

石墨的非还原热离子发射特性的发现与研究进展*

肖应凯

(中国科学院青海盐湖研究所 西宁 810008)

摘要 总结了石墨的一种奇特的非还原热离子发射特性的发现,利用这种特性建立了世界领先水平的高精度正热电离质谱测定硼、氯、溴同位素的新方法,这对于丰富质谱测定中的热电离理论和促进硼、氯、溴同位素化学与地球化学的研究具有重要的科学意义和广阔的应用前景。

关键词 石墨,热电离,同位素测定

THE DISCOVERY OF NON-REDUCTIVE THERMAL ION EMISSION CHARACTERISTICS OF GRAPHITE

Xiao Yingkai

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

Abstract The recently discovered characteristics of non-reductive thermal ion emission of graphite are summarized. High-precision isotopic measurement of boron, chlorine and bromine by positive thermal ionization mass spectrometry has been established based on these characteristics. This discovery is of significance not only in thermal ionization mass spectrometry but also in the isotopic chemistry and geochemistry of boron, chlorine and bromine.

Key words graphite, thermal ionization, isotopic measurement

石墨与无定形碳和金刚石同是碳的变体,其化学组成均为C,但是它们之间却具有完全不同的晶体结构,从而表现出截然不同的化学物理特性。人们对金刚石非常熟悉,它是目前世界上硬度最大的一种物质,可是石墨却是一种十分柔软而润滑的物质,是一种具有广泛用途的工业原料。石墨的化学成分是C,而C在高温下具有还原性,Studier^[1]首先将这种特性应用在铀同位素热电离质谱法的测定中,他们发现在电离带上石墨或碳粉的存在能大大增强铀金属离子(U^+)与铀氧化物离子(UO^+)的比值,从而避免了氧同位素对铀同位素测定的干扰。从此,石墨或碳粉已被很多学者用来进行Pu, V, U和其他难电离元素同位素的测定,这些方

法的共同特点是在高温(1500℃以上)下工作,由于高温下的石墨或碳的还原性而使金属离子的成分增加,因此这是石墨或碳的一种还原热离子发射特性。

本文在分析研究石墨的晶体结构的基础上,对石墨在低温下的热离子发射特性进行了系统研究和总结,首次发现在300℃左右的低温下,电离带上石墨的存在还能极大地增强以 $M_2B_4O_7$ (M为K, Rb, Cs)和 CsX (X为Cl, Br)涂样时 $M_2BO_2^+$ 和 Cs_2X^+ 型离子的热发射,但是碳粉却没有这种功能^[2]。因为是在低温下,

* 国家自然科学基金资助项目

1998-06-15收到初稿,1998-12-01修回

而且在 $M_2BO_2^+$ 和 Cs_2X^+ 型离子的形成过程中没有还原反应发生,因此它与高温下石墨的还原热离子发射特性完全不同,我们将此称为石墨的非还原热离子发射特性,以便与高温下石墨的还原热离子发射特性相区别。

石墨在低温下的非还原热离子发射是一种复杂的过程,我们对其发射机理进行了初步探讨.研究认为, $M_2BO_2^+$ 和 Cs_2X^+ 型离子的热发射可能与石墨的层状结构有关,石墨的存在能大大地降低 $M_2BO_2^+$ 和 Cs_2X^+ 型离子的电离电位,从而降低了 $M_2BO_2^+$ 和 Cs_2X^+ 型离子热电离的温度,减少了 $M_2B_4O_7$ 和 CsX 分子的分解,提高了 $M_2BO_2^+$ 和 Cs_2X^+ 型离子热电离的效率。

我们采用石墨的非还原热离子发射特性,改进了高精度热电离质谱测定硼同位素的方法,在世界上首次实现了氯和溴同位素的高精度正热电离质谱法的测定,这些测定方法现已在世界范围内获得广泛应用^[3-5]。

1 基于检测 $Cs_2BO_2^+$ 离子的硼同位素的测定^[6]

