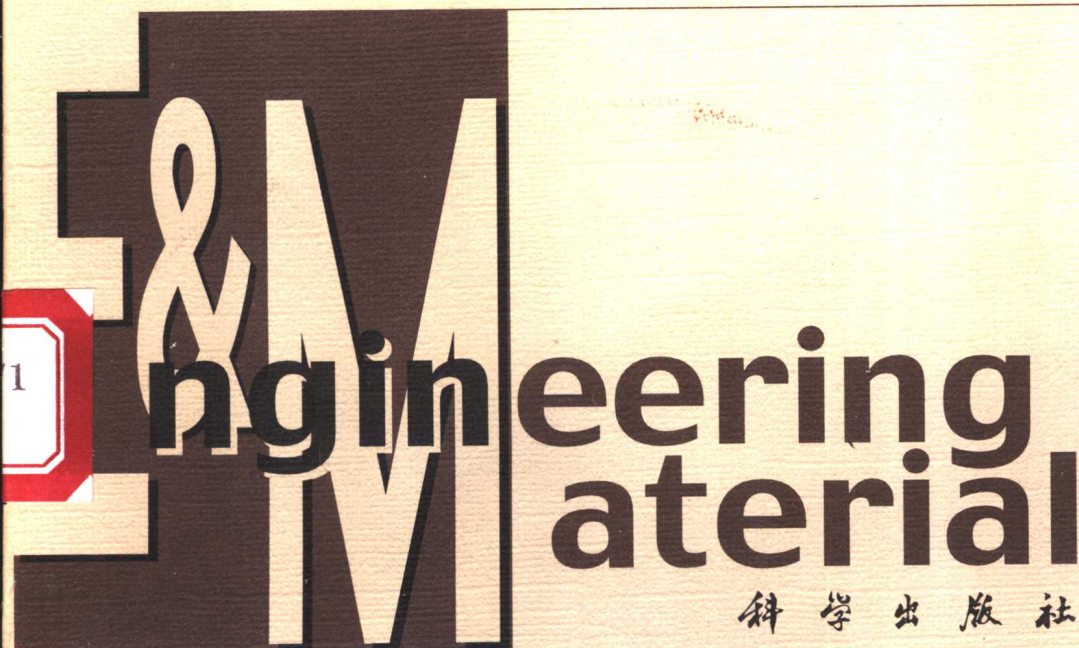


 国家自然科学基金研究专著
NATIONAL NATURAL SCIENCE FOUNDATION OF CHINA



石墨的热离子发射 特性及其应用

肖应凯 著





国家自然科学基金研究专著
NATIONAL NATURAL SCIENCE FOUNDATION OF CHINA



石墨的热离子发射 特性及其应用

肖应凯 著

科学出版社

内 容 简 介

本书系统地论述了石墨的非还原热离子发射特性和利用这些特性所建立的高精度硼、氯、溴、氧、氮同位素质谱测定的方法,并对它们在这些元素的同位素化学与地球化学研究中的应用和进展进行介绍。全书共分八章,第一章简要介绍石墨的基本特性,其中包括石墨的物理化学特性、石墨的晶体结构和种类;第二章简要叙述热电离基本理论,主要包括热电离离子源、正热电离、负热电离和涂样技术等;第三章对石墨的还原热离子发射的基本理论、涂样技术和在几种元素同位素测定上的应用做了介绍;第四~八章是本书的重点,系统地对石墨的非还原热离子发射特性、硼、氯、溴和硝酸盐中氮、氧同位素组成的测定及其在同位素化学与地球化学研究中的应用和进展进行详细论述和讨论。

本书可供科研单位、高等院校从事同位素质谱测定方法及同位素化学与同位素地球化学研究的人员参考,也可作为高等院校教学中的参考教材。

图书在版编目(CIP)数据

石墨的热离子发射特性及其应用/肖应凯著. —北京:科学出版社,2003
ISBN 7-03-011430-2

I. 石… II. 肖… III. 石墨-离子发射-特性-研究 IV. 0613.71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 032531 号

责任编辑:童安齐 刘剑波/责任校对:刘小梅
责任印制:刘士平 /封面设计:张 放

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年6月第一版 开本:787×1092 1/16

2003年6月第一次印刷 印张:17 1/2

印数:1-1500 字数:400 000

定价:35.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

人们知道,石墨是由碳原子组成,与金刚石和无定型碳同是碳的同素异形体,它是一种具有广泛工业用途的原料,但是它作为一种在高温下的还原性热离子发射剂则是近 30 年来的事,在解决难电离元素同位素组成的测定中发挥了重要的作用。人们未曾想到,在低温下,石墨还具有一种非还原热离子发射特性。这种奇异特性的发现,在热电离理论的发展及元素同位素质谱测定新方法的建立上具有重要的理论意义和实际应用价值。到目前为止,国内外还没有一本著作对石墨的热离子发射特性进行系统总结。鉴于此,本人不顾时间的仓促,撰写了本专著,以此促进此领域的发展。

