

用校正质谱法测量铕同位素丰度的研究

赵墨田 王 军

(国家标准物质研究中心 北京 100013)

[摘要]用确定化学纯度的 ^{151}Eu 、 ^{153}Eu 两种浓缩同位素配成 9 个混合样品,用来测量质谱计系统误差的校正系数,以校正用该仪器测出的矿样和试剂样中铕同位素丰度比,求出铕同位素丰度的绝对值分别是 47.810(42)at. % ^{151}Eu 和 52.190(42)at. % ^{153}Eu 。用该值和已知的铕的核素质量,计算得到铕的原子量为 151.9644(9),被定为新的国际标准值。

关键词:铕 同位素丰度 原子量

化学元素的原子量是重要的自然常数,测量方法由最初的化学法、相对质谱法发展到目前的校正(绝对)质谱法,几经改进,精确度有了显著提高。

过去,国际上采用的铕的原子量是 1985 年 IUPAC 原子量与同位素丰度委员会(CAWIA)公布的 151.965(9)。这次,在张青莲教授的主持领导下,我们与北京大学化学系相互配合,完成了用校正质谱法测量铕同位素丰度绝对值的工作^[2~5]。本文系该项工作的质谱测量部分。用 Finnigan MAT261 质谱计测量来自国内外不同地区 8 个矿样中铕同位素丰度比的平均值 $R_M(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$ 为 0.92023 ± 0.00006 。用已知化学纯度的高浓缩铕同位素配制的人工合成样品测量质谱计系统误差校正系数为 0.99550 ± 0.000035 。用该校正系数对上述测定的天然铕同位素丰度比较正后得到丰度比的真值 R_T 为 0.91609 ± 0.00038 ,据此测得铕的原子量为 151.9644(9),并于 1995 年被定为新的国际标准值。

1 实验方法

用同位素质谱法测量多同位素元素的原子量,按下式计算测定结果:

$$Ar(E) = \sum_i^n f_i M_i \quad (1)$$

式中: f_i 是元素 E 第 i 个同位素的丰度;

M_i 是元素 E 第 i 个同位素的核素质量,因为核素质量国际公认精确到百万分之几, $Ar(E)$ 测量值主要受 f_i 测量不确定度的限制。

同位素丰度测量的不确定度主要由仪器系统误差和测定值的精度组成,使用现代质谱计测量时,两者相比,后者远小于前者。所以 f_i 测量结果的准确度主要受仪器系统误差

1996-04-02 收

限制。使用具有确定化学纯度的高纯同位素配制人工合成样品,通过合成样品的测量求出仪器系统误差校正系数 K , 仍然是系统误差的最好确定方法。

选择 ^{151}Eu 和 ^{153}Eu 两种高浓缩同位素,其化学纯度、同位素丰度和配成溶液后铕的浓度分别列于表 1,表内还给出了两种同位素的核素质量。

使用这两种同位素溶液,通过天平称重,配成 8 个不同丰度的人工合成样品,用 Finnigan MAT261 质谱计测量合成样品的 ^{151}Eu 与 ^{153}Eu 同位素丰度比,计算仪器系统误差校正系数。同时又用该仪器测量来自国内外的 8 个矿样中 ^{151}Eu 与 ^{153}Eu 同位素丰度比,求出地球上铕同位素丰度比的平均值和标准偏差,计算铕同位素丰度真值。

表 1 ^{151}Eu (A)和 ^{153}Eu (B)两种浓缩同位素

样品	^{151}Eu (A)	^{153}Eu (B)
化合物	$^{151}\text{Eu}_2\text{O}_3$	$^{153}\text{Eu}_2\text{O}_3$
化学纯度	99.960	99.963
同位素质量	150.919847	152.921225
溶液铕浓度 ($\mu\text{mol/g}$)	13.1137(C_A)	12.7274(C_B)

2 测量方法

同位素丰度比的测量是一项精细的实验工作,要求方法可靠、设备稳定、重现性好以及所有的实验程序的编制都以减少误差来源为准则。

样品形式选择 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$,制样和溶样使用高纯试剂。样品配制用上海生产的 TG-332A 天平,样品称重经过空气浮力样式正。同位素丰度比的测定使用 Finnigan MAT261 质谱计。

2.1 离子源电离机构的选择

样品的电离使用双带电离机构和铼带,铼带的尺寸是 $8 \times 0.7 \times 0.035(\text{mm})$ 。在滴样品前,铼带首先在 10^{-5}Pa 真空烘烤系统中,经过 20min 通电流加热排放带上的气体和杂质。排气时,电离带通电流 6A,样品带 4A。经过上述处理,能保证测量时的真空清洁,减少杂质和碳氢化合物等杂散离子的干扰,使用与测量正式样品相同的程序检查 $^{150}\text{M} \sim ^{154}\text{M}$ 质量范围的本底谱,未发现明显地本底峰。

