

离子流强度累计法测定锂同位素丰度

朱凤蓉 马 鑫 王长海

(西北核技术研究所, 西安 710024)

[摘要]本文介绍了离子流强度累计测定同位素比的方法。用热表面离子源测定了锂同位素丰度,在样品全耗尽过程中累计离子流强度。用该方法,同位素分馏效应对丰度比测量结果几乎没有影响。文中比较了累计法与常规法测量锂同位素丰度时分馏效应的差异。

关键词:锂、同位素比测定、累计法

一、引 言

同位素质谱计的研究和制造已达到较成熟的阶段,为高精度和高灵敏度的同位素分析提供了有效的工具,广泛地应用于地质、化学、核物理、天体物理、医学等领域。热表面离子源质谱计是最常用的同位素质谱计之一。分馏效应是影响热表面电离同位素分析准确度的一个主要因素。

Dodson M. H. 假设蒸发带上的样品始终以纯原子或纯分子形式蒸发(不发生原子和分子混合蒸发),从理论上计算了分馏与蒸发量的关系^[1]。结果认为,当参考同位素消耗63%时,蒸气中的同位素丰度比为样品初始状态的丰度比。实际上,样品蒸发过程比较复杂,可能以原子状态蒸发,或以分子化合物状态蒸发,也可能是两者皆有的混合蒸发。Kanno H. 提出了混合蒸发模型,并假定分子蒸发量与原子蒸发量的比例在样品蒸发过程中始终保持不变,得到了一定比例下的理论分馏公式^[2]。由该理论公式得到以下结论:如果在样品蒸发过程中分子蒸发量与原子蒸发量的比例不变(不论比例的大小),当参考同位素蒸发掉63%时,蒸气中的同位素丰度比为样品的实际丰度比。

理论上指出了以上两种蒸发模型下的无分馏点,但是难以在实践中应用,因为样品的实际蒸发模型并不像上两种那样简单,并且在样品分析过程中无法知道实际的蒸发量。为了获得准确的分析结果,常用同位素丰度标准物质标定仪器校正系统误差。由于存在分馏效应,在测量过程中同位素丰度比不断变化,特别是像锂这样相对质量差别大的同位素有较严重的分馏效应。分析同位素丰度标准物质和丰度未知的样品时的分馏情况可能差别较大。分馏效应引入的误差是不确定的系统误差,难以用标准物质标定的方法加以消除。早在1938年就有人提出用积分法测量同位素丰度,以减小分馏效应引起的误差^[3]。这种

1990年12月14日收

方法只有在当今有现代化质谱计时才能得以实现。离子流强度累计法是基于积分法和常规测量的方法。我们曾报道采用样品全耗尽法进行铈同位素稀释质谱法定量,测量中控制离子流强度基本不变,用单一法拉第探测器测得天然 $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ 的丰度比为 $0.9155(1 \pm 0.04\%)^{[4]}$ 。之后,又报道了采用样品全耗尽,峰项累积离子流进行非同位素稀释质谱法测定放射性强度为 0.02Bq 的 ^{237}Np ,用 ^{235}U 作非同位素稀释剂,测量值与标称值偏离 $1\%^{[5]}$ 。本文将报道用上述方法进行锂同位素丰度测定的结果。

二、方法原理

假设样品以若干种形态(原子或各种化合物分子)从带上蒸发。

设: ${}^6n(t)$ 为 t 时刻每秒钟从带上蒸发的锂-6原子数; ${}^7n(t)$ 为 t 时刻每秒钟从带上蒸发的锂-7原子数; ${}^6n_k(t)$ 为 t 时刻每秒钟从带上以第 k 种物种蒸发的锂-6原子数; ${}^7n_k(t)$ 为 t 时刻每秒钟从带上以第 k 种物种蒸发的锂-7原子数。

$$\text{则: } {}^6n(t) = {}^6n_1(t) + {}^6n_2(t) + \cdots + {}^6n_k(t) + \cdots \quad (1)$$

$${}^7n(t) = {}^7n_1(t) + {}^7n_2(t) + \cdots + {}^7n_k(t) + \cdots \quad (2)$$

设: $\epsilon_k(t)$ 为第 k 种物种的蒸气在 t 时刻在热表面产生锂离子的效率; ${}^6V(t)$ 为 t 时刻测得的锂-6质谱峰强度; ${}^7V(t)$ 为 t 时刻测得的锂-7质谱峰强度。忽略同位素离子在离子源和质量分析器内传输率的差异以及在探测器内探测效率的差异,