本书重点是对石墨的热离子发射特性进行描述,其中包括热离子发射原理和元素同位素测定的实例。由于石墨的非还原热离子发射特性是本人及所领导的课题组首次发现并成功地应用到某些元素同位素的测定中,因此本书对石墨的非还原热离子发射给予更多篇幅的叙述,而这些叙述的基本材料的主要来源是作者及其所领导的课题组成员所公开发表的论文或尚未公开发表的资料。为了使本书内容更为丰富多彩,还对石墨的基本特性和热电离基本理论进行了简要叙述,这些内容与石墨的热离子发射特性密切相关。

本书是在中国科学院青海盐湖研究所和中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室有关领导和科技处等有关部门的关心和支持下写作成功的。中国科学院地球环境研究所刘卫国研究员为本书提供了部分章节的内容。在本书写作过程中得到了作者所领导的课题组所有成员的大力协助,得到了妻子柳芳霞女士在生活上的精心照顾。本书由中国科学技术大学彭子成教授、国家标准物质研究中心赵墨田研究员和中国科学院青海盐湖研究所魏海珍博士检查、修改和审查,在此一并致以谢意。本书的出版得到国家自然科学基金委员会和中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室的资助,特表示衷心的感谢。

限于本人水平所限,错误之处在所难免,敬请读者指正。

肖应凯

中国科学院青海盐湖研究所

中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室

2002 年 12 月

目 录

第一章 石墨的基本特性	1
1-1 石墨的物理化学特性	1
1-1-1 物理特性	1
1-1-2 化学特性	2
1-2 石墨的晶体结构	3
1-2-1 理想的六边形层状结构	3
1-2-2 理想的斜六边形晶格结构	3
1-2-3 晶体缺陷结构	4
1-3 石墨的种类	5
1-3-1 天然石墨	5
1-3-2 人造石墨	5
参考文献	6
第二章 热电离基本理论	7
2-1 热电离离子源	7
2-2 正热电离	11
2-3 负热电离	13
2-4 涂样技术	13
2-5 本底空白	15
参考文献	18
第三章 石墨的还原性热离子发射	19
3-1 基本原理和涂样技术	19
3-1-1 基本原理	19
3-1-2 涂样技术	20
3-2 几种元素同位素组成的测定	21
3-2-1 铀同位素组成测定	21
3-2-2 钍同位素组成测定	25
3-2-3 铯和钡同位素组成测定	26
3-2-4 稀土元素同位素组成测定	31
参考文献	34
第四章 石墨的非还原热离子发射	36
4-1 $M_2BO_2^+$ 型离子的发射	36
4-2 M_2X^+ 型离子的发射	39
4-3 $M_2NO_2^+$ 型离子的发射	45

4-4	不同品种石墨对 $M_2BO_2^+$ 和 M_2X^+ 型离子发射的影响	46
4-5	不同材料金属带对 $M_2BO_2^+$ 和 M_2X^+ 型离子的发射	53
	参考文献	54
第五章	石墨存在下硼同位素组成的测定	55
5-1	硼同位素测定方法	55
5-1-1	实验	56
5-1-2	结果	57
5-2	硼同位素组成测定中的干扰	62
5-2-1	质谱峰叠加干扰	62
5-2-2	甘露醇的影响	66
5-2-3	质量歧视效应	69
5-3	硼同位素组成测定中硼的提取和纯化	69
5-3-1	硼特效离子交换树脂分离硼	70
5-3-2	混合离子交换树脂分离硼	76
5-3-3	非混合离子交换树脂分开使用分离硼	79
5-3-4	二次离子交换树脂分离硼	82
5-4	硼同位素组成测定的应用	85
5-4-1	pH 和温度对盐湖卤水和沉积物间硼同位素分馏的影响	86
5-4-2	海水蒸发时蒸气相硼的浓度及硼同位素分馏	95
5-4-3	硼溶液蒸发时硼的挥发及硼同位素分馏	102
5-4-4	大柴达木湖的硼同位素组成	109
5-4-5	青海柴达木盆地盐湖的硼同位素组成	114
5-4-6	中国盐湖的硼同位素组成	121
5-4-7	石盐包裹体的硼同位素组成	125
5-4-8	南海珊瑚礁硼同位素组成及其环境意义	133
5-4-9	海水入侵中的硼同位素测定方法	138
5-4-10	青海和西藏的某些天然硼酸盐矿物的硼同位素组成	144
5-5	$Cs_2BO_2^+$ -石墨技术在硼同位素测定和地球化学研究中的进展	146
5-5-1	$Cs_2BO_2^+$ -石墨技术的硼同位素测定进展	146
5-5-2	$Cs_2BO_2^+$ -石墨技术的硼同位素地球化学研究进展	157
	参考文献	170
第六章	石墨存在下氯同位素组成的测定	174
6-1	氯同位素测定方法	174
6-2	氯同位素测定中主要的影响因素	182
6-2-1	实验部分	182
6-2-2	阴阳离子的干扰	183
6-2-3	样品溶液 pH 对 $^{37}Cl/^{35}Cl$ 值测定的影响	186
6-2-4	氯涂样量对 $^{37}Cl/^{35}Cl$ 值测定的影响	191
6-2-5	结论	192

