

文章编号:0253-9950(2009)02-0079-05

应用同位素稀释质谱法原理 准确测量锂同位素丰度

魏兴俭, 邓大超, 刘勇, 袁莉, 余春荣

中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

摘要:研究了基于同位素稀释质谱法原理准确测定锂同位素丰度的方法, 编制方法的求解方程。对样品和稀释剂进行了纯化, 用 ICP 发射光谱测定了其杂质元素总量, 配制样品和稀释剂溶液。用质量法配制样品和稀释剂的混合溶液, 用热电离质谱法测量了同位素丰度比值。计算得到方法的系统偏差校正因子为 0.992 0。通过测量 IRMM 016 锂同位素标准物质得到的校正因子与本方法的校正因子一致, 验证了方法的可靠性。用校正因子校正样品和稀释剂的同位素丰度比的测量值, 得到准确值。同时, 评定了方法的不确定度。结果显示, 在 95% 的置信水平下, 应用这种方法测定锂样品同位素丰度比值, 其相对扩展不确定度为 0.26%。

关键词:同位素稀释质谱法; 锂同位素; 系统偏差校正

中图分类号: O614.111 文献标志码: A

Accurate Measurement of Lithium Isotope Abundances by Isotopic Dilution Mass Spectrometry Principle

WEI Xing-jian, DENG Da-chao, LIU Yong, YUAN Li, YU Chun-rong

China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: A method for determination of isotopic abundances of lithium based on the principle of isotopic dilution mass spectrometry was studied. Both the sample and the spike were purified. Impurities in the sample were analyzed by ICP-AES. The abundance ratios of ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ were measured by thermal ionization mass spectrometry. The correction factor for systematic deviation is iteratively calculated to be 0.992 0 and is in good agreement with that obtained with lithium isotope reference material IRMM 016. The isotopic ratio of the sample is finally obtained by correction of the IDMS measured value with the correction factor. At 95% confidence level the relative expanded uncertainty of the present method for determination of lithium isotopic abundance ratio is estimated to be 0.26%.

Key words: isotopic dilution mass spectrometry (IDMS); lithium isotope; calibration of system deviation

锂作为最轻的金属元素, 在地质学^[1-2]、天体物理学^[3-4]和核工业等领域, 得到了广泛的应用,

这些应用都要求准确测定锂的同位素丰度。测定锂同位素丰度最有效的方法为热表面电离质谱

法。由于锂的两个同位素(${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$)之间具有较大的相对质量差,在用热表面电离质谱法测量锂同位素丰度时,试样在蒸发过程中的质量分馏效应、测量过程中的质量歧视效应明显,使得测量值存在较大的系统偏差。要想得到准确测量结果,必须要对测量值进行系统偏差校正。

目前,准确测定锂同位素丰度的方法有标准校正法^[5-7]和校准质谱法^[8-9]。标准校正法是一种相对测量方法,应用最为广泛。这种方法是在测定样品时同时测定锂同位素标准物质,得到方法的校正因子,应用校正因子去校正待测样品的测定值,得到样品同位素丰度的准确值。校准质谱法是一种绝对测量方法,目前国内外在对锂同位素标准物质准确测定值时,都采用这种方法,如美国国家标准技术研究所(NIST,以前为 NBS)研制的 NBS-L-SVEC 锂同位素标准物质,欧共体核测量中心局研制的 CBNM-IRM-015^[10]和 CBNM-IRM-016^[11]锂同位素标准物质。这种方法是准确称重高纯 ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ (同位素纯度为 99.9% 以上)后配制出已知同位素丰度的混合样品,测量此混合样品,即可得到仪器的校正因子,用此校正因子校正锂同位素标准物质的测量结果,得到标准物质的准确测定值。这种准确测定技术对于大多数实验室来说,是很难实现的,主要原因是高同位素纯的 ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ 核素很难得到。

同位素稀释质谱法大多用于样品中特定元素含量的测定。它要求样品和稀释剂的同位素丰度准确已知。反之,如果用其它分析方法测量得到样品和稀释剂的特定元素含量,就可以用同位素稀释质谱法进行样品和稀释剂同位素丰度的准确测定。本工作拟采用基于同位素稀释质谱法原理的方法来准确测定锂同位素丰度。