则:

$${}^6V(t) = C(\epsilon_1(t){}^6n_1(t) + \epsilon_2(t){}^6n_2(t) + \cdots + \epsilon_k(t){}^6n_k(t) + \cdots) \quad (3)$$

$${}^7V(t) = C(\epsilon_1(t){}^7n_1(t) + \epsilon_2(t){}^7n_2(t) + \cdots + \epsilon_k(t){}^7n_k(t) + \cdots) \quad (4)$$

其中, C 与传输率,探测效率以及离子-质谱峰信号强度转换因子等因素有关,与同位素质量无关。

采用峰开关技术,在 Δt 时间间隔内,对锂-6和锂-7质谱峰积分,测得 t 时刻锂-6与锂-7质谱峰强度之比为:

$$\begin{aligned} r_{6/7}(t) &= \frac{\int_{\Delta t} {}^6V(t)dt}{\int_{\Delta t} {}^7V(t)dt} \\ &= \frac{\int_{\Delta t} (\epsilon_1(t){}^6n_1(t) + \epsilon_2(t){}^6n_2(t) + \cdots + \epsilon_k(t){}^6n_k(t) + \cdots)dt}{\int_{\Delta t} (\epsilon_1(t){}^7n_1(t) + \epsilon_2(t){}^7n_2(t) + \cdots + \epsilon_k(t){}^7n_k(t) + \cdots)dt} \end{aligned} \quad (5)$$

(5)式为常规的获取数据的方法。如果样品以单一物种蒸发,或者所有的蒸发物种在热表面产生原子离子的效率相同(这两个条件通常不能成立),则测量值 $r_{6/7}(t)$ 可以代表测量时刻蒸气中的同位素丰度比,但不能代表样品中的真值。如果以上条件不成立,则 $R_{6/7}(t)$ 不能代表蒸气中同位素丰度比。测量值与蒸气中的同位素丰度比的差别是由物种的不同引起的,蒸气中的同位素丰度比与样品同位素丰度比的差别是分馏效应引起的。Kanno

H. 认为, 由于各物种的电离效率不同, 并且蒸气中有未电离部分, 为克服分馏效应而采用积分法不一定能给出样品中的真实同位素丰度比^[2]。

在样品刚开始蒸发到全部耗尽时的 T 时间间隔内获取数据:

$$R_{6/7} = \frac{\int_T {}^6V(t)dt}{\int_T {}^7V(t)dt} = \frac{\int_T (\epsilon_1(t){}^6n_1(t) + \epsilon_2(t){}^6n_2(t) + \dots + \epsilon_k(t){}^6n_k(t) + \dots)dt}{\int_T (\epsilon_1(t){}^7n_1(t) + \epsilon_2(t){}^7n_2(t) + \dots + \epsilon_k(t){}^7n_k(t) + \dots)dt}$$

如果在测量过程中保持电离带温度不变, 则可近似认为 $\epsilon_1(t), \epsilon_2(t), \dots, \epsilon_k(t) \dots$ 与时间无关, 则:

$$R_{6/7} = \frac{\epsilon_1 \int_T {}^6n_1(t)dt + \epsilon_2 \int_T {}^6n_2(t)dt + \dots + \epsilon_k \int_T {}^6n_k(t)dt + \dots}{\epsilon_1 \int_T {}^7n_1(t)dt + \epsilon_2 \int_T {}^7n_2(t)dt + \dots + \epsilon_k \int_T {}^7n_k(t)dt + \dots} = \frac{\epsilon_1 {}^6N_1 + \epsilon_2 {}^6N_2 + \dots + \epsilon_k {}^6N_k + \dots}{\epsilon_1 {}^7N_1 + \epsilon_2 {}^7N_2 + \dots + \epsilon_k {}^7N_k + \dots} \quad (6)$$