6-3 氯同位素测定的应用	192
6-3-1 氯同位素标准物质的研制	192
6-3-2 海水的氯同位素组成	195
6-3-3 盐类矿物结晶时的氯同位素效应	203
6-3-4 大柴达木湖的氯同位素组成	208
6-3-5 青海柴达木盆地盐湖氯同位素组成的分布特征	211
6-3-6 第四纪石盐沉积中的氯同位素组成	217
6-3-7 马海地区盐湖氯同位素特征及环境意义	220
6-3-8 昆特依盐湖氯同位素特征及古气候意义	223
6-3-9 柴达木盆地盐湖卤水硼同位素、氯同位素水化学特征	225
6-4 Cs_2Cl^+ -石墨技术在氯同位素测定和地球化学研究的进展	230
6-4-1 Cs_2Cl^+ -石墨技术在氯同位素测定研究中的进展	231
6-4-2 Cs_2Cl^+ -石墨技术在氯同位素地球化学中的研究进展	233
参考文献	238
第七章 石墨存在下溴同位素的测定	240
7-1 实验	240
7-2 结果	240
参考文献	245
第八章 石墨存在下硝酸盐中氮和氧同位素的测定	246
8-1 实验部分	246
8-2 结果	247
8-3 结论	250
参考文献	251
附录	252
I-1 元素原子量(2001)	252
I-2 元素同位素组成(1997)	259
I-3 元素同位素表	266
I-4 元素的基本参数	269

第一章 石墨的基本特性

石墨、金刚石和无定型碳是碳的三种同素异形体,同样由碳原子组成,但它们的性质则显著不同。它们之间主要的差别在于碳原子的空间排列不同。金刚石是所有物质中硬度最大的一种,在所有单质中,它的熔点最高,达 3823K。金刚石晶体属立方晶系,是典型的原子晶体。每个碳原子都以 sp^3 杂化轨道与另四个碳原子形成共价键,构成正四面体。由于金刚石晶体中 C—C 键很强,所有价电子又都参与了共价键的形成,使晶体中没有自由电子,所以金刚石不仅硬度大、熔点高,而且不导电。

石墨晶体属于六方晶系,碳原子以 sp^2 杂化轨道和邻近的三个碳原子形成共价键,构成六角平面的网状结构,这些网状结构又连成片层结构。在石墨中,碳原子处于正六角形的角上,所有碳原子层都互相平行。在无定型碳中,在一个平面上,六角形的碳原子排列多少是有规则的,但平面与平面之间的排列则是杂乱的。石墨和无定型碳一般都是由按六角晶格排列的碳原子小片状体组成,而由于排列的序数不同,这些小片状体可以产生不同的品种。最高度的有序结构是碳原子小片状体相当大,并且互相平行,这就是石墨晶体结构。另外,无定型碳是最无秩序的结构,它只有少量的、平均尺寸约为 25 pm 的平面层互相平行,其他的定向却是杂乱的。在这两个极端之间,可以存在许多分阶段的中间结构,这种过程就是石墨化过程^[1,2]。

1-1 石墨的物理化学特性

1-1-1 物理特性

从 X 射线晶体参数计算的理想石墨的密度为 2.265g/cm^3 ,但由于大量堆积缺陷的存在,实际上天然石墨的密度很少大于 2g/cm^3 ,而人造石墨的密度经常低于 1.6g/cm^3 ,因此石墨的密度可给出石墨缺陷的信息。

采用氮吸附和吸附等温线分析估计的石墨的比表面积范围为 $0.47\sim 0.87\text{m}^2/\text{g}$ 。氧化能使比表面积增加到 $2\text{m}^2/\text{g}$,辐射时比表面积将减少,但加热可使其复原。

石墨的机械特性,包括可缩性、硬度系数、摩擦行为等都与它的层状结构有关。在室温下石墨的可缩性在不同方向上是不同的,与 c 轴方向相比, a 轴方向的可缩性将可忽略。石墨的宏观可缩性可与金刚石相比较,大约为 $5.8\times 10^{-12}\text{cm}^2/\text{dyn}$ ^①。由于石墨层与层间的结合力很弱,各层容易滑动,所以石墨具有良好的润滑特性,可广泛地用做工业润滑剂。具有优良机械特性的石墨的莫氏硬度为 1 或 2,但石墨化度低的碳具有高的硬度和差的润滑行为。由于石墨的层状结构,在不同方向上的硬度差别很大,在六面体平面上的硬度

① $1\text{dyn}=1\times 10^{-5}\text{N}$,下同。

高达 9,而沿 *c* 轴方向的硬度只有 0.5。

石墨的比热容为 $0.71 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})(20^\circ\text{C})$,熔点为 3700°C ,温度高于 450°C 时,石墨在空气中开始氧化,在 3000°C 以下的还原性及中性介质中,其热稳定性很高。

石墨是一种理想的非金属导热材料,石墨的导热系数比其他非金属材料大 100 倍,比不锈钢大 4 倍。石墨的导热系数与石墨化度有关,石墨化度越高,导热系数也越大。石墨的导热性能和一般金属材料不同,一般金属的导热系数随温度升高而增大;石墨则相反,在室温下具有非常高的导热系数,温度升高后,导热系数反而下降。

