

镱原子量测量- 热电离质谱法的应用

赵墨田, 王 军

(国家标准物质研究中心, 北京 100013)

摘要: 用已知化学纯度的 ^{162}Dy 、 ^{164}Dy 两种浓缩同位素通过化学计量, 配制人工合成校准样品, 测量质谱计系统误差校正系数 K , 校正用该仪器测量的来自地球不同地域矿物和试剂样品镱(Dy)元素天然同位素丰度比, 求出自然界Dy同位素丰度的真值。用该真值和它的核素质量, 计算Dy原子量 162.4995(17)。上述测量经 IUPAC 国际原子量委员会(U P A C - C A W I A) 评审确认推荐报告中提供的测量值为Dy原子量新的国际标准值, 测量方法评为最佳测量。

关键词: 原子量; 热电离质谱; 镱; 绝对同位素丰度

中图分类号: O 623.54; O 657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997(2002)02-0180-05

化学元素的原子量或称相对原子量, 是自然界的基本常数。原子量是指某元素的一个原子的平均质量与一个 ^{12}C 原子质量的 $1/12$ 之比。原子量的概念对化学及其相关学科的发展, 起着基础性的推进作用, 各国化学家都十分重视它的测量和修正工作。原子量的测定已有 180 年的历史, 其方法由最初的化学法、相对质谱法发展到目前的绝对质谱法几经改进测量值的不确定度有了明显提高。同时原子量的精确测量也反映一个国家的科学技术水平。

绝对质谱法测量原子量, 要选择两种或两种以上已知化学纯度的高浓缩同位素, 用精密天平称重, 配制人工合成样品(校准样品), 用来测量质谱计系统误差的校正系数。用该系数校正用同一仪器测量的来自地球不同地域矿物和试剂样品中待测元素天然的同位素丰度比, 求出同位素丰度的真值。用该值和它相对应的核素质量的乘积求和, 即可计算出原子量。在北京大学张青莲院士的主持和领导下, 标物中心与张院士合作, 完成了Dy元素原子量的测量。国际纯粹与应用

化学联合会(IUPAC)所属国际原子量与同位素丰度委员会(CAWIA), 2001年在澳大利亚布里斯班召开的第41届组委会上, 对上述元素的测试报告进行了评审, 把报告中的测量评为最佳测量, 根据报告中提供的测量值重新确认镱原子量新的国际标准值为 162.500(1)。

1 测量原理

用绝对质谱法测量多核素元素 E 的原子量 $A_r(E)$ 根据公式(1)计算结果:

$$A_r(E) = \sum_{i=1}^n m_i f_i \quad (1)$$

式中: f_i : 该元素第 i 个同位素的原子组份, 即同位素丰度;

m_i : 第 i 个同位素的原子质量;

i : 该元素按核素质量排序的同位素序号;

n : 该元素最大原子质量的同位素序号。

原子质量的数据已有精确到 9 位有效数字的国际标准值, $A_r(E)$ 的测量主要受到 f_i 测量误差限制。

收稿日期: 2002-08-10

作者简介: 赵墨田(1939~), 男(汉族), 河北人, 研究员, 同位素质谱专业

同位素质谱计对同位素丰度比测量值的不确定度, 主要由仪器系统误差和测量精度限制, 两者相比, 前者大于后者。采用已知高化学纯度的两种高浓缩同位素试剂, 通过精密天平称重, 配制人工合成样品。用同位素质谱法测量浓缩同位素样品、校准样品里的同位素丰度比, 利用该测量值和配制校准样品时称重的数据, 通过公式(2)即可精确计算仪器系统误差的校正系数(K)。然后根据公式 $R_{真} = KR_{测}$ 求出待测元素天然同位素丰度的真值 $f_{真}$, 按公式(1)计算原子量。

2 实验方法

2.1 样品的前处理和标准溶液的配制

选定的两种浓缩同位素是 ^{162}Dy (93.83%) 和 ^{164}Dy (95.74%) 试剂经过化学提纯, 配成标准溶液, 溶液的配制使用精密天平称重, 称重值经过空气浮力校准。试剂的纯度用电感耦合等离子体质谱法测量杂质总量确定。表 1 列出了 Dy 的试剂纯度和溶液浓度值。

2.2 质谱测量技术

浓缩同位素丰度比测定, 校准样品同位素丰度比测定和试剂样、矿样天然同位素丰度比测定, 使用 Finnigan MAT-261 质谱计。该仪器磁场的曲率半径 23 cm, 具有 46 cm 半径的扇形磁分析器色散; 当入口缝 0.2 mm, 出口缝 0.6 mm 时, 分辨率为 500。离子源一次可装入 13 个样品, 离子光学系统具有纵向和横向聚焦能力。接受器系统有 5 个法拉第筒和一个二次电子倍增器组成, 对多同位素元素, 可采用多接收同时测量。

