文章编号:0253-9950(2007)01-0027-05

在大量同质异位素干扰下的 同位素稀释质谱法测定¹⁷³Lu 和¹⁷⁴Lu

徐 江,朱凤蓉,李志明,王长海,翟利华,黄能斌,万可友,任向军

西北核技术研究所,西安 710024

摘要:当2种以上元素在热表面电离质谱计(TIMS)蒸发带表面蒸发时,蒸气中各元素的比例随着蒸发带加热 电流的变化而变化,相应质量数处离子流的比值也随之发生变化。据此原理,建立了大量同质异位素干扰下 的同位素分析方法。该方法的可靠性在同质异位素干扰量为1000倍的情况下得到了实验验证。结合该方 法和热表面电离同位素稀释质谱法(ID-TIMS)分析了大量¹⁷³Yb和¹⁷⁴Yb干扰下放射性核素¹⁷³Lu和¹⁷⁴Lu在 溶液中的浓度,¹⁷³Lu和¹⁷⁴Lu合成标准不确定度分别为0.45%和1.1%。

关 键 词: 同质异位素干扰;¹⁷³Lu;¹⁷⁴Lu; 热表面电离同位素稀释质谱法(ID-TIMS) 中图分类号: O657.6 文献标识码: A

Measurement of Radioactive Isotope ¹⁷³Lu and ¹⁷⁴Lu With Yb Isobars by ID-TIMS

XU Jiang, ZHU Feng-rong, LI Zhi-ming, WANG Chang-hai, ZHAI Li-hua, HUANG Neng-bin, WAN Ke-you, REN Xiang-jun

Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an, 710024, China

Abstract: When more than two elements on the filament of a thermal ionization mass spectrometer (TIMS) are vaporized, the element ratios in the vapor depend on the filament temperature. The ion current ratios of different mass numbers vary with the temperature, which is dominated by the filament current. With the presence of isobaric interference, the method of isotopic analysis by TIMS is established in the present paper and applied to determine the natural lutetium abundance in the solutions, in which ytterbium and lutetium are mixed by ratio of 1 000 : 1. The measured isotope ratio of lutetium is in good agreement with the standard value. Likewise, the concentrations of 173 Lu and 174 Lu in the real samples produced through bombardment of ytterbium target by proton beam are determined by ID-TIMS. The relative uncertainties of concentrations are 0.45% and 1.1%, respectively.

Key words: isobaric interference; ¹⁷³Lu; ¹⁷⁴Lu; isotope dilution thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS)

为实验测量¹⁷³ Lu 和¹⁷⁴ Lu 的 γ 分支比, 需制 备已知活度的放射性样品。中国原子能科学研究 院用加速器以质子轰击镜(Yb)靶生产¹⁷³Lu和 ¹⁷⁴Lu,**其主要反应道为**¹⁷³Yb(p,n)¹⁷³Lu;¹⁷⁴Yb(p, n)¹⁷⁴Lu。靶样品经纯化处理后制成¹⁷³Lu和¹⁷⁴Lu 溶液。如果能准确测定溶液中¹⁷³Lu和¹⁷⁴Lu的浓 度,则可用此溶液定量制备 γ 源,再用 HPGe γ 谱 仪进行能谱分析,获得单能峰的强度,由源中 173 Lu和 174 Lu的核子数和 γ 能谱分析结果,可获 得¹⁷³Lu和¹⁷⁴Lu主要γ能峰的跃迁概率。但在用 镜靶辐照生产的¹⁷³ Lu 和¹⁷⁴ Lu 时,样品经化学分 离后依然存在大量的同质异位素¹⁷³ Yb,¹⁷⁴ Yb 和 ¹⁷⁶Yb,其中¹⁷⁴Yb 的量约为¹⁷⁴Lu 的 200 倍。在质 谱测量时,这些核素对¹⁷³Lu,¹⁷⁴Lu和¹⁷⁶Lu将产生 严重干扰。除采用具有极高元素选择性或极高分 辨率的质谱计(如激光共振电离质谱计^[1])外,传 统质谱技术无法进行准确的分析。本文拟建立一 种利用热表面电离质谱计(TIMS)在大量同质异 位素干扰下准确定量分析同位素的技术。

