

高电离电位元素 Pd 的热表面电离质谱分析

汤磊 刘雪梅 龙开明 杨天丽

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621900)

摘要 ^{107}Pd 是长寿命裂变产物核素, 有较大的分析价值。由于 Pd 的高电离电位(8.33 eV), 在热表面电离质谱(TIMS)的离子源内电离效率很低, 因此, 采用热表面电离质谱技术测量 Pd 的难度非常高。本文选择了三种激发剂对 Pd 的热电离质谱方法进行了改进, 对比了 TaF_5 、胶体石墨和磷酸硅胶等激发剂对 Pd 的质谱效率的影响。 TaF_5 的效果要差于其他两种激发剂, 胶体石墨和磷酸硅胶则效果相当, 质谱效率在 10^{-7} 量级。采用舟型带比单带的质谱效率提高了 2 倍以上, 最高质谱效率达到 4.55×10^{-7} 。测定了 2 μg Pd 样品的同位素比值, 采用磷酸硅胶为激发剂, $^{106}\text{Pd}/^{108}\text{Pd}$ 测量平均值与标称值偏差为 0.36%, 测量相对标准偏差为 0.14% ($n=10$), 证明对于微量级 Pd 样品的同位素比值测量可以获得较好的准确度与精度。

关键词 Pd, 钽, 热表面电离质谱, 质谱效率

中图分类号 TL817.4

^{107}Pd 是长寿命裂变产物核素, 半衰期 $6.5 \times 10^5 \text{ a}$, 裂变产额为 0.14%, 在宇宙学、核技术、环境学等领域有重要的研究价值。特别是随着核电的迅速发展, 将面临大量高放废物的处置, 其中均涉及到长寿命裂变产物核素的分离、含量测定以及核数据的测量等。 ^{107}Pd 比较接近裂变质量分布谷底, 其裂变产额对 neutron 能量比较敏感, 可以提供中子能谱的信息。长寿命裂变产物核素在样品中的含量很低, 估计样品中 ^{107}Pd 含量为 $(10^{11} - 10^{12})$ 原子/g 量级。但由于 Pd 的高电离电位(8.33 eV), 在热表面电离质谱(TIMS)的离子源 2300 $^{\circ}\text{C}$ 条件下很难电离, 因此采用热表面电离质谱技术测量 Pd 的难度非常高。国内外多采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)来测量 Pd^[1-6]。近年来, 还利用加速器质谱(AMS)开展了对于 ^{107}Pd 的加速器质谱测量的探索研究, 如德国利用充气磁谱方法进行了离子鉴别方法的尝试。但是对于同位素比值的测量, 热表面电离质谱仍然是准确度与精度最高的方法。

为了增强热表面电离质谱对微量 Pd 样品的探测灵敏度, 就需要提高 Pd 在热表面电离质谱中的电离效率。激发剂是热表面电离质谱测量中的关键因素, 合适的激发剂可以将电离效率提高几个数量级, 并能达到稳定离子流、提高测量精度的目的。本文对比了磷酸硅胶、胶体石墨和氟化钽三种激发剂对 Pd 的热表面电离质谱测量的影响, 以提高热表面电离质谱对 Pd 的探测能力。

1 实验方法

1.1 仪器与主要试剂

MAT-262 质谱仪(美国热电公司): 分辨率 500; 丰度灵敏度 10^{-6} ; 装备正负离子转换系统。该仪器接收器装备 $10^{11} \Omega$ 高阻元件, 1 mV 的离子流信号等于 10^{-11} A 。

化学试剂均为分析纯。

1.2 Pd 同位素的热电离质谱(TIMS)分析技术

对比研究了磷酸硅胶、胶体石墨和氟化钽三种激发剂对 Pd 热表面电离质谱分析的影响。

磷酸硅胶是一种较为独特的激发剂, 将两种性质的激发剂结合在一起。磷酸是传统的发射稳定剂, 一般起到稳定离子流幅度的作用, 硅胶是多孔状物质, 可以起到吸附样品核素、减少待测核素蒸发损失的作用, 同时硅胶还具有还原性, 可以将待测核素还原为原子状态, 从而增加待测核素单原子离子数目, 提高其电离效率。采用 SiCl_4 水解生成硅胶, 与磷酸混合均匀, 制备成磷酸硅胶。