石墨具有优良的导电性能,主要是因为石墨晶体中存在着容易运动的电子,因此其电阻率很低。

1-1-2 化学特性

石墨是化学稳定性最好的物质之一。在室温下,除强氧化性物质和部分卤素外,几乎在所有化学介质中均是稳定的。人造石墨的化学稳定性见表 1-1-1。石墨的化学稳定性主要取决于所含灰分、吸附的气体及合成反应时所使用的助剂。其化学反应有三种类型:氧化;在高温金属中熔解生成碳化物;生成石墨层间化合物。

表 1-1-1 人造石墨的化学稳定性^[3]

介 质	耐 蚀 情 况
空气	400 C 以下稳定; >400~460 C 开始氧化; 高纯石墨 520~560 C 开始氧化
水蒸气	>700 C 开始氧化
二氧化碳	>900 C 开始氧化
无机酸	
硫酸	浓度<80%时稳定; 浓度 90%、100 C 时不耐; 浓度>90%时不耐
硝酸	浓度<10%、100℃时不耐; 浓度 20%、80 C 不耐; 浓度 30%、50 C 不耐; 浓度>30%不耐
铬酸	浓度>20%、50 C 不耐; 浓度>50%不耐
氯酸	不耐
次氯酸	不耐
王水	不耐
其他无机酸	耐蚀
有机酸类	耐蚀
碱及氢氧化物	耐蚀
盐类	除次氯酸盐(钾、钠、钙、锂盐)外均耐蚀
氟	干、湿均不耐
氯	对于气耐蚀; 湿气高温时腐蚀; 氯水高温时腐蚀
溴	干、湿气及液体均不耐
碘	浓度<90%、常温耐蚀; 浓度>100%液体及碘气不耐
钙	严重腐蚀
锂	严重腐蚀
有机化合物	在 200 多种醇、醛、醚、酮、酯、烃及石油产品中均耐蚀

石墨在高温空气、水蒸气及二氧化碳中可被氧化,但是,开始氧化的温度及反应速率是不同的。温度对氧化反应影响较大,在低温下,随石墨种类不同,氧化速率有明显的差异,在高温下,石墨种类产生的反应速率的差异就不大了,因为在高温时,控制氧化速率的是材料表面上气体的流速,而与石墨种类无关。

1-2 石墨的晶体结构

1-2-1 理想的六边形层状结构

理想的石墨晶体中,碳原子以 sp^2 杂化轨道和邻近的三个碳原子形成单共价键,C—C 键长 141.5 pm,构成六角平面的网状结构,这些网状结构又连接成片层结构,片层间以分子间力结合起来,天然石墨晶体片层间的距离为 335.4 pm。其结构见图 1-2-1^[4]。不同产地的天然石墨晶体的层间距离有所不同。对于理想的石墨晶体结构,每层都是平坦的,任何一层的碳原子都处于正六边形的中心点,并形成 *ababab* 顺序的堆积,这意味着,第三层是第一层在 *c* 轴上的重复。

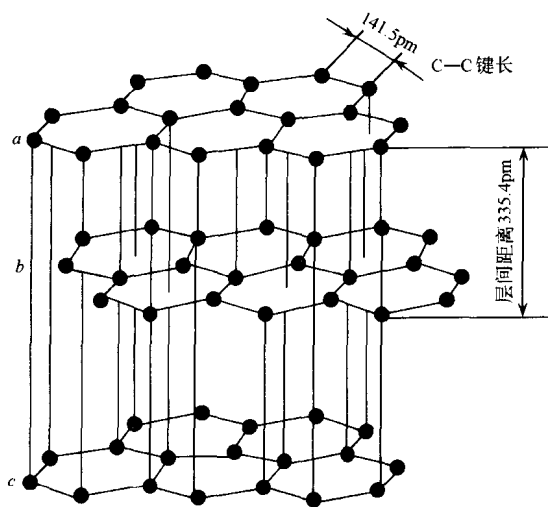


图 1-2-1 理想的六边形石墨晶体结构

1-2-2 理想的斜六边形晶格结构

理想的石墨斜六边形晶格也具有与理想的正六边形晶格相同的平坦的六边形网状结构,但是第三层与第二层的关系和第二层与第一层的相同,在 *c* 轴上形成 *abcabc* 顺序的堆积。天然石墨中正六边形和斜六边形两种晶体堆积可以同时存在,有时斜六边形晶体堆积可高达 30%。机械或化学的处理可以改变这两种结构的比例。例如,碾磨结晶优良的石墨可使斜六边形晶体结构的成分由 4%~5%增至 15%。在人造石墨中斜六边形晶格几乎不存在,因为加热到 2000~3000℃时,斜六边形晶格将转变为正六边形晶格,这表明正六边形晶格更稳定。

1-2-3 晶体缺陷结构

理想的三维石墨晶格在石墨化过程中可能遭受破坏,即产生缺陷,石墨中不同缺陷结构的差异和稳定性在解释固体碳所表现出的各种特性时非常重要。X射线衍射通常被用来进行石墨晶体缺陷结构的鉴定。石墨的晶体缺陷结构主要有层面堆积缺陷、碳网键缺陷和空隙缺陷等。

