

同位素稀释质谱法测定酸雨标准物质中微量钾和镁

王 军 赵墨田

(国家标准物质研究中心 北京 100013)

[摘要] 本文叙述了同位素稀释质谱法(IDMS)测量微量钾和镁的方法,并用该方法对酸雨标准物质中含量在 10^{-8} ~ 10^{-7} 量级的钾和镁进行了测定,同时对如何减小污染、降低空白、提高测量精度等问题进行了研究。

关键词: 同位素稀释质谱 酸雨 钾 镁

1 前言

同位素稀释质谱法的测量灵敏度高、精度好,有关方法原理及其它特点已有详述^[1,2]。该方法广泛应用于环境科学、生物学、核科学及地质学等领域的研究工作以及标准物质和高纯试剂的定量分析中,被公认为痕量元素分析的仲裁方法。利用该方法测量钾和镁已有不少报道^[3,4],但对钾、镁含量较低的样品,由于环境中钾镁的干扰、试剂和用具的污染等原因^[5],准确测定存在较大困难。我们利用超净设备、对所用铈带进行特殊处理等措施改善实验条件,对含量在 10^{-8} ~ 10^{-7} 量级的酸雨标准物质中的钾和镁进行了测量,与其它方法相比,获得了满意的结果。在此基础上建立了用同位素稀释质谱法测定微量钾和镁的分析方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

FinniganMAT 261热表面电离同位素质谱计;1000级超净室和100级超净台;Libror-200D 日产天平,精度 0.05mg。

KCl、MgCl标准溶液(国家一级标准物质,国家标准物质研究中心研制);稀释剂 ^{41}K 、 ^{25}Mg (中国原子能科学研究院产品);石英亚沸蒸馏水,高纯 HCl、 HNO_3 。

2.2 混合样品的配制

在IDMS法测量过程中,无论是标定稀释剂浓度还是测定未知样品的含量,样品的准确称重和均匀混合对测量结果的准确性具有很大的影响。此外,由于环境、器皿和试剂中K、Mg污染较大,对制样工作的要求更加严格。为此,本工作采取了如下措施:

1994年3月2日收

2.2.1 称样前,天然样品和稀释剂两种溶液已充分稳定,所用 Libror-200D 日产天平经过计量检定校正。

2.2.2 在超净室 100 级超净台中,用减量法按一定稀释比例分别称取天然样品和稀释剂溶液于石英烧杯中。

2.2.3 由于酸雨样品中 K、Mg 含量较低,为减少称重误差和保证溶液均匀混合,所称溶液量为 0.5~1g。

2.2.4 混合样品在超净台中用红外灯仔细烘烤近干后,再进行涂样。

2.3 铯带的前处理和涂样技术

2.3.1 铯带的前处理:在钾和镁质谱测量中均使用双带表面电离机构,所用铯带的规格为 $8 \times 0.7 \times 0.04 \text{ mm}^3$ 。为保证测量时的真空度,减少杂质、同质异位素和碳氢化合物的干扰,在涂样前,铯带插件需经过长时间的真空除气。其过程是先在手动除气装置 10^{-7} mbar 真空烘烤系统中,使铯带通过 5.5A 的电流烘烤 20 分钟两次,然后在 MAT 261 仪器 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ mbar}$ 真空系统中,电流加至 6A 烘烤 20 分钟。经上述处理后,质谱检测在 K、Mg 质量数位置未发现本底峰,并明显改善了测量时的真空度。

2.3.2 涂样技术:将钾的样品涂到铯带上,电流升到 1.4A,使其缓慢烤干。将镁的样品涂到铯带上,电流升到 1.6A,待样品烤干后,将电流缓慢加到 3A,使铯带呈暗红色并维持几秒钟。经过这样处理后,样品不易脱落,增强了离子流的稳定性。以上涂样操作过程均在超净室中进行。

2.4 质谱测量

质谱测量工作使用 Finnigan MAT 261 热表面电离质谱计。离子源高压 10kV,对于多同位素的元素,用可调的多接收器同时收集相应的离子束,手动控制带的温度,计算机程控获取数据。当离子源真空度上升到 10^{-8} mbar 时,开始加热铯带。

2.4.1 钾的质谱测量程序:先将电离带加到 2.3A 预热,除去残留在带上的 K,用记录仪监视 ^{39}K 离子流的变化,直至 ^{39}K 离子流完全消失。继续升高电离带的电流至 2.5~2.7A,然后将样品带电流缓慢升到 0.5~0.7A, K 离子流在不断增长,调节样品转盘和离子源参数,使 K 离子流最大为佳,当 K 的大峰离子流达到 $3 \sim 4 \times 10^{-11} \text{ A}$ 时,开始采集数据。

2.4.2 镁的质谱测量程序:首先缓慢升高电离带的电流至 5.7~5.8A,然后将样品带的电流逐渐升到 2.6~2.7A,这时, Mg 离子流随温度升高逐渐增长,调节样品转盘和离子源参数,使离子束达到最大值,当 Mg 的大峰离子流强度达到 $2 \sim 3 \times 10^{12} \text{ A}$ 时,开始获取数据。

K 和 Mg 均为低质量数元素,质量分馏对其丰度比的测量影响较大,因此,在测量相同样品时,要尽量做到在相同的测量条件下获取数据,以减小质量分馏造成的误差,提高测量精度。

