

锂原子量的校准质谱法测定*

张青莲 陈 刚

(北京大学化学系, 北京 100871)

肖应凯 祁海平

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

关键词 锂、原子量、质谱测量

自 F. Aston 首次采用质谱法^[1]测定锂原子量以来,迄今积累了 27 项原子量数据^[2],其中除两项^[1,3]对平均值 $A_r(\text{Li}) = 6.941$ 偏离很远以外,数据都落在不确定度 $U_r(\text{Li}) = 0.002$ ^[4] 范围内。这样的变异范围实际上反映了自然界中锂同位素的丰度涨落。

在上述 25 项比较精密的测量中,有三项^[5-7]是使用了校准质谱法,即用高纯同位素 ^6Li 和 ^7Li 经精密称量而配制的几个混合物,算出同位素比 $R_{6/7}$ 来和质谱法测得的 $R_{6/7}$ 相比,可以求得 $K = R_{6/7}/R_{6/7}$,这里 K 值用来校正质谱法的质量歧视效应。

然而由三项校准质谱法所得的平均值 $R_{6/7} = 0.08212$,相应于原子量 $A_r(\text{Li}) = 6.9400$,比现行原子量值 6.941 ^[4] 显然较小。另一方面,22 项用未校准质谱法测得的平均 $R_{6/7} = 0.08084$,其 $A_r(\text{Li}) = 6.9411$,但这些测值显然都应作质量歧视效应的校正。今考察文献及本文中已知的 12 项 K 值,得平均 $K = 1.013$;若把它对此 22 项数据进行校正,乃得 $R_{6/7} = 0.08189$,相应于 $A_r(\text{Li}) = 6.9402$,恰好与上述三项校准质谱法的结果符合。

但是,现行原子量 6.941 是否评估得偏高?本文旨在进行一次新的校准质谱法测定,结果求得阿尔泰锂辉石中锂的 $R_{6/7} = 0.08031 \pm 0.00038(2\text{SD})$,相应于 $A_r(\text{Li}) = 6.9416 \pm 0.0003$ 。这一数据支持了现行原子量值的评估。

一、实验部分

1. 高纯同位素 160mg 含 95.533 原子 % ^6Li 的碳酸锂样品,承欧洲共同体核测量中央局 P. De Bièvre 教授赠予。100g 含 99.988 原子 % ^7Li 的氟化锂购自核工业部,经转化为碳酸锂,再由重结晶和离子交换两步纯化。取少量这两样品制成氯化物溶液后,用原子吸收法分析各自的钠、钾杂质,由杂质含量可以计算这两同位素试剂的化学纯度。 $^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ 样品 A 的纯度为 99.967%; $^7\text{Li}_2\text{CO}_3$ 样品 B 的纯度为 99.986%。

高纯同位素的 Li_2CO_3 样品经烘干后精密称量,配制两个原始溶液 A 和 B。样品用微量天平称重,使用标准砝码、平衡器皿及空气浮力校正,称重精度可估计至 $1\mu\text{g}$,但准确度则为 $\pm 0.02\text{mg}$ 。先用去离子水小心地覆盖样品,加少量 1.5mol/L HNO_3 (高纯)使它溶解,然后稀

本文 1990 年 5 月 21 日收到。1990 年 9 月 11 日收到修改稿。

* 国家教委博士点基金资助项目。

释至溶液约含 1mgLi/ml. 精密称重这 A、B 两溶液, 数据见表 1 第 2、3 栏. 两同位素试剂各自的锂原子量和分子量, 可由同位素丰度(由表 3 的 A、B 样品 R_{Li} 测值计算)和核素质量^[2]:

$${}^6\text{Li} = 6.0151214, \quad {}^7\text{Li} = 7.0160030$$

算出. 再由各自的化学纯度计算两溶液的含锂浓度, 结果列于表 1 第 5 栏.