式中, 6N_k 为锂-6 以第 k 种物种蒸发的总原子数; 7N_k 为锂-7 以第 k 种物种蒸发的总原子数。

由于测量过程中样品全耗尽, 下面关系式成立

$${}^6N_1 + {}^6N_2 + \dots + {}^6N_k + \dots = {}^6N(0) \quad (7)$$

$${}^7N_1 + {}^7N_2 + \dots + {}^7N_k + \dots = {}^7N(0) \quad (8)$$

其中, ${}^6N(0)$ 为蒸发带上锂-6 初始总原子数; ${}^7N(0)$ 为蒸发带上锂-7 初始总原子数; 若各蒸发物种中同位素丰度相同, 得下式:

$$\frac{{}^6N_1}{{}^7N_1} = \frac{{}^6N_2}{{}^7N_2} = \dots = \frac{{}^6N_k}{{}^7N_k} = \dots = R_{6/7}(0) \quad (9)$$

式中, $R_{6/7}(0)$ 为样品中锂-6 与锂-7 的丰度比。由式(6)和式(9)可得:

$$R_{6/7} = R_{6/7}(0) \quad (10)$$

由以上推导可见, 如果各种物种的蒸气在热表面产生锂原子离子的效率不随时间变化, 则用积分法测得的同位素丰度比可以代表样品中的真实值, 而不一定要求各物种的电离效率相同。

在样品全耗尽过程中, 按(6)式同时连续收集锂的同位素的离子流不易实现, 一般只能用单接收器交替地分段收集锂-6 和锂-7 同位素离子流, 以及进行其他必要的工作, 如调整光学参数和带电流、测量放大器的基线等。如果在测量过程中离子流强度的变化比较平缓, 则可用累计法近似积分法。虽然由累计法和积分法收集到的总离子数不同, 但是各同位素之间的丰度比是很接近的, 即下式近似成立:

$$\begin{aligned}
 R_{6/7} &= \frac{\sum_{p=1}^n \left(\int_{\Delta t} {}^6V(t) dt \right)_p}{\sum_{p=1}^n \left(\int_{\Delta t} {}^7V(t) dt \right)_p} \\
 &\approx \frac{\int_T {}^6V(t) dt}{\int_T {}^7V(t) dt} \\
 &= R_{6/7}(0)
 \end{aligned} \tag{11}$$

式中, $R_{6/7}$ 为用强度累计法实测的锂-6 与锂-7 的丰度比; Δt 为对同位素质谱峰进行一次峰顶积分的时间, p 为各同位素质谱峰顶积分顺序号; n 为样品全耗尽测量中各同位素质谱峰峰顶积分的次数。

离子流的变化越平缓, n 越大和仪器的稳定性越好, 用(11)式进行强度累计的同位素丰度比越接近样品的真实丰度比。

三、实验方法

1. 仪器

为了采用离子流强度累计法进行同位素分析, 在 MAT-261 质谱计原有的数据处理程序的基础上增加了按式(11)进行数据处理的程序。这样, 用 MAT-261 质谱计进行同位素分析时可同时获得常规法和累计法两种数据处理方法的结果。

2. 测量方法

按常规的热表面电离质谱同位素分析的要求对蒸发带和电离带进行预处理。涂样应尽可能地集中在蒸发带中央。由于离子流强度累计法采用样品全耗尽测量, 涂样量宜比常规方法少, 以免测量周期过长。

电离带的工作电流视所分析的元素而异。在一次涂样分析过程中, 应保持电离带温度基本不变。蒸发带的电流可在测量过程中逐渐增加。用离子流强度累计法, 数据获取开始的时间比常规分析方法早, 在主同位素离子流信号为几毫伏时即可正式开始测量, 而不管小峰的离子流有多大。在样品测量末期, 离子流下降较快, 在确认样品已耗尽, 主同位素离子流只有几毫伏时可结束测量。本工作用一个法拉第探测器, 采用跳峰模式, 分别收集锂-6 和锂-7 的离子流。在两组测量之间可进行峰中心测量、离子流光学参数调整, 基线测量, 增加样品带电流等工作。用 MAT-261 质谱计很容易实现离子流强度累计法测量, 在一个样品全耗尽测量周期内, 仪器的稳性可满足测量要求。

