

铕浓缩同位素全蒸发- $10^{12} \Omega$ 高阻信号放大器的 热电离质谱分析方法

王 松¹, 王 军¹, 任同祥¹, 张继龙², 周原晶¹

(1. 中国计量科学研究院, 北京 100029; 2. 国家核安保技术中心, 北京 102401)

摘要: 浓缩同位素是校正质谱法、同位素稀释质谱法和双稀释剂法等同位素质谱分析技术的基础, 其化学纯度及丰度量值的准确性直接影响着分析结果的准确性。但由于浓缩同位素中低丰度同位素的离子信号较难准确测量, 且缺乏合适的标准物质校正, 给高精度的同位素丰度分析带来挑战。本文建立了适用于微量铕浓缩同位素样品纯化的锌还原-萃取色层法, 纯化后的¹⁵¹Eu和¹⁵³Eu两种浓缩同位素纯度优于99.99%, 有效消除了其他稀土元素杂质的干扰。通过采用 $10^{12} \Omega$ 信号放大器的法拉第杯接收样品中的低丰度同位素离子信号, 建立了铕浓缩同位素的全蒸发-热电离分析方法。两种浓缩同位素样品的主丰度测量结果分别为¹⁵¹Eu 0.968 367 6(11)和¹⁵³Eu 0.987 685 1(21), 测量重复性比 $10^{11} \Omega$ 信号放大器的法拉第杯以及文献中校正质谱法的测量结果提高了3倍。

关键词: 全蒸发-热电离质谱法; 浓缩同位素; $10^{12} \Omega$ 信号放大器; 铕; 还原-萃取色层法

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2020)01-0019-09

doi: 10.7538/zpxb.2018.0150

Total Evaporation Method Using Faraday Cup Coupled to $10^{12} \Omega$ Current Amplifier for Isotope Abundance Analysis of Isotopically Enriched Europium

WANG Song¹, WANG Jun¹, REN Tong-xiang¹, ZHANG Ji-long², ZHOU Yuan-jing¹

(1. National Institution of Metrology, Beijing 100029, China

2. State Nuclear Security Technology Center, Beijing 102401, China)

Abstract: Enriched isotopes are the basis of calibration mass spectrometry, isotope dilution mass spectrometry and double spike method. Their chemical purity and abundance accuracy greatly affect the performance of methods. However, it remains great challenge for high quantity enriched isotopic abundance analysis due to the large abundance difference and the lack of suitable certified reference materials (CRMs). Developing a new analytical method for enriched isotopic abundance analysis is highly necessary and

收稿日期: 2018-12-02; 修回日期: 2019-02-18

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFF0205801, 2016YFF0200106)资助

作者简介: 王 松(1989—), 男(汉族), 四川宜宾人, 博士研究生, 从事无机同位素质谱学研究。E-mail: wangsong@nim.ac.cn

通信作者: 王 军(1965—), 女(汉族), 北京人, 研究员, 从事无机同位素质谱学研究。E-mail: wangjun@nim.ac.cn

网络出版时间: 2019-07-13; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20190711.1100.018.html>

urgent. Total evaporation thermal ionization mass spectrometry (TE-TIMS) is a theoretically calibration free method as its mass fractionation is overcome through sample total evaporation and signal integration, which is the ideal choice for enriched isotope abundance analysis. In this work, two kinds of enriched europium isotopes were purified by zinc reduction-extraction chromatography based on the significant different chemical properties between Eu^{2+} and other trivalent rare earth elements (RE^{3+}). After purification, the purity of those two enriched europium isotopes is better than 99.99%. Subsequently, a total evaporation method was established for enriched europium isotope abundance analysis using Faraday cup coupled to $10^{12} \Omega$ current amplifier for the minor isotope, while using Faraday cup coupled to $10^{11} \Omega$ current amplifier for the major one. The measured abundance of ^{151}Eu and ^{153}Eu are 0.968 367 6 (11) and 0.987 685 1 (21), respectively, whose reproducibility is 3 times better than that obtained using $10^{11} \Omega$ current amplifier or that obtained using calibration mass spectrometry reported before. This work proposes a novel method for enriched europium isotope analysis, which can be applied for the analysis of other enriched isotopes.

Key words: total evaporation thermal ionization mass spectrometry (TE-TIMS); enriched isotope; $10^{12} \Omega$ current amplifier; europium; reduction-extraction chromatography

浓缩同位素是指通过富集方法获得的同位素物质,是校正质谱法、双稀释剂法和同位素稀释质谱法等同位素质谱分析技术必备的物质条件,浓缩同位素的化学纯度与丰度量值直接影响着分析结果的准确性和不确定度^[1-3]。然而,准确的浓缩同位素丰度值测量一直面临挑战,主要体现在两方面:一方面,浓缩同位素中低丰度同位素的离子信号增加了准确测量的难度;另一方面,缺乏与浓缩同位素丰度比值相匹配的标准物质进行质谱测量中的质量偏倚校正。因此,开发适用于浓缩同位素分析的、无需校正的方法具有重要意义。