胶体石墨是利用高温下碳与待测离子形成耐高温的碳化物, 还可以由于碳的还原性而使金属离子成分增加, 这是碳的一种还原热离子发射特性。

氟化钽主要是利用钽的表面功函数较高(4.15 eV), 根据 Langmuir-Kingdom 公式, 金属带的表面功函数越高, 则正离子的离子化效率越高。因此在制样时加入氟化钽来提高表面功函数, 以有利于待测正离子

第一作者: 汤磊, 男, 1974 年出生, 1998 年于中国科学院成都有机化学研究所获硕士学位, 副研究员, 从事放射化学

收稿日期: 2013-06-25, 修回日期: 2013-07-25

的离子化与发射^[7]。氟化钽的这种作用属于非还原热离子发射特性。

实验采用 $1\ \mu\text{g}\cdot\mu\text{L}^{-1}\ \text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 $10\ \mu\text{g}\cdot\mu\text{L}^{-1}\ \text{TaF}_5$ 水溶液、 $14\ \mu\text{g}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ 磷酸硅胶、石墨胶体饱和悬浊液。采用单带制样, 在 0.9 A 电流下涂样, 先依次滴加 $2\ \mu\text{L}$ 天然 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 再滴加 $2\ \mu\text{L}$ 激发剂。待蒸干后, 升高电流至 1.5 A 烧结 30 s, 再升高至 2 A 等待 2 s, 然后降低至 1.0 A 烧 60 s, 最后缓慢降低电流为零。

质谱测量方法: 缓慢增加带电流, 注意保持真空度好于 $10^{-7}\ \text{mPa}$ 。出现 ^{187}Re 峰后, 利用 ^{187}Re 离子流调节离子光学系统透镜、磁场、接收器位置、样品带角度、峰形、峰位置等, 以便获得稳定的较强离子流。做 yield 校准、gain 校准、参考质量校准等, 以保证质谱仪运行状态达到最佳。然后继续增大带电流, 扫描 103–109 质量数寻找 Pd 峰。Pd 峰出现后, 做峰对中, 记录离子流强度。考察离子流随时间、带电流的变化情况。

测量了不同激发剂的 Pd 样品的质谱效率。质谱效率是指接收到某同位素的离子个数与样品中该同位素理论原子个数的比值。质谱效率与核素的电离效率、离子流的持续时间、离子传输效率和接收器的接受效率等都有关, 可以比较完整地表征待分析核素的电离发射直至接收测量的效果。某核素的质谱效率越高, 则该核素的探测灵敏度越高。对质

谱效率的测量采用类似于全蒸发的方法, 即当 Pd 的离子流开始出现时即开始采集并记录所有数据, 直到样品全部消耗完, 再也接收不到离子流为止, 为减少蒸发损失, 一般保持在稳定离子流和较低温度下测量。

2 实验结果与讨论

2.1 热电离质谱中激发剂对质谱效率的影响

表 1 为不同激发剂和样品带类型对质谱效率的影响。样品用量为 $2\ \mu\text{g}$ Pd。TaF₅ 的效果要差于其他两种激发剂, 胶体石墨和磷酸硅胶则效果相当, 质谱效率在 10^{-7} 量级。舟型带是在单带基础上做的改进, 利用专用工具在铼带中间压出一个下凹的矩形坑, 将样品涂在坑中, 这样起到样品积聚在一个腔体中, 加大离子碰撞几率, 从而提高电离效率。舟型带比单带的质谱效率提高了 2 倍以上, 证明舟型带对于增加样品电离确实有效果, 最高质谱效率达到 4.55×10^{-7} 。从实验结果看, 由于 Pd 的高电离电位等物化性质, 采用热表面电离质谱测量 Pd 的灵敏度仍然不高。由于质谱效率普遍在 10^{-7} 量级, 因此测量微量量级的 Pd 样品才能保证 $(10^3\text{--}10^4)\ \text{s}^{-1}$ 的离子流强度, 对于纳克以下的超微量 Pd 样品来说, 采用热电离质谱测量很困难。

表 1 Pd 样品的质谱效率测量
Table 1 Mass efficiency of Pd sample.

