

电磁浓缩同位素镱的质谱测定

车 宗 伶

(福建省测试技术研究所)

〔摘要〕 本文介绍了浓缩同位素镱的测定, 并成功地实现了通过烘烤样品消除 $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ 对 ^{156}Dy 的干扰。

镱是重稀土元素之一, 它的电离电位在整个稀土族中是最高的, 为7.0电子伏特, 在电磁分离及质谱分析中常有同质异位素的干扰影响。本文试图通过一些实验, 判别干扰质谱测定的主要来源, 探讨消除的方法, 为准确测定镱的同位素奠定基础, 同时对分离此类元素的同位素的工艺过程提出建议。

一、实 验

仪器设备 Varian MAT-260热电离型质谱计, 双带离子源, 电离带及蒸发带均为 0.8×0.04 毫米²。法拉第筒接收器, 单接收方式。辅助除气装置为 MAT-260BLF。采用 HP-9825A台式计算机采集数据。

实验方法

1. **溶液配制** 先后将浓缩同位素镱样品、光谱纯镱样品及生产原料样品(均为 Dy_2O_3 形式)分别制成约5毫克/毫升镱溶液。方法是: 称重 Dy_2O_3 粉末于小烧杯内, 滴加1:1 HNO_3 使其溶解, 为加速溶解过程, 滴加少量 H_2O_2 并在电炉上稍加热, 溶解后令其蒸发至近干, 再加入去离子水配制额定浓度。

2. **涂样** 用 eppendorf pipette型涂样器将1微升样品液置于蒸发带中心, 通过1安电流蒸干即可。

二、结果与讨论

光谱纯镱的质谱测定

由于在测定浓缩同位素镱时发现了异常, 即 ^{156}Dy 质谱峰强随时间大幅度地变化, 而且比分离过程中预期丰度高得多, 引起怀疑是否有杂质干扰。因此决定采用光谱纯镱进行测定, 以确定在高纯样品中是否有 ^{156}Dy 峰的异常情况。从测定结果(图1)可见, 高纯样品中确无异常现象。由此可以肯定在浓缩同位素样品中存在杂质元素的干扰。

原料样品的质谱测定

1983年9月4日收

为了验证在原料中杂质与浓缩同位素中杂质是否为同一来源,我们将电磁分离的工作物质即原料也进行了质谱测定。从质谱扫描图(图2)可以明显地看出,质量数 $m = 156$ 峰的出现是异常现象。因为在天然元素镱中, ^{156}Dy 只占 0.052%, 不可能产生如此强的峰, 因而可以肯定在该质量数上有严重的干扰。经分析, 可能包含下述三种杂质峰: (1) 集团离子 K_4^+ ; (2) $^{156}\text{Gd}^+$; (3) $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ 。考虑到在测定温度 ($\sim 2000^\circ\text{C}$) 下, K_4^+ 已不可能形成, K^+ 也消耗殆尽, 而钆的同位素 ^{158}Gd 在谱图上并未明显增加, 也未见到 $m = 157$ 峰的出现。因此可以否定钆的干扰。可见, 主要干扰来自 $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ 。

原料样品经烘烤后的质谱测定

我们将原料样品在 1500°C 左右烘烤 2 小时, 然后加热至 2000°C , 待离子流稳定后进行测定, 发现经过烘烤, 干扰杂质大为减少(图3)。日本小森卓二等人^[1]曾做了各种稀土元素的电离研究(图4), 他们认为铈属轻稀土, 其蒸发及电离温度比重稀土低得多, 而且氧化物离子与金属离子之比值较重稀土镱大得多 (CeO^+/Ce^+ 为 95.8~99.3%, 而 DyO^+/Dy^+ 则在 1~2.5% 之间)。随着温度升高, CeO^+ 增加很快, 但到达 2000°C 时就逐步下降。当然, 在我们使用的样品中, 铈的相对含量毕竟很少, 所以不必升到 2000°C 即可使 CeO^+ 减少到最低水平。此时虽尚可见到 ^{140}Ce 等杂质峰的存在, 但它们对测定镱同位素并不产生干扰影响。