表 1 标准溶液 A 和 B 的纯度和浓度

Table 1 Purity and concentration for standard solutions A and B

元素	试剂纯度/%		溶液浓度/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	
	(A)	(B)	(A)	(B)
Dy	99.89	99.87	20.42728 (C _A)	21.03928 (C _B)

2.2.1 克服强峰“拖尾”影响

对浓缩同位素的测量, 由于强峰离子在管道内传送过程中的弹性和非弹性碰撞导致的离子散射形成强峰“拖尾”, 是影响同位素质谱分析丰度灵敏度的主要因素, 有时会严重干扰弱峰的测

量, 使测量难度远大于其它丰度样品的测量。实验表明(详见图 1), 随着分析室内气体压力的减小, 仪器丰度灵敏度明显提高, 拖尾峰的影响也明显减小。本工作所有高浓缩同位素丰度比的测量在 10^{-6} Pa 的分析室压力下进行, 完全克服了强峰拖尾对弱峰测量的干扰。

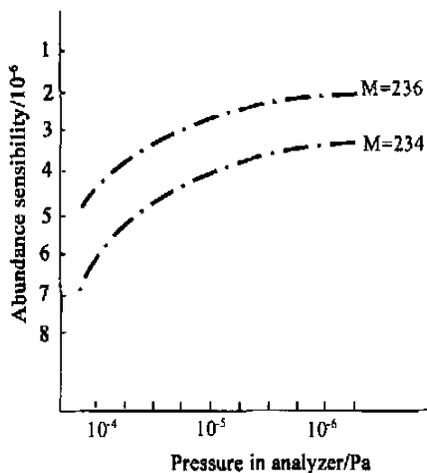


图 1 采用 Finnigan MAT 261 质谱仪测定 U_{981} 时丰度灵敏度随分析器真空的变化^[8]

Fig. 1 Abundance sensitivity was changed with the changes of vacuum in analyzer when Finnigan MAT 261 Mass Spectrometer was used to determine U_{981} ^[8]

2.2.2 排除同量异位素干扰

在同位素丰度测量过程中, 因同量异位素干扰会使测量值与真值产生明显差异。稀土元素因质量数的相互叠加或轻质量数氧化物的离子叠加在重质量数的峰上使同位素分析存在严重的同量异位素干扰, 本工作首先采用化学分离排除其他元素干扰。对经过元素分离后在测量过程中仍然出现的少量同量异位素, 使用专用测温计, 严格控制样品带和电离带的温度, 利用干扰元素和待测元素蒸汽压和电离电位的不同, 较好地排除了 ^{156}Gd , ^{158}Gd , ^{160}Gd 对 ^{162}Dy , ^{158}Dy , ^{160}Dy 和 ^{162}Er , ^{164}Er 对 ^{162}Dy , ^{164}Dy 干扰。

2.2.3 提高电离效率

选择了含杂质少、熔点高、功函数相对较大的高纯铯带作为样品带和电离带。工作物质使用稳定性较好、便于电离的硝酸盐, 对稀土元素的测量选择最优化的样品带和电离带加热电流值使其相互匹配。离子源的电离机构和离子光学系统电极保持最佳的几何位置。在上述条件下, 原

子和离子的转换效率有了明显改善。

2.2.4 接收器的调整

采用多接收器方式测量。根据待测离子质量色散调整法拉第筒的位置。用计算机程控绘图实现多个离子束同时多接收效果检验。绘图时每个离子束峰强度相对该元素主同位素峰强度归一化到 100%。从峰形前后沿和平顶的重叠,证明了待测元素所有离子束实现同时多接收。

2.2.5 离子记录系统的检验

离子记录系统的非线性和电源瞬间波动是引起测量误差的主要原因,前者是由放大器高阻的电压效应、放大器响应时间、零点的漂移和模数转换器自身的非线性等原因引起的。

在测量前对上述各项进行系统的调整和检验。结果表明,所有上述变化都限于测量精度范

$$K = \frac{W_A \cdot C_A (R_a - R_{ab}) + W_B \cdot C_B (R_b - R_{ab})}{W_A \cdot C_A \cdot R_b (R_{ab} - R_a) + W_B \cdot C_B \cdot R_a (R_{ab} - R_b)} \quad (2)$$

式中: C_A 、 C_B 、 W_A 、 W_B 分别代表 A、B 两种溶液浓度和和配制校准样品时称重值; R_a 、 R_b 、 R_{ab} 分别代表 A、B 两种溶液和校准样品两种同位素丰度比的测量值。把测量值 R_a 、 R_b 、 R_{ab} 和配制校准样品时两种溶液浓度和称重值代入式(2),即可求出质谱计系统误差校正系数 K。