1 实验原理

在用 TIMS 测量时,样品被装载在蒸发带上, 电加热使样品蒸发。如果样品中存在 2 种以上元 素并当蒸发带温度变化时,蒸气中元素的比例也 发生变化,随之相应的离子流比值也发生变化,变 化的快慢主要取决于元素化合物的形态特性^[2-3]。 利用该蒸发特性,可建立在大量同质异位素干扰 下的同位素分析技术。对于以硝酸体系存在的天 然镱和镥混合样品,随着蒸发带电流逐步增大,镱 较镥先蒸发,在测量过程中质量数 176 和 175 处 离子流之比 R (176/175)发生显著变化(图 1)。

在 TIMS 测量过程中,多种元素的混合样品 中每种元素的各同位素之间离子流的比即同位素 丰度比是相同的(下文原理性实验测量天然镥标 样结果表明,分馏效应对混合样品测量结果的影 响可以忽略),在控制镱镥混合样品的蒸发过程中 监测离子流,则下式成立:

 $R(176/172)_{t} = \frac{I(^{176} \text{ Yb})_{t} + I(^{176} \text{ Lu})_{t}}{I(^{172} \text{ Yb})_{t}} = \frac{I(^{176} \text{ Yb})_{t}}{I(^{172} \text{ Yb})_{t}} + \frac{I(^{176} \text{ Lu})_{t}I(^{175} \text{ Lu})_{t}}{I(^{175} \text{ Lu})_{t}I(^{172} \text{ Yb})_{t}} = R(^{176} \text{ Yb}/^{172} \text{ Yb}) + R(^{176} \text{ Lu}/^{175} \text{ Lu}) \cdot R(175/172) .$ (1)

式中,I表示离子流强度(单位为任意单位),R为

离子流强度之比,上标为相应元素的质量数,无元 素符号和上标的为混合物。

由上式可知,测量不同时刻的 *R* (176/172), 和*R*(175/172),,对其进行线性拟合,所得斜率即 为排除同质异位素干扰后的镥同位素丰度比 *R*(¹⁷⁶Lu/¹⁷⁵Lu)。

图 1 和图 2 是应用 MAT261 质谱计涂样分 析天然镱和镥混合样品(镱镥混合比约为 100)的 结果。图 1 为直接分析结果,受镱的影响, R(176/175)随时间变化。但由图 2 可见, R(176/172),和R(175/172),之间呈线性关系,线 性拟合的 $R(^{176}Lu/^{175}Lu)=0.026$ 61,与天然镥同 位素丰度比文献值^[4] 0.026 59(1±0.77%)在不 确定度范围内符合。



图 1 镥镱混合样品 R(176/175)随时间变化曲线 Fig. 1 Ratio R(176/175) versus time



若在样品中定量加入¹⁷⁶Lu稀释剂,运用以上 原理,可以测得加入稀释剂后镥的同位素丰度比, 应用同位素稀释质谱法测定溶液中¹⁷³Lu和¹⁷⁴Lu 的浓度。计算公式如下: 第1期

$N(^{173}\mathrm{Lu}) = (1 - 1)^{-1}$	$-\frac{R(^{175}\mathrm{Lu}/^{176}\mathrm{Lu})_{\mathrm{s}}}{R(^{175}\mathrm{Lu}/^{176}\mathrm{Lu})_{\mathrm{b}}})(1-$	$-\frac{R^{(175} Lu/^{176} Lu)_{\rm m}}{R^{(175} Lu/^{176} Lu)_{\rm b}}) \times N^{(176} Lu)_{\rm s} \times R^{(173} Lu/^{176} Lu)_{\rm m} .$	(2)
$N(^{174}\mathrm{Lu}) = (1 -$	$-\frac{R(^{175}{\rm Lu}/^{176}{\rm Lu})_{\rm s}}{R(^{175}{\rm Lu}/^{176}{\rm Lu})_{\rm b}})(1-$	$-\frac{R(^{175} Lu/^{176} Lu)_{m}}{R(^{175} Lu/^{176} Lu)_{b}}) \times N(^{176} Lu)_{s} \times R(^{174} Lu/^{176} Lu)_{m} \circ$	(3)

