	5	
纳米碳管	51	1.290	1.5	0.31994 ± 0.00070	8	52	1.255	1.5	0.32040 ± 0.00039	6	
纳米碳黑	51	1.449	1.4	0.32111 ± 0.00059	7	51	1.477	1.0	0.32107 ± 0.00044	6	

[注]: T: 平均测定时间; A: 平均电离带流; I: 平均 $^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 离子流强度; n: 测定次数

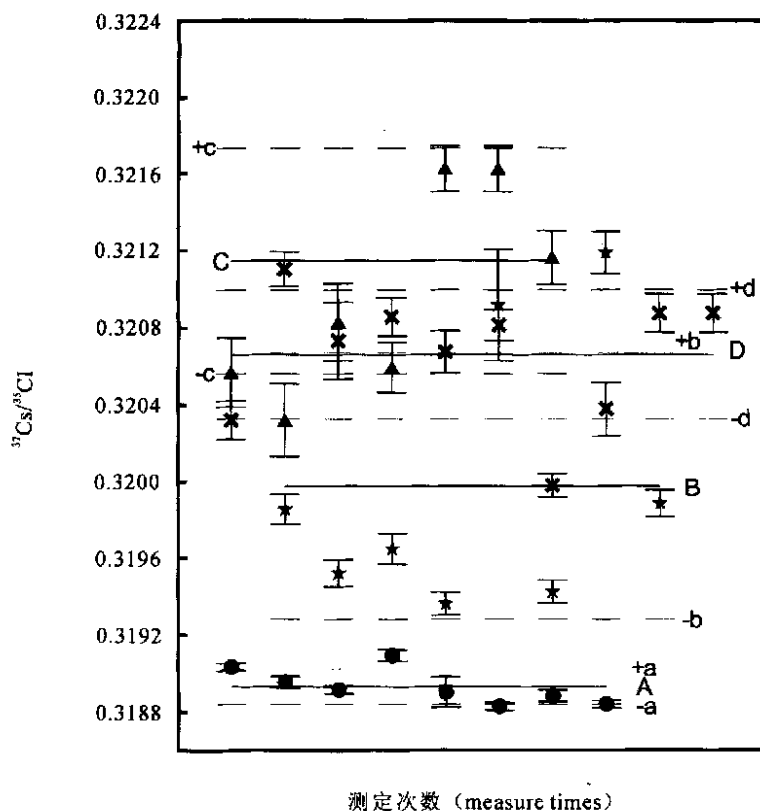


图 3 CsCl 溶液的 pH 为 7 时,使用纳米材料测定的氯同位素的比值

: CA 石墨(CA graphite), A: $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}=0.31889 \pm 0.00009$;
 : 纳米碳管(nano-carbon tube), B: $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}=0.32040 \pm 0.00039$;
 : 纳米碳黑(nano-carbon), C: $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}=0.32111 \pm 0.00059$;
 ×: 纳米石墨(nano-graphite), D: $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}=0.32062 \pm 0.00034$;
 ±a、±b、±c、±d 分别为使用 CA 石墨、纳米碳管、纳米碳黑和
 纳米石墨测定的氯同位素平均比值的相对标准偏差
 (correlative relative standard deviations)

Fig 3 Chlorine isotope ratios of the various nano-materials (pH: 7)

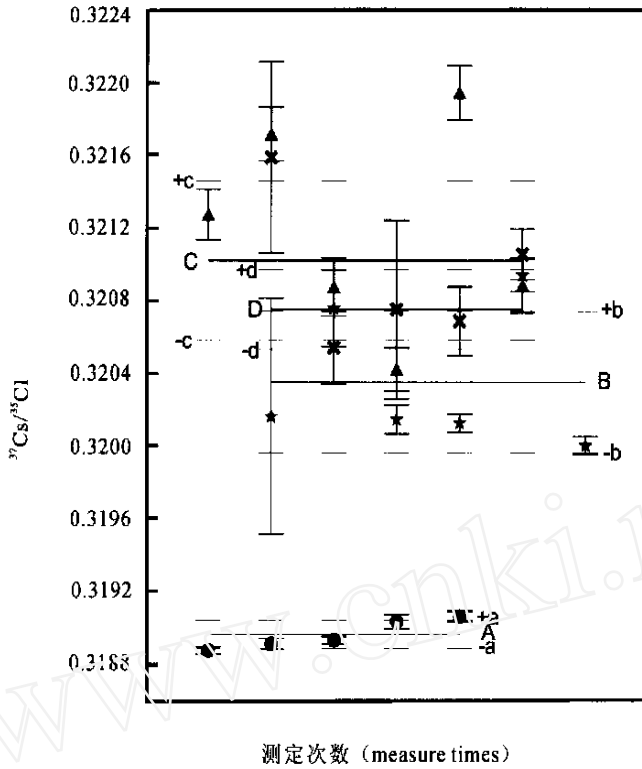


图 4 CsCl 溶液的 pH 为 3.5 时, 使用纳米材料测定的氯同位素的比值
 : CA 石墨 (CA graphite), A: $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} = 0.31901 \pm 0.00008$;
 : 纳米碳管 (nano-carbon tube), B: $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} = 0.32040 \pm 0.00039$;
 : 纳米碳黑 (nano-carbon), C: $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} = 0.32107 \pm 0.00044$;
 ×: 纳米石墨 (nano-graphite), D: $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} = 0.32080 \pm 0.00022$.
 ±a, ±b, ±c, ±d 分别为使用 CA 石墨、纳米碳管、纳米碳黑和
 纳米石墨测定的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值的相对标准偏差
 (correlative relative standard deviations)

