

高分辨等离子体质谱法 测定锂同位素丰度的方法研究

郭冬发 武朝辉 崔建勇

(核工业北京地质研究院, 北京 100029)

在核燃料中, 锂同位素丰度是重要的检测对象。近十多年来, 快速发展起来的 ICP-MS 技术具有分析速度快, 成本低, 灵敏度高等优点, 已应用核材料中铀、铅等同位素测定。本文研究了高分辨等离子体质谱 (HR-ICP-MS) 测定锂同位素丰度的技术方法, 测定了纯锂化合物中锂同位素丰度。

1 实验技术

1.1 主要仪器和试剂

使用的仪器为德国 Finnigan MAT 公司产 ELEMANT 型高分辨电感耦合等离子体质谱仪^[4]。主要试剂为锂同位素标准溶液 (^6Li 丰度为 95.5%, 浓度为 $50\mu\text{g/mL}$)、亚沸蒸馏硝酸。

1.2 样品溶液制备

称取纯锂化合物样品 0.005 克放入 50mL 聚四氟乙烯坩埚中, 先用少量水润湿, 加入 2mL 亚沸硝酸溶解。将此溶液转入 100 mL 石英容量瓶中, 用二次蒸馏水稀释至刻度。此溶液相当于 $50\mu\text{g/mL}$ 纯锂化合物 (氢氧化锂或碳酸锂), 酸度控制在 1% 左右。

1.3 同位素比值测量及结果计算

在优化好工作参数的 HR-ICP-MS 仪器上, 测定 10mL 空白 (1% HNO_3) 中的 ^6Li 和 ^7Li 离子流计数强度。待空白测定完后, 向该空白中加入 0.1mL 锂同位素标准溶液 (^6Li 丰度为 95.5%), 测量该溶液中 ^6Li 和 ^7Li 离子流计数强度, 该离子流强度减去空白中离子流计数强度, 得到锂同位素标准的 $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 值 (R_{67} 标准测量值), 由已知的 $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 参考值 (R_{67} 标准参考值) 修正检测器的质量歧视效应, 得到校正系数 (f):

$$f = R_{67} \text{ 标准参考值} / R_{67} \text{ 标准测量值}$$

用同样方法测定样品溶液中 ^6Li 和 ^7Li 离子流计数净强度, 进而得到 $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 测量值 (R_{67} 样品测量), 用质量歧视效应系数校正 $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 测量值得到分析结果 (R_{67} 样品结果):

$$R_{67} \text{ 样品结果} = R_{67} \text{ 样品测量} \times f^{(7-6)} = R_{67} \text{ 样品测量} \times f$$

由 R_{67} 样品结果可以计算 ^6Li 和 ^7Li 的丰度。

2 结果与讨论

2.1 HR-ICP-MS 工作参数

由于仪器采用单接收检测离子流, 优化 HR-ICP-MS 的工作参数应 ^6Li 和 ^7Li 快速交替地到达检测器。此外, 应使质谱具有平顶峰, 以获得更好的测量精密度。实验优化结果如下: 分辨率 300, 冷却气流量 13.8 L/min, 辅助气流量 0.86 L/min, 载气流量 0.933 L/min, 等离子体功率 1294 W。 ^6Li 和 ^7Li 的磁质量分别为 6.015 和 7.016, 质量窗宽 5%, 扫描方式为电场扫描, 采样时间 0.01 s, 每峰采样数 100, 寻峰宽度 100%, 积分宽度 80%, 检测器模式为计数/模拟自动方式。

2.2 质谱峰的干扰问题

^6Li 和 ^7Li 分别受 C^{++} 和 N^{++} 的干扰。选择合适的质量窗宽对克服 C^{++} 和 N^{++} 的干扰十分重要。HR-ICP-MS 在分辨率为 300 时, 选择 5% 的质量窗宽, 完全能把 C^{++} 和 ^6Li 分开, N^{++} 和 ^7Li 分开。图 1 是 ^7Li 的质谱图峰型。

2.3 测量精密度

HR-ICP-MS 测定 $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 的精密度主要取决于仪器测量的精密度。质谱扫描重复次数 (RUNS $\times$ PASSES) 对测量精密度有影响。实验确定, 测定次数为 60 时, 具有较好的精密度。对浓度为 10 ng/mL 的天然锂标准溶液, RSD% 为 0.1%。

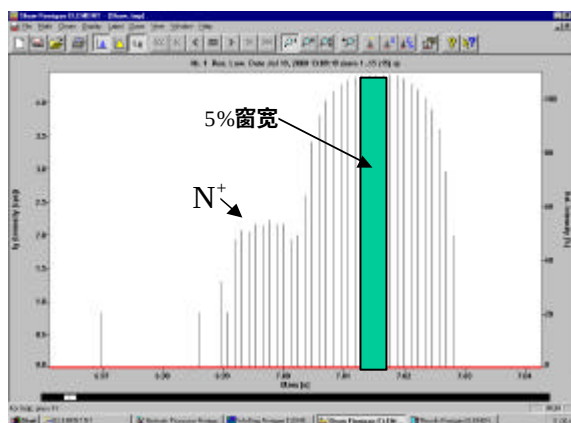


Fig.1 Mass spectrum(log) of ^7Li and N^{++} interference

2.2 测定结果

应用本方法测定了某单位提供的核电用氢氧化锂产品中 ^7Li 的丰度, 结果为: A1=99.998%, A2=99.994%, B1=99.988%, B2=99.986%, 其丰度参考值均为 99.9%。

2.5 讨论

HR-ICP-MS 测定锂同位素丰度的方法简便快速, 对 C^{++} 和 N^{++} 的干扰可以优化测量参数加以克服。天然锂测量的精密度为 0.1%。测定的准确度与使用的同位素标准物质浓度和丰度有直接关系。本方法因使用的锂同位素标准物质数量限制, 没有与其他方法进行比对。

A Method Study of Determination of Lithium Isotope Abundance Using HR-ICP-MS

Guo Dongfa, Wu Zhaohui, Cui Jianyong