锑
 <br

赵墨田王军

(国家标准物质研究中心 北京 100013)

(摘要)用已知化学纯度的两种浓缩同位素通过化学计量,配制人工合成样品,用 来测量质谱计系统误差校正系数,校正用该仪器测量的来自地球不同地域矿样 和试剂样品中锑(Sb)、铕(Eu)、铈(Ce)、铒(Er)四种元素天然同位素丰度比,求 出这些元素同位素丰度的真值。用该真值和已知的上述四元素核素质量,计算得 原子量分别为 121.7597(7)Sb、151.9644(9)Eu、140.1157(8)Ce、167.2591(9) Er。

关键词: 同位素丰度 原子量 锑、铕、铈、铒 绝对质谱法

1 前言

绝对质谱法测量多核素元素的同位素丰度和原子量,要选择两种已知化学纯度的高浓缩同位素,用精密天平称重,配制人工合成样品(校准样品),用来测量质谱计系统误差的校正系数。用该系数校正用同一仪器测量的来自地球不同地域矿样和试剂样里待测元素天然的同位素丰度比。求出同位素丰度的真值。用该值和它相对应的核素质量的乘积求和,即可计算出原子量。在北京大学张青莲院士的主持下,国家标物中心与北大化学系合作,自1988 年至 1997 年,先后完成了 Sb、Eu、Ce 和 Er 同位素丰度和原子量的测量。国际纯粹与应用化学联合会(U PA C)所属国际原子量与同位素丰度委员会(CAW A)简称国际原子量委员会,分别在 1993 年,1995 年对上述前三个元素的测试报告进行评审,把报告中的测量评为最佳测量。确认报告中提供的测量值为上述三元素的新的国际标准值,确定为 121.760(1) Sb、151.964(1) Eu、140.116(1) Ce。Er 的测试报告有待 1999 年评审。

2 方法原理

绝对质谱法测量多核素元素 E 的原子量 A (E) 根据下列公式计算结果:

A (E) = $\sum_{i=1}^{n} m_{i} f_{i}$ (1)

式中: fi 是该元素第 i 个同位素的原子组份, 即同位素丰度; mi 是第 i 个同位素的原子质量;

1998-12-30 收

i 是该元素按核质量排序的同位素序号; n 是该元素最大原子质量的同位素序号。因为原子质量的数据已有精确到 9 位有效数字的国际标准值, 所以A (E) 的测量主要受到 fi 测量误差限制。

众所周知, 同位素质谱计对同位素丰度比测量值的不确定度, 主要由仪器系统误差和 测量精度限制, 两者相比, 前者大于后者。采用已知高化学纯度的两种高浓缩同位素试剂, 通过精密天平秤重, 配制人工合成样品。通过用同位素质谱法测量浓缩同位素样品、合成 样品里的同位素丰度比和化学计量的数值, 即可精确计算仪器系统误差的校正系数。然后 求出待测元素天然同位素丰度的真值, 按公试(1)计算原子量。

3 实验方法

3.1 克服中性"本底"和强峰"拖尾"的干扰

对浓缩同位素的测量,由于强峰离子在管道内传送过程中的弹性和非弹性碰撞导致 的中性"本底"和强峰"拖尾",有时会严重干扰弱峰的测量^[1]。因此它的测量难度远大于其 它丰度的样品。实验表明,(详见图 1),随着分析室内气体压力的减小,仪器丰度灵敏度明 显提高,中性"本底"和拖尾峰也明显减小。本工作所有高浓缩同位素丰度比的测量在 10⁻⁶巴的分析室压力下进行。



图 1 丰度灵敏度随分析室压力的变化

3.2 排除同量异位素干扰

7

稀土元素的同位素分析存在严重的同量异位素干扰,对经过元素分离后,在测量过程

38

中仍然出现的少量同量异位素,使用专用测温计,严格控制样品带和电离带的温度,利用 干扰元素和待测元素蒸汽压和电离电位的不同,较好地排除了¹³⁷Ba⁺ 对¹³⁷SbO⁺ 的干扰和 ¹⁴²Nd⁺ 对¹⁴²Ce⁺、¹⁶⁸Yb⁺ 对¹⁶⁸Er⁺、¹⁷⁰Yb⁺ 对¹⁷⁰Er⁺ 的干扰。

3.3 提高电离效率

3.3.1 电离带的选择

为了提高电离效率,选择含杂质少、熔点高、功函数相对较大的高纯铼带作为样品带和电离带。铼带的尺寸8×0.7×0.035(mm)。

对于高电离电位元素锑的浓缩同位素¹²¹Sb 和¹²³Sb 的测量,由于强峰和弱峰相差悬殊,用常规的电离方式,对低丰度的同位素无法产生足够强的离子流。使用 V 型铼带,带的尺寸为 8 × 1 × 0.04 (mm)。V 型带的特殊形状使它具有较高的电离效率,便于离子的引出。带的设计又增加了宽度和厚度,能容纳更多的样品,热容量大,离子流稳,较显著地提高了束流强度。

