

同位素稀释质谱在化学计量学中的应用

赵墨田 王军 卢百铿 姬建民 张艳娟

(国家标准物质研究中心 北京 100013)

[摘要] 本文扼要地叙述了同位素稀释质谱(IDMS)及其在化学计量学中的应用。用具有天然丰度的国家一级标准物质作稀释剂,借助 IDMS 标定浓缩同位素溶液的浓度,而后,用被标定过的浓缩同位素作稀释剂,为研制中的化学标准物质定值。

对多数复杂的基体样品,用混合酸在微波炉内消解,用离子交换法进行元素分离。试验用水和试剂经石英亚沸蒸馏器或离子交换法进一步纯化,取决于待测样品的性质,样品的装载使用单灯丝组件或双灯丝组件。对高电离电位元素,在用单灯丝组件时,用高纯硅胶和磷酸作热电离时的电离增强剂,便于提高离子的发射效率。多位法拉第筒和二次电子倍增器组成的探测系统,对多同位素元素进行同时多接收测量。完备的测量软件有效地监督和调整离子源的电参数与法拉第筒的位置。因质量歧视而产生的分馏效应,在实验过程中基本被消除。遵照上述方法,完成了 Li、K、Mg、Fe、Cu、Ni、Ca、Mo、Pb 和 Ce、Nd、Sm、Er、Gd、Dy、Er、Yb 的 IDMS 测量。测过的基体有酸雨、奶粉、贻贝、大米粉、高纯试剂、深海沉积物等国家一级标准物质。在 CIPM 组织的 IOMS 三次国际比对研究中,取得了好的成绩。

关键词:同位素稀释质谱 化学计量学

1 实验条件

1.1 试剂

高纯的硝酸和磷酸从北京试剂研究所购买,这些酸又经阳离子和阴离子交换柱在超净室内进一步纯化。交换柱所用树脂首先浸泡在浓酸里,然后用高纯蒸馏水淋洗,经两级电渗析的水用石英亚沸蒸馏器进一步蒸馏;高纯硅胶悬浮液用高纯的硅胶粉制备,又经离子交换柱纯化。

1.2 仪器

工作所用 Finnigan MAT261 热表面电离质谱计是一台 23 厘米半径 90°扇型磁分析器的同位素质谱计。该机一次可以装入 13 个样品。由 5 个法拉第筒和一个二次电子倍增器组成的离子接收系统,既可进行同时多接收,又可对极微样品探测。HP9836 计算机可

对仪器进行有效控制和数据的采集处理。

化学计量用的日产L-2000天平的最大容量为200克,灵敏度0.05mg。使用前所用法码经过国家法定计量部门严格校准。

石英亚沸蒸馏器

清洁度为1000级的超净室和室内清洁度为100级的工作台。

2 实验程序

2.1 混合样品的制备

在IDMS实验程序中,混合样品的制备是关键的一步。严格按着最佳同位素稀释比例,一定量的稀释剂和未知样品,通过化学计量在石英烧杯中混合,混合前两种样品一定要具有相同的化学形式,混合后用亚沸蒸干,以备分析用。

2.2 涂样

涂样前,所用铼带在真空系统进行预先加热处理,以便排除带上的无机杂质和碳氢化合物等有机物。对具有高电离电位的过渡元素,使用单带电离机构,涂样时用磷酸和硅胶作为电离增强剂,并采用红化技术。该程序中的磷酸——硅胶——样品三者之间的比例和红化时的温度,对提高离子的发射效率,增强离子流的稳定性很重要。