式中,下标 b,s 和 m 分别表示天然镥本底、镥稀 释剂和加入稀释剂后的混合物。 $N(^{173}$ Lu)和 $N(^{174}$ Lu)分别表示待测样品中¹⁷³ Lu 和¹⁷⁴ Lu 的核 子数; $N(^{176}$ Lu)_s表示样品中加入的¹⁷⁶ Lu 稀释剂 核子数; $R(^{175}$ Lu/¹⁷⁶ Lu)_b的值和不确定度引用天 然镥文献值(0.026 59(1±0.77%))^[4]。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

MAT261 型热表面电离质谱计,德国 Finnigan-MAT 公司,其探测系统配有 6 个法拉第杯和 一个电子倍增器。CP225D 型天平,感量为 0.1 mg,美国 Stattorius 公司。

天然镥浓度标样为 SPEX CERTIPREP 公司 生产,溶液中镥的质量分数为(1 001±3)×10⁻⁶。 浓缩¹⁷⁶Lu 为美国 ISOFLEX 公司生产,加硝酸溶 解配制。

2.2 质谱测量

MAT261 质谱计测量用双带离子源,电离带 用铼带,蒸发带用钽带。带在使用前均用4.5 A 电流在真空系统中预烧 20 min。测量时采用跳 峰模式,用法拉第杯接收。

3 结果和讨论

3.1 天然镥和镱混合样品测量

配置天然镱和镥比例约为1000:1的硝酸

混合溶液,溶液中¹⁷⁶ Yb 与¹⁷⁶ Lu 的比值约为 5× 10³,对天然镱和镥混合样品共进行 6 次涂样分 析。缓慢增加样品带电流,以获得稳定的离子流, 测量 $R(176/172)_t$ 和 $R(175/172)_t$,用最小二乘 法拟合得到镥同位素丰度比 $R(^{176} Lu/^{175} Lu)$,拟 合的相关系数 r 均在 0.99 以上,6 次分析结果列 入表 1。由表 1 看出, $\overline{R}(^{176} Lu/^{175} Lu)=0.026$ 52, s_r 为 0.29%。

为了考察分馏效应的影响,用质谱计直接测 量和全蒸发法比较测量天然镥标样的丰度比。全 蒸发法累计整个蒸发过程的离子计算丰度比,可 有效消除分馏效应对结果的影响,测量结果列入 表 2。从表 2 可见,常规方法和全蒸发方法的结 果差异很小,2 个结果的平均值和文献值^[4]在不 确定度范围内均符合。

表1 天然镱镥混合样品的测量结果

 Table 1
 Results of lutetium isotopic abundance determined in mixture solution of natural Yb and Lu

No.	$R(^{176}{ m Lu}/^{175}{ m Lu})$	r	$\overline{R}(^{176}\mathrm{Lu}/^{175}\mathrm{Lu})$	$s_{\rm r} / \frac{9}{6}$
1	0.026 55	0.998 8		
2	0.026 56	0.999 3		
3	0.026 58	0.999 6		0.29
4	0.026 56	0.998 8	0.026 52	
5	0.026 37	0.999 5		
6	0.026 51	0.999 2		

表 2 常规方法和全蒸发法测量天然镥同位素丰度比结果

Table 2 Isotopic ratios of nature Lu by using total evaporation and general measurements

No.	$R(^{176}{ m Lu}/^{175}{ m Lu})_{ m rou}$	$R(^{176}{ m Lu}/^{175}{ m Lu})_{ m total}$	$\overline{R}(^{176}\mathrm{Lu}/^{175}\mathrm{Lu})_{\mathrm{rou}}$	$s_{\rm r}/\frac{0}{10}$	$\overline{R}(^{176}\mathrm{Lu}/^{175}\mathrm{Lu})_{\mathrm{total}}$	$s_{\rm r} / \frac{0}{0}$
1	0.026 539	0.026 539				
2	0.026 539	0.026 538				
3	0.026 536	0.026 538				
4	0.026 528	0.026 528	0.026 535	0.016	0.026 536	0.020
5	0.026 535	0.026 533				
6	0.026 539	0.026 544				
7	0.026 533	0.026 534				