3.3.2 样品形态和辅助电离技术

四个元素样品形态都使用了硝酸盐。

锑是高电离电位元素。经试验,用硅胶和磷酸作为电离增强剂和固定剂,不但样品在带h上的附着力强,不易脱落;又提高了电离效率,离子流稳定。测量时选择了束流更强的Sb0⁺记录。

涂样时,把过饱和硅胶悬浮液、光谱纯的磷酸和样品溶液按一定比例混为一体,用微 量涂样器滴在铼带上,通过电流烘干。洪干后,温度升到约 800 ,使带和样品呈暗红色。 经上述处理,样品牢固附着在铼带上。

3.4 接收器的调整

为了提高测量精度,本工作使用双接收和同时多接收方式。根据待测离子质量色散调整法拉第筒的位置。用计算机程控绘图实现两个或多个离子束同时双接收或多接收效果检验。绘图时每个离子束峰强度相对该元素的主同位素峰强度归-化到100%。从峰形前后沿和平顶的重叠,证明了待测元素所有离子束已经实现了同时测量全接收。

3.5 离子记录系统的检验

离子记录系统的非线性和电源的瞬间波动是引起测量误差的主要原因,前者是由放 大器高阻的电压效应,放大器响应时间、零点的漂移和模数转换器自身的非线性等原因引 起的。

在测量前对上述各项进行了系统的调整和检验。结果表明,所有上述变化都限于测量 精度范围内,保证正常的测量。图 2,图 3 分别显示放大器的衰减时间。

3.6 测量值的重现性

测量工作是在一台 Finnigan MAT-261 质谱计上进行的。在测量过程中,离子源电参数的调整按有效的固定程序进行。制备同一元素的所有样品的浓度一致。每次分析用样量,电离带(或样品带)的予处理,涂样方式,铼带的加热速度和电离温度,测量条件的选择都尽其所能保持一致,以便获得重现的测量结果。



记录系统的其线漂移	放大器线性和太底噪声检验结果
103(3)3(3)(1)(1)(1)(2)(3)(3)(3)(3)(3)(3)(3)(3)(3)(3)(3)(3)(3)	从八面:2111111111111111111111111111111111111

- 2

通道号 结果 检验项目	3	4	5	6
基线漂移 µN /H	1.134401	- 5.768828	- 1.564404	3.871829
线性值	2.000016	1.999989	1.999996	2.000004
标准偏差 10-6	3.737578	6.688683	7.836484	4.495704
噪 声 <i>μ</i> V	0.070105	1 244001	0.000556	7 029/12
积分时间 128s	9.9/9195	1. 344001	8.882556	7.938613

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

4 校正系数 K 值计算

用两种浓缩同位素配制的混合样品的丰度比R_{AB}值,根据下式计算

$$R_{AB} = \frac{W_A \cdot C_A \cdot f_A + W_B \cdot C_B \cdot f_B}{W_A \cdot C_A \cdot f_A + W_B \cdot C_B \cdot f_B}$$

式中: Ca、CB 是A、B 两种溶液中待测元素的浓度; Wa、WB 分别为配制两种溶液的称重; fa、fB、fa、fB 代表待测元素在A、B 两种溶液中的丰度。

用丰度比R代替上式中的丰度 f,并且引入R_真=KR_测,经变换后得到(2)

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{W}_{A} \cdot \mathbf{C}_{A} (\mathbf{R}_{a^{-}} - \mathbf{R}_{ab}) + \mathbf{W}_{B} \cdot \mathbf{C}_{B} (\mathbf{R}_{a^{-}} - \mathbf{R}_{ab})}{\mathbf{W}_{A} \cdot \mathbf{C}_{A} \cdot \mathbf{R}_{b} (\mathbf{R}_{ab^{-}} - \mathbf{R}_{a}) + \mathbf{W}_{B} \cdot \mathbf{C}_{B} \cdot \mathbf{R}_{a} (\mathbf{R}_{ab^{-}} - \mathbf{R}_{b})}$$
(2)

式中: R_x, R_b, R_{ab}分别代表在A_xB两种溶液中和混合样品中两种同位素丰度比的测量值。 把测量值 R_x, R_b, R_{ab}和配制值 C_A, W_A, C_b, W_B代入上式,即可求出系统误差校正系数 K。 表 1. 给出 Sb, Ce, Eu, Er 测量时,所用质谱计系统误差校正系数。