1 方法原理

如果待测锂样品的同位素丰度接近天然锂的同位素丰度,则需要用 ${}^6\text{Li}$ 作为稀释剂。假如待测样品和稀释剂的锂同位素丰度比值测定值分别为 $R_{1,\text{det}}({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li})$ 和 $R_{2,\text{det}}({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li})$,仪器测定锂

同位素丰度比值的系统偏差校正因子为 K_R ,则样品中 ${}^6\text{Li}$ 和 ${}^7\text{Li}$ 同位素丰度的真实值 $A_{1,\text{true}}({}^6\text{Li})$ 和 $A_{1,\text{true}}({}^7\text{Li})$ 分别由(1)、(2)式计算;稀释剂中的 ${}^6\text{Li}$ 和 ${}^7\text{Li}$ 同位素丰度的真实值 $A_{2,\text{true}}({}^6\text{Li})$ 和 $A_{2,\text{true}}({}^7\text{Li})$ 分别由(3)、(4)式计算。

$$A_{1,\text{true}}({}^6\text{Li}) = \frac{K_R R_{1,\text{det}}({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li})}{1 + K_R R_{1,\text{det}}({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li})} \quad (1)$$

$$A_{1,\text{true}}({}^7\text{Li}) = 1 - A_{1,\text{true}}({}^6\text{Li}) \quad (2)$$

$$A_{2,\text{true}}({}^6\text{Li}) = \frac{K_R R_{2,\text{det}}({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li})}{1 + K_R R_{2,\text{det}}({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li})} \quad (3)$$

$$A_{2,\text{true}}({}^7\text{Li}) = 1 - A_{2,\text{true}}({}^6\text{Li}) \quad (4)$$

如果样品和稀释剂的化学形态为 Li_2CO_3 ,则它们的相对分子质量 $M_{r,1}$ 和 $M_{r,2}$ 分别由(5)、(6)式计算。

$$M_{r,1} = 2 \times (A_r({}^6\text{Li}) \times A_{1,\text{true}}({}^6\text{Li}) + A_r({}^7\text{Li}) \times A_{1,\text{true}}({}^7\text{Li})) + A_r(\text{C}) + 3 \times A_r(\text{O}) \quad (5)$$

$$M_{r,2} = 2 \times (A_r({}^6\text{Li}) \times A_{2,\text{true}}({}^6\text{Li}) + A_r({}^7\text{Li}) \times A_{2,\text{true}}({}^7\text{Li})) + A_r(\text{C}) + 3 \times A_r(\text{O}) \quad (6)$$

式中, $A_r({}^6\text{Li})$ 和 $A_r({}^7\text{Li})$ 分别为 ${}^6\text{Li}$ 和 ${}^7\text{Li}$ 的相对原子质量,分别为 6.015 124 和 7.016 003; $A_r(\text{C})$ 为 C 的平均相对原子质量,值为 12.011 1; $A_r(\text{O})$ 为 O 的平均相对原子质量,值为 15.999 4。

先用 ICP 发射光谱法测量 Li_2CO_3 样品和稀释剂的化学纯度,再准确称取一定量的样品和稀释剂配制成溶液。样品溶液和稀释剂溶液中锂的摩尔浓度 $c_1(\text{Li})$, $c_2(\text{Li})$ 由(7)、(8)式计算。

$$c_1(\text{Li}) = \frac{m_1 \times Y_1}{M_{r,1} \times m_{1,\text{aq}}} \times 2 \quad (7)$$

$$c_2(\text{Li}) = \frac{m_2 \times Y_2}{M_{r,2} \times m_{2,\text{aq}}} \times 2 \quad (8)$$

式中, m_1 和 m_2 分别为 Li_2CO_3 样品和稀释剂的质量,g; Y_1 和 Y_2 分别为 Li_2CO_3 样品和稀释剂的化学纯度; $m_{1,\text{aq}}$ 和 $m_{2,\text{aq}}$ 分别为样品溶液和稀释剂溶液的质量,g。