29

综合表 1 和表 2 可见,天然镱镥混合样品测 量结果和天然镥标样测量结果在不确定度范围内 符合得很好,分馏效应对镱镥混合样品测量结果 的影响可以忽略。

3.2 浓缩¹⁷⁶Lu同位素溶液的浓度标定 用天然镥浓度标样标定¹⁷⁶Lu同位素溶液浓 和浓缩¹⁷⁶Lu的同位素丰度比,天然镥测量结果列 入表 2,浓缩¹⁷⁶Lu的结果列入表 3。根据最佳样 品混合比公式^[5]确定添加稀释剂的量,配置 6 个 混合样品,每个样品进行一次涂样和测量,计算浓 缩¹⁷⁶Lu溶液浓度,结果列入表 4。

度。MAT261 质谱计分别测量天然镥浓度标样

表 3 常规方法和全蒸发法测量浓缩¹⁷⁶Lu同位素丰度比结果

Table 3 Isotopic ratios of enriched ¹⁷⁶Lu solution by using total evaporation and general measurements

No.	$R(^{175}{ m Lu}/^{176}{ m Lu})_{ m rou}$	$R(^{175}\mathrm{Lu}/^{176}\mathrm{Lu})_{\mathrm{total}}$	$\overline{R}(^{175}\mathrm{Lu}/^{176}\mathrm{Lu})_{\mathrm{rou}}$	$s_{\rm r}/\frac{9}{6}$	$\overline{R}(^{175}\mathrm{Lu}/^{176}\mathrm{Lu})_{\mathrm{total}}$	<i>s</i> _r / %
1	1.780 3	1.780 3				
2	1.780 1	1.779 9				
3	1.780 0	1.779 8			1.779 6	0.034
4	1.779 3	1.779 5	1.779 8	0.037		
5	1.780 4	1.780 2				
6	1.778 9	1.779 2				
7	1.7797	1.780 3				
8	1.780 4	1.779 0				

表 4 浓缩¹⁷⁶Lu 溶液中¹⁷⁶Lu 浓度标定结果

Table 4	Calibration of the ¹⁷⁶ Lu concentration
	in enriched ¹⁷⁶ Lu solution

No.	$10^{-15} N(^{176} \text{Lu})/\text{g}^{-1}$	$10^{-15}\overline{N}(^{176}\mathrm{Lu})/\mathrm{g}^{-1}$	$s_{\rm r} / \frac{0}{0}$
1	1.711 1		
2	1.712 8		
3	1.713 5	1.710 1	0.15
4	1.710 8		
5	1.708 1		
6	1.708 1		
7	1.707 4		

3.3 ¹⁷³Lu 和¹⁷⁴Lu 同位素稀释质谱法测量

准确称重 4 份中国原子能科学研究院生产的 放射性镥样品,并逐份加入¹⁷⁶Lu 稀释剂,反复蒸 干、溶解,使样品混合均匀。用 MAT261 质谱计 测量各样品中 R(176/172),R(173/172),R(174/172) 和 R(175/172)随时间的变化,分别对 $R(176/172)_t$ -R (175/172), R (173/172),- $R(175/172)_t$ 和 $R(174/172)_t$ -R (173/172), $R(175/172)_t$ 和 $R(174/172)_t$ -R (175/172), 数据 进行最小二乘法线性拟合,由各斜率获得镥的丰 度比 $R(^{176} Lu/^{175} Lu)_m$, $R(^{173} Lu/^{175} Lu)_m$ 和 $R(^{174} Lu/^{175} Lu)_m$ 。 $R(^{173} Lu/^{175} Lu)_m$ 和 $R(^{174} Lu/^{175} Lu)_m$ 。 $R(^{173} Lu/^{175} Lu)_m$