样品带类型 Filament type	激发剂 Loading reagents	最大离子流强度 / s^{-1} Maximum ion stream intensity	测量时间 / min Duration	质谱效率 Mass efficiency
单带 Single filament	TaF ₅	1 150	310	3.19×10^{-8}
单带 Single filament	胶体石墨 Colloidal graphite	1 500	1 650	1.99×10^{-7}
单带 Single filament	磷酸硅胶 Phosphate silica-gel	2 800	740	1.70×10^{-7}
舟型带 V-type filament	TaF ₅	800	290	2.08×10^{-8}
舟型带 V-type filament	胶体石墨 Colloidal graphite	5 800	1 180	4.22×10^{-7}
舟型带 V-type filament	磷酸硅胶 Phosphate silica-gel	6 300	1 250	4.55×10^{-7}

2.2 微量量级 Pd 样品的热表面电离质谱测量

图 1 是带电流与温度的关系曲线图, 基本上呈线性关系, 在 5 A 电流以后温度增幅趋缓。观察了各个样品, 基本上都是在 $1\ 950\ ^\circ\text{C}$ 左右开始有 Pd

离子信号出现, 随着温度上升, Pd 离子峰也稳定增长。但需要控制带温度尽量处于 $2\ 300\ ^\circ\text{C}$ 以下, 否则铼带很容易烧断而导致测量中断。

图 2 是天然 Pd 同位素(^{102}Pd 、 ^{104}Pd 、 ^{105}Pd 、 ^{106}Pd 、 ^{108}Pd 和 ^{110}Pd)的各离子峰谱图, 热表面电离质谱测

量的是 Pd⁺单原子单电荷正离子。由图可见，各同位素峰形较好，无明显杂质峰。各峰的同位素丰度与 Pd 的天然同位素丰度分布吻合，证明在本文质谱测量条件下可以得到无干扰的 Pd 离子信号。

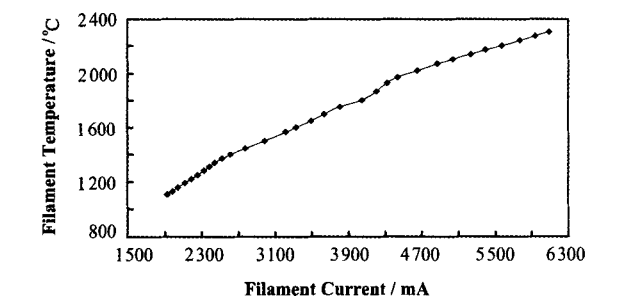


图 1 温度与带电流的关系
Fig.1 Relation between temperature and filament current.

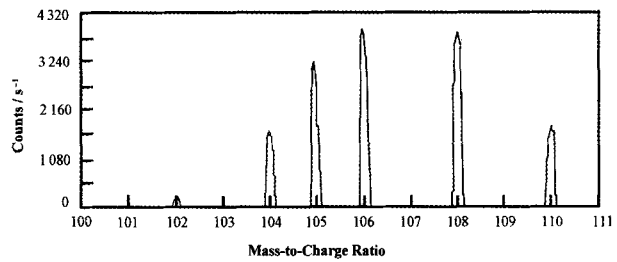


图 2 Pd 的热电离质谱图
Fig.2 TIMS spectrum of Pd sample.

测定了 2 μg 天然 Pd 样品的同位素比值，采用磷酸硅胶激发剂，实验结果如表 2 所示。¹⁰⁶Pd/¹⁰⁸Pd 测量平均值与标称值偏差为 0.36%，测量相对标准偏差为 0.14%；¹⁰⁵Pd/¹⁰⁸Pd 测量平均值与标称值偏差为 0.49%，测量相对标准偏差为 0.15%。证明对于微量级 Pd 样品，同位素比值测量的准确度和精度均较好。

但是由于热电离质谱离子源最高温度只能达到 2 400 °C 左右，因此限制了 Pd 的质谱效率最高只能达到 10⁻⁷ 量级。这样对于 ng 以下的痕量 Pd 样品来