通常,浓缩同位素丰度分析主要使用初始值迭代法,其方法流程是使用待测浓缩同位素以化学计量法配制校正样品,通过质谱测量获得质量偏倚校正系数 K ,通过对 K 的迭代获得浓缩同位素的丰度^[4-5]。该方法中,校正样品的配制需使用大量昂贵的浓缩同位素,且配制过程繁琐、精准配制技术要求高;如果仅使用部分浓缩同位素配制校正样品,不同同位素对的质量偏倚校正系数 K 需使用半经验公式获得^[6],这些半经验公式使用的前提是单位质量偏差校正因子是固定值,而且 K 也仅与同位素质量变化相关。但已有研究表明^[7-9],极端丰度比条件

下的校正因子及 K 会发生明显变化,而且单位质量偏倚校正因子也与同位素质量相关^[7-9],因此迭代结果的准确性是存疑的。

全蒸发-热电离质谱法(TE-TIMS)^[10-11]通过试样的全蒸发以及离子信号的全接收,克服了同位素分馏效应的影响,具有样品消耗量小、重复性好、无需标准物质校正等特点,是一种潜在的高精准绝对测量方法,在浓缩同位素丰度分析上具有独特的优势和应用前景。徐常昆等^[12]使用 TE-TIMS 测量了 ^{63}Cu 和 ^{65}Cu 浓缩同位素试剂的丰度比, $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 的测量重复性分别为 4.4‰和 5.1‰。任同祥等^[13]使用 TE-TIMS 分析了 ^{171}Yb 、 ^{172}Yb 和 ^{174}Yb 浓缩同位素试剂的丰度比,主同位素丰度分析的重复性达到了 0.01‰~0.05‰。尽管全蒸发方法对浓缩同位素主同位素丰度分析结果的精密度较高,但由于浓缩同位素中低丰度同位素的离子信号低、信噪比差,所以其丰度比测量不确定度大。例如,在 ^{171}Yb 浓缩同位素中, ^{171}Yb 测量结果的重复性为 0.012‰,而 ^{172}Yb 为 0.19‰, ^{168}Yb 为 55.5‰^[13]。因此,改进现有的 TE-TIMS 方法,提高浓缩同位素中低丰度同位素分析的重复性和准确性非常必要。

提高检测器的灵敏度有助于提高对低丰度

同位素的分析能力,但在与法拉第杯同时使用时,虽然电子倍增检测器接收小峰信号提高了灵敏度,但不同类型接收器的杯差校正问题难以妥善解决^[14]。法拉第杯是多接收质谱最常用、最可靠的检测器,通常采用 10^{11} Ω 信号放大器进行信号放大。提高信号放大器阻抗可以显著提高检测器灵敏度及信噪比,理论上电阻每提高 10 倍,信噪比提高 $\sqrt{10}$ 倍^[15]。目前,利用 10^{12} Ω 或 10^{13} Ω 信号放大器提高同位素丰度比分析精度、实现痕量样品检测已应用在 Sr^[16]、Nd^[17]、U^[18-19] 等同位素分析中。但是,将 10^{12} Ω 或 10^{13} Ω 信号放大器应用到浓缩同位素丰度比的分析则尚未见报道。

本工作将对准确测量 ^{151}Eu 、 ^{153}Eu 浓缩同位素进行研究,以配备 10^{12} Ω 信号放大器的法拉第杯接收铕浓缩同位素中丰度较低的同位素,建立铕浓缩同位素全蒸发-热电离分析方法。通过对比 10^{11} Ω 和 10^{12} Ω 信号放大器的测量结果,验证该方法在浓缩同位素分析方面的性能。此外,稀土同位素试剂中难免掺杂其他稀土元素,对该稀土同位素分析产生干扰,本工作将采用铕还原-萃取色层法对其进行纯化,消除原样品中多种杂质对测量的干扰。

1 实验部分

1.1 仪器与实验材料

Element IIHR-ICP-MS、Triton Plus 型 MC-TIMS 仪:美国 Thermo Fisher Scientific 公司产品;XP205 型天平(最小分度为 0.01 mg):瑞士 Mettler Toledo 公司产品;Milli-Q 净化水装置:美国 Millipore 公司产品。

$^{151}\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $^{153}\text{Eu}_2\text{O}_3$ 浓缩同位素试剂:美国 Isoflex 公司产品;高纯 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99.99\%$) 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:美国 Sigma-Aldrich 公司产品;69 种元素的混合标准溶液(GBW(E) 082428-082431):由中国计量科学研究院研制;P507 萃淋树脂:北京诺维森生物科技有限公司产品;高纯锌粉(40 目,纯度 99.999%):美国 Alfa 公司产品; HNO_3 (BV Ⅲ级):北京化学试剂研究所产品,经 Teflon 双瓶法二次重蒸后使用; HCl :北京化学试剂研究所产品,经一次重蒸后,使用新制的蒸馏水稀释至所需浓度;石英器皿:经 HNO_3 浸泡 3 次,清洗后自然晾干,备

用;实验用超纯水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$):由 Milli-Q 净化水装置制备。