2.2 滴样

使用最小控制量为 $0.21\mu\text{L}$ 的微量滴样器,将 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液滴在铼带中央,用电流定时控制调节器将溶液程控加热烘干。实验表明,每次实验滴样量的多少,溶液烘干后在铼带上所占面积的大小,烘烤电流的大小和烘烤时间的长短,对保证同位素丰度测量时分馏效应的一致性是不可忽视的因素。本工作分析用样,每次 $2\mu\text{g}(\text{Eu})$,滴样烘烤电流 1.6A,烘烤时间 16min,样品烘干后集中在铼带的中央。

2.3 双接收器的调整

使用法拉第筒 III 和 V 同时接收 ^{153}Eu 和 ^{151}Eu 的离子流。接收器的排列如图 1 所示。

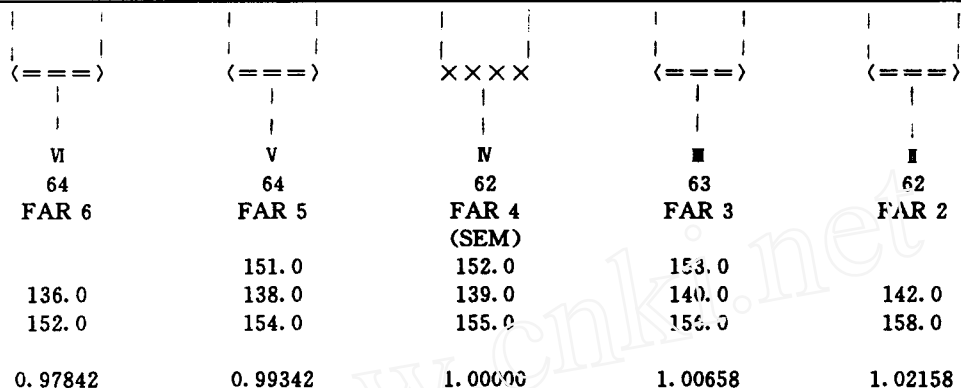


图 1 接收器排列图示

为了保证测量对离子的全接收,根据¹⁵¹Eu和¹⁵³Eu的质量色散,调整两个法拉第筒的位置。用计算机程控绘图实现两个离子束同时双接收效果检验。图 2 中¹⁵¹Eu、¹⁵³Eu两个离子束的峰强度相对其中较大的一个归一化到 100%。峰前后沿和平顶的重叠,证明两个离子束已经实现了全接收(图 2)。

2.4 记录系统稳定性检验

电子学系统的非线性和电源的瞬间波动是引起记录系统产生测量误差的主要原因,前者是由放大器高阻的电压效应、放大器的响应时间、零点漂移和模数转换器自身的非线性等原因引起的^[6],本次试验对上述各项进行了系统的调整和检验,结果表明,所有上述变化值都限于测量的精度范围内,保持线性关系。

2.5 离子流的稳定性和分馏效应检验

本工作详细测量了¹⁵¹Eu的离子流随测量时间的变化规律及同位素丰度比随加热时间的变化,详见图 3。从图 3 可以看出,电离带停止加热后 4.5h 内,R 值在测量精度内无明显变化,即并未发生明显地分馏效应。据上述实验结果,数据采集在停止加热后 15min 内开始。