(1) 层面堆积缺陷

虽然以平行的层存在的完美而平坦的碳原子六边形网可能偏离正六边形或斜六边形序列,这种碳的六边形结构可能是非常完美的,但是平行的层却表现无序的堆积次序,这种碳处于紊乱状态。精密的层间距离对层紊乱是相当灵敏的,非石墨化的碳在 2000℃ 长时间加热后不产生完整的三维次序,层间距离为 370 pm,而石墨化碳在加热到 1200℃ 时晶格缺陷开始降低,而加热到 2200℃ 时成为很好的有序排列,在排列前,石墨化碳的层间距离是 344 pm,混合结构的平均层间距离 $d(\text{pm}) = 344.0 - 8.6(1-p) - 6.4p(1-p)$, p 为无序层的分数,当无序层消失后 ($p = 0$),理想的石墨层间距离为 335.4 pm,混合结构的平均层间距离随无序层增加的变化见图 1-2-2^[4]。

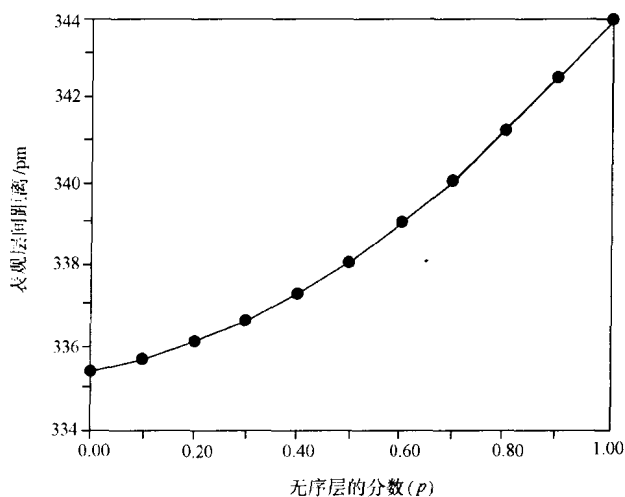


图 1-2-2 混合结构的平均层间距离随无序层分数(p)增加的变化

(2) 碳网键缺陷

两种理想的石墨结构是平行有序排列的无限大的六边形网,但实际上这些网的大小总是有限的,这种有限大小的网可认为是一种碳的大分子,在近理想石墨情况下具有芳香化合物的特点。在这一特点上,石墨可认为是有机芳香化学系列中的一种,因此石墨的碳网状结构中可能出现其他类芳香化合物的碳网,产生碳网键缺陷,这类缺陷主要有边缘缺陷、键异性缺陷、化学缺陷等。

边缘缺陷:有机物质热分解时,六角碳网平面不断形成和长大,当处理温度不够高时,六角碳网的边缘上仍连接着不同的官能团。在原子或官能团间斥力作用下,使碳网平面弯曲、位错,产生边缘缺陷。

键异性缺陷:因为构成石墨结晶的碳原子的价态是 sp^2 杂化态。实际上并不完全如

此,碳原子或官能团可以和具有 sp^3 、 sp 等杂化态的原子相连接,形成交叉的复杂的键合形式,引起碳网的弯曲,产生缺陷。

化学缺陷:当碳网结构中存在其他杂原子,即使它们居于正常的晶格位置,但由于杂原子的大小和电荷与碳原子不同,会在它周围一定范围内引起局部应力,导致晶格畸变,产生化学缺陷。

(3) 空隙缺陷

在原料炭化和制品焙烧过程中,有机物发生热解或聚合反应,此时有不少气相产物逸出,从而在基体内形成大大小小的孔隙和裂纹,产生空隙缺陷。

1-3 石墨的种类

1-3-1 天然石墨

在世界很多国家,如斯里兰卡、奥地利、加拿大、美国、马达加斯加、墨西哥、意大利等和我国都发现了大量的石墨沉积矿,这就是天然石墨。天然石墨是一种非金属矿物,按照矿石中石墨的结晶形状,石墨矿石可分为晶质石墨矿石和土状石墨矿石。晶质石墨矿中的石墨,按其结晶的形状可分为两种:形状呈颗粒状的致密块状石墨矿石和形状呈鱼鳞状的鳞片状石墨矿石。一般来说,天然石墨都含有一定数量的杂质,主要有硅、铁、氢、氧和其他痕量元素。天然石墨的碳晶体不很完整,完整的、较大尺寸的三维晶体不常见。天然石墨的外观各种各样,未被其他物质污染和清洗后的石墨沉积是一种具有金属光泽的小薄片,这些晶体的碳含量都高。天然石墨中的杂质可采用浓 HCl 回流和浓 HF 漂洗的方法除去,也可采用四氯化碳或六氟化硫萃取的方法提纯。通过在氯气和碳酸钠中加热,石墨中的灰分可减少到 0.04%,这样处理后的石墨在 2000℃ 以上的真空中加热可进一步除去保留的卤素化合物,要获得更高的纯度必须要在 3000℃ 以上的高温下处理。