作为一种核材料,硼同位素组成的测定已有 50 多年的历史,但是直到 80 年代中期 Spivack^[7]采用 $Cs_2BO_2^+$ 离子以后才有突破性的进

展,测定精度由原有的 0.1%—0.2% 提高到 0.024%。但是,这种方法和采用 $Na_2BO_2^+$ 离子的方法一样,离子流强度极大地受到 Cs/B 比值及电离温度的影响,而且强度只能达到 $(2-3) \times 10^{-12}$ A 水平.我们事先在电离带上涂上石墨,在 300℃ 以下温度时,使 $Cs_2BO_2^+$ 离子的发射强度增强了近百倍,达到了 2×10^{11} A 的水平,而且能长时间(5h 以上)地稳定发射(图 1)。由于此方法离子流强度高,影响因素少,由质量数为 309 ($^{133}Cs_2^{11}B^{16}O_2^+$) 和 308 ($^{133}Cs_2^{10}B^{16}O_2^+$) 处离子峰强度获得的硼同位素组成的测定精度得到很大的提高,达到 0.004% (2σ) (表 1),成为当前测定硼同位素组成的最佳方法而在世界上获得普遍应用^[3,4]。

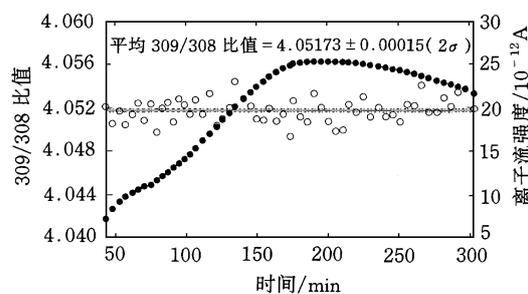


图 1 采用石墨涂料时 $Cs_2BO_2^+$ 离子流强度及测定的 309/308 比值随时间的变化

●离子流强度;○309/308 比值;—平均 309/308 比值

表 1 几种质谱测定硼同位素方法的比较

| 作者 | 涂样形式 | 检测离子 | 涂样量/ μg | 离子流强度/ 10^{-12} A | 测定精度 (2σ) | 参考文献 |
|-----------|--------------|--------------|--------------------|---------------------|--------------------|------|
| Shields | $Na_2B_4O_7$ | $Na_2BO_2^+$ | > 20 | 0.25 | 0.3% | [8] |
| Spivack* | $Cs_2B_4O_7$ | $Cs_2BO_2^+$ | 5 | 0.24 | 0.024% | [7] |
| Lee man** | $Cs_2B_2O_7$ | $Cs_2BO_2^+$ | 1 | 3—5 | 0.03% | [4] |
| Xiao | $Cs_2B_4O_7$ | $Cs_2BO_2^+$ | 0.05—3 | 10—100 | 0.004% | [6] |
| Vengosh | | BO_2^+ | 0.05 | 300 | 0.2% | [9] |

* 未涂石墨; ** 采用 Xiao 加石墨的涂样过程

2 基于 Cs_2Cl^+ 离子检测的氯同位素组成的测定^[10]

以往氯同位素组成有两种测定方法,它们

是以测定 CH_3Cl^+ 离子的气体质谱法^[11]和以测定 Cl 离子的负热电离质谱法^[12].前者测定精度虽已达 0.01%,但是它需要毫克量级的氯样品和繁杂的样品前处理过程,而且由于 C, H 同位素离子峰的叠加,不可能由 CH_3Cl^+ 离子峰

强度获得真实的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值;后者虽具有很高的灵敏度,但是测定精度很低(0.2%),不能满足高精度测定的需要. Xiao采用石墨涂样,神奇地在低于 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下从 CsCl 样品获得了强而稳定的 Cs_2Cl^+ 离子流(图2),采用测定质量数为303($^{133}\text{Cs}_2\text{ }^{37}\text{Cl}^+$)和301($^{133}\text{Cs}_2\text{ }^{35}\text{Cl}^+$)处离子峰强度直接计算 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值,在世界上首次实现了氯同位素组成的正热电离质谱法测定.此方法样品制备过程简单,一次测定只需要几微克氯样品,测定精度可达0.01%(表2),成为低含量氯样品氯同位素组成测定的最灵敏又精确的方法,倍受国内外学者青睐^[5].