再分别称取一定量的样品溶液和稀释剂溶液配制成混合溶液,用质谱计测定混合溶液的锂同位素丰度比值 $R_{\text{mix}}({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li})$,则混合溶液的丰度比较正值由(9)式计算。

$$K_R R_{\text{mix}}({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}) = \frac{m_{1,\text{aq}} c_1(\text{Li}) A_{1,\text{true}}({}^6\text{Li}) + m_{2,\text{aq}} c_2(\text{Li}) A_{2,\text{true}}({}^6\text{Li})}{m_{1,\text{aq}} c_1(\text{Li}) A_{1,\text{true}}({}^7\text{Li}) + m_{2,\text{aq}} c_2(\text{Li}) A_{2,\text{true}}({}^7\text{Li})} = \frac{\frac{m_{2,\text{aq}} c_2(\text{Li})}{m_{1,\text{aq}} c_1(\text{Li})} A_{2,\text{true}}({}^6\text{Li}) + A_{1,\text{true}}({}^6\text{Li})}{\frac{m_{2,\text{aq}} c_2(\text{Li})}{m_{1,\text{aq}} c_1(\text{Li})} A_{2,\text{true}}({}^7\text{Li}) + A_{1,\text{true}}({}^7\text{Li})} \quad (9)$$

由(9)式可知,如果溶液浓度和溶液分取存在一定的系统偏差,由于 $m_{1, \text{aq}} c_1(\text{Li})$ 和 $m_{2, \text{aq}} c_2(\text{Li})$ 是相除的关系,因此只要保证样品和稀释剂的化学处理和操作过程相同,则这种系统偏差会相互抵消,它们对测量结果的影响较小。同时,为减小测量方法的不确定度,要求对样品和稀释剂进行化学纯化,保证它们具有较高的化学纯度和相同的化学形态。

系统偏差校正因子 K_R 可以用迭代的方法求解。先假定 K_R 为 1,将其代入公式(1)和(3),得到 $A_{1, \text{true}}(^6\text{Li})$, $A_{1, \text{true}}(^7\text{Li})$, $A_{2, \text{true}}(^6\text{Li})$ 和 $A_{2, \text{true}}(^7\text{Li})$ 的初始值。再经过计算,分别得到样品溶液和稀释剂溶液的初始摩尔浓度 $c_1(\text{Li})$, $c_2(\text{Li})$ 。将 $A_{1, \text{true}}(^6\text{Li})$, $A_{1, \text{true}}(^7\text{Li})$, $A_{2, \text{true}}(^6\text{Li})$, $A_{2, \text{true}}(^7\text{Li})$, $c_1(\text{Li})$ 和 $c_2(\text{Li})$ 的初始值代入公式(9),计算得到 K_R 的新值。再将 K_R 的新值代入公式(1)和(3),重复以上迭代步骤。当前后两个 K_R 的差值小于十万分之一时,迭代结束,得到最终的 K_R 值。一般来说,整个迭代过程不超过 10 次,通过编程用计算机求解,用此 K_R 值就可以计算样品和稀释剂同位素丰度比的准确值。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

MI 1201AT 热电离质谱计,乌克兰 Seimi 公司;XS104 型分析天平,瑞士 METTLER-TOLEDO 公司,感量 0.000 1 g;IRIS Intrepid II 型 ICP 发射光谱仪,美国 Thermo Elemental 公司。

样品和稀释剂均为 Li_2CO_3 形态,中国核工业总公司提供;欧共体锂同位素标准物质 IRMM 016,其 $R(^6\text{Li}/^7\text{Li}) = 0.082\ 121 \pm 0.000\ 087$;18 M Ω 去离子水,自制;磷酸,分析纯,成都化学试剂厂,将其配制成 0.1 mol/L 的 H_3PO_4 溶液;超纯硅胶,粒径 40~63 μm ,加拿大 Silicycle 公司,加少量水于硅胶粉末中,在超声振荡器中振荡 48 h,制备成硅胶添加剂。

