JOURNAL OF SALT LAKE SCIENCE

# 高精度正热电离质谱法测定 Br 同位素

刘卫国 肖应凯 祁海平 张崇耿

(中国科学院盐湖研究所,西宁 810008)

摘 要 本文对 Cs2Br+ 正热电离质谱分析法测定 Br 同位素进行了研究. 通过实验建立了最 佳分析条件.将样品涂在加有石墨的钽带上,能使由 CsBr 发射出的 Cs2Br+ 离子强度大为增加.对化 学试剂 KBr 中 Br 同位素丰度比的测定值为1.02654±0.00012. 其精度为 0.011%(95%的置信水 平). 测定结果表明:几种不同来源的溴化物中,Br 同位素存在可观察的差异.

#### 关键词 溴 同位素 质谱

Br 有两种天然同位素<sup>79</sup> Br 和<sup>81</sup> Br. 关于 Br 同位素丰度测定的报道并不多,最早 Aston<sup>[1]</sup> 在 1920 年做的 Br 同位素测定,结果表明 Br 的两种同位素有相近的丰度值. 而后,Bleweet<sup>[2]</sup>使用慢电 子轰击法测定 Br<sup>+</sup>及 Br<sup>-</sup>离子测得 Br 同位素比(<sup>81</sup>Br/<sup>79</sup>Br)为 0.975±0.0257. Williams<sup>[3]</sup>通过对 Br<sup>+</sup>、Br<sup>±</sup>及 Br<sup>2+</sup>几种不同离子形式的电子轰击方法测得 Br 同位素(<sup>81</sup>Br/<sup>79</sup>Br)为 0.979±0.004. Cameron<sup>[4]</sup> 也通过固体 NaBr 的电子轰击方法研究了自然界 Br 同位素的变化,4 个天然 Br<sup>2</sup> 和海湾 水的样品平均值(<sup>79</sup>Br/<sup>81</sup>Br)为 1.0217±0.0002,而 West Viginia 卤水的值则明显的偏低<sup>[5]</sup>.现已报 道的 Br 同位素丰度最精确的测定是由 Catanzary<sup>[6]</sup>采用负热电离质谱法进行的,并用由高纯度同 位素制备的已知同位素丰度样品对其结果进行较正,其<sup>79</sup> Br/<sup>81</sup>Br 为 1.02784±0.0019,同时得出 Br 的原子量为 79.90363±0.00092.其它更精确的 Br 同位素测定方法的报道尚未见到,因而有必 要研究高精度测定 Br 同位素比值的新方法.

实 验

1 试剂

供质谱分析使用的工作物质是由 KBr 经阳离子交换树脂分离处理得到的 HBr. 光谱纯的石墨 粉用 80%的乙醇加 20%水(v/v)调为石墨悬浮液. 光谱纯的 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 可直接使用.

2 质谱分析

同位素分析是由英制 VG354 型全自动热电离质谱仪完成的<sup>[7]</sup>. 首先将 3µ1(约含 100µg)石墨悬 浮液涂在带的中央,在石墨悬浮液未干的条件下,将经 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中和的样品溶液涂在带上,并通以 1.1A 电流,维持 2 分钟左右使样品蒸干. 然后将样品带装入离子源内,当系统真空达到 2.6×10<sup>-5</sup>Pa时,开始进行同位素分析. 在 10min 内带电流增至 1.05A,扫描 Cs<sub>2</sub>Br<sup>+</sup>离子流并自动 聚焦,调节带电流使 Cs<sub>2</sub>Br<sup>+</sup>离子流稳定在3~4×10<sup>-12</sup>A强度下,其电流变化一般在1.15~1.25A之 .间. 通过磁场跳扫接收M/Z345(<sup>133</sup>Cs<sub>2</sub><sup>79</sup>Br<sup>+</sup>)与 347(<sup>133</sup>Cs<sub>2</sub><sup>81</sup>Br<sup>+</sup>)的离子流强度,零点值定在M/Z346.4

57

的位置,每个样品的全部分析过程需 1.5hr,整个分析过程在计算机控制下进行,

# 结果与讨论

文献<sup>[9]</sup>中曾论述过石墨在 M<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>(M 为碱金属)热电离发射过程中的特性. 我们的研究表明,在 涂有石墨带上进行 M2Br+ 热电离发射时亦有明显的增强作用,从表1中可看出在不加石墨的条件 下,Cs2Br+离子流弱而且是非常不稳定的;在涂有普通碳粉的条件下,离子流可增至4.5×10<sup>-12</sup>A, 但是离子流强度衰减快;而在加石墨的条件下,带电流维持在 1.05~1.25A 之间,离子流能稳定在 3~4×10<sup>-12</sup>A 水平达 2hr 以上. 由此看出石墨对 Cs<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> 离子的发射起了很大的作用.

