

金属铼带材料中的铼同位素组成和原子量

肖应凯 祁海平 刘卫国

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

[摘要] 本文采用热电离质谱法精确测定了三种铼带材料中的铼同位素组成, 平均 $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ 比值为 $0.59721 \pm 0.00008(2\text{SD})$, 由此计算得到铼的原子量为 $A_r(\text{Re}) = 186.20693(6)$

关键词: 铼带 铼同位素组成 原子量

一、前 言

天然铼的两种同位素 ^{185}Re 和 ^{187}Re 的丰度分别为37.398%和62.602%^[1], ^{187}Re 通过 β 衰变成 ^{187}Os , 其半衰期为 $4.35 \times 10^{10}\text{y}$ ^[2]。Re—Os同位素体系在年代学及地幔与地壳的演化研究中具有重要意义。自然界铼同位素组成已进行过一些研究^[3,4,5], 并进行了铼原子量的计算, 最精确的铼原子量由Gramlich^[1]给出为186.20679(31), IUPAC公布的 $A_r(\text{Re})$ 为186.207(1)^[6]。由于铼具有高的电离电位, 采用通常的热电离质谱法测定困难很大, 为了测定地质样品中铼同位素组成, Walker^[7]和Greaser^[8]分别采用了共振电离质谱法(RIMS)和 ReO_4^- 负离子质谱法(NIMS)测得未经校正的 $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ 比值分别为0.60282和0.5977。

本文采用热电离质谱法精确测定了三种不同来源的铼带材料中的铼同位素组成, 平均 $R_{185/187} = 0.59721 \pm 0.00008(2\text{SD})$, 相应的 $A_r(\text{Re}) = 186.20693(6)$, 此值与现行的铼原子量相符。

二、仪器和样品

实验采用英制VG354型自动热电离质谱计^[10], 其离子轨道半径相当于54cm, 偏转磁场90°。每次可同时装入16个样品, 配有 $10^{11}\Omega$ 输入电阻的法拉第接收器和光电转换的Daly检测器, 整个测量由一台HP-9845B计算机控制。

研究中所测定的样品分别来自英国VG公司。美国NBS和中国宝鸡有色院的金属铼箔, 它们可直接作为质谱计的电离带使用, 因为产地不同, 可以反映自然界铼的同位素组成的情况, 因此其平均原子量可作为天然铼的原子量。

1992年6月22日收

三、质谱测量

将铼带先在真空中(5×10^{-6} torr)加热至 5.0A 下除去杂质,加热时间维持 60—90 分钟,然后将其装入质谱计离子源中,检查无 $^{187}\text{Os}^+$ 离子峰($<10^{-16}$ A,由 $^{182}\text{Os}^+$ 峰判断)后正式进行 Re^+ 离子流的检测。首先在 10 分钟内将加热电流升至 4.5A,寻找 $^{185}\text{Re}^+$ 和 $^{187}\text{Re}^+$ 离子峰,调节各聚焦电参数至 Re^+ 离子流最强位置,调节带加热电流维持 Re^+ 离子主峰强度为 $5-6 \times 10^{-12}$ A,采用峰跳扫法,用法拉第检测器分别测量 $^{185}\text{Re}^+$ 和 $^{187}\text{Re}^+$ 离子流强度,由此直接计算 $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ 比值。测量时带加热电流一般为 4.5—5.1A,相应的温度约为 2000℃。分 10 组进行测量,每组含 10 个 $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ 比值,共 100 个进行单次涂样的平均 $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ 比值计算。

四、结果与讨论

1. 样品中的 $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ 比值

三种铼带材料中的 $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ 比值测定结果列于表 1。相对内精度和外精度均优于 0.01%。

表 1 铼带材料中的 $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ 比值

样品号	1	2	3
产地	中国宝鸡有色院	美国 NBS	英国 VG 公司
$^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$	$0.600427 \pm 0.007\%$	$0.600183 \pm 0.026\%$	$0.600428 \pm 0.002\%$
	$0.600413 \pm 0.007\%$	$0.600381 \pm 0.002\%$	$0.600539 \pm 0.002\%$
	$0.600352 \pm 0.004\%$	$0.600530 \pm 0.007\%$	$0.600443 \pm 0.003\%$
	$0.600367 \pm 0.006\%$	$0.600445 \pm 0.002\%$	$0.600472 \pm 0.002\%$
	$0.600398 \pm 0.003\%$	$0.600539 \pm 0.003\%$	
平均	0.600391 ± 0.000028	0.600415 ± 0.000129	0.600471 ± 0.000049
精度(%)	0.0045	0.021	0.0082

表 1 中三种样品的平均 $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ 比值为 0.600426 ± 0.000041 (SD),它表明三种样品虽来自三个国家,但其铼同位素组成在 0.01%精度范围内是一致的,说明自然界中铼同位素组成相当稳定。