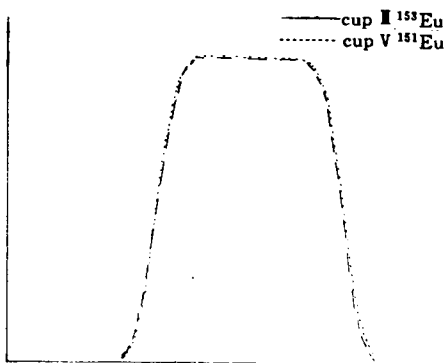


图 2 ¹⁵¹Eu 和 ¹⁵³Eu 套峰图

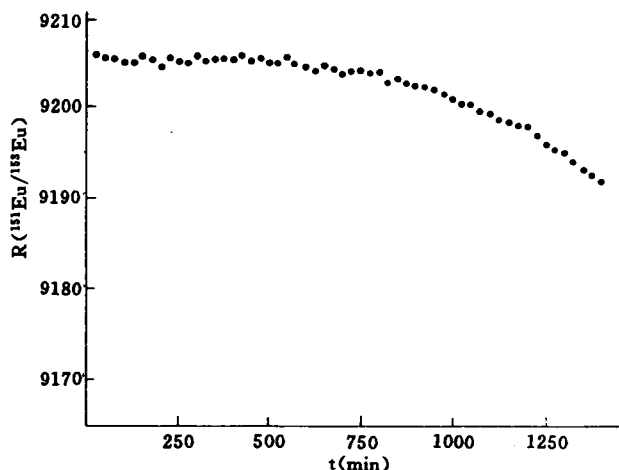


图 3 分馏效应图示

2.6 测量程序

当离子源的真空度达到 10^{-6} Pa 时,开始加热电离带,约 18min,带的电流升到大约 5A 时,记录仪或离子计数器指示出微弱的 $^{151}\text{Eu}^+$ 或 $^{153}\text{Eu}^+$ 信号出现,随电流的增加信号由小变大,并迅速又由大变小直到降至零点。此时开始加热样品带,通常样品带电流达到 1.4~1.8A 时,再适当的增加电离带的电流,铕主同位素的离子强度达到 10^{-11} A,即可执行获取程序。

全部实验过程采用计算机程控获取数据,积分时间 8s。在数据获取过程中,一旦离子流强度升高或下降到初始值的 50%,程序自动执行带的升温或降温,使离子流自动调整,恢复初始值。这一步骤对减小测量过程的非线性,保证好的测量精度是必不可少的。在测量过程中,离子源和分析室的真空度保持在 10^{-6} Pa。

3 测量结果

3.1 浓缩同位素 ^{151}Eu 和 ^{153}Eu 样品丰度比测量结果

遵照上述实验程序,对浓缩同位素 ^{151}Eu 和 ^{153}Eu 进行测量。每个样品分 6 次涂样,每次涂样测量 6 组数据,每组数据由 10 个 R 值组成,6 组数据的平均值为该次测量结果。表 2 和表 3 分别列出了两个样品每次涂样的测量结果及其平均值。

表 2 浓缩同位素 ^{151}Eu 丰度比测量结果

取样号	$R_s(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)]%
1	40.451404	0.0088
2	40.466075	0.0077
3	40.479724	0.0247
4	40.472907	0.0076
5	40.458468	0.0093
6	40.465653	0.0031
平均值	40.4658±0.0099(0.023%)	

表 3 浓缩同位素 ^{153}Eu 丰度比测量结果

取样号	$R_s(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)]%
1	0.0080418	0.0161
2	0.0080452	0.0143
3	0.0080430	0.0181
4	0.0080423	0.0178
5	0.0080439	0.0150
6	0.0080439	0.0600
平均值	0.0080433±0.000011(0.014%)	

3.2 混合样品测定结果

对 9 个混合样品,每个取样 3 次,每次取样测量 6 组数据,每组由 10 个 R 值组成,3 次取样测量结果的平均值为该样品同位素丰度比测量最后结果,分别列入表 3~11。

表 3 混合样品 1 丰度比测量结果

取样号	$R_s(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)]%
1	0.6021979	0.0010
2	0.6021157	0.0015
3	0.6021215	0.0010
平均值(S)	0.602141±0.000041	

表 4 混合样品 2 丰度比测量结果

取样号	$R_s(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)]%
1	0.9369394	0.0079
2	0.9374287	0.0091
3	0.9367613	0.0013
平均值(S)	0.93703±0.00030(0.032%)	

表 5 混合样品 3 丰度比测量结果

取样号	$R_{ab}(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)]%
1	0.9875474	0.0048
2	0.9872076	0.0027
3	0.9874214	0.0024
平均值(S)	0.99739±0.00014(0.014%)	

表 6 混合样品 4 丰度比测量结果

取样号	$R_{ab}(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)]%
1	0.1324168	0.0049
2	0.1322263	0.0111
3	0.1326108	0.0160
平均值(S)	1.13242±0.00015(0.014%)	

表 7 混合样品 5 丰度比测量结果

取样号	$R_{ab}(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)]%
1	0.981742	0.0013
2	0.981399	0.0137
3	0.981957	0.00684
平均值(S)	0.98170±0.00096(0.023%)	

表 8 混合样品 6 丰度比测量结果

取样号	$R_{ab}(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)]%
1	0.905571	0.0103
2	0.904777	0.0027
3	0.905860	0.0042
平均值(S)	0.90540±0.00046(0.05%)	

表 9 混合样品 7 丰度比测量结果

取样号	$R_{ab}(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)]%
1	0.987753	0.0043
2	0.987510	0.0030
3	0.988127	0.0139
平均值(S)	0.98780±0.00025(0.026%)	

