

文章编号:0253-9950(2006)03-0188-04

热表面电离质谱法对锂同位素的测定

刘雪梅,龙开明,贾宝亭,汤磊,杨天丽,刘钊

中国工程物理研究院 核物理与化学研究所,四川 绵阳 621900

摘要:为建立一套适用于实验室锂同位素的分析方法,选定 Li^+ 为检测离子,对热电离质谱法(TIMS)分析锂同位素的实验条件进行探索,包括单、双带测量,加载 H_3PO_4 和锂样品用量,建立了质谱分析条件。并采用此方法测定了标准物质样品的丰度和浓度,对塑料闪烁体中掺杂 ^6Li 的质量分数进行分析,给出测量方法的不确定度(U)为 0.024,方法相对标准偏差(s_r)小于 0.3%。

关键词: 热电离质谱法; 锂同位素; 塑料闪烁体; ^6Li

中图分类号: O614.111 **文献标识码:** A

Analysis of Lithium Isotopes by TIMS

LIU Xue-mei, LONG Kai-ming, JIA Bao-ting, TANG Lei, YANG Tian-li, LIU Zhao

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: The lithium isotopic analysis by thermal ionization mass spectrometry and the method for data processing of the measurement of lithium isotopic ratios were recommended. The preparation of standard material solution, the establishment of mass spectrometry analytic condition, the determination of abundance and concentration of the standard sample were introduced. At the same time, the method of obtaining measurement data and the uncertainty in measurement of the abundance ratios were discussed. In addition the ^6Li in the plastic scintillator sample was quantified, and the s_r is less than 0.3%.

Key words: TIMS; lithium isotope; plastic scintillator; ^6Li

锂广泛分布在自然界中,在当今许多科学技术领域,诸如地球化学、天体物理、生物医学和核工业等^[1-3],锂同位素得到了广泛的应用。尤其是伴随聚变反应的研究与开发,锂作为一种氚的增殖剂受到了很大的重视,其同位素的生产 and 比值测定的需求越来越广泛。

由于锂的电离电位低(仅有 5.35 eV),采用热离子发射,具有较高的离子发射效率,因此,锂特别适于采用热表面电离质谱法进行同位素分

析。但是它的 2 个同位素 ^6Li , ^7Li 的质量相对差别较大(约 17%),质谱分析过程中,同位素分馏效应很明显,给精密测定同位素丰度比值带来很大的困难^[4-5]。从上世纪 70 年代开始,北美、西欧一些国家为准确测量锂同位素进行了一系列的探索,其中主要集中在以下 4 个方面^[6]:(1)测量锂的分子离子;(2)采用多带技术,把蒸发带和电离带分开;(3)涂样时采用大分子量的化合物作为加载物;(4)标准物质校正技术。用于测量的分子离

收稿日期:2005-11-14; 修订日期:2006-04-20

基金项目:中国工程物理研究院军民两用基金(JM2000201)

作者简介:刘雪梅(1976—),女,河北安平县人,助理研究员,质谱分析专业。

子有 3 种: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7^+$, $\text{LiNaB}_4\text{O}_7^+$, Li_2F^+ 。虽然测量质量数较大的分子离子,可减小仪器的质量歧视效应,但由于试样形成的分子离子的灵敏度低而使得到的离子流强度太弱,比形成原子离子的灵敏度低几个数量级^[6],使得样品利用率太低,且测量时分析条件很苛刻,难以重复。为了减小蒸发时的质量分馏效应,并获得稳定的离子流,要求涂样时采用的加载物不仅要分子量大,而且还要具有良好的热稳定性,目前应用较多的是 $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 H_3PO_4 ^[6]。当采用相同的实验条件分析锂的同位素丰度时,得出的分析精密性相差也很大,这说明锂同位素分析的测量条件难以控制,方法移植性差。本工作拟建立一套适用于本实验室的分析方法,并对实验条件进行探索,以对塑料闪烁体样品中的 ^6Li 含量进行分析。

1 实验原理

本实验所用的塑料闪烁体主要成分为聚丙烯,掺杂浓缩 ^6Li 可以提高中子探测器探测低能中子的探测效率,其掺杂量需要严格控制。同位素稀释法是公认的准确定量方法,采用同位素稀释法测定样品的同位素丰度比,可以对 ^6Li 掺杂量进行测定。用式(1)可以计算 ^6Li 的含量。

$$N(^6\text{Li})_{\text{dil}} = N(^6\text{Li})_{\text{nat}} \times \frac{R(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{nat}} - R(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{mix}}}{R(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{mix}} - R(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{dil}}} \quad (1)$$