2.2 碳酸锂的纯化与化学纯度检验

由于 Li_2CO_3 在水中的溶解度随温度升高反而降低,采用重结晶法对样品和稀释剂进行了纯化,共重结晶 2 次。然后将碳酸锂样品和稀释剂分别放入烘箱中,先在 80 $^\circ\text{C}$ 下烘烤 2 h,彻底去除残余的水分,再将温度升至 120 $^\circ\text{C}$,烘烤 6 h,生成稳定的可以化学计量的白色 Li_2CO_3 粉末。

用 ICP 发射光谱分别测定碳酸锂样品和稀释剂中 8 种主要杂质元素 Fe, Al, B, Si, K, Na, Ca, Mg 的质量分数,再由杂质元素的质量分数计算碳酸锂样品和稀释剂的化学纯度。

2.3 锂同位素丰度比值的质谱测定

待测量的 Li_2CO_3 需要用 H_3PO_4 溶液分别配制成 Li 的质量浓度 ($\rho(\text{Li})$) 约为 0.5 g/L 的 Li_3PO_4 溶液。将除过气的 Re 蒸发带置于红外灯下,用微量吸液器吸取 1 μL 的硅胶悬浮液涂覆于 Re 带中央,用红外灯将其烘干。再用微量吸液器吸取 1 μL 的 Li_3PO_4 溶液,小心涂覆于硅胶上,再用红外灯烘干。将涂好样品的蒸发带和电离带装盘后送入质谱计抽真空。待真空度达到测量要求后,先将电离带电流上升到 2 350 mA,再缓慢升高蒸发带电流,使 Li 同位素离子流的总强度达到 3×10^{-11} A,对应的仪器信号幅度为 3 V 左右。此时,蒸发带的电流为 600~800 mA。用峰跳扫描方式分别接收 $^6\text{Li}^+$ 和 $^7\text{Li}^+$ 离子流,由计算机自动给出同位素丰度比值 $R(^6\text{Li}/^7\text{Li})$ ($n=60$)。

2.4 混合溶液的同位素丰度比值测定

分别准确称取一定量的碳酸锂样品和稀释剂,加磷酸溶液采用称重法配制成 $\rho(\text{Li}) \approx 0.5$ g/L 的 Li_3PO_4 溶液。再采用 Li_3PO_4 溶液称重法,准确配制一系列样品和稀释剂的混合溶液。将混合溶液充分摇匀,放置 24 h 后分别对这些混合溶液进行质谱测量。

3 结果和讨论

3.1 Li_2CO_3 化学纯度的测定

由 Li_2CO_3 形态的样品和稀释剂的 ICP 发射光谱测定结果可计算得样品的化学纯度 $Y_1 = 99.99\%$,不确定度为 0.01%;稀释剂的化学纯度 $Y_2 = 99.99\%$,不确定度为 0.01%。

3.2 样品和稀释剂同位素丰度比值的测定

Li_2CO_3 样品和稀释剂同位素丰度比值的测定值及其相对标准不确定度 u_r 列入表 1 ($n=6$)。其中, $\bar{R}_{1, \text{det}}(^6\text{Li}/^7\text{Li}) = 0.093\ 18$, $u_{r, 1} = 0.057\%$; $\bar{R}_{2, \text{det}}(^6\text{Li}/^7\text{Li}) = 9.896$, $u_{r, 2} = 0.041\%$ 。

3.3 样品和稀释剂混合溶液的配制及其同位素丰度比值的测定

分别准确称取的 Li_2CO_3 样品和稀释剂的质量,以及配制成的相应 Li_3PO_4 溶液的质量列入表 2。称量的不确定度为 0.000 2 g。

配制混合溶液时,分别称取的样品溶液和稀释剂溶液的质量、系统偏差校正因子 K_R 的计算结果列入表 3。基于表 3 的校正因子 $\bar{K}_R=0.992\ 0(n=8)$,就可以计算样品和稀释剂同位素丰度比值的准确值。