元素	Sb (121/123)	Ce(140/142)	Eu(151/153)	Er(166/168)
校正系数(K)	0.99679	0. 99663	0.99550	0.99662
标准偏差(の	± 0.00039	± 0.00047	± 0.00035	± 0.00027

表 1 测量 Sb、Eu、Ce、Er 同位素丰度比时仪器系统误差校正系统

K 值来自样品受热蒸发时不同质量的粒子蒸发速率不同而引起的分镏效应和离子探测系统可能出现的 质量歧视。

5 同位素丰度和原子量测量结果

根据上述方法,自 1988 年至 1997 年,分别测量了前苏联、俄罗斯、英国、德国、波兰、瑞士、美国和国内不同地域矿样和试剂样中 Sb、Eu、Ce 和 Er 等四个元素同位素丰度比的 R¹, 根据 R¹ 根示 求得同位素丰度比的真值,由此计算出自然界上述四元素同位素丰度比的绝对值,详见表 2。

同位素	¹²¹ Sb	¹²³ Sb	¹³⁶ Ce	¹³⁸ Ce	¹⁴⁰ Ce	¹⁴² Ce	¹⁵¹ Eu
丰度(%)	57.213	42.787	0.186	0.251	88.449	11.114	47.810
	± 0.032	±0.032	± 0.006	± 0.001	± 0.034	± 0.034	±0.042
同位素	¹⁵³ Eu	¹⁶² Er	¹⁶⁴ E r	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁷ Er	¹⁶⁸ Er	¹⁷⁰ Er
丰度(%)	52.109	0.139	1.601	33.503	22.869	26.978	14.910
	± 0.042	± 0.003	± 0.002	± 0.024	± 0.006	± 0.012	±0.024

表 2 自然界中 Sb、Eu、Ce、Er 同位素丰度绝对值

根据已知的核素质量[4]和上述同位素丰度绝对值,遵照公式(1)计算的原子量值列入

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 3。

42

元素	原值	测量值	ⅣPAC 确认值
Sb	121.757(3)	121.7597(7) ^[2,5]	121.760(1) ^[9]
Ce	151.965(9)	151.9644(9)[6]	151.964(1) ^[10]
Eu	140.115(4)	140. 1157 (8) [7, 8]	140.116(1) ^[10]
Er	167.26(3)	167.2591(9)	6评审

表 3 Sb、Ce、Eu和Er原子量的原值,测量值和UPAC确认值

该表中还给出了上述四元素原子量的原值。 U PAC—CAW A 根据本工作给出的测定值经评审后所公布的确认值也列入其中。

致谢 中科院院士、北京大学张青莲教授始终关心本工作的进展,并提出了许多宝贵建议;北京大学化学系钱秋宇教授卓有成效地制备了全部样品,在此致以衷心谢意。

参考文献

- 1 Zhao Mo- tian, Proceedings of Inter. 4th BCE A B. Mass Spectrometry, Beijing, 1991, 83
- 2 赵墨田, 王军 计量学报, 1996, 17(2): 81
- 3 赵墨田, 王军 质谱学报, 1990, 11(4): 51
- 4 A H W ap stra and G A udi N ucl phys A, 1985, 432: 1
- 5 T-L Chang, Q-Y Q ian, M-T Zhao and J W ang Int J. M ass Spectrom. bn Proc 1993, 123: 77
- 6 T sing- lien Chang, Q in- yu Q ian, Mo- tian Zhao, Jun W ang, Q ing- yong L ang Int J. M ass Spectrom. Ion Proc 1995, 142: 125
- 7 Tsing- lien Chang, Q in- yu Q ian, M o- tian Zhao, Jun W ang Int J. M ass Spectrom. Ion Proc 1994, 139: 95
- 8 赵墨田, 王军 质谱学报, 1997, 18(1): 20

7

- 9 UPAC- Inorganic Chemistrc Division- CAW A. Pure & Appl Chem., 1994, 66(12): 2423
- 10 UPAC- ICD- CAW A. Pure & Appl Chem., 1996, 68(12): 2339

The Determination of Atomic Weights of Antimony, Europium, Cerium and Erbium

Zhao Motian, Wang Jun

(National Research Center for Certified Reference Material, Beijing 100013, China)

Received 1998- 12- 30

Abstract

Calibrated mass spectrom etric measurements on highly enriched isotopes of Sb, Eu, Ce, Er in the form of oxides of well-defined purity were carried out using a thermal ionization mass spectrometer, yielding absolute isotopic compositions (see table 2) and atomic weights of antimony, europium, cerium and erbium as 121, 7597 (7) Sb, 151, 9644 (4) Eu, 140, 1157 (8) Ce and 167, 2591 (9) Er with an uncertainty given on the basis of 95% confidence lim it

Key Words: atom ic weight, ab solute isotope abundance, ant in ony, europium, cerium, erbium