式中, $N(^6\text{Li})_{\text{dil}}$ 为测得混合液中加入的 Li_2CO_3 同位素标准物质溶液即稀释溶液内 ^6Li 的原子数或质量数; $N(^6\text{Li})_{\text{nat}}$ 为混合液中加入的天然丰度的 Li_2CO_3 标准物质溶液内 ^6Li 的原子数或质量数。 $N(^6\text{Li})_{\text{dil}}$ 和 $N(^6\text{Li})_{\text{nat}}$ 须同时取原子数或质量数。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

MAT 262 型热表面电离同位素质谱计,德国 Finnigan 公司产品;分析天平,感量为 0.1 mg,上海分析仪器厂产品。

Li 同位素丰度参考物质 IRM 015, $R(^6\text{Li}/^7\text{Li}) = 21.78 \pm 0.12$, 欧洲共同体联合研究中心核测量中心局产品;天然丰度的 Li_2CO_3 标准物质 $R(^6\text{Li}/^7\text{Li}) = 0.08108 \pm 0.00162$, 纯度为 99.98%, 国家标准物质中心研制; BV III 级浓 HNO_3 , 北京化学试剂研究所产品; H_3PO_4 , 分析纯, 上海化学试剂厂产品;塑料闪烁体样品, 本室自制。

2.2 实验方法

2.2.1 天然丰度的 Li_2CO_3 标准物质和 Li_2CO_3 同位素标准物质的配制 分别准确称取 Li_2CO_3 标准物质 67.4 mg, Li_2CO_3 同位素标准物质 49.6 mg, 缓慢滴加 2% 硝酸溶解, 待样品全部溶解后转移至 25.00 mL 石英容量瓶中, 用 2% 硝酸定容, 充分混匀后保存, 即为溶液 I 和溶液 II。溶液 I 中 Li 的质量浓度为 0.5057 mg/mL。将溶液 I 取 1.00 mL, 用 2% 硝酸稀释到 25.00 mL 容量瓶中, 定容, 该溶液中 Li 的质量浓度为 20.23 ng/ μL (溶液 I-1), 同样过程得到溶液 II-1。

2.2.2 Li_2CO_3 同位素标准物质浓度的标定 溶液 II-1 的浓度由溶液 I-1 作稀释剂进行标定。分别移取 1.00 mL 溶液 II-1 和 0.50 mL 溶液 I-1 到小塑料样品瓶中, 充分混合后, 放置几小时稳定, 用热表面电离同位素质谱计测量 $R(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{mea}}$ 混合样品的同位素丰度比, 平行作 3 个样品。

2.2.3 塑料闪烁体样品的测定 塑料闪烁体成分较复杂, 如直接将样品溶解, 可能干扰质谱测量, 需要将样品进行灰化处理。经过多次实验, 选择了合适的灰化程序, 将马弗炉加热电流控制在 1.3 A, 缓慢升温至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 h 使样品充分碳化, 再将电流调至 1.5 A, 升温至 550 $^{\circ}\text{C}$, 灰化 5 h。将电流缓慢降至零, 待样品充分冷却后取出。用上述的样品灰化条件将闪烁体样品完全分解后用浓硝酸溶解制成溶液, 采用溶液 I-1 作为稀释剂来测定其浓度, 其混合程序同 Li_2CO_3 同位素标准物质浓度的标定, 用热表面电离同位素质谱计平行作 5 个样品。

2.2.4 锂同位素质谱分析 为掌握锂同位素质谱分析的实验条件, 参阅相关文献^[2-3], 进行条件实验, 包括单双带、添加磷酸、锂样品涂样量的比较分析等。

3 结果和讨论

3.1 质谱分析条件的建立

3.1.1 单、双带分析的比较 在样品量和涂样方式相同的条件下, 采用双带和单带分析锂同位素, 得到的结果列入表 1。采用双带分析比单带分析测得的离子产额提高约 4 个数量级, 且分馏效应要小得多。

3.1.2 磷酸对锂同位素比值测定的影响 用天

然锂和搀杂 14 μg 磷酸分别作样品,采用双带涂样进行磷酸对锂同位素比值测定影响的对比实验,分析结果列入表 2。从表 2 可知,涂磷酸的锂样品比不涂磷酸的锂样品离子产额约高 2 个数量级以上,分馏效应也明显减少,说明磷酸具有发射剂与稳定剂的作用。

表 1 单、双带对天然锂同位素比值测定的影响

Table 1 Effect of the single and double ribbon on the determination of isotope ratio of natural lithium