说，难以获得超过 10³ s⁻¹ 的稳定离子流，无法进行准确的测量。

此外，还开展了 Pd 的负热电离质谱技术探索研究。负热表面电离质谱技术(NTIMS)最早由 Heumann 等^[8-11]于上世纪 80 年代建立，主要用于测量电离电位较高、采用正离子质谱难以分析的元素。在地质年代学领域，采用负热电离质谱测量 Re、Os、B 等元素已经有了较多成功的例子。通过实验证明，在使用了低功函碱金属化合物作为发射剂的情况下，并未检测到 Pd 的含氧负离子、含氯负离子等稳定负离子信号，说明由于 Pd 不能在热电离质谱测量条件下形成稳定负离子，因此不适合于负热电离质谱方法。

通过对 Pd 的热电离质谱分析的研究，证明了热表面电离质谱对于 Pd 的探测灵敏度在 0.1 μg 量级左右。今后要解决 ng 以下的痕量 ¹⁰⁷Pd 样品的测量问题，还需要考虑如 ICP-MS、加速器质谱等高能质谱仪器。ICP-MS 离子源为电感耦合等离子体，可以达到 8 000 °C 温度，高电离电位元素 Pd 也可以完全电离。加速器质谱则可以将待测核素粒子加速到极高能量，再剥蚀外层电子得到 Pd 的高价离子，对 Pd 的探测灵敏度是目前各种质谱技术中最高的。但是由于热电离质谱能量分散小，其同位素比值测量精度仍然是各种质谱技术中最高的，因此对于微量级 Pd 样品的同位素测量，仍可以考虑采用热电离质谱。而且即使采用 ICP-MS、加速器质谱测量痕量 ¹⁰⁷Pd 样品，也必须要具备钯同位素标准样品来对测量结果进行校正，而这也需要采用热电离质谱对钯同位素标准样品进行同位素比值的校准。因此热电离质谱可以和 ICP-MS、加速器质谱优势互补，充分发挥各自在测量精度和探测灵敏度上的优势，实现对痕量 ¹⁰⁷Pd 的分析。

表 2 天然 Pd 样品的同位素比值测量
Table 2 Isotope ratio measurement of natural Pd sample.

¹⁰⁶ Pd/ ¹⁰⁸ Pd ⁽¹⁾	平均值及相对标准偏差	与标称值偏差 Nominal deviation	¹⁰⁵ Pd/ ¹⁰⁸ Pd ⁽²⁾	平均值及相对标准偏差	与标称值偏差 Nominal deviation
	Average and RSD			Average and RSD	
1.026 6; 1.028 6;	1.029 2	0.36%	0.838 1; 0.837 7;	0.839 8	0.49%
1.031 1; 1.028 7;	(0.14%)		0.838 4; 0.840 6;	(0.15%)	
1.029 8; 1.030 6;			0.840 8; 0.841 1;		
1.028 9; 1.029 5;			0.839 9; 0.839 6;		
1.027 3; 1.030 6			0.840 4; 0.840 8		

注：(1) ¹⁰⁶Pd/¹⁰⁸Pd 天然标称值：1.032 9；(2) ¹⁰⁵Pd/¹⁰⁸Pd 天然标称值：0.843 9。
Notes: (1) Natural ¹⁰⁶Pd/¹⁰⁸Pd nominal value: 1.032 9; (2) Natural ¹⁰⁵Pd/¹⁰⁸Pd nominal value: 0.843 9

3 结语

研究了 Pd 的热表面电离质谱分析技术, 对比了 TaF₅、胶体石墨和磷酸硅胶等三种激发剂对 Pd 的质谱效率的影响。TaF₅ 的效果要差于其他两种激发剂, 胶体石墨和磷酸硅胶则效果相当, 质谱效率在 10⁻⁷ 量级。采用舟型带比单带的质谱效率提高了 2 倍以上, 最高质谱效率达到 4.55×10⁻⁷。测定了 2 μg Pd 样品的同位素比值, ¹⁰⁶Pd/¹⁰⁸Pd 测量平均值与标称值偏差为 0.36%, 测量相对标准偏差为 0.14%(n=10), 证明对于微克量级 Pd 样品的同位素比值测量可以获得较好的准确度与精度。通过对 Pd 的热电离质谱分析的研究, 证明了热表面电离质谱对于 Pd 的探测灵敏度在 0.1 μg 量级左右。今后要解决 ng 以下的痕量 ¹⁰⁷Pd 样品的测量问题, 还需要考虑如 ICP-MS、加速器质谱等高能质谱仪器。但是即使采用 ICP-MS、加速器质谱测量痕量 ¹⁰⁷Pd 样品, 也必须具备钯同位素标准样品来对仪器进行校正, 而这也需要采用热电离质谱对钯同位素标准样品进行同位素比值的校准。因此热电离质谱可以和 ICP-MS、加速器质谱优势互补, 充分发挥各自在测量精度或探测灵敏度上的优势, 实现对痕量 ¹⁰⁷Pd 的分析。