1.2 铕浓缩同位素纯度分析

采用高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS)分析 2 种浓缩铕同位素试剂。首先,用 2% HNO_3 将 $^{151}\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $^{153}\text{Eu}_2\text{O}_3$ 浓缩同位素试剂配制成浓度约为 $1\ 000 \mu\text{g/g}$ 的溶液,同时将多元素混合标准溶液(10 mg/kg)稀释成 1、2、5、10 ng/g 的 4 种溶液。测量前,以 1 ng/g 的 Be、In 和 Bi 混合溶液对 HR-ICP-MS 的仪器条件进行优化。测样顺序为 2% HNO_3 , 1 ng/g 标样, 2 ng/g 标样, 5 ng/g 标样, 10 ng/g 标样, 流程空白,待测样品。购买的 2 种浓缩同位素试剂均含有其他稀土元素,使用前需对这些杂质稀土元素进行分离,2 种浓缩同位素试剂的纯度分析结果列于表 1。

表 1 ^{151}Eu 和 ^{153}Eu 浓缩同位素试剂中主要杂质含量
Table 1 Major impurity concentration in enriched ^{151}Eu and ^{153}Eu isotope material

元素种类 Elements	^{151}Eu 试剂内含量 Concentration in ^{151}Eu /(ng/g)	^{153}Eu 试剂内含量 Concentration in ^{153}Eu /(ng/g)
B	10.331	6.221
Ca	10.012	38.269
Cu	14.432	3.515
Rh	22.451	12.67
Sn	13.784	0.226
La	7.305	14.712
Ce	10.105	21.745
Sm	10.582	3.824
Nd	8.568	13.266
Dy	0.693	11.384
Pt	478.704	266.178
Eu 纯度/%	99.13	99.40

1.3 铕浓缩同位素纯化

铕浓缩同位素纯化的原理是利用 Eu^{3+} 易被铕还原成 Eu^{2+} , 而其他稀土元素离子(RE^{3+})不能被铕还原,同时 Eu^{2+} 与 RE^{3+} 的性质差异极大,可用碱度法或者萃取法进行分离^[20-21]。由于 Eu^{2+} 易被空气中的氧气氧化,故分离过程需要使用手套箱等设备以获得无氧环境,装置非

常复杂。工业生产中为了简化分离流程、提高原料利用率,建立了还原-萃取色层法,即通过1次锌柱还原,2次萃淋树脂柱(填料为P507树脂)层析分离,实现荧光级氧化铕的生产^[22-23]。与荧光级氧化铕的工业生产分离相比,本工作拟纯化的浓缩同位素试剂有如下特点:样品量小(几十 mg)、杂质含量较低(原料纯度优于99%)、价格昂贵、非稀土杂质分离要求高。针对以上特点对工业方法进行了改进,分离纯化装置示于图1。首先,还原柱使用40

目的高纯锌粉替代锌粒做填料,在保证流通性的前提下增加了柱效,减小了还原柱体积;其次,根据所需吸附的 RE^{3+} 量,减少了步骤I中P507萃淋树脂的用量,增大了步骤III中P507萃淋树脂的用量,以减少样品的损失;再者,P507树脂在使用前均用4 mol/L HCl溶液冲洗除杂,再用去离子水冲洗至中性;最后,步骤I中所用的HCl溶液均使用现制蒸馏水,现配现用,过滤样品前先用3~4 mL pH 3的HCl溶液冲洗串联柱,以除去其中可能的溶氧。

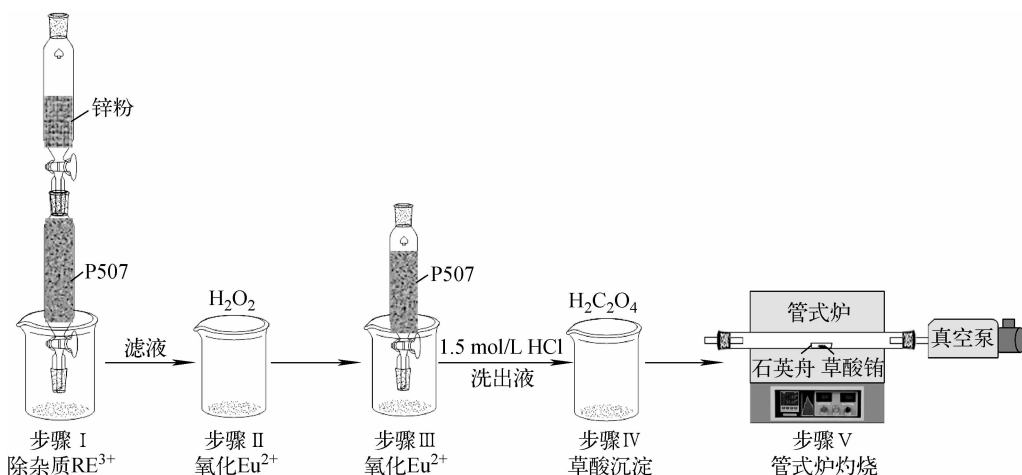


图1 铕浓缩同位素试剂纯化装置及流程示意图

Fig. 1 Scheme of the purification device and process for enriched europium isotope material