样品(Sample)	涂样方式(Type)	<i>t</i> /h	$U(^7\text{Li}^+)/\text{mV}$	<i>r</i>	$R(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{mea}}$	<i>K</i>
14 μg H_3PO_4 +40 ng Li	单带(Single ribbon)	5.5	1.7	6.2×10^{-7}	0.083 87	0.967
14 μg H_3PO_4 +40 ng Li	双带(Double ribbon)	15.7	1 479~2 060	1.59×10^{-3}	0.081 78	0.992
14 μg H_3PO_4 +20 ng Li	单带(Single ribbon)	3.2	9~22	1.5×10^{-6}	0.086 43	0.938
14 μg H_3PO_4 +20 ng Li	双带(Double ribbon)	22	1 100~5 800	1.33×10^{-2}	0.078 13	1.038

注(Notes):(1) *t* 为累计测量时间(The accumulative measure time);
(2) $U(^7\text{Li}^+)$ 为 ^7Li 离子流的平均值(The average ion flow of the ^7Li),下同(Same as below);
(3) 离子产额 *r* 为测量过程中收集到的总离子数与样品中的原子数之比(Ionization yield *r* is ratio of the total ion collected by TIMS to the atomicity in the sample),下同(Same as below);
(4) $R(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{mea}}$ 为样品中 ^6Li 与 ^7Li 原子数比值的测量值(The measured atomicity ratio of ^6Li and ^7Li);
(5) *K* 为天然丰度的 Li_2CO_3 标准物质标准值($R(^6\text{Li}/^7\text{Li})=0.081\,08$)与 $R(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{mea}}$ 之比($K=0.081\,08/R(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{mea}}$)

表 2 磷酸对天然锂同位素比值测定的影响

Table 2 Effect of H_3PO_4 on the determination of isotope ratio of natural lithium

样品(Sample)	<i>t</i> /h	$U(^7\text{Li}^+)/\text{mV}$	<i>r</i>	$R(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{mea}}$	<i>K</i>
1 000 ng Li	14	200~1 600	2.4×10^{-6}	0.082 58	0.981 8
100 ng Li	9.5	46~188	4.5×10^{-6}	0.083 18	0.975 0
50 ng Li	6	15~100	6.2×10^{-6}	0.084 00	0.965 2
14 μg H_3PO_4 +100 ng Li	13	617~3 114	3.9×10^{-4}	0.080 85	1.003
14 μg H_3PO_4 +40 ng Li	15.7	1 479~2 060	1.59×10^{-3}	0.081 78	0.992
14 μg H_3PO_4 +20 ng Li	22	1 100~5 800	1.33×10^{-2}	0.078 13	1.038

3.1.3 锂样品用量的选择 采用不同质量的锂样品得到的离子产额不同,实验结果列入表 3。由表 3 可知,1~40 ng 量级的 Li 离子产额大于 0.001,最高达 0.036。

3.2 锂标准样品丰度和浓度的标定

3.2.1 Li_2CO_3 天然丰度标准物质的丰度测定 先后在样品带上滴 H_3PO_4 溶液和天然丰度的 Li_2CO_3 标准溶液各 1 μL ,测得 $R(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{nat}}=0.081\,16$ 。

3.2.2 Li_2CO_3 同位素标准物质的丰度测定 先后在样品带上滴 H_3PO_4 溶液 1 μL 和配制好的 Li_2CO_3 同位素标准物质溶液 5 μL ,测定其中 ^6Li 和 ^7Li 的原子数之比,测得 $R(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{dil}}=22.15$ 。

3.2.3 Li_2CO_3 同位素标准物质质量浓度的标定 采用天然丰度的 Li_2CO_3 标准物质作为稀释剂对 Li_2CO_3 同位素标准物质的质量浓度进行标定,结果列入表 4。

表 3 不同质量天然锂样品的离子产额

Table 3 Ionization yield of different mass of natural lithium sample

样品(Sample)	<i>t</i> /h	$U(^7\text{Li}^+)/\text{mV}$	<i>r</i>
14 μg H_3PO_4 +40 ng Li	15.7	1 479~2 060	1.59×10^{-3}
14 μg H_3PO_4 +20 ng Li	22	1 100~5 800	1.33×10^{-2}
14 μg H_3PO_4 +5 ng Li	17	2 900~4 770	3.09×10^{-2}
14 μg H_3PO_4 +2 ng Li	8	3 400	3.6×10^{-2}
14 μg H_3PO_4 +1 ng Li	1.8	1 025	1.24×10^{-3}

表 4 Li_2CO_3 同位素标准物质的质量浓度
Table 4 Mass concentration of the isotope standard Li_2CO_3