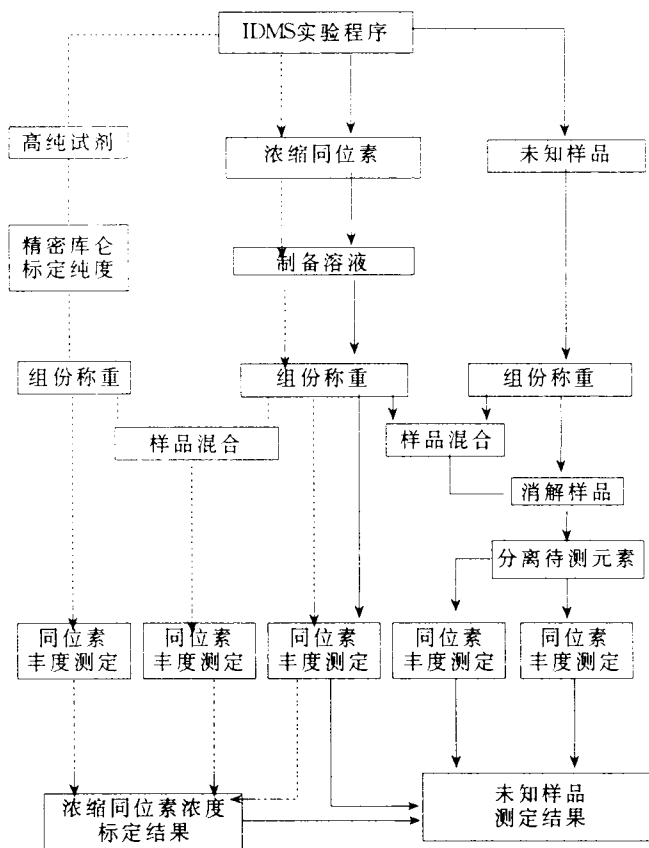


图1 IDMS实验程序示意图

2.3 同位素丰度比的测量

当质谱计离子源的压力达到大约 1×10^{-4} 巴时, 液态氮注入离子源的冷阱, 铼带开始加热, 直到样品里待测元素主同位素的离子流达到 10^{-12} 至 10^{-11} 安培。铼带加热的速率依赖被测元素的性质和样品的化合物形态。在带加热过程中, 首先用 ^{39}K 作为监测质量, 进行电参数的调节。其次, 来自样品里主同位素的离子束被用来作为引导信号, 进行带的加热和离子源电参数的精细调节。大多数工作使用多位法拉第筒进行同时多接收测量。

同位素丰度比的测量用 HP9836 计算机程控进行。完备而又精细的计算机软件有效的监视和调节离子源电参数, 使其获得好的峰形。通过计算机匹配作图, 获得最佳的同位素峰的重叠, 以便调节各法拉第筒的位置。该程序能确保每个同位素的离子束的离子几乎全被接收。又因标定稀释剂所用基准和待测样品同位素丰度比在仪器测量精度范围内相同, 在测量过程中因质量歧视引起的同位素分馏在有效的测量过程中, 几乎被消除。

2.4 浓缩同位素溶液浓度的标定

标定浓缩同位素溶液浓度的分析用样量为 $0.05\mu\text{g} \sim 10\mu\text{g}$, 这取决于样品的浓度。每涂样一次的测量取六组数据, 每组有 10 个同位素丰度比值。对每个样品, 包括基准溶液、稀释剂和混合样品, 都要重复涂样六次, 给出六次测量的平均值和标准偏差。浓缩同位素溶液的浓度根据下面公式计算:

$$X = \frac{T_{ik} - M_{ik}}{M_{ik} - S_{ik}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n S_{ik} \cdot M_i}{\sum_{i=1}^n T_{ik} \cdot M_i} \cdot Y \quad (1)$$

式中 S_{ik} 、 T_{ik} 、 M_{ik} 分别代表天然基准、浓缩同位素和混合样品里同位素 i 对同位素 K 的丰度比, M_i 是同位素 i 的原子质量, Y 是混合样品里稀释剂(天然基准)的称重量。

2.5 未知样品的测定

用标定过的浓缩同位素作为稀释剂借助 IDMS 测量未知样品。测量程序和上述方法完全相同。通常每个样品都有两位工作人员分别在不同的时间完成。测定的元素包括 Li、Mg、K、Fe、Ce、Ni、Mo、Cd、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb 等, 它们分别属于酸雨、贻贝、奶粉、大米粉、人尿、深海沉积物等标准参考物质。所提供的测定值, 为这些参考物质量值的确定提供了充份依据, 详见表 1:

表 1 部分标准物质和国际合作研究样品 IDMS 标定结果

基 体	元素	同位素比选择	测量结果 ($\mu\text{g/g}$)	文献
酸 雨	K	$^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$	0.107 ± 0.001	2
	Mg	$^{25}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$	0.078 ± 0.001	
贻 贝	Cu	$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$	7.68 ± 0.14	3

	Ni	$^{62}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$	1.041 ± 0.012	
	Pb	$^{20}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	2.035 ± 0.024	
奶粉	K	$^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$	18.43 ± 0.30	4
人尿	Ni	$^{62}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$	0.309 ± 0.004	5,6
	Cu	$^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$	0.442 ± 0.013	
	Pb	$^{20}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	0.100 ± 0.004	
CIPM I	Mg	$^{25}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$	25.51 ± 0.09	9
	Cd	$^{11}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	36.62 ± 0.30	
	Pb	$^{20}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	49.12 ± 0.43	
CIPM II	Li	$^7\text{Li}/^6\text{Li}$	28.20 ± 0.14	7,8
	Fe	$^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	32.10 ± 0.11	
	Mo	$^{98}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$	34.10 ± 0.28	
CIPM III	Pb	$^{20}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	10.375 ± 0.012	
大米粉 I	Cd	$^{11}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	2.602 ± 0.022	10
II	Cd	$^{11}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	0.504 ± 0.007	
III	Cd	$^{11}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	0.0069 ± 0.0012	
深海沉积物	Fe	$^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	2.729 ± 0.030	待发表
	Cd	$^{11}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	0.2286 ± 0.0040	