表 2 ^{163}Dy 和 ^{164}Dy 溶液浓缩同位素丰度的测定结果

Table 2 Determination results of the enriched isotopes abundance ratios for ^{163}Dy and ^{164}Dy solutions

样品 Sample	浓缩同位素丰度比 Enriched isotopes abundance ratios			
	$^{164}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$	$^{163}\text{Dy}/^{162}\text{Dy}$	$^{161}\text{Dy}/^{162}\text{Dy}$	$^{160}\text{Dy}/^{162}\text{Dy}$
A	0.0092584 (76)	0.0404230 (19)	0.0157476 (48)	0.0003715 (14)
B	114.706 (107)	3.3866 (32)	0.64118 (12)	0.07612 (53)

相对每一个样品的测量,求得一个 K 值,然后求出 8 个 K 的平均值为测量镝同位素丰度比 $^{164}\text{Dy}/^{162}\text{Dy}$ 时的校正系数。结果见表 3。根据指数定律,其它 Dy 同位素丰度与 ^{162}Dy 丰度比测量时的校正系数分别为: 1.00504 ($K_{163/162}$)、0.99749 ($K_{161/162}$)、0.99499 ($K_{160/162}$)、0.99000 ($K_{158/162}$)。

4 地球上矿样和试剂样同位素丰度

根据上述方法,分别测量了美国、日本和国内不同地域矿样和试剂样品中 Dy 的六个天然同位素丰度比的 $R_{测}$ 。测量结果见表 4。

围内,保证正常的测量。

2.2.6 测量值的重现性

测量工作是在一台 Finnigan MAT-261 质谱计上进行的。在测量过程中,离子源电参数的调整按有效的固定程序进行。同一元素的所有样品的浓度一致。每次分析用样量,电离带(或样品带)的预处理,涂样方式,镱带的加热速率和电离温度,测量条件的选择都尽其所能保持一致,以便获得重现的测量结果。事实上主同位素丰度比的测量精度,均达到万分之几至十万分之几。

3 仪器系统误差校正系数 K 值计算

用已知化学纯度的 ^{162}Dy 、 ^{164}Dy 两种浓缩同位素标准溶液配制校准样品,根据式(2)计算仪器系统误差校正系数 $K^{[9]}$ 。

K 值来自样品受热蒸发时不同质量的粒子蒸发速率不同而引起的分馏效应和离子探测系统可能出现的质量歧视。

对 Dy 元素原子量的测量制配了 8 个校准样品。校准样品同位素丰度比测量结果见表 2。

表 3 校正样品的同位素丰度比测定结果及校正系数(K)

Table 3 Determination results of the isotopes abundance ratios for the correction samples and the correction factors(K)

Sample No.	$R_{164/162}$	$K_{164/162}$
1	0.72464 ± 0.00036	1.005096
2	1.72915 ± 0.00123	1.006482
3	1.03963 ± 0.00114	1.004980
4	1.03767 ± 0.00012	1.005367
5	1.11505 ± 0.00047	1.003485
6	1.31117 ± 0.00031	1.005536
7	0.71852 ± 0.00026	1.005550
8	1.35546 ± 0.00016	1.003800
Mean Value	1.00504 ± 0.00098	

表 4 Dy 天然样品的同位素丰度比测定结果

Table 4 Determination results of the isotopes abundance ratios in the Dy nature samples

样品 Sample No.	浓缩同位素丰度比 Enriched isotopes abundance ratios					
	$^{164}\text{Dy}/^{162}\text{Dy}$	$^{163}\text{Dy}/^{162}\text{Dy}$	$^{161}\text{Dy}/^{162}\text{Dy}$	$^{160}\text{Dy}/^{162}\text{Dy}$	$^{158}\text{Dy}/^{162}\text{Dy}$	$^{156}\text{Dy}/^{162}\text{Dy}$
包头白云矿	1.0357(54)	0.97471(25)	0.74348(20)	0.091906(50)	0.003769(12)	0.002187(7)
应化所	1.10336(81)	0.97477(58)	0.74352(42)	0.091876(88)	0.003762(6)	0.002267(22)
美国	1.10440(70)	0.97503(30)	0.74308(27)	0.091810(69)	0.003777(22)	0.002258(24)
日本	1.10360(81)	0.97479(35)	0.74338(31)	0.091883(77)	0.003773(22)	0.002186(7)
包头稀土矿	1.10391(56)	0.97484(25)	0.74326(19)	0.091848(46)	0.003776(6)	0.002282(16)
平均值	1.10377(40)	0.97483(12)	0.74334(18)	0.091865(37)	0.003771(6)	0.002236(46)

根据 $R_{\text{真}} = KR_{\text{测}}$ 求得同位素丰度比的真值, 由此计算出自然界镱元素同位素丰度平均值如下: 0.056(2) at % ^{156}Dy , 0.095(2) at % ^{158}Dy , 2.329(12) at % ^{160}Dy , 8.889(28) at % ^{161}Dy , 25.475(24) at % ^{162}Dy , 24.896(28) at % ^{163}Dy 和 28.260(36) at % ^{164}Dy .