1-3-2 人造石墨

人造石墨是以无烟煤、焦炭、沥青等为原料,经粉碎、筛分、煅烧等工艺过程而制成的产品,生产人造石墨的工艺过程称为石墨化过程。石墨化,广义上讲是指固体碳经过 2000℃ 以上高温的处理过程,从结构角度讲,应是碳的乱层结构部分或全部转变为石墨有序结构的结晶化过程。整个石墨化过程大致分为三个阶段:1000~1500℃ 为第一阶段,1500~2100℃ 为第二阶段和 2100℃ 以上为第三阶段。在前两个阶段,碳原子主要是二维有序排列,仍属乱层结构,只有在石墨化炉中通过 2000~3000℃ 的高温处理才能使乱层结构转变成三维有序结构。石墨化过程通常都在石墨化炉中进行,工业石墨化炉都是电热炉,按加热方式可分为直接加热和间接加热,按运行方式可分为连续式和间歇式。

衡量石墨化程度高低可测定石墨化制品的真密度、比电阻和晶格参数。真密度越接近理想石墨的真密度(2.266g/cm^3),石墨化程度越高;单晶石墨在室温时沿层面方向的比电阻为 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$,石墨制品比电阻越低,则石墨化程度越高;理想石墨晶格的 $c_0/2$ 为 335.4 pm, a_0 为 246.1 pm,无序重叠时平均层间距离为 344 pm,石墨制品的平均层间距越接近 335.4 pm,则石墨化程度越高^[5]。

参 考 文 献

- [1] 武汉大学, 吉林大学. 无机化学. 北京: 高等教育出版社, 1994. 726
- [2] L. 曼德尔著. 碳和石墨手册. 翻译小组译. 碳和石墨手册, 1978. 5~35
- [3] 李士贤, 姚建, 林定浩. 石墨. 北京: 化学工业出版社, 1991. 7~18
- [4] Ubbelohde A R, Lewis F A. Graphite and Its Crystal Compounds. Oxford ; The Clarendon Press, 1960. 1~108
- [5] 王曾辉, 高晋生. 碳素材料. 广州: 华东化工学院出版社, 1991. 25~97

第二章 热电离基本理论

因为热电离通常发生在金属的表面,所以也被称为表面电离。热电离分为发射正离子的正热电离和发射负离子的负热电离两种。

2-1 热电离离子源

离子源的功能是将被分析物质的分子或原子电离为带有一定电荷的离子,并形成具有一定能量和几何形状离子束。离子源是质谱计的“心脏”,它决定了整个质谱计的性能。对离子源最基本的要求是离子产额高和离子束能量分散小。热电离源通常由产生离子的金属带和将离子束聚焦并加速进入质量分析器的离子光学系统组成,其结构示意图见图 2-1-1。待测定样品涂在钨、铯、钼等具有高熔点、高功函数的金属带上,当将金属带加热时,在一定温度下,待测定样品的分子或原子将会失去或得到电子而成为带有正电荷或负电荷的离子,获得一定能量后,带电离子将进入离子光学系统,并被聚焦形成具有一定几何形状的离子束,在高电位场中,离子束进一步被加速进入质量分析器。

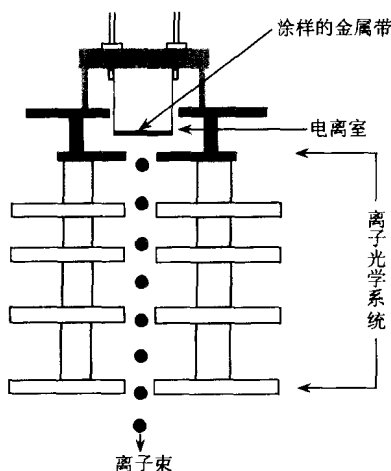


图 2-1-1 热电离离子源结构示意图

热电离源可以分析元素周期表中大约 75% 的天然元素及某些放射性元素的同位素,其主要优点有:离子能量分散较小;因为残余气体不被电离,所以对热电离源真空度要求不是太高;一次涂样的样品量通常可少于 $1\mu\text{g}$;检测的灵敏度很高,三带源可检测到 $1\times 10^{-8}\text{g}$,有时可达 $1\times 10^{-14}\text{g}$;所产生的质谱谱线简单,除了同质异位素以外,没有其他质谱峰的叠加。它的缺点是不同元素的电离概率相差较大,因此不适宜用来进行元素的定量分析;在热电离源中,质量歧视效应、记忆效应、涂样工艺、涂样物质的化学形态、污染物的控制等都能影响同位素测定精度,因此需要给予应有的重视^[1]。

(1) 质量歧视效应

在自然界很多化学或地质过程对不同质量的粒子并不完全一视同仁,这种现象通称为质量歧视效应,质量歧视效应也发生在质谱分析过程中,由于这种效应的存在使测得的同位素比值并不等同于样品中真实的同位素比值,即产生了同位素分馏。