1.3.1 分离纯化条件的优化 根据浓缩同位素试剂中杂质分析结果,配制与其主要杂质元素组成一致的天然铕样品溶液进行分离条件的优化。首先将样品加热蒸发至近干,以尽量除去其中含有的 NO_3^- ,加入一定量的0.1 mol/L HCl溶液溶解样品,用氨水调节pH 3~4,然后将样品过预先制备好的锌粉-P507串联色谱柱,使用pH 3的HCl溶液分多次冲洗串联柱,2 mL/次,洗脱速度5 s/滴,并按次接收洗脱溶液,使用ICP-MS测量洗脱溶液中的Eu含量,绘制洗脱曲线,以确定步骤I的最佳洗脱体积。

按获得的最佳洗脱体积向收集到的洗脱液中加入氨水,调节pH至碱性,用 H_2O_2 进行氧化,静置一段时间后,加HCl使其溶解,并用HCl调节溶液为pH 3~4,使用步骤III中的P507萃淋树脂柱进行分离。分离时采用梯度

洗脱,先用pH 3~4的HCl溶液洗脱,然后依次用0.2、1.5、4 mol/L HCl洗脱,5 mL/次,洗脱速度5 s/滴,按顺序接收洗脱液,使用ICP-MS分析洗脱液中的Eu含量,高分辨ICP-MS测定洗脱液中的杂质含量,获得铕及其他杂质元素的洗脱曲线,据此获得步骤III的最佳洗脱体积。

1.3.2 浓缩同位素试剂的纯化 分别称取约80 mg $^{151}Eu_2O_3$ 、 $^{153}Eu_2O_3$ 浓缩同位素试剂,加入一定量的0.1 mol/L HCl溶液溶解样品,调节pH 3~4后,按1.3.1节优化后的流程进行分离,接收步骤III分离时的1.5 mol/L HCl洗脱液,于120 °C蒸发浓缩洗脱液,调至pH 1,在搅拌条件下缓慢加入高纯草酸溶液至沉淀不再增加,静置过夜后过滤得到草酸铕沉淀;使用红外灯将获得的沉淀烘干后转移至石英舟中,放入干净的石英套管内,在管式炉中灼烧分解得到高纯 Eu_2O_3 。升温程序为:从20 °C升至100 °C

(10 min),从 100 $^{\circ}\text{C}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$ (20 min),从 300 $^{\circ}\text{C}$ 升至 600 $^{\circ}\text{C}$ (20 min),从 600 $^{\circ}\text{C}$ 升至 900 $^{\circ}\text{C}$ (20 min),持续 2 h。为了避免灼烧后的氧化物在冷却过程中吸收空气中的二氧化碳和水,整个体系在高纯氩气保护下降至室温,然后迅速转移至干燥器中,室温保存。使用 HR-ICP-MS 测量纯化后 Eu_2O_3 中的杂质含量。

1.4 铕同位素丰度分析

1.4.1 金属铕灯丝的前处理 涂样前,铕带需要在 10^{-7} Pa 真空烘烤系统中除气,程序如下:1 A 电流加热 10 min,2 A 加热 30 min,3 A 加热 10 min 后,关闭电流,待真空烘烤系统降至

室温后,4 A 电流加热 10 min。除气过程不仅去除了金属带上的有机物以及 Na、K、Zn 等易污染元素,还能够提高测量时离子源的真空度。

1.4.2 涂样 铕测量采用双灯丝离子源,不需要使用任何电离增强剂。首先,将涂样装置的带电流升至 0.5 A,用 10 μL 微量注射器移取适量的 1 000 $\mu\text{g/g}$ 铕样品溶液滴加至蒸发带中心,烘烤至干;然后,小心升高带电流至铕带呈现暗红为止。

1.4.3 质谱测量 采用正离子模式多接收静态测量方法,以法拉第杯同时接收 ^{151}Eu 和 ^{153}Eu 信号,具体排列情况列于表 2。

表 2 铕全蒸发-热电离质谱法分析时的法拉第杯设置

Table 2 Faraday cup setting for total evaporation analysis of europium

法拉第杯设置 Faraday cup setting	^{151}Eu	^{153}Eu
分析 ^{151}Eu 浓缩同位素	AX(10^{12} Ω)	L2(10^{11} Ω)
分析 ^{153}Eu 浓缩同位素	AX(10^{12} Ω)	H2(10^{11} Ω)
分析铕天然样品	AX(10^{11} Ω)	H2(10^{11} Ω)

测样时,电离带电流以 1 500 mA/min 升至 3 A,然后以 500 mA/min 升至 5.0 A,使 ^{187}Re 信号达到 100 mV。同时,缓慢升高蒸发带电流至铕主同位素信号达到 5 mV,开始进行自动聚焦和峰中心调节。接着运行测量程序,首先进行 1 min 的基线测量,然后电离带以 15 mA/cycle 升温,同时开始数据采集。最大信号强度依据样品量的不同而设置,积分时间 4.194 s。当铕主同位素信号强度下降至设定的 5 mV 时,停止数据采集。