四、结果和讨论

本工作所分析的锂样品是用高纯锂-6 和锂-7 按重量法配制的, 是本单位配制的实验室标准样品, $R_{6/7}(0)$ 标称值为 0.8686。质谱分析用样品的化学形态为硫酸锂溶液。实验用

样品量为 15—50 纳克,全耗尽的总时间从一个多小时到四个多小时不等,视样品带电流增加的速度而异,测量中对样品带电流增加速度不要求严格控制。

强度累计法四次涂样分析的结果列于表 1。

表 1 锂同位素分析结果

实验号	1	2	3	4	平 均
$R_{6/7}$	0.8650	0.8666	0.8640	0.8654	0.8653

四次测量的平均结果偏离标称值 0.38%, 单次测量标准误差为 0.12%。

随着样品的消耗, 锂-6 和锂-7 同位素丰度比变很大, 设 $V_7(0)$ 和 V_7 分别为锂-7 在全耗尽过程中离子流强度累计总量和第 i 次积分的累计总量

$$\frac{V_7}{V_7(0)} = \frac{\sum_{p=1}^i \left(\int_{\Delta t} V_7(t) dt \right)_p}{\sum_{p=1}^n \left(\int_{\Delta t} V_7(t) dt \right)_p} \quad (12)$$

用 $V_7/V_7(0)$ 表征蒸发带上锂的蒸发份额。实验时, 对所获取的数据同时进行常规方法和强度累计法处理, 图 1 表示四次涂样分析中, 按常规方法得到的 $R_{6/7}$ 归一化丰度比(测量值与标称值之比)随锂-7 蒸发份额 $V_7/V_7(0)$ 的变化。图中丰度比起伏变化, 在样品消耗约 70% 后, 丰度比急剧下降。锂同位素分析的实际分馏曲线与 Karna H. 理论曲线相差甚远, 主要原因是理论分馏曲线的模型是样品以单一物种蒸发, 或者按分子与原子一定不变的比例蒸发, 而样品蒸发的实际状况复杂得多。图 1 中分馏曲线的起伏变化可能是样品蒸发过程中各蒸发物比例变化引起的。

图 1 中锂-6 与锂-7 之丰度比变化范围很大, 由于涂样量不同、蒸发带电流增加的速度不同等因素, 四次涂样分析的分馏曲线有较大差别, 因此用常规分析方法很难获得好的测量结果。该四次分析, 用离子流强度累计法处理数据, 所得的丰度比归一化结果表示在图 2 中。图中:

$$R_{6/7} = \frac{\sum_{p=1}^i \left(\int_{\Delta t} V_6(t) dt \right)_p}{\sum_{p=1}^i \left(\int_{\Delta t} V_7(t) dt \right)_p} \quad (13)$$

$R_{6/7}$ 是在进行第 i 次积分后, 锂-6 和锂-7 强度累计量之比。

累计法和常规法相比较, 前者平滑了样品蒸发过程中各物种蒸发比例变化引起的丰度比的起伏, 整个测量过程中丰度比变化要小得多。常规分析法对同位素蒸发速度的差异很敏感, 而累计法不同, 不管哪种同位素蒸发快, 哪种同位素蒸发慢, 最终都被累计到总数中, 对分析过程中同位素蒸发速度快慢的差异不敏感。由图 2 可看到, 在样品全耗尽, 即 $V_7/V_7(0)=1$ 时, 四次分析的曲线汇聚在 1.000 附近, 表明累计法的结果很接近标准值, 有较好的准确度。