我们知道,粒子热运动速度与粒子自身的质量的平方根成反比,因此质谱测定中凡与粒子热运动有关的过程都存在质量歧视效应,这些过程主要有分子或离子的蒸发、扩散、迁移,其中分子或离子的蒸发影响最大。涂在金属带上的样品受热后,一部分会以分子或原子形式蒸发脱离金属带表面,另一部分会先电离成为带电粒子,进而蒸发并脱离金属带表面,这两种过程都会造成蒸发相中轻同位素的富集和在金属带残留样品中轻同位素的贫化,这种效应使在蒸发相和残留相的同位素比值在开始就偏离样品的真实同位素比值。当蒸发进行到某一程度时,残留相中两种同位素比值达到某一特定值,使蒸发相中两种同位素比值正好与样品的真实同位素比值相等,此时测定的同位素比值是真正准确的,根据理论计算,当样品带上残留样品为原有样品的 36.8% 时,蒸发相中同位素比值正好与原始样品的一致,此时同位素分馏为零^[1]。以锂为例,在蒸发过程中蒸发相和残留相 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 值的变化如图 2-1-2 所示。

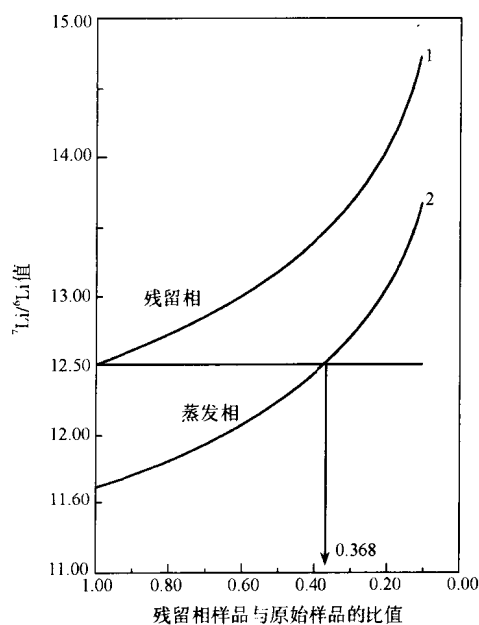


图 2-1-2 Li 原子在带子上蒸发时在蒸发相和残留相的同位素分馏

离子源中由于质量歧视效应所产生的同位素分馏是客观存在的,不能完全消除,但是可以减小,其根本措施就是要减少蒸发形式中两种同位素的相对质量差,即采用大分子质量的化合物形式蒸发。锂同位素的测定是一个非常有力的证明。在早期锂同位素测定中,采用单带涂样, Li^0 或 Li^+ 直接从金属带上蒸发,测得的 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 值比真实的 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 值低很多,通常采用乘 $(6/7)^{1/2}$ 系数加以校正,但这种校正不一定是可靠的,因为严格来讲,这种校正只是在蒸发的开始瞬间才是成立的,但我们不可能测得瞬间的 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 值。为了减小锂同位素测定时的同位素分馏,便采用了多带涂样技术,即将样品的蒸发与电离分开进

行,在蒸发带上样品在低温下将以具有比锂原子质量大得多的分子形式蒸发,从而大大降低了测定中的同位素分馏,使测定的 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 值的准确度大为提高。图 2-1-3 清楚地表明了采用不同分子质量化合物涂样时锂同位素分馏的情况^[2]。随着锂同位素测定方法的改进,所采用的涂样形式已由 LiCl 、 LiNO_3 、 LiI 、 Li_3PO_4 发展到 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$,涂样化合物的分子质量逐渐增大,分馏效应相应减小,测定精度得到提高。采用大分子质量涂样能降低同位素分馏的实例在硼和氯同位素测定上也得到证明。早期测定硼同位素时采用测定 Na_2BO_2^+ 的方法,测定精度一般为 $0.01\%\sim 0.2\%$,采用测定大分子质量的 Cs_2BO_2^+ 后,测定精度已达到 0.006% ^[3]。采用测定 Cl^- 和 Cs_2Cl^+ 的氯同位素测定精度大约分别为 0.2% 和 0.01% ^[4]。

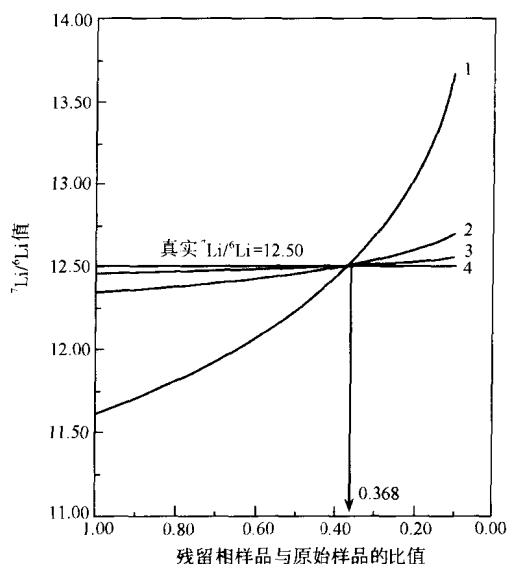


图 2-1-3 不同锂化合物蒸发时的锂同位素分馏

1. Li^0 , $M_1 = 7$; 2. LiCl , $M_1 = 42$; 3. Li_3PO_4 , $M_1 = 116$; 4. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $M_1 = 170$