2 结果与讨论

2.1 铕浓缩同位素的纯化

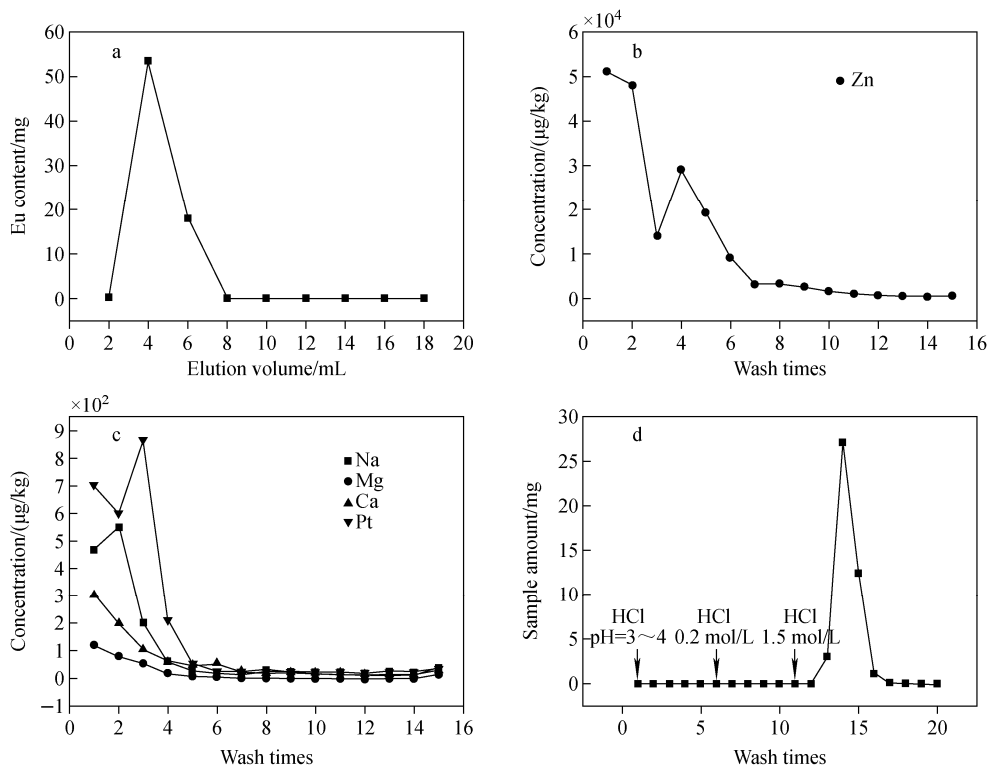
步骤 I 锌粉-P507 萃淋树脂串联分离时,铕元素的淋洗曲线示于图 2a,通过优化实验,经过 8 mL pH 3 的 HCl 冲洗后,洗脱液中已基本不含铕元素,说明铕已被完全洗出,增大淋洗体积只会增加洗脱液中杂质含量,因此,步骤 I 中串联柱的最佳洗脱体积是 8 mL。步骤 III P507 萃淋树脂柱分离时,主要的非稀土杂质元素的淋洗曲线示于图 2b 和 2c,洗脱液中杂质元素的含量随着洗脱次数的增加而显著降低,

经过 3 次 pH 3 的 HCl 淋洗,以及 6 次 0.2 mol/L HCl 淋洗后,洗脱液中 Zn、Ca、Pt 等主要杂质浓度已接近零。步骤 III 中铕的洗脱曲线示于图 2d,使用 pH 3 的 HCl 和 0.2 mol/L HCl 淋洗时,铕元素不会被洗脱;使用 1.5 mol/L HCl 洗脱时,洗脱液中的铕含量明显增加,经 7 次淋洗后,铕基本被完全洗脱。综合杂质元素以及铕的淋洗曲线,步骤 III 中 P507 萃淋树脂柱的最佳洗脱条件为 pH 3 的 HCl 淋洗 6 次 (5 mL/次),0.2 mol/L HCl 淋洗 6 次 (5 mL/次),1.5 mol/L HCl 淋洗 7 次,接收该部分第 2~7 次的淋洗液进行后续处理。

在上述优化条件下,按图 1 显示的分离流程对 ^{151}Eu 和 ^{153}Eu 两种浓缩同位素进行纯化,使用 HR-ICP-MS 对纯化后的杂质元素进行分析,结果列于表 3。比较表 1 和表 3 中杂质含量的测量数据,可以看出,纯化后 ^{151}Eu 和 ^{153}Eu 浓缩同位素样品中的主要杂质元素已基本被去除,纯度分别达到 99.992% 和 99.994%。

