

# 两步激光-飞行时间质谱法测定 铁和镍同位素\*

周鸣飞 秦启宗

(复旦大学激光化学研究所, 上海 200433)

采用两步激光-飞行时间质谱法测定了铁和镍同位素。用532 nm 脉冲激光蒸发铁-镍合金及硫酸亚铁样品, 蒸发产生的原子采用染料激光共振电离并由飞行时间质谱探测。结果表明, 激光蒸发产生的原子束和共振电离激光之间具有很好的时间匹配效率, 与连续加热原子化源相比, 样品利用率提高了约三个量级。

**关键词** 两步激光质谱 共振电离 铁 镍

铁是人体中重要的痕量元素, 铁的测定具有重要的应用价值。在营养学研究中, 常采用放射性核素 $^{59}\text{Fe}$ 作示踪剂, 但因放射性危害不易被人们所接受, 因而使用铁的稳定同位素 $^{54}\text{Fe}$ 和 $^{58}\text{Fe}$ 。由于 $^{54}\text{Fe}$ 和 $^{58}\text{Fe}$ 分别受到同质异位素 $^{54}\text{Cr}$ 和 $^{58}\text{Ni}$ 的干扰, 而常规的热电离质谱计又达不到测定的要求。因此, 目前较多采用激光共振电离质谱法测定, 该法能消除同质异位素的干扰, 但多数共振电离质谱工作采用金属带连续加热原子化源<sup>[1-3]</sup>, 由于这种原子化源和低频率的脉冲电离激光之间的时间匹配效率不高(通常为 $10^{-3}$ ), 因而样品的利用率很低。两步激光质谱法是一种新的质谱技术<sup>[4]</sup>, 该法采用一束可见或红外激光作用于样品, 使样品原子蒸发, 蒸发产生的原子用另一束紫外激光进行共振电离, 然后采用飞行时间质谱探测产生的离子。由于采用脉冲激光蒸发样品, 由此产生的原子束具有脉冲性质, 使原子束与脉冲电离激光之间的时间匹配效率增加, 从而大大提高了样品的利用率。本文采用两步激光质谱法测定铁和镍同位素, 并对其选择性和灵敏度进行探讨。

## 1 实验部分

实验装置在文献[5]的基础上作了一些改进。用于样品蒸发的532 nm 激光由 Nd:YAG 激光器(Spectra Physics, DCR-2型)基频1064 nm 激光经倍频后产生。另一台 Nd:YAG 激光器(Spectra Physics, GCR-19型)产生的532 nm 激光和浦罗丹明640染料产生600—614 nm 激光经非线性晶体倍频后获得300—307 nm 的共振电离激光。两束激光的重复频率均为10 Hz。固体

\* 国家自然科学基金和核工业总公司科学基金资助项目

收稿日期:1995-06-12 收到修改稿日期:1996-03-25

样品采用分析纯的硫酸亚铁和铁镍合金(铁20%,镍80%)。532 nm 激光经30 cm 透镜聚焦后垂直照射在样品表面,样品表面离电离区的距离为7 cm。气化产生的金属原子靠自身动能进入飞行时间质谱的电离区被染料激光电离。加热蒸发用激光、电离激光以及飞行管之间均相互垂直。由激光共振电离产生的离子经一双级电场加速后进入无场飞行区,经约1.4 m的飞行后由两级微孔多道板(MCP)接收,MCP 输出信号经一前置放大器放大后,由100 MHz瞬态记录仪记录,并与计算机连接,再作数据处理和储存。在实验过程中,两束激光之间以及数据采集系统的时序由脉冲发生延迟器(自制)控制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 脉冲激光蒸发原子束速度分布

采用铁镍合金样品时,532 nm 蒸发激光的功率密度为 $5 \times 10^7$  W/cm<sup>2</sup>,在此激光功率密度下,蒸发产生的主要是金属原子,直接蒸发产生的离子很少。通过调节蒸发激光和电离激光之间的时间延迟,得出蒸发产生的原子束密度随延迟时间的变化曲线示于图1。该曲线反映了激光蒸发产生的原子束的速度分布,该速度分布很窄,无法采用简单的Maxwell-Boltzmann 分布函数拟合,表明了532 nm 激光蒸发原子化过程不是一个简单的热蒸发过程。