表 10 混合样品 8 丰度比测量结果

取样号	$R_{ab}(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)]%
1	1.036477	0.0147
2	1.037155	0.0044
3	1.036574	0.0017
平均值(S)	1.036574±0.00030(0.025%)	

3.3 天然样品铕同位素丰度测量结果

来自国内外不同地区的 8 个矿样,每个取样 6 次,每次取样测量 6 组数据,每组有 10 个 R 值组成,6 组数据的平均值为每次取样测量值。6 次取样的平均值为该样品的最后测量结果 R_M ,分别列入表 12~19。

表 12 包头矿样铕同位素丰度比测量结果

取样号	$R_M(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)]%
1	0.920514	0.0067
2	0.919949	0.0054
3	0.920232	0.0032
4	0.919871	0.0075
5	0.920268	0.0043
6	0.920233	0.0057
平均值(S)	0.92018±0.00026(0.025%)	

表 11 混合样品 9 丰度比测量结果

取样号	$R_{ab}(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)]%
1	1.085441	0.0111
2	1.085492	0.0024
3	1.085974	0.0035
平均值(S)	1.08564±0.00029(0.027%)	

表 13 九江矿样中铕同位素丰度比测量结果

取样号	$R_M(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)]%
1	0.920332	0.0042
2	0.920560	0.0065
3	0.920622	0.0037
4	0.920167	0.0054
5	0.920479	0.0057
6	0.920198	0.0018
平均值(S)	0.92039±0.00019(0.02%)	

表 14 南昌矿样中铕同位素丰度比测量结果

取样号	$R_M(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)%]
1	0.9202017	0.0012
2	0.9202539	0.0034
3	0.9203842	0.0017
4	0.9205044	0.0024
5	0.9196873	0.0041
6	0.9199900	0.0036
平均值(S)	0.92017±0.00029(0.03%)	

表 15 阳江矿样中铕同位素丰度比测量结果

取样号	$R_M(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)%]
1	0.9206490	0.0057
2	0.9203915	0.0026
3	0.9206032	0.0032
4	0.9202287	0.0041
5	0.9203615	0.0062
6	0.9204591	0.0018
平均值(S)	0.92044±0.00016(0.017%)	

表 16 湖南矿样中铕同位素丰度比测量结果

取样号	$R_M(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)%]
1	0.9199590	0.0041
2	0.9203125	0.0057
3	0.9203968	0.0082
4	0.9197542	0.0027
5	0.9206782	0.0025
6	0.9202501	0.0018
平均值(S)	0.92023±0.00032(0.036%)	

表 17 前苏联矿样中铕同位素丰度比测量结果

取样号	$R_M(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)%]
1	0.9198256	0.0092
2	0.9199225	0.0043
3	0.9198270	0.0065
4	0.9204639	0.0034
5	0.9206583	0.0052
6	0.9201041	0.0057
平均值(S)	0.92013±0.00035(0.038%)	

表 18 瑞士矿样中铕同位素丰度比测量结果

取样号	$R_M(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)%]
1	0.9204406	0.0078
2	0.9207065	0.0065
3	0.9202959	0.0032
4	0.9201503	0.0107
5	0.9200809	0.0072
6	0.9202873	0.0041
平均值(S)	0.92033±0.00022(0.024%)	

表 19 甘肃矿样中铕同位素丰度比测量结果

取样号	$R_M(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	相对标准偏差[2S(M)%]
1	0.9198705	0.0025
2	0.9199914	0.0073
3	0.9198440	0.0110
4	0.9199888	0.0064
5	0.9203893	0.0042
6	0.9197290	0.0057
平均值(S)	0.91997±0.00023(0.025%)	

表 20 8 种样品中铕同位素丰度比的平均值

取样号	样品地	$R_M(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$	$R_M(^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu})$ (1990 年测定值)
1	包头	0.920178	0.920167
2	九江	0.920393	0.920432
3	南昌	0.920170	0.920206
4	阳江	0.920449	0.920447
5	湖南	0.920225	0.920220
6	前苏联	0.920134	0.920140
7	瑞士	0.920327	0.920335
8	甘肃	0.919969	0.920017
平均值(S)		0.92023±0.00006	

3 校正系数 K 值计算

用浓缩同位素¹⁵¹Eu(A)和¹⁵³Eu(B)两种溶液配制的混合样品的 R_{AB}值可按式计算:

$$R_{AB} = \frac{W_A \cdot C_A \cdot {}^{151}f_A + W_B \cdot C_B \cdot {}^{151}f_B}{W_A \cdot C_A \cdot {}^{153}f_A + W_B \cdot C_B \cdot {}^{153}f_B} \quad (2)$$