参考文献

- Gomez M B, Gomez M M, Palacios M A. Control of interferences in the determination of Pt, Pd and Rh in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, **404**: 285–294
- Richard W C, Erik H H. Extending the ¹⁰⁷Pd-¹⁰⁷Ag chronometer to low Pd/Ag meteorites with multicollector plasma-ionization mass spectrometry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, **65**(11): 1839–1848
- Kiril S, Violeta S, Veselin K, *et al.* Investigation of ICP-MS spectral interferences in the determination of Rh, Pd and Pt in road dust: assessment of correction algorithms *via* uncertainty budget analysis and interference alleviation by preliminary acid leaching[J]. *Talanta*, 2008, **77**: 889–896
- Matti N, Harri K, Keijo E, *et al.* Development of analytical methods for the determination of sub-ppm concentrations of palladium and iron in methotrexate[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2004, **35**: 433–439
- 靳新娣, 朱和平. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铂、钯、钌、铑、铱和金[J]. *分析化学*, 2001, **29**(6): 653–656
JIN Xindi, ZHU Heping. Determination of Pt, Pd, Ru, Rh, Ir and Au in geological samples by double focusing high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2001, **29**(6): 653–656
- 朱燕, 李晓林, 李玉兰, 等. 同位素稀释电感耦合等离子体质谱法分析降尘铂族元素[J]. *分析化学*, 2011, **39**(5): 695–699
ZHU Yan, LI Xiaolin, LI Yulan, *et al.* Determination of platinum group elements in fall dust by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, **39**(5): 695–699
- White F A, Wood G M. Mass spectrometry—applications in science and engineering[M]. New York: John Wiley and Sons Publication, 1986: 45–46
- Heumann K G, Koppe M, Wachsmann M. New developments in negative thermal ionization mass spectrometry and its applications[R]. *Proceeding Fifth ASMS Conference on Mass Spectrometry*, 1989: 414–416
- Ambre L, Geoff M, Nowell D, *et al.* ¹⁸⁴Os/¹⁸⁸Os and ¹⁸⁶Os/¹⁸⁸Os measurements by negative thermal ionisation mass spectrometry (NTIMS): effects of interfering element and mass fractionation corrections on data accuracy and precision[J]. *Chemical Geology*, 2008, **248**: 342–362
- Susanne B. Boron isotopic analysis of natural fresh and saline waters by negative thermal ionization mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 1997, **143**: 255–261
- Katsuhiko S, Yoshiki M, Nobuyuki K. Precise Re isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry (NTIMS) using total evaporation technique[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2004, **235**: 97–101

Analysis technology of high ionization potential element palladium by thermal ionization mass spectrometry

TANG Lei LIU Xuemei LONG Kaiming YANG Tianli

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

Abstract Background: ^{107}Pd is an important long-lived fission product of Palladium isotope which is important in cosmology, nuclear technology and environmental studies. The analysis of Pd by Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS) is difficult because Pd has high ionization potential (8.33 eV). **Purpose:** The paper attempts to improve mass efficiency of Palladium in TIMS. **Methods:** Three loading reagents including TaF_5 , colloidal graphite and phosphate silica-gel are compared. In the three loading reagents, colloidal graphite and phosphate silica-gel are better than TaF_5 , their mass efficiency can reach 10^{-7} . Using V-type filament, the most of mass efficiency reaches 4.55×10^{-7} which is twice as high as that by using single filament. **Results:** The isotope ratio of 2- μg Pd sample was measured with the loading reagent of phosphate silica-gel, $^{106}\text{Pd}/^{108}\text{Pd}$ deviated 0.36% with standard value, RSD was 0.14% ($n=10$). **Conclusion:** The experimental results show that the measurement of microgram Palladium sample can obtain good accuracy and precision by using appropriate loading reagents and V-type filament.

Key words Pd, Palladium, Thermal ionization mass spectrometry, Mass efficiency

CLC TL817.4