表 2 样品和稀释剂溶液配制值

Table 2 Preparation values of the sample solution and the spike solution

m_1/g	$m_{1, aq}/g$	m_2/g	$m_{2, aq}/g$
0.300 4	113.519 3	0.300 0	100.011 2

表 1 样品和稀释剂同位素丰度比的测量值

Table 1 Measurement values of isotopic ratios of the sample and the spike

No.	$R_{1, det}(^6Li/^7Li)$	$u_{r, 1}/\%$	$R_{2, det}(^6Li/^7Li)$	$u_{r, 2}/\%$
1	0.092 95		9.883	
2	0.093 13		9.902	
3	0.093 30	0.057	9.908	0.041
4	0.093 30		9.886	
5	0.093 22		9.896	
6	0.093 15		9.904	
	(0.093 18)		(9.896)	

注(Note):括号内数据为平均值(Data in parentheses are the averages)

3.4 方法可靠性验证

应用同样的质谱测量过程测量欧共体的锂同位素标准物质 IRMM 016,得到其同位素丰度比 $\bar{R}_{RM, det}(^6Li/^7Li)=0.082\ 74(n=8)$,相对标准不确定度 $u_r=0.067\%$,进一步计算得到系统偏差校正因子 $K_R=0.992\ 5$ (表 4)。由表 4 可见,应用锂同位素标准物质得到的校正因子和表 3 中的校正因子在不确定度范围内是相同的,基于同位素稀释质谱法原理准确测量锂同位素丰度方法的可靠性得到了验证。

表 3 混合溶液配制及校正因子计算结果

Table 3 Preparation of mixtures solution and the results of calibration factors

No.	m_1/g	m_2/g	$R_{mix}(^6Li/^7Li)$	K_R	$u_r/\%$
1	0.801 7	5.554 9	4.479 1	0.994 5	
2	0.519 1	2.116 8	3.266 9	0.988 8	
3	1.073 3	2.056 1	1.888 4	0.992 7	
4	1.026 5	0.997 1	1.095 4	0.990 5	
5	1.057 2	0.926 1	1.005 0	0.992 3	0.18
6	2.042 3	0.988 8	0.618 57	0.993 3	
7	2.012 8	0.501 5	0.371 07	0.992 0	
8	3.948 3	0.503 3	0.237 41	0.991 5	
				(0.992 0)	

注(Note):括号内数据为平均值(Datum in parentheses is the average)

表 4 IRMM 016 锂同位素标准物质测量结果

Table 4 Measurement results of lithium isotope reference material IRMM 016

No.	$R_{RM, det}(^6Li/^7Li)$	$u_r/\%$	\bar{K}_R
1	0.082 69		
2	0.082 78		
3	0.082 84		
4	0.082 71		
5	0.082 68	0.067	0.992 5
6	0.082 75		
7	0.082 70		
8	0.082 78		
	(0.082 74)		

注(Note):括号内数据为平均值(Datum in parentheses is the average)

3.5 样品同位素丰度比值的校正结果及其不确定度评定

应用 K_R 校正样品和稀释剂的同位素丰度比测量值 $R_{1, det}(^6Li/^7Li)$ 和 $R_{2, det}(^6Li/^7Li)$,得到其准确值 $R_{1, true}(^6Li/^7Li)$ 和 $R_{2, true}(^6Li/^7Li)$,结果如下: $R_{1, det}(^6Li/^7Li)=0.093\ 18$, $R_{1, true}(^6Li/^7Li)=0.092\ 42$; $R_{2, det}(^6Li/^7Li)=9.896$, $R_{2, true}(^6Li/^7Li)=9.816$ 。

样品和稀释剂同位素丰度比值校正值的不确定度包括 2 项来源,即质谱测量的相对标准不确定度 $u_r(R)$ 和校正因子的不确定度。而校正因子的不确定度包括 K_R 的相对标准不确定度 $u_r(K_R)$,以及样品和稀释剂浓度标定的相对不确定度 $u_r(c)$ 。相对合成不确定度 u_r 及 95% 置信水

