

校准质谱法测定铕原子量

黄 文 张青莲*

(北京大学化学系,北京 100871)

赵墨田 王 军

(国家标准物质研究中心,北京 100013)

〔摘要〕使用有确定化学纯度的高纯同位素 $^{151}\text{Eu}_2\text{O}_3$ 和 $^{153}\text{Eu}_2\text{O}_3$ 以配制标准溶液,并由此配制6种混合溶液,用来测定一台固体源热电离质谱计的质量歧视效应,从而校准天然铕的同位素丰度比。引用确知的有关核素质量,计算得出铕原子量为 151.964 ± 0.003 ,与国际现行值很好地符合。

关键词:校准质谱法 铕 原子量

我们两处实验室曾初次使用高纯同位素校准质谱法对铕原子量作了测定^{〔1〕}。在一台 Finnigan MAT-261 质谱计上测得同位素比值 $R_{151/153}$ 的质量歧视效应校正因数 $K = 0.98533$ 。鉴于重同位素的校正因数 $K_{M/(M+2)}$ 一般大于 0.99, 这一因数似偏低, 可能由于两种高纯同位素试剂 Eu_2O_3 在制备后吸摄 CO_2 所致, 并且吸量有所不同。因此我们分析了四种国内外 Eu_2O_3 商品试剂, 其稀土纯度均为 99.99% Eu_2O_3 。结果表明, 各含约 1.5—2% CO_2 。

同位素试剂的化学纯度

为此, 我们对所保存的苏制 $^{151}\text{Eu}_2\text{O}_3$ 和 $^{153}\text{Eu}_2\text{O}_3$ 两种同位素试剂, 经前一实验后的存在形式为 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 分别制成草酸盐, 然后在 640℃ 灼烧半小时, 得 Eu_2O_3 , 收率 95%^{〔2,3〕}。放入称量瓶, 置保干器中待用。同时用天然同位素丰度的纯 Eu_2O_3 样品作模拟试验。两份重复样品用 CS-144 型碳硫同时测定仪(美国 Leco 公司)的红外线吸收检测系统分析, 结果为含 $1.80 \pm 0.11\% \text{CO}_2$ 。借用此值来计算 $^{151}\text{Eu}_2\text{O}_3$ 和 $^{153}\text{Eu}_2\text{O}_3$ 两试剂的化学纯度, 包括两者的金属氧化物杂质分别为 0.036% 和 0.027%^{〔1〕}, 计得 $^{151}\text{Eu}_2\text{O}_3$ 的化学纯度为 98.16%, 而 $^{153}\text{Eu}_2\text{O}_3$ 的化学纯度为 98.17%。

1992 年 11 月 12 日收

• 通讯联系人

标准溶液的 Eu 浓度

由此二种高纯同位素试剂,经精密称量,溶于稀硝酸中,制得二种标准溶液,其所含 Eu 的浓度各见表 1 末行,为 C_A 和 C_B ,计算步骤亦见表 1 各行。先在一台 Finnigan MAT-261 质谱计上测量两试剂的同位素比值 $R_{151/153}$,即 R_A 和 R_B ,数值系三至四次点样的平均,而括号内的数是末位的标准误差。再用公式 $100R/(1+R)$ 计算原子%。由样品的化学纯度、样品重、溶液重、同位素丰度和核素质量^[4],可以算得样品的“原子量”和摩尔质量,即得标准溶液的 Eu 浓度。

表 1 两种同位素标准溶液的 Eu 浓度计算数据

标准样品	A	B
同位素试剂	$^{151}\text{Eu}_2\text{O}_3$	$^{153}\text{Eu}_2\text{O}_3$
化学纯度%	98.16	98.17
$R_{151/153}$	$40.336(71)=R_A$	$0.0079608(97)=R_B$
同位素原子%	97.58	99.21
样品重 mg	228.941	220.915
溶液重 g	95.26088	96.93784
核素质量	150.919847	152.921225
样品“原子量”	150.968260	152.905414
摩尔质量 $\text{EuO}_{1.1}$	174.96736	176.90451
$\mu\text{mol Eu/g 溶液}$	$13.48292=C_A$	$12.64648=C_B$

混合标准溶液的配制和校正因数的计算

由 A、B 两种标准溶液经精密称量 (W_A 和 W_B , 分别见表 2 括号内的第一和第二直栏), 配制 6 种混合标准溶液。用质谱计测定其 $R_{151/153}$ 比值 (两三次点样的平均), 误差一般小于 0.1%, 数据列于表 2 括号内的第三栏, 即 R_{AB} 。