式中: C_A、C_B 是 A、B 两种溶液中 Eu 的浓度, W_A、W_B 分别为配置时两种溶液的称重, ¹⁵¹f_A、¹⁵³f_A、¹⁵¹f_B、¹⁵³f_B 代表¹⁵¹Eu(A)、¹⁵³Eu(B)在 A、B 两种溶液中的丰度。

用 R 代替上式中的 f, 并且引入真值 R_T=K · R_M, 经过变换后得到^[7]:

$$K = \frac{W_A \cdot C_A (R_a - R_{ab}) + W_B \cdot C_B (R_b - R_{ab})}{W_B \cdot C_A R_b (R_{ab} - R_a) + W_A \cdot C_B \cdot R_a (R_{ab} - R_b)} \quad (3)$$

式中: R_a、R_b、R_{ab} 分别为 A、B 和校正样品内两种同位素的丰度比, 把 C、W 和测定值 R_a、R_b、R_{ab} 代入上式, 得到有 9 个校正样品测量的 K 值见表 21。

表 21 混合样品的配制称重、R_{ab} 值和 K 值

样品号	W _A (mg)	W _B (mg)	R _{ab}	K
1	591.329	998.490	0.602141	0.99521
2	1159.989	1241.475	0.937026	0.99572
3	1296.559	1192.080	1.085624	0.99547
4	1348.709	1368.201	1.987392	0.99517
5	1358.995	1195.702	1.132418	0.99577
6	1318.688	1346.166	0.981700	0.99486
7	1249.493	1385.388	0.905404	0.99958
8	1287.017	1304.114	0.987797	0.99592
9	1517.541	1463.182	1.036735	0.99560
平均值(S)				0.99550±0.00035

把天然铕的同位素丰度比测量值和 K 值代入 R_T=K · R_M 得到天然铕同位素丰度比真值; 即:

$$R_T = 0.99550 \times 0.92023 = 0.91609$$

由此计算得到铕的同位素丰度分别为: ¹⁵¹Eu=47.810%, ¹⁵³Eu=52.109%。

根据国际公认的铕的两个同位素核素质量和上述同位素丰度计算的铕的原子量是:

$$A_r(\text{Eu}) = 151.9644(9)$$

致谢北京大学张青莲教授始终关心本工作的进行, 并提出了许多宝贵的建议; 北京大学化学系钱秋宇教授卓有成效地制备了全部样品, 在此衷心致谢。

参 考 文 献

- 1 Atomic Weights of the Elements, 1985, Pure Appl Chem, 1986; 58, 1677
- 2 Chang Tsinglien, Qian Qiuyu Zhao Motian Wang Jun. The Atomic Weight of Europium, Int J Mass Spectrom Ion Processes, 1991, 103, 193~202
- 3 Chen Gang, Zhang Qinglian (T. L. Chang), Zhao Motian, Wang Jun. A Calibrated MS Measurement of the Atomic Weight of Europium, Proceedings of the Third China-Japan Joint Symposium of Mass

Spectrometry, Beijing 1993, 101

- 4 黄文, 张青莲, 赵墨田, 王军. 校准质谱法测定铕原子量, 质谱学报, 1993, 14(4), 2
- 5 Chang Tsinglien, Qian Qiuyu, Zhao Motian, Wang Jun. The Absolute Isotopic Composition of Europium, Int J Mass Spectrom Ion Processes, 1994, 139, 95~102
- 6 赵墨田, 王军, 刘永福, 傅淑纯. 铕同位素丰度精确测量研究. 分析测试通报, 1992, 11(5), 46~49
- 7 赵墨田, 王军. 热表面电离质谱技术在铕原子量测定中的应用, 中国质谱学会成立十周年专辑, 1990, 51~56

Determination of Isotopic Abundance of Europium by Calibrating Mass Spectrometry

Zhao Motian, Wang Jun

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

Received 1996-04-02

Abstract

Nine synthetic mixtures prepared from two highly enriched isotopes of europium in the form of well-defined pure sesquioxide served to calibrate the mass spectrometer, the absolute isotopic abundance ratios of europium in 8 samples from various origins are determined by calibrating mass spectrometer, yielding absolute isotopic composition of 47.810(42)at. %¹⁵¹Eu and 52.190(42)at. %¹⁵³Eu. The atomic weight of europium is 151.9644(9) with error given as 2σ. The atomic weight is accepted as a new international standard value.

Key Words: europium, absolute isotopic abundance, atomic weight