2.6 空白值的测定

参照上述类似程序,用 $20\mu\text{s}$ 测定了同位素稀释质谱的流程空白值。操作程序与标准物质的定值实验相同。同位素丰度比的测量使用二次电子倍增器。对上述工作中的不同基础中的不同元素,流程空白在 $0.0005\mu\text{g}$ 至 $0.02\mu\text{g}$ 之间。表 1 给出的所有结果已扣除空白。

3 测定值的可靠性和溯源

标定浓缩同位素溶液浓度所用的稀释剂是国家一级标准物质。该物质的量值经过精密库仑法(基准方法)标定过,具有绝对准确性。样品的稀释使用重量法,所用天平使用前经国家法定计量单位严格校正。

本工作完备的实验程序使用同位素分馏效应在测量过程中基本被消除。因此样品制备和测量完全符合绝对测量的程序规范,所给出测量值的不确定度,主要由测量精度决定,保证了测量值的高准确性。

为了使我们的测量向国际权威机构和权威单位溯源,自 1993 年至 1997 年前后三次

参加国际计量协会(CIPM)组织的 IDMS 国际比对研究。样品由美国国家标准与技术研究院(NIST)提供,在限定的时间内,世界各参比实验室用 Fax 提供测量结果和所给测定值不确定度的说明。

值得提出的是在第一、第二次比对测量过程中,我们实验室是十七个参比单位中唯一在限定时间内同单一的 IDMS 提供全部数据的实验室,并被组织者列为最佳的测量之一。第三次比对只有 Pb 一个元素,结果见表 2。

表 2 本实验室提供的测定值与比对组织者的确认值比较

测定值(Mg/g)	确认值(Mg/g)
10.375 ± 0.012	10.360 ± 0.021

1997 年,受欧洲共同体标准物质和测量研究院的委托,用 IDMS 为他们负责研制的 IMEP-6 国际比对测量样品中的 Cd、Pb 定值。其结果受到委托者的高度评价。

综上所述,本实验室所建立的 IDMS 实验方法不但适用于各种基体中微量和痕量元素的准确测定,也是用于化学测量溯源的有效方法。

参 考 文 献

- 1 P De Bièvre and P D P Taylor. Traceability to the SI of amount of substance measurements: from ignoring to realizing, a chemist's view
- 2 王军,赵墨田. 用同位素稀释质谱法测量酸雨标准物质中的痕量钾和镁,中国质谱学报,1995,16(2): 10-14
- 3 赵墨田,王军. 用同位素稀释质谱法测定贻贝中的 Cu、Ni、Pb,分析测试学报,1996,15(4):39
- 4 张艳娟,赵墨田. 用同位素稀释质谱测定奶粉标准物质中的钾,中国质谱学报,1993,14(1):6-9
- 5 王军,赵墨田. 用同位素稀释质谱测量人尿中的痕量铜,同位素,1992,5(4):224-226
- 6 赵墨田,王军. 用同位素稀释质谱测量冻干人尿中 Ni、Cu、Pb,核化学与放射化学,1995,17(1):38
- 7 赵墨田,王军. 同位素稀释质谱法(IDMS)测定微量铁的国际合作研究,质谱学报,1996,17(3):1
- 8 Zhao Motian, Wang Jun, Zhang Yanjuan. Certification of Fe Concentration in the CIPM Solution II by IDMS, Book of Abstracts, 14th IMSC P198, 25-29 August 1997, Finland
- 9 王军,赵墨田. 同位素稀释质谱(IDMS)测定国际比对研究 III 样品中的铅,分析化学,待发表
- 10 王军,卢百铿,赵墨田. 大米粉中镉成份系列标准物质的 IDMS 定值,质谱学报,待发表

The Application of Isotopic Dilution Mass Spectrometry to Chemical Metrology

Zhao Motian, Wang Jun, Lu Baikeng, Ji Jianming, Zhang Yanjuan

(National Research Centre for Certified Reference Material, Beijing 100013, China)

Received 1998-03-22

Abstract

This article briefly describes the method and applications of isotopic dilution mass spectrometry (IDMS). The Certified Reference Materials with natural isotopic abundance were used as primary materials to certify the concentration of enriched isotope by IDMS. Then certified enriched isotopes were used as a spike to certify unknown elements content in the standard reference materials by IDMS. With the methods described in the paper, we have respectively finished determination of Li, K, Mg, Fe, Cu, Ni, Cd, Mo, Pb, etc. The determined matrixes included acid rain, mussel, urine, deep-sea sediment. We have got very good achievements in three international compare with IDMS.

Key Words: IDMS, the chemical methodology.