平下的扩展不确定度 $U_{r, 0.95}(R)$ 的计算结果列入表 5。表 5 结果表明, $U_{r, 0.95}(R) = 0.26$ 。

表 5 样品和稀释剂丰度比的不确定度

Table 5 Uncertainty of isotope ratios of the sample and the spike %

	$u_r(R)$	$u_r(K_R)$	$u_r(c)$	u_r	$U_{r, 0.95}(R)$
样品 (Sample)	0.057	0.064	0.10	0.13	0.26
稀释剂 (Spike)	0.041	0.064	0.10	0.13	0.26

3.6 同位素丰度值及其不确定度

由锂同位素丰度比值的不确定度计算相应的锂同位素丰度的不确定度计算公式如式(10)。

$$U(A) = \frac{R}{(1+R)^2} \times \frac{U(R)}{R} \quad (10)$$

式中, $U(A)$ 为同位素丰度值的扩展不确定度, $U(R)$ 为同位素丰度比值的扩展不确定度。

由表 5 结果可以计算出样品和稀释剂的同位素丰度 $A_{\text{true}}(\text{Li})$, 95% 置信水平下的扩展不确定度 $U_{0.95}(A)$ 及其相对扩展不确定度 $U_r(A)$, 结果列入表 6。

表 6 样品和稀释剂的同位素丰度及其不确定度

Table 6 Isotope abundance and uncertainty of the sample and the spike %

		$A_{\text{true}}(\text{Li})$	$U_{0.95}(A)$	$U_r(A)$
样品 (Sample)	^6Li	8.460	0.020	0.24
	^7Li	91.540	0.020	0.022
稀释剂 (Spike)	^6Li	90.754	0.022	0.024
	^7Li	9.246	0.022	0.24

4 结 论

基于同位素稀释质谱法原理, 可以不用锂同位素标准物质的校正而实现锂样品同位素丰度的准确测定。测量结果表明, 在 95% 的置信水平

下, 应用这种方法进行锂同位素丰度比值准确测定的相对扩展不确定度为 0.26%。

参考文献:

- [1] Moriguti T, Shibata T, Nakamura E. Lithium, Boron and Lead Isotope and Trace Element Systematics of Quaternary Basaltic Volcanic Rocks in Northeastern Japan: Mineralogical Controls on Slab-Derived Fluid Composition [J]. Chem Geol, 2004, 212: 81-100.
- [2] 赵葵东, 蒋少涌. 锂同位素及其地质应用研究进展 [J]. 高校地质学报, 2001, 7(4): 390-398.
- [3] Nissen P E, Asplund M. The Lithium Isotope Ratio in Metal-Poor Stars [J]. Nucl Phys, 2001, A688: 402c-404c.
- [4] Sephton M A, James R H, Bland P A. Lithium Isotope Analysis of Inorganic Constituents From the Murchison Meteorite [J]. Astrophys J, 2004, 612: 588-591.
- [5] 刘雪梅, 龙开明, 贾宝亭, 等. 热表面电离质谱法对锂同位素的测定 [J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(3): 188-191.
- [6] 郭冬发, 武朝辉, 崔建勇. 高分辨等离子体质谱法测定锂同位素的方法研究 [J]. 质谱学报, 2000, 21(3, 4): 179-180.
- [7] Magna T, Wiechert U H, Halliday A N. Low-Blank Isotope Ratio Measurement of Small Samples of Lithium Using Multiple-Collector ICPMS [J]. Int J Mass Spectrom, 2004, 239: 67-76.
- [8] 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): 185-186.
- [9] 黄 文, 张青莲, 赵敦敏. 自贡锂的同位素丰度研究 [J]. 质谱学报, 1993, 14(2): 1-5.
- [10] Lamberty A, Bièvre P D. A Enriched ^6Li Isotopic Reference Material [J]. Int J Mass Spectrom Ion Proc, 1988, 83: 135-145.
- [11] Qi H P, Taylor P D P, Berglund M, et al. Calibrated Measurements of the Isotopic Composition and Atomic Weight of the Natural Li Isotopic Reference Material IRMM-016 [J]. Int J Mass Spectrom Ion Proc, 1997, 171: 263-268.