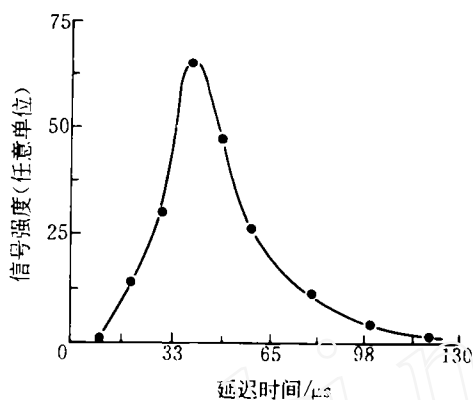


图1 Ni 原子束密度随蒸发激光和电离激光之间的时间延迟变化曲线

### 2.2 铁和镍的飞行时间质谱和同位素丰度

铁和镍的电离电位分别为7.92 eV 和7.66 eV,因此适合采用单色紫外激光(1+1)共振激发和电离方式。在300—304 nm 范围内进行染料激光波长扫描,获得铁和镍的激发谱线列入表1。在300—304 nm 范围内,铁主要有两条激发谱线,分别对应于 $y^5F^0(J=4) \leftarrow a^5D(J=3)$ 和 $y^5D^0(J=4) \leftarrow a^5D(J=4)$ 的跃迁,对于镍主要有五条激发谱线,两条对应于基态到 $y^3F^0$ 的跃迁,两条对应于 $a^3D(J=3)$ 到 $y^3D^0(J=3)$ 和 $y^3F^0(J=3)$ 的跃迁,另一条谱线按跃迁选择定则无法归属。对于铁和镍都存在从低电子态亚稳能级的跃迁,说明在激光蒸发过程中产生了一些

表1 铁和镍在300—304 nm 范围共振跃迁谱线

	波长/nm	初态波数/cm <sup>-1</sup>	终态波数/cm <sup>-1</sup>	对应跃迁
Fe	300.7	406	33695	$y^5F^0(J=4) \leftarrow a^5D(J=3)$
	302.2	0	33096	$y^5D^0(J=4) \leftarrow a^5D(J=4)$
Ni	300.2	204	33500	$y^3D^0(J=3) \leftarrow a^3D(J=3)$
	301.9	0	33112	$y^3F^0(J=3) \leftarrow a^3F(J=4)$
	302.3	—	—	—
Ni	303.4	0	32973	$y^3F^0(J=4) \leftarrow a^3F(J=4)$
	303.7	204	33112	$y^3F^0(J=3) \leftarrow a^3D(J=3)$

激发态的原子,从激光蒸发到电离区的几十  $\mu\text{s}$  时间内,这些低电子态原子稳定存在。虽然原子的一些低电子态能级布居在某种程度上降低了共振激发的选择性,但在一些多组分测定时,当基态的共振跃迁有相互干扰时,可以采用低电子态的跃迁。在本实验中,采用铁的302.2 nm激发谱线和镍的302.3 nm谱线时,两种元素相互干扰,因此在测定铁时,宜选择300.7 nm谱线,在此波长下激发可不受镍的干扰。

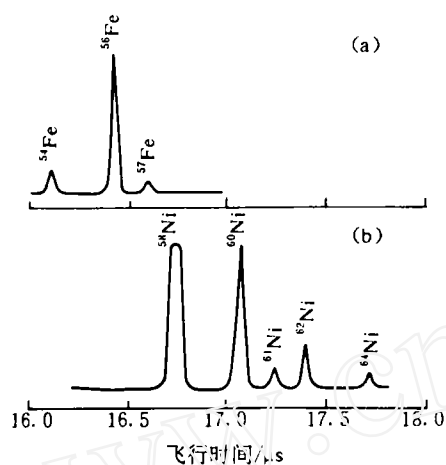


图2 Fe和Ni的飞行时间质谱图

调谐染料激光波长至300.7 nm处,对应于铁  $y^5F^0(J=4) \leftarrow a^5D(J=3)$  的跃迁,调谐激光波长至303.4 nm处,对应于镍  $y^3F^0(J=4) \leftarrow a^3F(J=4)$  的跃迁,由此测得铁和镍的飞行时间质谱示于图2。在采用铁镍合金作样品时,由各自的质谱图中观察不到相互之间的干扰,显示了共振电离具有很强的选择性,对于铁的稳定同位素 $^{54}\text{Fe}$ 、 $^{56}\text{Fe}$ 、 $^{57}\text{Fe}$ ,在质谱图中均能很好分辨,但 $^{58}\text{Fe}$ (丰度为0.31%) 在质谱图中基本上观测不到,说明测定大动态范围的同位素相对丰度受飞行时间质谱计的丰度灵敏度的限制。对于镍天然存在的稳定同位素 $^{58}\text{Ni}$ 、 $^{60}\text{Ni}$ 、 $^{61}\text{Ni}$ 、 $^{62}\text{Ni}$ 、 $^{64}\text{Ni}$ ,各同位素峰在质谱图中均能观测到, $^{58}\text{Ni}$ 和 $^{64}\text{Ni}$ 的相对丰度比约为60:1,说明该系统能很好测定同位素比为100:1的元素。根据各峰的强度计算出各同位素的丰度列入表2。对于主同位素,丰度测定值和标准值相对偏差在3%以内,而对于低丰度的同位素偏差往往较大。引起偏差较大的原因可能是统计涨落,对于低丰度同位素,每个激光脉冲收集到的离子数不到一个,而实验时数据采集往往为100次累加求平均,因而引起的误差较大,提高数据采集次数可有效减小这种误差。