2.2 天然铕样品的全蒸发-热电离质谱分析方法

铕的蒸发温度低于其表面热电离温度,如使用单灯丝分析,样品还未电离便蒸发损失。



注:a. 步骤 I 中 Zn-P507 串联柱;b,c. 步骤 III 中 P507 柱的主要杂质淋洗曲线;d. 步骤 III 中 P507 柱

图 2 铕同位素试剂纯化时的淋洗曲线

Fig. 2 Europium elution curves of Zn-P507

使用多灯丝体系可以实现样品在样品带上以较低温度蒸发,然后在电离带上以较高温度电离,既避免了样品损失,又保证了较高的电离效率^[24]。铕的电离效率较高,500 ng 天然铕样品能获得 10 000 V 以上的总 ¹⁵¹Eu 信号,且离子流稳定。确定上述条件后,使用铕天然样品考察所建立的全蒸发-热电离质谱法的分析性能,2 个法拉第杯的信号放大器高阻均为 $10^{11} \Omega$ 。500 ng 铕天然样品的 15 次全蒸发分析结果示于图 3, ¹⁵³Eu/¹⁵¹Eu 的平均值为 $1.092\ 69 \pm 0.000\ 16$ ($k=2$),与 IUPAC 的参考值 $1.091\ 6 \pm 0.001\ 9$ ($k=2$)一致^[25],且测量重复性比参考值不确定度降低了 1 个数量级。同时,¹⁵³Eu/¹⁵¹Eu 的平均值也与前期 TIMS 校正质谱法的测量值 $1.091\ 62 \pm 0.000\ 94$ ($k=2$)一致^[26],证明了所建立的铕全蒸发分析方法在无需校正的情况下可获得准确可靠的同位素丰度比测量结果。

2.3 铕浓缩同位素的 $10^{11} \Omega$ 信号放大器的全蒸发-热电离质谱分析

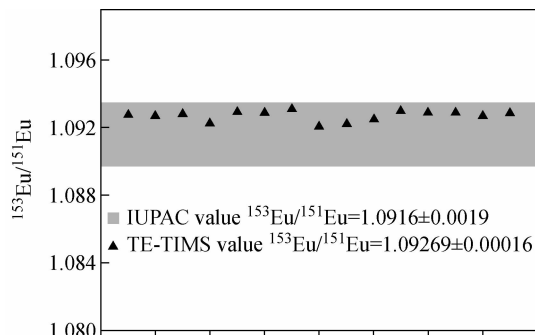
利用建立的全蒸发-热电离质谱方法分析

表 3 ¹⁵¹Eu 和 ¹⁵³Eu 浓缩同位素试剂纯化后的主要杂质含量

Table 3 Major impurity concentration in enriched ¹⁵¹Eu and ¹⁵³Eu isotopes after purification

元素种类 Elements	¹⁵¹ Eu 试剂内含量 Concentration in ¹⁵¹ Eu/(ng/g)	¹⁵³ Eu 试剂内含量 Concentration in ¹⁵³ Eu/(ng/g)
B	—	0.291
Ca	0.153	0.779
Cu	0.241	0.389
Rh	0.071	0.224
Sn	0.043	0.211
La	0.565	0.849
Ce	0.255	0.587
Sm	5.284	1.594
Nd	0.110	0.283
Dy	—	0.108
Pt	0.227	0.355
Eu 纯度/%	99.992	99.994

注:“—”表示没有检测到高于 2% HNO₃ 空白溶液的计数



注:阴影部分为 IUPAC 的参考值范围,

涂样量为 500 ng

图 3 铕天然样品的全蒸发分析结果

Fig. 3 Total evaporation analysis results of natural europium samples

^{151}Eu 和 ^{153}Eu 浓缩同位素试剂,2个法拉第杯的信号放大器均为 10^{11} Ω 。每种浓缩同位素样品

进行了5次测量,涂样量为500 ng,结果列于表4。 $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ 测量结果分别为 30.609 ± 0.003 和 0.012462 ± 0.000006 ,重复性分别为0.011%和0.046%,据此可计算出浓缩同位素的丰度分别为 $^{151}\text{Eu}(96.8364 \pm 0.0003)\%$ 和 $^{153}\text{Eu}(98.7692 \pm 0.0006)\%$ 。比较两者可以看出,浓缩同位素丰度越高,测量不确定度越大,因为丰度越高,低丰度同位素的丰度越低,其准确测量越困难。在已有报道中^[26],铕浓缩同位素曾使用常规TIMS校正质谱法进行测量, ^{151}Eu 和 ^{153}Eu 浓缩同位素的丰度由初始值迭代法获得,分别为 $(97.5777 \pm 0.0012)\%$ 和 $(99.2057 \pm 0.0004)\%$ 。与前期方法相比,本工作使用 10^{11} Ω 信号放大器的全蒸发测量结果的重复性水平相当,进一步证明了全蒸发方法测量浓缩同位素丰度的可行性。

表 4 ^{151}Eu 和 ^{153}Eu 浓缩同位素试剂的 10^{11} Ω 信号放大器全蒸发测量结果

Table 4 TE-TIMS analysis of enriched ^{151}Eu and ^{153}Eu using Faraday cups coupled to 10^{11} Ω current amplifier