表 2 质量歧视效应校正因数的计算

W_A	W_B	R_{AB}	K
K(3.096735,	1.622496,	1.91696)	= .9985513
K(3.019926,	1.655639,	1.83691)	= .99812
K(2.474928,	2.195699,	1.15765)	= .9985379
K(2.218978,	2.763133,	.83493)	= .9971497
K(1.500896,	2.956971,	.53497)	= .9964598

$$K(1.632237, 3.12439, .55042) = .9959784$$

The average value is: .9974661

Standard error: 1.102752E-03

应用文献[5]的第(3)公式作K值的计算:

$$K = \frac{W_A C_A (R_A - R_{AB}) - W_B C_B (R_{AB} - R_B)}{W_B C_B R_A (R_{AB} - R_B) - W_A C_A R_B (R_A - R_{AB})}$$

由式可见, K为 W_A 、 W_B 和 R_{AB} 的一个函数:

$$K = f(W_A, W_B, R_{AB})$$

而 R_A 、 R_B 、 C_A 、 C_B 为常数。经计算机处理, 得表2等号后面所列6种混合溶液各自的K值。表的末两行列示K的平均值和标准偏差:

$$K = 0.99747 \pm 0.00110(\sigma)$$

在K的计算中, 不必要对 C_A 作迭代计算, 因 KR_A 与 R_A 的差别所导致 C_A 的改变仅达6ppm; 而在 C_B 的情况, 改变更小。

铕同位素的天然丰度

测定了两个矿物样品的铕同位素丰度, 见表3。由矿物提取 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, 两点样, 测值为两次点样的平均, 括号内值为末位数的误差。

表3 矿物样品的 $R_{151/153}$

样品	$R_{151/153}$
岳阳独居石	0.91865(84)
吉尔吉斯稀土矿	0.91816(7)

可见矿物中铕同位素比值平均为 0.91840 ± 0.00024 , 乘以K, 得 $R_{151/153}$ 的真值为0.91608。由此算得:

$$47.81 \text{ 原子} \% ^{151}\text{Eu}$$

$$52.19 \text{ 原子} \% ^{153}\text{Eu}$$

铕原子量的计算

铕的原子量 $A_r(\text{Eu})$ 可由下式计算:

$$A_r(\text{Eu}) = f_{151} M_{151} + f_{153} M_{153}$$

式中 f 表示原子分数, 而 M 表示核素质量(后者见表1)。容易算得 $A_r(\text{Eu}) = 151.9644$ 。鉴于主要误差来源于高纯同位素样品的化学纯度(杂质误差达0.11%), 它对原子量值引入的不确定度估计约为20ppm。因此有

$$A_r(\text{Eu}) = 151.964 \pm 0.003$$

而现行原子量⁽⁶⁾为 151.965 ± 0.009 。可见两值符合得很好。

参 考 文 献

- 1 T L Chang, Q Y Qian, M T Zhao, J Wang. *Int J Mass Spectrom Ion Proc*, 1991, 103, 193
- 2 A M Feibush et al. *Anal Chem*, 1958, 30, 1610
- 3 W W Wesley. *Anal Chem*, 1959, 31, 409
- 4 A H Wapstra, G Audi, *Nucl Phys Ser A*, 1985, 432, 1
- 5 T L Chang, G Chen, Y K Xiao, H P Qi. *Chin Sci Bull*, 1992, 37, 915
- 6 IUPAC-CAWIA. *Pure Appl Chem*, 1992, 64, 1519-1534

A Calibrated Mass Spectrometric Measurement of the Atomic Weight of Europium

Huang Wen Zhang Qinglian (T. L. Chang)

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871, PRC)

Zhao Motian Wang Jun

(National Research Center for Certified Reference Materials, Beijing)

Received 1992 11 12

Abstract

Highly enriched isotopic reagents, $^{151}\text{Eu}_2\text{O}_3$ and $^{153}\text{Eu}_2\text{O}_3$, of definite chemical purity were used to calibrate a solid ion-source thermal ionization mass spectrometer to find the mass discrimination effect, which applied to correct the isotopic abundance ratio measured for two minerals. Then, together from the known nuclidic masses the atomic weight of europium so calculated is 151.964 ± 0.003 , agreeing well with the current value.

Keywords: calibrated mass spectrometric measurement, europium, atomic weight.

更正 本刊1993年第14卷第2期中有几处更正：
第2页倒数第3行 Li^- 应为 Li^+ ；第3页表4第2栏3、4、5、6、行所有0.8... 应为0.08...；第4页第9行现行原子量值 $6.9416 \pm 0.0002^{(7)}$ 应为 $6.941 \pm 0.002^{(7)}$ 。