表 1 同位素试剂溶液的配制

编 号	同位素试剂重 mg	溶液重 mg	Li_2CO_3 试剂 分子量	锂的浓度 $\mu\text{molLi}_2/\text{g}$	浓度符号
A	159.711	25975.28	72.1268	85.2186	C_A
B	159.492	25702.51	74.0410	83.7974	C_B

2. 混合样品的配制 从以上两个原始溶液 A 和 B 出发, 经精密称量配制 8 个混合溶液, 其重量数据列于表 2 编号 1 至 8. 这些混合溶液的锂含量约 1mgLi/ml, 适合于质谱测量中用作涂样.

表 2 8 个混合溶液样品的称重数据

编 号	A 溶液重, W_A mg	B 溶液重, W_B mg
	mg	mg
1	92.201	2648.560
2	130.836	2282.069
3	192.734	2388.726
4	173.142	2020.318
5	201.942	2232.911
6	491.116	992.967
7	1265.129	782.221
8	1832.673	116.362

3. 质谱测量 使用英制 VG-354 型热电离质谱计. 离子轨道半径相当于 54cm, 偏转磁场 90° . 每次测量可装样 16 个, 配有 $10^{11}\Omega$ 输入电阻的法拉第接收器和光电转换的 Daly 检测器. 整个测量过程由一台 HP-9845B 计算机控制.

采用双带法, 样品带为钽带, 电离带为铯带, 先分别在 2.5A 和 3.8A 下真空脱气 45min. 涂样时首先在钽带上涂约 $5\mu\text{g}$ B(NBS-951 样品), 在 1.2A 电流下蒸至近干. 再涂上样品液, 含 1— $2\mu\text{gLi}$, 继续蒸干. 然后增大电流至 1.5A, 干燥 3min, 装入离子源室. 待源区真空度达 $(2-3) \times 10^{-7} \times 133\text{Pa}$ 时开始测量. 先将铯带电流迅速加至 2A, 再以 $0.1\text{A}/\text{min}$ 速率增大至 3.00A. 调节钽带电流, 寻找 Li^+ 离子流, 并把它维持在 $(3-5) \times 10^{-11}\text{A}$ 范围内. 采用跳峰扫描法分别记录 ${}^6\text{Li}^+$ 和 ${}^7\text{Li}^+$ 离子束的流强. 对每个涂样进行 10 组测量, 每组记录 10 个 R_{Li} 比值. 自动记录 100 个比值的平均, 并给出 SD. 为了避免可能的污染, 每次涂样均用新的钽带和铯带, 并且每次样品都用各自新的移液管; 涂样都在高净台上进行. 由 4 至

6 次涂样值取平均, 得到外标的 $SD = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1}}$, 见表 3 第 2 栏.

全部质谱测量数据列于表 3 中,包括两个高纯同位素样品 A 和 B、8 个混合样品(编号 1 至 8)、1 个锂辉石 $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ 样品(由北京大学地质系采集)。这种矿物产于著名的新疆阿泰矿区^[9],矿体很大,在锂矿物中有代表性,因此拟测定它所含锂的原子量。锂辉石经粉碎及选矿后,取 0.5g 量用 98%HF—96% H_2SO_4 (1:1) 混合液加热分解。驱除 HF 后,加几滴浓 H_2SO_4 ;加热生成的 Li_2SO_4 , 令过剩的 H_2SO_4 挥发完毕。其水溶液用 BaCl_2 除去硫酸根,滤液用 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 处理,除去碱土金属离子。溶液中加入几滴浓 HCl,蒸干,加热至 350℃ 以除去 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$,得固体 LiCl ,最后用戊醇萃取以除去 Na、K。蒸除戊醇后,制成 LiCl 溶液样品,调节其浓度约为 1mgLi/ml。在作质谱涂样前,再经离子交换纯化。