2. 分馏效应的校正

因为实验直接测定铼带材料中的 $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ 比值,测定时温度高达 2000℃,在此高温下,铼直接以原子 Re^0 或电离后以 Re^+ 离子形式蒸发,根据 Eberhardt^[11]的研究结果,此时的同位素分馏因素 K 应为其质量比的平方根,即:

$$K = (185/187)^{1/2} = 0.99464$$

J. W. Gramlich 等^[1]用校正样品测定铼绝对同位素比值时获得的仪器平均校正系数为 0.99431,与计算的 0.99464 接近(相差 0.033%),说明在直接测定铼带中的¹⁸⁵Re/¹⁸⁷Re 比值时,测定偏差主要来自 R₀⁺ 或 R₀⁻ 蒸发中的分馏,因此用 K=0.99464 校正表 1 所列¹⁸⁵Re/¹⁸⁷Re 比值是可行的,校正后的结果列于表 2。

表 2 铼带材料的校正¹⁸⁵Re/¹⁸⁷Re 比值

样品号	1	2	3
产 地	中国宝鸡有色院	美国 NBS	英国 VG 公司
¹⁸⁵ Re/ ¹⁸⁷ Re	0.59717(3)	0.59720(14)	0.59725(5)
平均校正	¹⁸⁵ Re/ ¹⁸⁷ Re = 0.59721(8)(2SD)		

3. 铼原子量的计算

由表 2 所列三种铼带材料的平均校正¹⁸⁵Re/¹⁸⁷Re 比值 0.59721(8)(2SD)计算得¹⁸⁵Re 和¹⁸⁷Re 的相对丰度分别为:

$$f_{185} = 37.391(3)\%(2SD)$$

$$f_{187} = 62.609(3)\%(2SD)$$

¹⁸⁵Re 和¹⁸⁷Re 的核质量数分别为^[12]:

$$M_{185} = 184.953007$$

$$M_{187} = 186.955791$$

按下式计算铼原子量 Ar(Re)

$$A_r(R_e) = f_{185} \cdot M_{185} + f_{187} \cdot M_{187} = 186.20693(6)$$

表 3 列出了到目前为止发表的文献中的铼原子量的测定结果。表 3 看出本文测定的铼原子量值与目前所采用的 186.207(1)非常接近,而且更为准确。

表 3 文献上所发表的铼原子量测定结果

年代	作 者	¹⁸⁵ Re/ ¹⁸⁷ Re 比值	Ar(Re)	文献
1930	Hönigschmied		186.28*	9
1948	White	0.5891±0.0011	186.22	3
1973	Gramlich	0.59738±0.00039	186.20679(31)	1
1988	IUPAC		186.207(1)*	6
1991	Creaser	0.5977±0.0002	186.2065(2)	8
1992	本工作	0.59721±0.00008	186.20693(6)	

*: 化学法测定值

+: 现行铼原子量值

五、结 论

对三种不同产地铼带材料中的 $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ 比值精确测定结果表明在0.01%精度范围内是一致的,这说明自然界中铼同位素组成相当稳定。由这三种铼带材料的平均 $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ 比值计算的 $A_r(\text{Re})$ 为186.20693(6),与目前采用的186.207(1)极为吻合,且更为精确,根据此结果,可考虑将 $A_r(\text{Re})$ 更改为186.2069(1)。

参 考 文 献

- 1 J. W. Gramlich, T. J. Murphy, E. L. Garner and W. R. Shields, J. Res. Nat. Bur. Stand. (U. S.), 77A, No. 6, 691—699 (Nov. -- Dec. 1973)
- 2 M. Lindner, D. A. Leitch, R. J. Borg, G. P. Russ, J. M. Bazan, D. S. Simons and A. R. Date, Nature (London), 320, 246—248 (1986).
- 3 J. R. White and A. E. Cameron, Phys. Rev. 74, 991—1000 (1948)
- 4 G. J. Riley, J. Sci. Instrum., 44, 769—774 (1967)
- 5 G. W. Barton, C. E. Gibson and L. F. Tolman, Anal. Chem., 32, 1599—1691 (1960)
- 6 IUPAC—CAWIA, Pure Appl. Chem., 60, 841—854 (1988)
- 7 R. J. Walker and J. D. Fassett, Anal. Chem., 58, 2923—2927 (1986)
- 8 R. A. Creaser, D. A. Papanastassiou and G. J. Wasserburg, Geochim. et Cosmochim. Acta, 55, 397—401 (1991)
- 9 Honigschmid and R. Z. Sachtleben, Z. Anorg. Aelgem. Chem., 191, 309—317 (1930)
- 10 VG Isotopes Limited, Isomass 54E and Isomass 54R Thermal Ionization Mass Spectrometers, 1981.
- 11 A. Eberhardt, R. Delwiche and J. Geiss, Z. Naturforsch. 19a, 736—740 (1964).
- 12 A. H. Wapstra and N. B. Gove, Nuclear Data Tables 9, 265—301 (1971)

The Isotopic Compositions of Rhenium in Rhenium Ribbon Materials with Different Origins

Xiao Yingkai Qi Haiping Lui Weiguo

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008, Qinghai, PRC)

Received 1992 06 22

Abstract

The isotopic ratios of rhenium in three rhenium ribbon materials with different origins have been measured by thermal ionization mass spectrometry. The average $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ ratio for three samples was determined to be 0.59721 ± 0.00008 (2SD) with a precision of 0.013% (95% confidence limits), yielding a new value of the atomic weight of rhenium is 186.20693(6).

Keywords: rhenium ribbon, isotopic compositions of rhenium, atomic weight