

文章编号 : 0253-9950(2004) 02-0122-03

钡的同位素质谱分析

龙开明, 贾宝亭, 刘雪梅

中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900

摘要: 实现了亚微量级钡的热表面电离质谱 (TIMS) 测量。铯带经除钡处理后, 用磷酸作发射剂和稳定剂, 提高了钡的采集率、离子流幅度和稳定度, 当 ^{138}Ba 的离子流为 $(1 \sim 3) \times 10^{-12} \text{ A}$ 时, ^{137}Ba 与 ^{138}Ba 的同位素丰度比值的相对标准偏差可达到 0.02 %。实验还表明钡同位素分析中的分馏效应不明显。

关键词: 质谱学; 钡同位素分析; 热电离质谱

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A

钡是铀、钚核燃料的高裂变产额核素之一, 在核科学、核能工程、环境保护等方面具有重要的研究价值^[1~4]。由于钡与镭具有相似的化学性质, 在镭的迁移行为研究中, 常常用钡代替镭进行研究^[5,6]。质谱法分析测量钡的同位素丰度比值具有精密度较高的特点, 这对于研究环境样品中的非天然钡的同位素指纹^[7]是十分有益的。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

MAT-262 型同位素质谱计, 美国 Finnigan 公司生产, 其分辨率为 550, 多接收器系统由 5 个法拉第杯和一个离子计数器组成。质谱涂样装置, 1 μL 滴样器。

硝酸钡, 磷酸, 盐酸, AR, 成都化学试剂厂产品。硝酸, BV- 级, 北京化学试剂厂产品。

1.2 实验方法

1.2.1 钡样品制备 称取适量硝酸钡, 溶于 1.5 mol/L 的硝酸中, 制得钡质量浓度为 0.409 mg/mL 的样品溶液; 同样选用 1.5 mol/L 的盐酸溶解适量硝酸钡, 制得钡质量浓度为 0.563 mg/mL 的样品溶液。分别保存在石英烧瓶中。

1.2.2 涂样 采用传统的液体涂样方式。涂样电流为 1.0 A, 先用 1 μL 滴样器取 1 μL 的钡样品溶液涂在铯带上, 然后再涂 2 μL 磷酸, 缓慢加电流至 2.0 A, 停留 1 ~ 2 s, 缓慢降低电流至 0 A。冷

却后送入质谱计进行测量。

1.2.3 空白带处理 在空白铯带中含有少量的钡, 需要进行空白带除气处理。在 6.0 A 的电流条件下, 加热样品带 10 min, 使钡本底减小或消除。实验中试验了盐酸和硝酸两种介质对钡的质谱分析的影响。结果表明: 盐酸介质和硝酸介质对钡的质谱分析无明显的差别。无论是硝酸介质还是盐酸介质, 钡的离子流在开始时出现快速上升, 后又急速下降, 不易出现随时间变化较为平稳的离子流。本文选用磷酸作为钡的发射剂和稳定剂, 以改进钡的同位素分析实验。

实验测量了 4 个样品, 每个样品中钡含量为 0.409 μg , 其结果列入表 1。

表 1 钡的同位素分析

Table 1 Analysis of barium isotope

No.	$S(^{138}\text{Ba}) / (\text{V} \cdot \text{s})$	$N(^{138}\text{Ba}^+)_{\text{total}}$	$Y(^{138}\text{Ba}^+)$
7	1 526.7	9.54×10^{10}	7.455×10^{-5}
1	4 110.1	2.57×10^{11}	2.007×10^{-4}
3	7 396.4	4.62×10^{11}	3.612×10^{-4}
10	2 465.1	1.54×10^{11}	1.204×10^{-4}

注 (Note): 质谱计法拉第接收器的放大器高阻为 $1 \times 10^{11} \Omega$, Y 为离子产额 (Resistance of Faraday cup is $1 \times 10^{11} \Omega$, Y is the yield of ionization)

收稿日期: 2003-07-14; 修订日期: 2003-09-11

基金项目: 中国工程物理研究院预先研究基金资助项目 (2002421050401)

作者简介: 龙开明 (1965 —), 男, 四川巴中人, 副研究员, 核能工程与科学专业。

2 结果和讨论

2.1 ¹³⁸Ba⁺ 离子流特性

实验中采用单带结构离子源。¹³⁸Ba⁺ 离子流(A)和带电流(I)随测量时间(t)的变化示于图 1。从图 1 看出:

(1) 钡离子峰的出峰电流约为 1.5 A,明显低于不使用磷酸发射剂的出峰电流。说明磷酸可以作为钡质谱分析的离子流增强剂。

(2) ¹³⁸Ba⁺ 离子流的峰面积大大增加,说明磷酸作为发射剂起到了增强离子流强度的作用。

(3) ¹³⁸Ba⁺ 离子流的稳定性较好。记录仪上的图谱是一条光滑(无毛刺)、平稳的曲线。说明磷酸对钡的质谱分析起到了稳定剂的作用。实验证明,采用磷酸体系进行钡的质谱分析是一种较好分析方法。在测量中,¹³⁸Ba⁺ 离子流为(1~3)×10⁻¹² A。