表 3 高纯锂同位素、混合样品及矿样的 $R_{6/7}$ 测值

样 品	$R_{6/7}$	涂样次数	K
A	21.9078(1708) ^{a)}	5	
B	0.0001184(170)	5	
1	0.034798(367)	4	0.9737
2	0.057122(84)	4	0.9746
3	0.080057(166)	6	0.9772
4	0.085387(195)	4	0.9726
5	0.089600(215)	4	0.9781
6	0.482067(224)	4	0.9752
7	1.49334(243)	5	0.9809
8	9.13764(967)	4	0.9762
锂辉石	0.082273(132)	6	

a) 括号内的数为相应末位数的 SD。

4. K 值的计算 8 个混合样品各自的 K 值可由下列公式计算:

$$K = \frac{W_A C_A (R_A - R_{AB}) - W_B C_B (R_{AB} - R_B)}{W_B C_B R_A (R_{AB} - R_B) - W_A C_A R_B (R_A - R_{AB})}$$

对每个混合样品说,有各自的 W_A 和 W_B ,见表 2。 C_A 和 C_B 则是两个原始样品 A 和 B 的浓度,见表 1。 R_A 和 R_B 为两个高纯同位素试剂的 $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 比的测值,见表 3 首。 R_{AB} 为 8 个混合样品各自的 $R_{6/7}$,亦见表 3。经测值代入公式,可算得 8 个混合样品各自的 K 值,列于表 3 的末栏。8 个 K 值的平均为 $0.9761 \pm 0.0026(\text{SD})$ 。

二、结果和讨论

从表 3 所列数据可见,锂辉石中锂同位素丰度比 $R_{6/7} = 0.082273$,而 $K = 0.9761$,故 $R_{6/7} = 0.080307$ 。对此值作误差分析,按方差合成定理^[10]计算误差的传递,得结果如下:

同位素丰度比:

$$^6\text{Li}/^7\text{Li} = 0.08031 \pm 0.00038.$$

同位素丰度:

$$^6\text{Li} = (7.434 \pm 0.032)\%, ^7\text{Li} = (92.566 \pm 0.032)\%.$$

原子量: $A_r(\text{Li}) = 6.9416 \pm 0.0003$ 。

这项结果,和已知的三项校准质谱法的数据,对比如下:

年代	$A_r(\text{Li})$	作 者	文献
1965	$6.9403 \pm 0.0003(\text{SD})$	Svec 等	[5]
1973	$6.9391 \pm 0.0002(\text{SD})$	Flesch 等	[6]
1983	$6.9407 \pm 0.0003(2\text{SD})$	Michiels 等	[7]
1990	$6.9416 \pm 0.0003(2\text{SD})$	张青莲等	本工作

可见本工作的结果比 IUPAC 现行原子量值 $A_r(\text{Li}) = 6.941 \pm 0.002$ 略高, 而其它三项则略低。这是由于锂同位素在自然界中有着分馏效应, 因而原子量值的不确定度大于测量准确度。

参 考 文 献

- [1] Aston, F. W., *Proc. Roy. Soc.*, **A134**(1932), 571.
- [2] De Bièvre, P. et al., *Phys. Chem. Ref. Data*, **13**(1984), 809.
- [3] White, F. A. et al., *Phys. Rev.*, **101**(1936), 1786.
- [4] Atomic weights of the elements 1987, *Pure Appl. Chem.*, **60**(1988), 841.
- [5] Svec, H. J. & Anderson, Jr. A. R., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**(1965), 633.
- [6] Flesch, G. D. et al., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **12**(1973), 265.
- [7] Michiels, E. & De Bièvre, P., *ibid.*, **49**(1983), 265.
- [8] Wapstra, A. H. & Audi, G., *Nucl. Phys.*, **A432**(1985), 1.
- [9] 王贤觉等, 阿尔泰伟晶岩矿物研究, 科学出版社, 1981, 61.
- [10] 肖明耀, 误差理论与应用, 计量出版社, 北京, 1985, 第3章, §3.