表2 铁和镍的同位素丰度测定值与标准值比较

核素	测定值/%	标准值/%	相对偏差/%
<sup>54</sup> Fe	6.96	5.84	19.2
<sup>56</sup> Fe	89.6	91.7	-2.3
<sup>57</sup> Fe	3.42	2.17	57.6
<sup>58</sup> Ni	67.4	67.8	-0.6
<sup>60</sup> Ni	25.8	26.2	-2
<sup>61</sup> Ni	1.68	1.25	34
<sup>62</sup> Ni	3.99	3.66	9.0
<sup>64</sup> Ni	1.13	1.16	-3

采用硫酸亚铁化合物作样品,通过控制蒸发激光的功率密度,同样获得了铁的同位素质谱图,说明激光蒸发-激光共振电离飞行时间质谱法可以直接用于化合物中元素的测定。

### 2.3 系统测量效率的估算

对于本实验采用的两部激光质谱系统效率作下列估算:样品离电离区的距离为7 cm,电离激光光斑直径为1 mm,则蒸发产生的原子束和电离激光之间的空间匹配效率约为 $10^{-4}$ ,蒸发产生的原子束到电离区的时间宽度为30  $\mu$ s,因此原子束和电离激光的时间匹配效率为 $2 \times 10^{-2}$ ,若原子的共振电离效率为50%,离子的收集和探测效率为20%,则该系统的总效率为 $2 \times 10^{-7}$ ,即蒸发产生 $5 \times 10^6$ 个原子可以探测到1个离子信号。探测器MCP的增益为 $10^7$ ,前置放大器的放大倍数为10,取样电阻为50 $\Omega$ ,则获得半宽度为50 ns、幅度为100 mV的信号约需5个离子,因此单束532 nm激光脉冲产生的原子数为 $10^7$ 左右。从上面的分析可以看出,影响系统效率的主要因素是原子束和电离激光之间的空间匹配效率;因此提高空间匹配效率可以使系统效率提高,通过减小样品和电离激光之间的距离以及增大电离激光光斑都可有效提高空间匹配效率。

### 3 小结

两步激光-电离飞行时间质谱法具有很高的灵敏度。虽然测定同位素丰度的精度,对于主同位素丰度精度在1%—3%左右,在没有同质异位素干扰时,比热电离质谱计要差一些,但该方法能消除同质异位素的干扰,在存在同质异位素干扰时,明显比热电离质谱要好。影响测定精度不高的原因,一方面是由于各种因素降低了选择性,从而使本底增加,另一方面是激光波长的波动使测量精度下降。

### 参 考 文 献

- 1 Fassett JD, Powell LJ, Moore LJ. Determination of Iron in Serum and Water by Resonance Ionization Isotope Dilution Mass Spectrometry. *Anal Chem*, 1984, 56: 2228.
- 2 Moore LJ, Fassett JD, Travis JC. Systematics of Multielement Determination With Resonance Ionization Mass Spectrometry and Thermal Atomization. *Anal Chem*, 1984, 56: 2770.
- 3 Fearey BL, Miller CM. Pulsed Laser Resonance Ionization Mass Spectrometry for Elementally Selective Detection of Lead and Bismuth Mixtures. *Anal Chem*, 1988, 60: 1786.
- 4 Antonov VS, Letokhov VS, Matveyets YA, et al. Sputtering of Neutral Molecules and Molecular Ions From the Adenine Crystal Surface Induced by the UV Picosecond Laser Pulse. *Laser Chem*, 1982, 1: 37.
- 5 Wang Yongyun, Zhou Mingfei, Shi Shiming, et al. Pulsed Laser Ionization and Dissociation  $Mn_2(CD)_{10}$ . *Proceeding of SPIE*. Los Angeles, California. 1994, 179.

## DETERMINATION OF THE ISOTOPIC ABUNDANCE OF IRON AND NICKEL WITH TWO-STEP LASER TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETRY

Zhou Mingfei Qin Qizong

(*Laser Chemistry Institute, Fudan University, Shanghai 200433*)

### ABSTRACT

Two-step laser time-of-flight mass spectrometry is established to measure the isotopic abundance of iron and nickel. A pulsed Nd:YAG laser (532nm) is used to evaporate iron and nickel atoms from a metal alloy sample. These atoms are ionized by a Nd:YAG pumped pulsed dye laser at 300.7nm and 303.4nm via resonance ionization and subsequently detected by time-of-flight mass spectrometry. Arrival time distributions are obtained by varying the time delay between evaporation laser and ionization laser. Overlap of the pulsed atomic beam and the ionization laser beam is excellent with about 1% effective duty cycle, then the sensitivity of isotopic detection will be increased substantially using resonance ionization time-of-flight mass spectrometry. A one color two-photon(1+1)ionization scheme is employed for Fe and Ni atoms. Our results show that all the measured isotopic abundances of Fe and Ni are in agreement with values published in the literature.

**Key words** Two-step laser mass spectrometry Resonance ionization Iron Nickel