3 测量结果

3.1 天然 K、Mg 和稀释剂 ^{41}K 、 ^{25}Mg 的分析结果见表 1。

表 1 天然 K、Mg 和稀释剂⁴¹K、²⁵Mg 丰度比测定结果

丰度比 样品	R41/39	R40/39	丰度比 样品	R24/25	R26/25
天然 K	0.071353 ±0.000020	0.000132 ±0.000003	天然 Mg	7.8957 ±0.0079	1.1018 ±0.0009
稀释剂 ⁴¹ K	10.496 ±0.024	0.000319 ±0.000015	稀释剂 ²⁵ Mg	0.00706 ±0.00002	0.00742 ±0.00006

表中每个测量结果均为 6 次测量的平均值

3.2 标定⁴¹K 和²⁵Mg 稀释剂的浓度

用本中心研制的 KCl 和 MgCl₂ 一级标准溶液作为天然基准,分别标定未知的⁴¹K 和²⁵Mg 稀释剂的浓度。测定结果见表 2。

3.3 酸雨标准物质中 K、Mg 含量的测定

待测样品分高浓度和低浓度两种溶液,其中高浓度样品分别从 3 瓶溶液中取样测量,低浓度样品分别从 2 瓶溶液中取样测量,每瓶溶液取样 3 次。测定结果见表 3、表 4。

表 2 ⁴¹K 和²⁵Mg 稀释剂浓度标定结果(μg/g)

结果 元素 测量次数	Mg	K
1	28.02	1.172
2	28.03	1.190
3	28.07	1.193
4	28.11	1.172
5	28.19	1.190
6	28.13	1.185
平均值	28.09	1.184
S	±0.06	±0.008

表 3 酸雨标准物质中 K 含量测定结果(μg/g)

结果 样品 测量次数	高 浓 度			低 浓 度	
	样品 13*	样品 31*	样品 40*	样品 61*	样品 80*
1	0.453	0.461	0.463	0.145	0.139
2	0.456	0.455	0.467	0.146	0.136
3	0.460	0.453	0.458	0.137	0.137
平均值	0.456	0.456	0.463	0.143	0.137
S	±0.004	±0.004	±0.005	±0.005	±0.002

表 4 酸雨标准物质中 Mg 含量测定结果(μg/g)

结果 样品 测量次数	高 浓 度			低 浓 度	
	样品 13*	样品 31*	样品 40*	样品 61*	样品 80*
1	0.998	0.990	0.994	0.0890	0.0894
2	0.996	0.994	0.997	0.0891	0.0864
3	0.994	0.996	0.993	0.0881	0.0870
平均值	0.996	0.993	0.995	0.0887	0.0876
S	±0.002	±0.003	±0.002	±0.0006	±0.0016

3.4 流程空白的测定

模拟上述制样和质谱分析全过程,用 IDMS 法测量流程空白本底。所用试剂、器皿和涂样技术与测量正式样品相同。镁离子束的接收使用二次电子倍增器,采用手动扫描,在记录仪纸上划线的方式测出混合样品的丰度比。钾的测量条件与正式样品相同。钾、镁流程空白测定结果分别为 $3 \times 10^{-8} \text{g}$ 和 $1 \times 10^{-8} \text{g}$ 。

3.5 误差分析

测量结果的总测量误差包括以下几个方面:(1)天然标准溶液的不确定度:0.3%(K,Mg);(2)配制混合样品时天平称重误差:0.1%(K,Mg);(3)标定稀释剂浓度的测量误差:Mg 0.21%;K 0.67%;(4)测量酸雨样品时的精度:见表 3、4;(5)同位素丰度比的测量误差包括仪器误差和随机误差。由于计算稀释剂标定结果和计算测量样品的结果时,两次引用 IDMS 基本公式,使系统误差的修正因子基本被消除。随机误差反映在测量结果的精度中。

4 结论

4.1 表 5 给出了经过误差传递计算、扣除空白值后的酸雨标准物质中钾和镁的测定结果。

4.2 本工作在实验中通过采取有效的措施改善实验条件以及认真仔细的操作,解决了由于环境、试剂等污染和样品含量低给准确测定带来的困难,取得了较好的测量结果。

4.3 通过对测量酸雨标准物质中钾和镁的研究,建立了 IDMS 测量微量 K、Mg 的基本方法。

表 5 酸雨标准物质中 K、Mg 测定结果($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

测定值 样品	元素	K	Mg
高浓度		0.425 ± 0.005	0.985 ± 0.004
低浓度		0.107 ± 0.004	0.078 ± 0.001

参 考 文 献

- 1 刘炳寰. 质谱学方法与同位素分析, 北京: 科学出版社, 1983, 292—296
- 2 孟宪厚. 质谱学报, 1986, 7(2): 1
- 3 Garner E L, Machlan L A *et al.* Natl Bur Stand(U. S.), Spec Publ, 1976, 422: 951—960
- 4 Murozumi M *et al.* 分析化学, 1974, 23(8): 912
- 5 赵墨田. 质谱学报, 1989, 10(2): 1

Determination of Trace Amount of Potassium and Manganese in Acid Rain Standard Reference Material by IDMS

Wang Jun, Zhao Motian

(National Research Centre for Certified Reference
Materials, Beijing 100013, China)

Received 1994-03-02

Abstract

In this paper the isotope dilution mass spectrometry (IDMS) method for trace amount of potassium and manganese in acid rain SRM is described. The problems about how to eliminate the contamination, reduce blanks and raise the precision of measurements are studied.

Key Words IDMS, acid rain, potassium, manganese