累计法同位素分析操作过程与常规法差别不大, 样品全耗尽测量所需时间适中, 可有效地克服分馏效应对测量结果的影响。该方法特别适合于样品量少, 分馏效应大而测量准

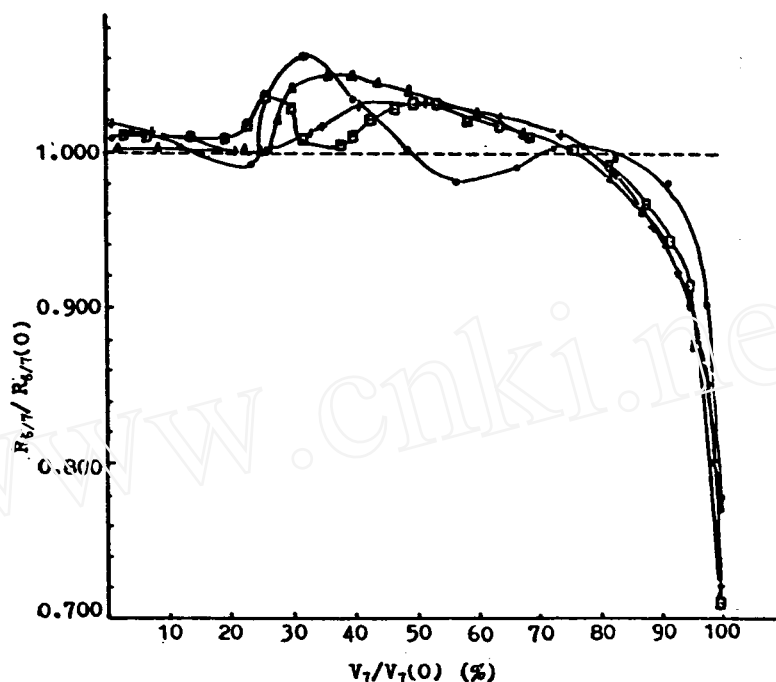


图1 常规分析法锂同位素的分馏曲线

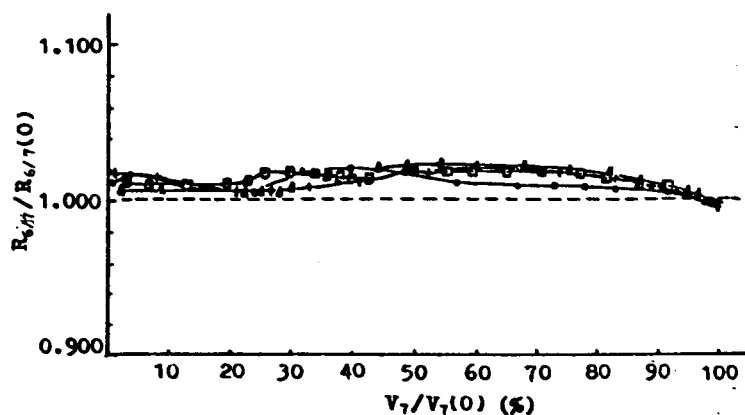


图2 强度累计法锂同位素的分馏曲线

准确度要求高的场合。该方法可用于所有具备微机数据处理系统的质谱计。

参 考 文 献

- 1 Dodson M H. J Sci Instr, 1969;2,490
- 2 Kanno H. Bull Chem Soc Japan, 1971;44,1808(1971)
- 3 Haff-Lu. Phy Rev, 1938;53,845(1938)
- 4 马鑫,朱凤蓉,丁玉珍. 中国质谱学会第六届全国同位素专业学术年会, 1991, 武夷山

- 5 朱凤蓉, 彭宝林等. 中国核化学与放射化学学会. 第一次全国放射分析化学学术讨论会论文摘要集, 第 8 页, 1992, 桂林

Determination of Isotopic Ratio of Lithium By Cumulative Method of Ion Current Intensity

Zhu Fengrong, Ma Xin, Wang Changhai

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xian 710024, PRC)

Received 1992 12 14

Abstract

A method by cumulative intensity of ion current to analyse isotopic ratio is proposed in present paper. The isotopic ratio of lithium was determined by cumulating intensity of ion current during evaporation of all samples on evaporation filament. Isotopic mass fractionation has no effect on results almost by using this method. Isotopic fractionations of normal method and the method of cumulative intensity were discussed.

Keywords: lithium, determination of isotopic ratio, cumulative method