(4) 稳定的钡同位素离子流持续时间可长达 6~8 h,加上前期加电流、等待和仪器调节的时间,钡同位素出流时间近 10 h。

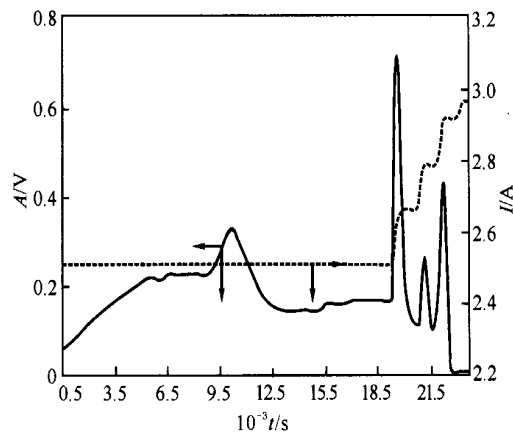


图 1 ¹³⁸Ba⁺ 离子流强度随测量时间的变化图
Fig. 1 Plots of ¹³⁸Ba⁺ current and filament current against time

2.2 钡同位素丰度比值测量结果

用 MAT-262 热表面电离质谱计测量了钡的同位素丰度比值,同时采集了¹³⁴Ba,¹³⁵Ba,¹³⁶Ba,¹³⁷Ba,¹³⁸Ba 的离子流,由于受接收器个数的限制,¹³⁰Ba,¹³²Ba 同位素未测量。

离子流的采集时间为 8 s,20 组数据组成一个数据块(Block),共测量了 63 个数据块,其中¹³⁷Ba 与¹³⁸Ba 的丰度比值的最好的相对标准偏差达到 0.02%,大部分达到 0.03%,测量结果列入表 2。

图 2 为钡同位素丰度比值(R)随测量时间(t)变化的关系图,表 2、图 2 中 R₇₈,R₆₈,R₅₈和 R₄₈分别表示¹³⁷Ba,¹³⁶Ba,¹³⁵Ba 和¹³⁴Ba 与¹³⁸Ba 的丰度比值。从表 2 和图 2 中未看出明显的分馏效应。

表 2 钡的同位素丰度比值

Table 2 Results of barium isotopic abundance ratios

	R ₇₈	R ₆₈	R ₅₈	R ₄₈
R	0.156 1	0.109 0	0.091 3	0.033 4
U/ % (k=1)	0.18	0.34	0.51	0.71

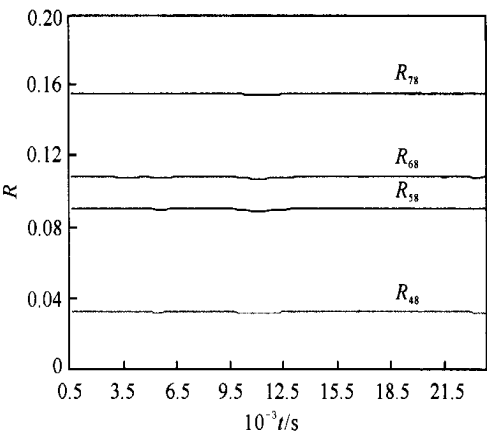


图 2 钡同位素丰度比值随测量时间的变化图
Fig. 2 Plots of barium isotopic abundance ratios against time

3 结 论

用磷酸作钡的同位素质谱分析的发射剂和稳定剂,可以较大幅度地提高钡的采集率、离子流稳定性和离子流幅度,是钡同位素质谱分析的较好方法。目前,本实验室已基本建立了一套较好的钡同位素质谱分析方法。

参考文献:

[1] Curtis D B. Natural Repository Analogue Program [R]: LA-8850-PR. Los Alamos(USA): Los Alamos Scientific Laboratory, 1981.

[2] Yamawaki M, Huang J, Tonegawa M, et al. Study of Prediction of Fission Product Behaviors in Severe Accident [R]: JAERI-TECH-98-003. Tokyo (Japan): Japan Atomic Energy Research Inst., 1998.

[3] Mahan C, Gerth D, Yoshida T. Analysis of TRU Waste for RCRA-listed Elements [R]: LA-UR-96-1662. Los Ala-

- mas(USA) :Los Alamas Scientific Laboratory ,1996.
- [4] Johnson W H , Serkiz S M , Clark S B. Determination of Site Specific Distribution Coefficients of Mixed Waste Contaminants Using an In-situ Approach [R] : CONF-940211-3. Savannah River :Westinghouse Savannah River Co. , 1994.
- [5] Bankston D C. Determination of Barium in Seawater by a Standard Addition Method Adapted to the Direct Current Echelle Optical Emission Spectrometer [R] : DOE EV-10694-2. Woods Hole , Massachusetts : Department of Chemistry Woods Hole Institution , 1980.
- [6] Cook S J. Regional Lake Water Geochemistry of Parts of the Nechako Plateau , Central British Columbia [M] . Victoria : British Columbia. 1999.
- [7] Stetzenbach K. Fingerprinting of Ground Water by ICPMS [R] :DOE/ NV/ 10872-T193. Nevada :Nevada University , Las Vegas. Harry Reid Center for Environmental Studies , 1995.

Analysis of Barium by Isotope Mass Spectrometry

LONG Kai-ming , JIA Bao-ting , LIU Xue-mei

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

Abstract : The isotopic abundance ratios for barium at sub-microgram level are analyzed by thermal surface ionization mass spectrometry (TIMS). Rhenium trioxide used for sample preparation are firstly treated to eliminate possible barium background interference. During the preparation of barium samples phosphoric acid is added as an emitting and stabilizing reagent. The addition of phosphoric acid increases the collection efficiency and ion current strength and stability for barium. A relative standard deviation of 0.02 % for the isotopic abundance ratio of ^{137}Ba to ^{138}Ba is achieved when the ^{138}Ba ion current is $(1 \sim 3) \times 10^{-12} \text{A}$. The experimental results also demonstrate that the isotope fractionation effect is negligibly small in the isotopic analysis of barium.

Key words : mass spectrometry ; analysis of barium ; TIMS