浓缩同位素 Enriched isotope	编号 Number	$^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$	平均值 Average	相对标准偏差 RSD/%	丰度 Abundance/%
^{151}Eu	1	30.611474	30.609(3)	0.011	96.8364(3)
	2	30.605594			
	3	30.613315			
	4	30.611483			
	5	30.605581			
^{153}Eu	1	0.012452951	0.012462(6)	0.046	98.7692(6)
	2	0.012462659			
	3	0.012459468			
	4	0.012470452			
	5	0.012463008			

2.4 铕浓缩同位素小峰使用 10^{12} Ω 信号放大器的全蒸发-热电离质谱分析

铕浓缩同位素的小峰信号使用配备 10^{12} Ω 信号放大器的法拉第杯接收,对2种浓缩同位素进行全蒸发-热电离质谱分析,涂样量为500 ng,每种浓缩同位素重复测定5次,结果列于表5。 ^{151}Eu 和 ^{153}Eu 浓缩同位素试剂的 $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ 分别为 30.6132 ± 0.0011 和 0.0124684 ± 0.000021 ,测量重复性分别为0.004%和0.017%,据此可计算出浓缩同位素的丰度分别为 $^{151}\text{Eu}(96.83676 \pm 0.00011)\%$ 和 $^{153}\text{Eu}(98.76851 \pm 0.00021)\%$ 。与全部使用 10^{11} Ω 信号放大器的测量结果相

比,使用 10^{12} Ω 信号放大器的全蒸发方法测得的同位素丰度比相对偏差分别为0.014%和0.051%,丰度量值的相对偏差分别为0.00037%和-0.00070%,具有较好的一致性。同时,使用 10^{12} Ω 信号放大器的全蒸发方法测得的同位素丰度比和丰度量值的重复性均提高3倍。与已报道^[26]的初始值迭代法获得的结果相比,该方法测得的同位素丰度比和丰度量值的重复性均有显著提高,说明使用 10^{12} Ω 信号放大器接收小峰信号可以显著提高全蒸发-热电离质谱法测量浓缩同位素的准确性和可靠性。

表5 ^{151}Eu 和 ^{153}Eu 浓缩同位素试剂的 $10^{12}\ \Omega$ 信号放大器全蒸发测量结果Table 5 TE-TIMS analysis of enriched ^{151}Eu and ^{153}Eu using Faraday cups coupled to $10^{12}\ \Omega$ current amplifier

浓缩同位素 Enriched isotope	编号 Number	$^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$	平均值 Average	相对标准偏差 RSD/%	丰度 Abundance/%
^{151}Eu	1	30.614499	30.6132(11)	0.004	96.83676(11)
	2	30.613201			
	3	30.611566			
	4	30.612471			
	5	30.614215			
^{153}Eu	1	0.012469657	0.0124684(21)	0.017	98.76851(21)
	2	0.012464910			
	3	0.012467309			
	4	0.012470967			
	5	0.012469387			

3 结论

本工作基于工业生产中使用的锌还原-萃取色层法,设计了适用于微量铕浓缩同位素试剂的纯化方法,分离装置及流程简单可靠,纯化后 ^{151}Eu 和 ^{153}Eu 浓缩同位素试剂的化学纯度分别达到99.992%和99.994%,消除了其他稀土元素离子等杂质对后续测量潜在的干扰。建立了铕同位素的全蒸发热电离质谱分析方法,并应用到铕浓缩同位素的丰度准确测量中。结果表明,通过提高接收小峰信号的法拉第杯信号放大器的高阻,可以显著提高浓缩同位素的分析能力。与常规信号放大器($10^{11}\ \Omega$)的全蒸发分析结果以及已报道初始值迭代法测量结果相比,使用 $10^{12}\ \Omega$ 信号放大器测得的 $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ 比值和浓缩同位素丰度量值的重复性均有显著提高。该方法可方便、快速、准确地获得浓缩同位素分析结果,为浓缩同位素丰度测量及同位素标准物质研制定值提供一种精准的分析技术。

参考文献:

- [1] CONDON D J, SCHOENE B, McLEAN N M, BOWRING S A, PARRISH R R. Metrology and traceability of U-Pb isotope dilution geochronology (EARTH TIME Tracer Calibration Part D)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 164: 464-480.
- [2] SHALEV N, SEGAL I, LAZAR B, GAVRIELI I, FIETZKE J, EISENHAUER A, HALICZ L. Precise determination of $\delta^{88/86}\text{Sr}$ in natural samples by double-spike MC-ICP-MS and its TIMS verification[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(6): 940-944.
- [3] PRITZKOWA W, WUNDERLI S, VOGL J, FORTUNATO G. The isotope abundances and the atomic weight of cadmium by a metrological approach[J]. *Int J Mass Spectrom*, 2007, 261(1): 74-85.
- [4] SONG P, WANG J, REN T X, ZHOU T, ZHOU Y J, WANG S. Accurate determination of the absolute isotopic composition and atomic weight of molybdenum by MC-ICP-MS with a fully calibrated strategy[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(17): 9 031-9 038.
- [5] PONZEVEVERA E, QUETEL C R, BERGLUND M, TAYLOR P D P, EVANS P, LOSS R D, FORTUNATO G. Mass discrimination during MC-ICPMS isotopic ratio measurements: investigation by means of synthetic isotopic mixtures (IRMM-007 series) and application to the calibration of natural-like zinc materials (including IRMM-3702 and IRMM-651)[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2006, 17(10): 1 413-1 427.
- [6] HABFAST. Fractionation correction and multiple collectors in thermal ionization isotope ratio mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 1998, 176(1/2): 133-148.
- [7] WANG J, REN T, LU H, ZHOU T, ZHAO M. Absolute isotopic composition and atomic weight of selenium using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011, 308(1): 65-70.
- [8] VANCE D, THIRLWALL M. An assessment of mass discrimination in MC-ICP-MS using Nd isotopes[J]. *Chemical Geology*, 2002, 185