(M_1 表示相应锂化合物分子的质量)

(2) 记忆效应

质谱测定中的记忆效应表现为一次涂样测定的结果受到残存在离子源内测定过的同种样品的影响,当前后样品的待测同位素丰度相差越大时,记忆效应带来的影响也越大。

在热电离质谱测定中,记忆效应主要由表面吸附和样品沉积两种因素引起。有些活性强的化合物的蒸气与离子源内表面接触时会被吸附,吸附量的多少除了与化合物的性质有关外,还与离子源内表面的材料及光洁度有关。当长期工作以后,样品蒸气在离子源内表面的沉积会越来越多,特别是在源的出口缝及离子光学透镜的狭缝处,如果在高温下工作,沉积在离子源内表面的样品会受热再次蒸发而被电离,影响测定结果的准确性。另外一种情况,虽然测定的元素与离子源已沉积的元素不一样,但它们是同质异位素,这样离子源内表面的沉积也会对测定结果带来影响。例如,离子源内沉积的锶中的 ^{88}Sr 会影响采用 Na_2BO_2^+ 对硼同位素组成的测定。

记忆效应的强弱与所采用的样品化合物的形式有关,如进行锂同位素测定时,采用不

同锂化合物涂样,定量测定的记忆的锂量相差很大,其中以 LiF 的记忆效应最强,平均达 32.6ng,而以 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 最弱,仅为 0.70ng(表 2-1-1)^[5]。LiF 具有最强的活性,因此记忆效应最强。

表 2-1-1 不同锂化合物的记忆效应

涂样形式	LiNO_3	LiCl	LiI	LiOH	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	LiF	Li_3PO_3
记忆量/ng	1.71	1.26	5.56	1.29	0.70	32.6	0.76

超声波和电镀的方法曾被用来消除热电离源的记忆效应,但最有效的办法是对离子源系统进行定期加热烘烤和采用溶剂对离子源的可卸元件进行清洗。一般的热电离质谱仪都带有专门的烘烤设备,可对离子源、分析室管道和高真空泵体进行烘烤,烘烤时间一般要在 24h 以上。通过烘烤,可以将吸附在内壁的气体 and 无机盐类解吸达到清洁的目的。对离子源可卸元件,包括离子光学透镜组件的清洗,通常采用 10% 的 HNO_3 溶液,也可以采用加入少量的 H_2O_2 ,加热至微沸,可将沉积在元件上的无机物溶解而洗脱。对黏着牢固的沉积物需要用打磨的办法才能除去,但由于金相砂纸的硬度较大,哪怕采用再细的金相砂纸打磨也会使元件的表面留下痕迹,从而破坏其光洁度,因此最好采用柔软的去污粉擦洗,可保持其光洁度不变。

(3) 单带热离子源

在单带热离子源中,样品的蒸发和电离在同一条金属带上完成,因此样品的蒸发和电离不能分别进行控制,有时会发生离子流强度和样品消耗速率的矛盾。为了提高离子流强度不得不提高电离温度,在高温下样品会消耗太快而难以获取数量足够的数据。另外,当样品消耗较多时,同位素分馏将变得更为明显,特别是对具有轻质量元素同位素的测定,锂同位素测定将是一个明显的例子。由于锂的两种同位素 ^7Li 和 ^6Li 具有非常大的相对质量差,在单带热离子源中同位素分馏将十分明显,无法进行正常测量。在很多情况下,特别是当待测元素的电离电位较低而质量又较大时,在正常的电离温度下,样品的蒸发不是十分显著,可以在相当长的时间内获得足够强而稳定的离子流,同位素分馏效应也不明显,铯同位素的测定是一个实例。另外,在采用发射剂涂样时,也通常采用单带热离子源,因为发射剂的功能在于增强离子直接从样品中的发射,而不是从样品蒸气中的发射,因此样品必须直接在样品带上电离。发射剂的加入会使离子的电离温度降低,减少样品的蒸发,获得相当好的结果,大多数稀土元素同位素测定均采用加发射剂的单带热离子源。

(4) 多带热离子源

多带热离子源中样品的蒸发和电离是分开进行的,样品在样品带上只进行蒸发,电离是在电离带上进行的,因此样品的蒸发和电离可分别加以控制(图 2-1-4)。通常样品带有较小的电流,在较低温度下使样品蒸发,当样品蒸气与温度更高的电离带接触时便会产生电离。因为样品带的温度较低,会使样品的蒸发速率变得很低,同时电离带的温度又很高,能提高电离效率,因此采用多带热离子源能维持离子流长时间稳定地发射,获得比较精确的同位素组成的测定。多带热电离源在轻质量元素同位素测定中得到成功的应用,特别是对锂同位素组成的测定。在多带热电离源中,锂化合物于低温下从样品带(或称侧带)上蒸发,在电离带(或称中央带)上电离得到 Li^+ ,由于锂化合物具有比锂原子高得多的质量数,因此在蒸发时的同位素分馏将大为降低。多带热电离源的灵敏度不及单带热电