Fig 4 Chlorine isotope ratios of the various nano-materials (pH: 3.5)

3 结论

使用三种纳米碳材料测定氯同位素时, 纳米石墨、纳米碳黑和纳米碳管都具有非还原性的热离子发射特性, 都能够获得较强的 Cs_2Cl^+ 离子流, 但是相对普通石墨测定氯同位素时的离子流强度来说, 离子流强度比较弱。从测定的比值和结果的精度比较, 使用三种碳纳米材料不如使用标准 CA 石墨, 它们不适合作为氯同位素测定的发射剂。

致谢:

感谢中国科学院成都有机化学研究所宋卫林先生提供的纳米碳材料, 作为我们实验研究的材料!

参考文献:

- [1] Owen H R, Schaeffer O A. The Isotope Abundances of Chlorine from Various Sources. *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 898~ 899
- [2] Long A, Eastoe C J, Kaufmann R S, et al. High-Precision Measurement of Chlorine Stable Isotope Ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57: 2907~ 2912
- [3] Kaufmann R, Long A, Bentley H, et al. Natural Chlorine Isotope Variations. *Nature*, 1984, 309: 338~ 340
- [4] Xiao Y K, Zhang C G. High-Precision Isotopic Measurement of Chlorine by Thermal Ionization. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1992, 116: 183~ 192
- [5] 肖应凯. 石墨的非还原热离子发射特性. *质谱学报*, 1991, 16(1): 18~ 23
- [6] Xiao Y K, Zhou Y M, Liu W G. Precise Mea-

- surement of Chlorine Isotopes Based on Cs_2Cl^+ by Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Anal Lett*, 1995, 28(7): 1295~ 1304
- [7] Eggenkamp H G M, Kreulen R, Koster Van Groos A F. Chlorine Stable Isotope Fractionation in Evaporites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59: 5169~ 5175
- [8] Desaulniers D E, Kaufmann R S, Cherry J A, et al. ^{35}Cl - ^{37}Cl Variations in a Diffusion-controlled Groundwater System. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, 50: 1757~ 1764
- [9] Eastoe C J, Guilbert J M. Stable Chlorine Isotopes in Hydrothermal Processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 4247~ 4255
- [10] Eastoe C J, Guilbert J M, Kaufmann R S. Preliminary Evidence for Fractionation of Stable Chlorine Isotopes in Hydrothermal Systems. *Geology*, 1989, 17: 285~ 288
- [11] Liu W G, Xiao Y K, Qi H P, et al. *Chem. Geol*, 1997, 136: 271~ 279
- [12] Stiller M, Nissenbaum A. Cl -37 in the Dead Sea System- Preliminary Results. *Appl Geochem.*, 1998, 13(8): 953~ 960
- [13] Xiao Y K, Liu W G, Zhou Y M, et al. *Chin. J. Oceanol Limnol*, 2000, 18(2): 169~ 177
- [14] 王苏新, 张玉珍. 纳米材料的特性及其应用. *综合评述*, 2001, 34: 5~ 7
- [15] 陈华奇. 纳米科学和碳纳米科学. *化学教育*, 2001, 4: 3~ 5
- [16] Xiao Y K, Zhou Y M, Wang Q Z, et al. A Secondary Isotope Reference Material of Chlorine from Selected Seawater. *Chem. Geol*, 2002, 182: 655~ 661
- [17] 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
- [18] Xiao Y K, Lu H, Zhang C G, et al. Major Factors Affecting the Isotope Measurement of Chlorine Based on the Cs_2Cl^+ Ion by Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Anal Chem.*, 2002, 74: 2458~ 2464

The Comparison of Non-reductive Thermal Ion Emission Characteristics of Different Carbon Nano-Materials by Measuring Chlorine Isotope

SUN Ai-de, XIAO Ying-kai, WEI Hai-zhen, WANG Qing-zhong,

ZHANG Chong-geng, LIAO Bu-yong

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

Abstract Several carbon nano-materials, such as nano-graphite, nano-carbon and nano-carbon tube, were used to measure chlorine isotope ratios as an emitter. In this article the measuring time and the observed ion intensity as well as the precision of the gained data by using the three carbon nano-materials to measure the chlorine isotope ratios are compared with that does by using CA graphite, a normal graphite. From these, the study indicates the measured chlorine isotope ratios by using these carbon nano-materials are all higher than that by using CA graphite, but the precisions are all lower than that got by CA graphite. Thus it comes to the conclusion that these carbon nano-materials are not fit for the measurement of the chlorine isotope ratios by positive thermal ionization mass spectrometry.

Key words: carbon nano-material; chlorine; isotope determination