No.	V_{f}/mL	V_{T}/mL	$R(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{mea}}$	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$\bar{\rho}/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	s
1	1.00	0.50	1.548	13.46		
2	1.00	0.50	1.525	13.23	13.51	0.022
3	1.00	0.50	1.586	13.83		

注(Notes): (1) V_{f} 为同位素丰度 Li_2CO_3 标准溶液的取样体积 (Volume of the isotope standard solution Li_2CO_3);
(2) V_{T} 为天然丰度 Li_2CO_3 标准溶液的取样体积 (Volume of the natural abundance standard solution Li_2CO_3);
(3) $R(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{mea}}$ 为混合样品的同位素丰度比测量值 (The isotope ratio of ^6Li and ^7Li in the mix sample)

3.2.4 塑料闪烁体中 ^6Li 质量分数的测定 用天然丰度的 Li_2CO_3 标准物质作为稀释剂,采用上述测量方法,测定 5 个塑料闪烁体样品中 ^6Li 的质量分数,结果列入表 5。

表 5 塑料闪烁体中 ^6Li 的质量分数
Table 5 Mass fraction of ^6Li in the plastic scintillator samples

No.	V_{y}/mL	V_{T}/mL	$R(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{mea}}$	$w/\%$	$s_{\text{r}}/\%$
1	6.00	0.20	0.322 88	1.125×10^{-3}	0.3
2	6.00	0.20	0.472 18	4.571×10^{-3}	0.2
3	1.00	0.20	0.430 38	2.239×10^{-2}	0.05
4	6.00	0.10	0.408 80	1.680×10^{-3}	0.2
5	1.00	0.20	0.169 81	5.733×10^{-3}	0.2

注(Notes): (1) V_{y} 为塑料闪烁体样品取样体积 (Volume of the plastic scintillator sample);
(2) V_{T} 为天然丰度 Li_2CO_3 标准溶液的取样体积 (Volume of the natural abundance standard solution Li_2CO_3);
(3) $R(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{mea}}$ 为混合样品的同位素丰度比测量值 (The isotope ratio of ^6Li and ^7Li in the mix sample)

3.2.5 方法的不确定度 根据同位素稀释法 (IDMS) 基本公式(1),测量塑料闪烁体中 ^6Li 质量分数的总不确定度(U)由以下因素组成:

(1) 用于测定塑料闪烁体中 ^6Li 含量所用天然丰度 Li_2CO_3 标准溶液的不确定度 u_{nat} ($u_{\text{nat}}=0.02$)。

(2) 由于本实验工作采用了标准物质校正方法对测得的同位素比值进行了修正,使得系统误差的修正因子基本上被消除,而随机误差反映在闪烁体样品测量精度 u_{ran} ($u_{\text{ran}}=0.01$) 上。

(3) 配制混合样品溶液时的误差主要来源于天平称重和称量过程中的偶然因素,用 u_{qua} ($u_{\text{qua}}=0.01$) 代表测量闪烁体样品时的称重误差。

因此,总的不确定度 U 可以表示为:

$$U = \sqrt{u_{\text{nat}}^2 + u_{\text{ran}}^2 + u_{\text{qua}}^2}, \quad (2)$$
$$= 0.024.$$

4 结 论

选用磷酸作为 TIMS 测定锂同位素比值的发射剂和稳定剂,采用双带方式涂样比单带方式可

以得到较高的离子产额和精度较好的比值。对塑料闪烁体中掺杂 ^6Li 的质量含量进行了测定,测量方法的不确定度(U)为 0.024,方法相对标准偏差小于 0.3%,为今后分析测定锂奠定了基础。

参考文献:

[1] 季 欧. 质谱分析法[M]. 北京:原子能出版社, 1985:5-120.
[2] 王世俊. 质谱学及其在核科学技术中的应用[M]. 北京:原子能出版社,1998:156-160.
[3] 黄 文,张青莲. 自贡锂的同位素丰度研究[J]. 质谱学报,1993,14(2):1-5.
[4] 周 涛,李金英,赵墨田,等. 校准质谱法准确测定锂同位素丰度[J]. 质谱学报,2000,21(3-4):185-187.
[5] 孙爱德,肖应凯. 锂同位素质谱法测定及其样品制备研究进展[J]. 盐湖研究,2001,19(3):64-71.
[6] 魏兴俭,赵忠刚,华永明. 加载技术在锂同位素质谱分析上的应用研究: CNIC-01069 SMI-0011[R]. 北京:中国核情报所,1998,4(1):23-32.