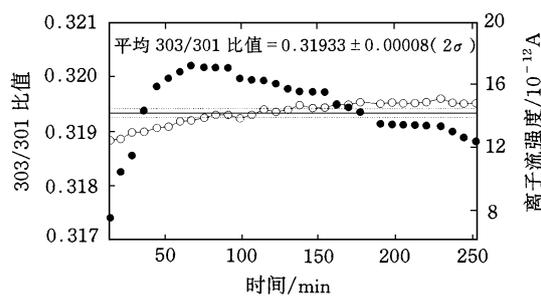


图2 采用石墨涂样时 Cs_2Cl^+ 离子流强度及测定的303/301比值随时间的变化
● 离子流强度; ○ 303/301比值;
— 平均303/301比值

表2 氯同位素组成测定方法的比较

| 作者 | 电离方式 | 测定离子 | 氯样品量 | 测定精度(%) | 参考文献 |
|------------|------|--------------------------|-------------|-----------|------|
| Long | 电子轰击 | CH_3Cl^+ | > 3 mg | 0.009(2σ) | [11] |
| Shields | 负热电离 | Cl^- | > 1 mg | 0.26 | [12] |
| Vengosh | 负热电离 | Cl^- | 0.1—0.01 μg | 0.20 | [9] |
| Magenheim* | 正热电离 | Cs_2Cl^+ | 2 μg | 0.025(1σ) | [5] |
| Xiao | 正热电离 | Cs_2Cl^+ | 5 μg | 0.018(2σ) | [10] |

* 采用 Xiao 加石墨的测定过程

3 基于 Cs_2Br^+ 离子检测的溴同位素组成的测定^[13]

以往溴同位素成功的测定方法只有基于 Br^- 离子检测的负离子质谱法一种. Xiao的研究采用石墨涂样,首次在约 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下从 CsBr 样品获得了强而稳定的 Cs_2Br^+ 离子流,采用测定质量数为347($^{133}\text{Cs}_2\text{ }^{81}\text{Br}^+$)和345($^{133}\text{Cs}_2\text{ }^{79}\text{Br}^+$)处离子峰强度直接计算 $^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}$ 比值,实现了溴同位素组成的正热电离质谱法测定,使溴同位素化学及地球化学研究成为可能.

参 考 文 献

[1] Studier M H, Sloth E N, Moore I P. *J. Phys. Chem.*, 1962, 66:133—134
[2] Xiao Y K, Qi H P, Jin L. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1991, 107:205—213

[3] Ishikawa T, Nakamura E. *Anal. Chem.*, 1990, 62: 2612—2616
[4] Lee man W P, Vocke R D, Beary E S *et al.* *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55:3901—3907
[5] Magenheim A J, Spivack A J, Volpe C *et al.* *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58:3117—3121
[6] Xiao Y K, Beary E S, Fassett J D. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1988, 86:203—213
[7] Spivack A J, Edmond J M. *Anal. Chem.*, 1986, 58: 31—35
[8] Shields W R. *NBS Tech. Note*, 1967(426):53
[9] Vengosh A, Chivas A R, McCulloch M T. *Chem. Geol.*, 1989, 79:333—343
[10] Xiao Y K, Zhang C G. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1992, 116:183—192
[11] Long A, Kaufmann R. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1993, 57:2907—2912
[12] Shields W S, Murphy T J, Garner E L *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84:1519—1522
[13] Xiao Y K, Liu W G, Qi H P *et al.* *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1993, 123:117—123