将各丰度比代入式(2),(3),分别计算¹⁷³Lu 和¹⁷⁴Lu的浓度。考虑各样品测量时间差,根据文 献提供的半衰期将测量时间统一校正到同一时 刻,结果列入表 5。





and $R(175/172)_t$

No.	$10^{-14} N(^{173} \text{Lu})/\text{g}^{-1}$	$10^{-14}\overline{N}(^{173}\mathrm{Lu})/\mathrm{g}^{-1}$	$s_{\rm r}/\frac{9}{0}$	$10^{-14} N(^{174} \text{Lu})/\text{g}^{-1}$	$10^{-14}\overline{N}(^{174}\mathrm{Lu})/\mathrm{g}^{-1}$	<i>s</i> _r / %
1	4.659			1.106		
2	4.660	4.676	0.41	1.153	1.121	2.1
3	4.696			1.122		
4	4.689			1.102		

表 5 ¹⁷³ Lu 和¹⁷⁴ Lu 浓度测定结果

Table 5 Determination of ¹⁷³Lu and ¹⁷⁴Lu concentration in the prepared sample

3.4 不确定度评定

根据国际标准化组织(ISO)不确定度评定导 则评定¹⁷³Lu和¹⁷⁴Lu浓度的不确定度,各不确定 度分量分别按照 B 类不确定度和 A 类不确定度 评定^[6]。按 B 类不确定度评定的分量包括:天然 鲁浓度不确定度 $(1\ 001\pm3)\times10^{-6}(g/g);$ 所用天 平为十万分之一天平,其称重不确定度为 0.01 mg; 天然 镥 丰度比的不确定度引用文献值 0.77%。基于本实验室多年的分析经验,浓缩 ¹⁷⁶Lu和混合后镥同位素丰度比的测量不确定度 均应低于天然镥的不确定度。本工作中浓缩 ¹⁷⁶Lu和混合后镥同位素丰度比测量不确定度均 以 0.8% 计,主要源于天然镥同位素丰度比文献 值的不确定度。按 A 类不确定度评定的分量主 要是¹⁷³Lu 和¹⁷⁴Lu 浓度平均值的实验标准偏差和 质谱测量的各丰度比实验标准偏差,由于天然镥、 稀释剂镥和混合后镥同位素丰度比测量的实验标 准偏差都很小,主要考虑放射性样品镥同位素丰 度 比 $R(^{176}Lu/^{175}Lu)_m$, $R(^{173}Lu/^{175}Lu)_m$ 和 $R(^{174}Lu/^{175}Lu)_m$ 测量的实验标准偏差。根据 ISO 不确定度评定导则计算合成不确定度,将各不确 定度来源代入不确定度传递率公式,计算得¹⁷³Lu 浓度的合成标准不确定度为 0.45%,¹⁷⁴ Lu 浓度 的合成标准不确定度为1.1%。

4 结 论

本工作建立了大量同质异位素干扰下的同位 素分析技术,应用本工作建立的技术完成了在数 百倍镱同质异位素干扰下纳克级放射性镥同位素 的同位素稀释质谱法定量测定。

本工作所建立的方法可用于其他互为同质异 位素元素间热蒸发速率差异较大时排除干扰的同 位素分析,亦可用于两种甚至多种同质异位素丰 度比的同步分析。

致谢:本工作所使用的放射性镥样品由中国 原子能科学研究院核物理研究所生产,并由该院 放射化学研究所进行大量镱靶中微量镥同位素的 纯化,在此对他们表示衷心感谢。

参考文献:

- [1] 李志明,朱凤蓉,张子斌,等.利用激光共振电离 质谱从镱镥混合样品中测定镥同位素比值[J].质 谱学报,1999,20(3-4):21-22.
- [2] Zhu Fengrong, Zhang Jiamei. Simultaneous Isotopic Analysis of Two Elements With Two Isobars by TIMS[C]// 14th International Mass Spectrometry Conference, Tampere, Finland, 1997; 200-201.
- [3] 徐 江,朱凤蓉,李志明,等.大量镱同质异位素
 干扰下镥同位素丰度比测量[J].质谱学报,2005,
 26:43-45.
- [4] Jagdish K T. Nuclear Wallet Cards [R]. National Nuclear Data Center. Brookhaven National Laboratory. 2005: 51.
- [5] 赵墨田. 同位素稀释质谱法特点[J]. 质谱学报, 2004, 25: 167-168.
- [6] 叶德培.测量不确定度[M].北京:国防出版社, 1996:46-52.