- (3/4): 227-240.
- [9] 逯海,王军,周涛,任同祥,李金英. 铈同位素丰度比测量中的几个关键问题[J]. 同位素, 2010, 23(1): 47-52.
- LU Hai, WANG Jun, ZHOU Tao, REN Tongxiang, LI Jinying. Discussion on the key factors of abundance ratios about Zn isotope measurement[J]. Journal of Isotopes, 2010, 23(1): 47-52(in Chinese).
- [10] CALLIS E L. High-precision isotopic analyses of uranium and plutonium by total sample volatilization and signal integration [J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1991, 103(2/3): 93-105.
- [11] AGGARWAL S K. Thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) in nuclear science and technology-a review[J]. Analytical Methods, 2016, 8(5): 942-957.
- [12] 徐常昆,周涛,赵永刚. 全蒸发热电离质谱法测量浓缩铜样品的同位素丰度比[C]. 第十一届全国核化学与放射化学学术研讨会(成都), 2012.
- [13] WANG J, REN T, LU H, ZHOU T, ZHOU Y. The absolute isotopic composition and atomic weight of ytterbium using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry and development of an SI-traceable ytterbium isotopic certified reference material [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30(6): 1 377-1 385.
- [14] MIALLE S, QUÉMET A, PONVIENNE A, GOURGIOTIS A, AUBERT M, ISNARD H, CHARTIER F. The use of total evaporation method using Channeltron electron multipliers by thermal ionization mass spectrometry for europium isotope ratio measurements on picogram sample amounts[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2012, 309: 141-147.
- [15] WIESER M E, SCHWIETERS J B. The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2005, 242(2/3): 97-115.
- [16] LI C F, GUO J H, CHU Z Y, FENG L J, WANG X C. Direct high-precision measurements of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio in natural water without chemical separation using thermal ionization mass spectrometry equipped with 10^{12} Ω resistors[J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(14): 7 426-7 432.
- [17] KOORNNEEF J M, BOUMAN C, SCHWIETERS J B, DAVIES G R. Use of 10^{12} Ω current amplifiers in Sr and Nd isotope analyses by TIMS for application to sub-nanogram samples[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28(5): 749-754.
- [18] QUÉMET A, MALOUBIER M, RUAS A. Contribution of the Faraday cup coupled to 10^{12} Ω current amplifier to uranium 235/238 and 234/238 isotope ratio measurements by thermal ionization mass spectrometry[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2016, 404: 35-39.
- [19] TRINQUIER A, KOMANDER P. Precise and accurate uranium isotope analysis by modified total evaporation using 10^{13} Ω current amplifiers [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2016, 307(3): 1 927-1 932.
- [20] 杨德华,刘志强. 荧光级氧化铈生产工艺评述[J]. 材料研究与应用, 2016, 10(2): 75-80.
- YANG Dehua, LIU Zhiqiang. A review on production technology of fluorescence grade Eu_2O_3 [J]. Materials Research and Application, 2016, 10(2): 75-80(in Chinese).
- [21] 李梅,满拥军,郭玉华. 碱度法生产荧光级氧化铈工艺改进研究[J]. 稀土, 1998, 19(6): 64-66.
- LI Mei, MAN Yongjun, GUO Yuhua. Study of process improvement in producing fluorescent grade Eu_2O_3 by alkalinity method[J]. Rare Earth, 1998, 19(6): 64-66(in Chinese).
- [22] 叶祖光,白彦,周国祥,常凯宾,袁荣阳. 还原-萃取色层法制备荧光级三氧化二铈[P]. 91103295. 9, 1991.
- [23] 罗兰萍,肖芳春,邱智,王彤,严红,张文. 一种提取高纯氧化铈的方法[P]. 92113721. 4, 1994.
- [24] CARLSON R W. Treatise on geochemistry[M]. 2 Edition. Elsevier Ltd, 2014: 337-354.
- [25] MEIJA J, COPLEN T B, BERGLUND M, BRAND W A, de BIEVRE P, GRONING M, HOLDEN N E, IRRGEHER J, LOSS R D, WALCZYK T, PROHASKA T. Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2016, 88(3): 265-291.
- [26] CHANG T L, QIAN Q Y, ZHAO M T, WANG J. The absolute isotopic composition of europium[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1994, 139: 95-102.