

同位素稀释法测定高纯铟中的铅

李本涛, 赵 华, 冯典英, 田晓强

(山东非金属材料研究所, 山东 济南 250031)

Accurate Measurement of Pb in Pure Indium by Isotope Dilution Mass Spectrometry

LI Ben-tao, ZHAO Hua, FENG Dian-ying, TIAN Xiao-qiang

(Shandong non-metallic material institute, Jinan 250031, China)

Abstract : The principle of isotope dilution, as well as the technology of the sample preparation was introduced in the paper for measuring micron Pb in pure indium. At the same time, adding of isotope diluent, work condition of ICP-MS as well as measuring method of using ID-ICP-MS also were presented. The advance of isotope dilution method was acquired according to measuring the minim Pb in pure indium.

Key words : isotope dilution; sample preparation; work condition; ICP-MS

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-86-02

铟是一种带光泽的银灰色稀有金属, 主要用于制造薄膜涂层、合金、电子元件和半导体等。本工作重点介绍利用同位素稀释法, 使用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS), 对高纯铟中微量 Pb 进行测定。

同位素稀释法的原理是在样品中掺入已知量的某已被测元素的浓缩同位素后, 测定该浓缩同位素与该元素的另一参考同位素的信号强度的比值变化。从加入和未加入浓缩同位素稀释剂样品中的同位素对的比值变化上, 依据公式 (1) 计算出样品中该元素的浓度。

$$C = \frac{M_s K (A_s - B_s R)}{W (BR - A)} \quad (1)$$

式中, C 为样品中被测元素的浓度; M_s 为掺入物的质量 (通常以 ng 或 μg 表示); W 为样品量; K 为被测元素原子量和浓缩物的原子量的比值; A 为参考同位素的天然丰度; B 为掺入的浓缩同位素的天然丰度; A_s 为浓缩掺入物中参考同位素的丰度; B_s 为浓缩同位素的丰度; R 为掺入浓缩同位素后样品中参考同位素与该同位素的比值。

1 实验条件

1.1 仪器与试剂

高纯硝酸由北京试剂研究所购得, 再经二级石英亚沸蒸馏; 高纯水是经离子交换、电渗析再经二级石英亚沸蒸馏得到; 浓缩同位素 ^{204}Pb 由中国原子能科学研究院提供, 化学式 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 丰度 52.86%。

作者简介: 李本涛 (1965 ~), 男 (汉族), 山东济南人, 高级工程师, 从事化学计量研究。E-mail: 53lbt@sina.com.

通讯作者: 赵 华 (1975 ~), 女 (汉族), 山西太原人, 高级工程师, 从事化学计量研究。E-mail: zhaohua53@hotmail.com

ATTOM 型高分辨电感耦合等离子体质谱仪(单接收扇形场磁质谱): Nu Instruments 公司产品; 称量天平: 上海天平仪器厂产品, TG332A 型, 最大负荷 20 g, 灵敏度 0.01 mg, 使用时的天平和砝码已经由国家法定计量部门进行严格检定; 净化工作间: 洁净度为 1 000 级的超净工作室内的 100 级净化工作台; 自主研制的二级石英亚沸蒸馏器装置。

硝酸: BV- 级, 北京化学试剂研究所产品; UTB 系列铀同位素工作标准物质: 中国原子能科学研究院放射化学研究所分析测试中心提供; 四水硫酸铀实验室标准样品: 西北核技术研究所提供。

2 实验方法

2.1 样品的制备

称取 1 g 高纯铀样品, 精确至 0.01 mg, 用 HNO_3 溶解, 定量转移至 1 000 mL 容量瓶中(保持基体中含有 2% 的 HNO_3)。制备一个未加浓缩同位素的样品, 第一、用它来粗略计算被测成分浓度, 从而推算出需加入的浓缩同位素稀释剂的量; 第二、用它来测量所选用的同位素的比值。通过这些数据可知所选的两个同位素是否存在同量异位素干扰。如果测得值与天然同位素丰度比值存在较大差异, 说明两个同位素中至少有一个受到了同量异位素的干扰, 这种差异一般是由多原子离子干扰引起的, 通常是找两个不受这种干扰的同位素来消除这种影响。就 Pb 而言, 在自然界中它的一些同位素的丰度并不是固定不变, 需用未加稀释剂的溶液测定所有同位素的丰度, 计算参考同位素天然丰度和掺入的浓缩同位素天然丰度的值。

称取适量 ^{204}Pb 浓缩同位素, 将浓缩同位素制备成已知浓度的溶液, 根据所需同位素稀释剂的量, 移取溶液加入到样品中。加入的稀释剂与被测物的化学平衡是同位素稀释分析的基本要求, 因此稀释剂应在制备样品的初期加入, 一旦稀释剂与样品中的被测物质达到化学平衡, 在今后的处理过程中, 被测元素的部分损失将不会影响结果的准确度。

2.2 样品测试

ICP-MS 操作条件选择: 入射功率 1.3 kW; 冷却气流速: $13.9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; 雾室温度: 5 ; 雾化器流速: $0.8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; 辅助气流速: $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; 离子透镜电压: V1—23 V, V2—14 V, H1—11 V, H2—45 V; 测量方式: 跳峰。

选取 ^{208}Pb 作为参考同位素, 在每个所选同位素上用较短的停留时间(不超过几个毫秒)进行重复扫描, 通过计数率测量改变了的比值。同时对已知同位素比的溶液进行同位素比值测定来确定仪器质量歧视。若质量歧视效应过大, 则必须在计算结果时对测得样品中同位素比值进行校正。

3 结果与讨论

根据扫描结果, 高纯铀样品中 Pb 的相对原子质量为 207.19、 ^{208}Pb 的天然丰度为 52.35%、 ^{204}Pb 的天然丰度为 1.42%; ^{204}Pb 浓缩同位素的相对原子质量为 205.43、 ^{208}Pb 的丰度为 16.17%、 ^{204}Pb 的丰度为 52.86%, 掺入浓缩同位素后样品中 ^{208}Pb 与 ^{204}Pb 的比值为 1.091。已知样品量为 1.000 52 g, 掺入浓缩同位素的量为 1.65 μg , 依据公式(1)可得高纯铀中 Pb 的含量是 $1.36 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

通过对高纯铀中 Pb 含量的测定可以看出, 同位素稀释法能够补偿在样品制备过程中被测物质的部分损失, 只要这种损失发生在稀释剂与被测物达到化学平衡之后; 其次, 它不受各种物理和化学干扰, 因为这些干扰对所测定的同一元素的两个同位素具有相同的影响; 再次, 该方法具有理想内标的特性, 每个被测元素自身的一个同位素即为其内标。

参考文献:

- [1] 赵墨田, 王 军, 卢百铿, 等. 同位素稀释质谱在化学计量学中的应用[J]. 质谱学报, 1998, 19(2): 16-31.
- [2] K E 贾维斯. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 北京: 原子能出版社, 1997.
- [3] 赵墨田, 王 军. 同位素稀释质谱法测定微量铁的国际合作研究[J]. 质谱学报, 1996, 17(3): 1-5.