5 原子量的计算

根据已知的核素质量和上述同位素丰度绝对值, 遵照公式(1)计算的原子量列入表 4。IUPAC

国际原子量与同位素丰度委员会 (CAWIA) 在 2001 年澳大利亚布里斯班召开的 IUPAC 第 41 届组委会对测试报告进行了科学评审, 确认测量结果, 推荐报告中提供的测量值为被测元素新的国际标准值, 测量方法评为最佳测量。表 5 给出了镱原子量原值、测量值和 IUPAC 确认值, 同时给出了该小组自 1988 年至今先后完成的铈、钕、铈、铒、镱、铥原子量测量, 测量值都被国际原子量与同位素丰度委员会评审后, 采纳为上述元素的原子量国际新标准。

表 5 铈、钕、铈、铒、镱、铥原子量原值、测量值和 IUPAC 确认值^[1-8]Table 5 Original values, measurement values and certified values of IUPAC for Sb, Eu, Ce, Er, Dy, and Zn atomic weights^[1-8]

元素 Elements	原子量原值 Original values	测量值 Measured values	确认值 Certified values	确认年代 Certified times
铈(Sb)	121.757(3)	121.7597(7)	121.760(1)	1993
钕(Eu)	151.965(9)	151.9644(9)	151.964(1)	1995
铈(Ce)	140.115(4)	140.1157(8)	140.116(1)	1995
铒(Er)	167.26(3)	167.2591(9)	167.259(3)	1999
镱(Dy)	162.50(3)	162.4995(17)	162.500(1)	2001
铥(Zn)	65.39(2)	65.4087(63)	65.409(4)	2001

致谢:

原子量的测量是由中科院院士、北京大学张菁莲教授立项, 张教授始终领导和参与本工作; 北京大学化学系钱秋宇教授和北京科技大学化学系李文忠教授卓有成效地制备了全部样品, 国家标准物质研究中心建立了同位素丰度质谱测量方法, 并完成了全部同位素丰度测量工作。国家自然科学基金委、国家科技部基础司在经费上

给予资助:

参考文献:

- [1] Chang T L, Qian Q Y, Zhao M T, et al. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 1991, 103: 193
- [2] Chang T L, Qian Q Y, Zhao M T, et al. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 1993, 123: 77

- [3] Chang T L, Qian Q Y, Zhao M T, et al, Int J. Mass Spectrom. Ion Processes, 1994, 139: 95
- [4] Chang T L, Qian Q Y, Zhao M T, et al, et al, Int J. Mass Spectrom. Ion Processes 142(1995) 125
- [5] Tsing-Lien Chang, Mo-Tian Zhao, Wen-Jun Li, et al, Int J. of Mass Spectrom. Ion Processes, 1998, 177: 131
- [6] Tsing-Lien Chang, Mo-Tian Zhao, Wen-Jun Li, et al, Int J. of Mass Spectrom. Ion Processes, 2001, 207: 13
- [7] Tsing-Lien Chang, Mo-Tian Zhao, Wen-Jun Li, et al, Int J. of Mass Spectrom. Ion Processes, 2001, 208: 113
- [8] Zhao Mo-tian, Proceedings of Inter 4th BCEIA B. Mass spectrum. Ion Processes, Beijing, 1991, 83
- [9] 赵墨田, 王军, 质谱学报, 1990, 11(4): 51

Application of Thermal Ionization Mass Spectrometry for Measuring Atomic Weight of Dysprosium

ZHAO Mo-tian, WANG Jun

(National Research Center for CRM, Beijing 100013, China)

Abstract Two standard solutions of highly enriched isotopes of ^{162}Dy and ^{164}Dy were prepared from ^{162}Dy and ^{164}Dy in the form of oxides of well-defined purity. Gravimetric synthetic mixtures of two standard solutions were used to calibrate Finnigan MAT-261 Thermal Ionization Mass Spectrometer (TIMS). This instrument were used to determine isotopic abundance ratios on five natural samples of dysprosium to obtain an absolute isotope abundances of 0.056(2) at % ^{156}Dy , 0.095(2) at % ^{158}Dy , 2.329(12) at % ^{160}Dy , 18.889(28) at % ^{161}Dy , 25.475(24) at % ^{162}Dy , 24.896(28) at % ^{163}Dy and 28.260(36) at % ^{164}Dy . These absolute isotope abundances multiplied by their nuclear mass is equal to Dy atomic weight as 167.2591(9) with an uncertainty given on the basis of 95% confidence limit

Key words: atomic weight; thermal ionization mass spectrometry; dysprosium; absolute isotope abundance