最后, 在离子流稳定情况下(烘烤 2 小时后), 用计算机程序自动采集了 7 组数据, 并与文献发表数据进行了比较(表 1), 除低丰度的 ^{156}Dy 及 ^{158}Dy 误差较大外, 总的说来还是很符合的。

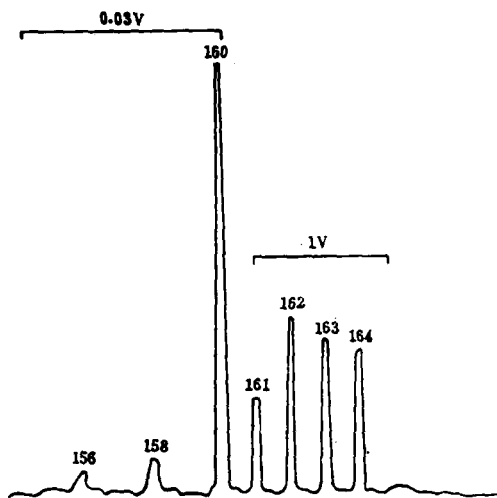


图1 光谱纯天然镱的质谱

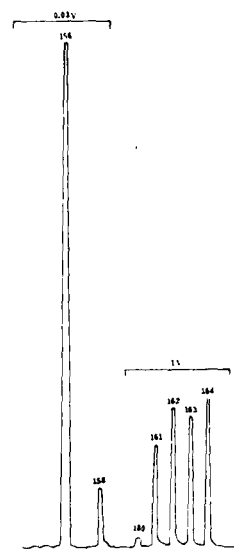


图2 原料天然镱质谱

浓缩同位素镱的质谱测定

1. 加热电流逐步升高至镱离子峰出现后, 观察 ^{156}Dy 峰值的变化, 发现 $m = 156$ 离子流明显随时间下降, 而其它峰则几乎恒定, 直至 1.5~2 小时后, 所有质量峰离子流都趋向恒定或向同一方向变动(图5)。

表1 原料天然镱同位素组成的测定结果

同位素	测量值 (%)	文献发表值 (%)	测量值与发表值相对偏差
156Dy	0.058	0.052	+11%
158Dy	0.089	0.090	-1%
160Dy	2.280	2.291	-0.4%
161Dy	19.03	18.88	+0.8%
162Dy	25.40	25.53	-0.5%
163Dy	24.98	24.97	+0.04%
164Dy	28.12	28.18	+0.07%

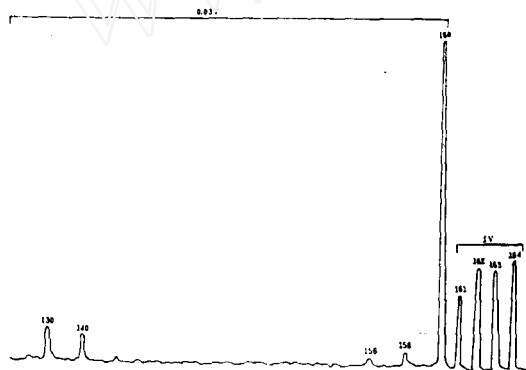


图3 经2小时烘烤后的原始天然镱的质谱

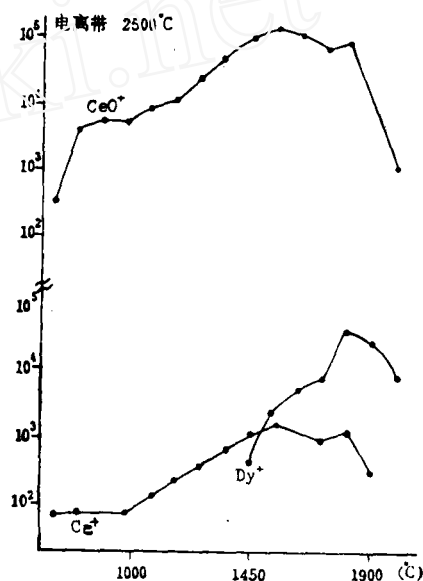


图4 样品带温度与离子流关系曲线 (中央带为2500°C)

表2 烘烤2小时后计算机输出的浓缩同位素¹⁶⁰Dy丰度值

测量组数	¹⁶⁰ Dy丰度值 (%)	平均值	相对偏差
1	37.776	37.750	±0.15% (95%可置信度)
2	37.112*		
3	37.728		
4	37.725		
5	37.733		
6	37.754		
7	37.758		
8	37.768		

* 偏差大于3σ属离群数据, 故舍去。

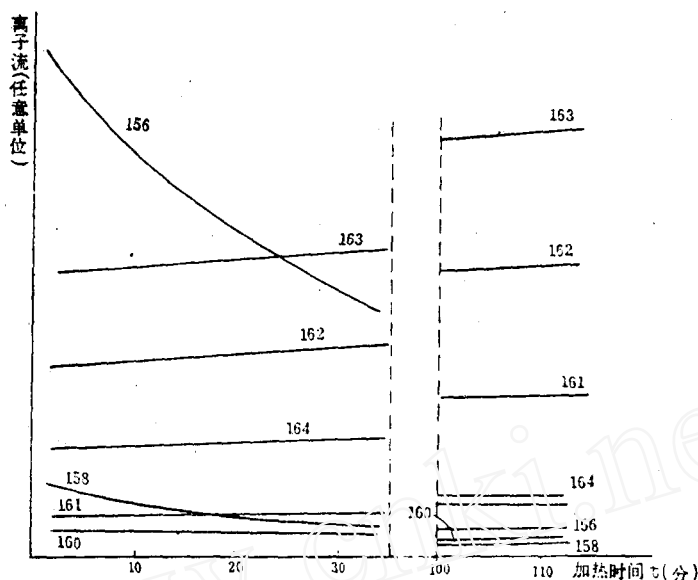


图5 测定浓缩同位素 ^{161}Dy 时的离子流变化(各同位素在不同量程)

2. 烘烤2小时后计算机采集数据, 经处理后打印出浓缩同位素 ^{160}Dy 的丰度值(表2)。

三、结 论

1. 由实验结果可看出, 在质谱测定稀土元素时, 需考虑杂质元素(特别是稀土元素之间)的干扰影响。利用蒸发和电离温度差别, 可使轻稀土与重稀土元素分开测定。
2. 为了不污染质谱计离子源, 烘烤可在辅助除气装置内进行。
3. 供电磁分离同位素用的原料稀土化合物必须保证纯度, 使干扰杂质元素(特别是稀土元素相互之间的干扰)减少到最低程度。尽管由于稀土元素的化学性质相似, 给相互分离带来一定困难, 但这并不是不能实现的, 例如用离子交换法即可将稀土元素逐个分离。
4. 如果原料用量大, 化学处理工艺过于冗长, 费时费力, 也可考虑在提取同位素产品阶段进行分离。

参 考 文 献

1. 小森卓二等人, 质量分析, 14, 15 (1966)

Mass Spectrometric Measurement of Enriched Isotopes of Dysprosium Separated by Electromagnetic Process

Che Zongling

(Institute of Measuring Technology, Province Fujian)

Received 4, Sept. 1983

Abstract

Isotopic composition of enriched isotope sample has been determined. In the analysis the influence of the impurity $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ on ^{156}Dy was eliminated by baking Cerium Oxide out of the sample.

请订阅《质谱学杂志》

《质谱学杂志》是中国质谱学会编辑出版的一份综合性技术刊物，刊登的内容主要有：质谱学的新理论；新技术和新产品；质谱学应用；质谱学的发展动态；质谱学工作经验交流；质谱学讲座及有关书刊介绍等。

质谱学是一门分析技术科学，她是通过采用质谱仪器来鉴定物质的成份，测定物质的结构以及研究物质的相互作用机理。由于这一分析技术具有分辨本领高、灵敏度高以及分析速度快等很多优点，已在物理、地质、冶金、原子能、石油、农业、化工、生物、微电子学、环境保护、医药卫生、等离子体物理、材料科学、空间研究、真空技术、表面科学、激光以及生命起源的研究等很多科技领域和部门得到了广泛的应用。因此《质谱学杂志》不仅是我国质谱学工作者的良师益友，而且，对其它学科的科技人员和高等院校师生也有参考价值。

本刊定为季刊，每年四期。读者欲订阅本刊，请与北京2724信箱《质谱学杂志》编辑部联系。全年订价6元。