	表1 石墨、普通碳	盼对离子发射的影响	
发射剂		离子流强度	离子流稳定性
无 普通碳粉 石墨	1.6A 左右 1.4A 左右 1.15A 左右	$ \frac{2 \sim 4 \times 10^{-13} \text{A}}{4.0 \times 10^{-12} \text{A}} \\ \frac{4.0 \times 10^{-12} \text{A}}{4.0 \times 10^{-12} \text{A}} $	极不稳定 不稳定,衰减快 稳定达2小时以上

为了得到 Cs<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> 离子,须将经阳离子交换树脂处理的 HBr 溶液用 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中和. 混合液的 HBr 与 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的比例对分析结果有明显的影响,其比例可通过混合液的 pH 来确定.实验表明,当混合



58

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne

液的 pH 在 3~5 时能获得最强的 Cs<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> 离子流,在此条件下溶液的 Cs/Br 比值约为 1:2.当 pH 在 6 以上或有过多的 Cs 存在时,Cs<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> 离子流变弱,无规律且不稳定.图中表明了在不同的 pH 值条 件下观测 2~3 小时,<sup>79</sup>Br/<sup>81</sup>Br 随时间的变化情况.pH 在 3~4 时,分馏效应不明显,在 100 分钟采 集的 10 组共 100 个比值结果表明,在此期间其值无明显的变化.

分析结果表明,在 pH 为 3~5 范围内<sup>79</sup> Br/<sup>81</sup>Br 的平均比值均在 1.026 左右,而当 pH 值为 2 时其比值明显偏低,为 1.02257.因而须将样品的 pH 值控制在 3~4 之间.

保持其它条件不变,改变涂样量(Br 含量),从 2µg 到 32µg 进行对比实验,结果表明,当涂样量 少于 4.0µg 时其 Cs<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> 离子流强度和稳定性均下降,并且<sup>79</sup> Br/<sup>81</sup>Br 比值较低,因此,将涂样量控制 在 8~10µg 条件下较为合适.

1 石墨对不同碱金属溴化物离子发射的影响

将 KBr 经阳离子交换树脂处理后得到的 HBr 与分别用 LiOH、NaOH 和 RbOH 进行中和以得到 供质谱分析用的 LiBr、NaBr 和 RbBr 样品溶液. KBr 试剂可直接使用,但先将其溶液用 HBr 调 pH 到 3 左右. LiBr、NaBr、KBr 和 RbBr 的质谱测定过程同前所述,结果见表 2. 涂有石墨的 LiBr 样品在带 电流增至 2. 0A 时仍未发现有 Li<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> 离子流出现,而在相同条件下由 NaBr 发射的 Na<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> 离子流 可达  $1 \times 10^{-12}$ A. 相对于 LiBr 和 NaBr,由 KBr 发射的 K<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> 离子与由 RbBr 发射的 Rb<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> 离子流 强度更大而且更稳定.当带电流在 1. 2~1. 5A 范围内 K<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> 离子流能保持在 3. 0×10<sup>-12</sup>A 约 3 小 时左右,其 159/157(即<sup>39</sup> K<sub>2</sub><sup>81</sup>Br<sup>+39</sup>K<sup>41</sup>K<sup>79</sup>Br/<sup>39</sup>K<sub>2</sub><sup>79</sup>Br)=1. 12351,用<sup>41</sup> K/<sup>39</sup>K=0. 07217(9)对159/157 进行校正得出<sup>81</sup> Br/<sup>79</sup>B. 比为 0. 97917 或者<sup>79</sup> Br/<sup>81</sup>Br 比为 1. 0213. Rb<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> 离子能在4. 0×10<sup>-12</sup>A强 度下维持较长时间并且所需要的带电流较低,其峰值比 251/249(<sup>85</sup>Rb<sub>2</sub><sup>81</sup>Br<sup>+87</sup>Rb<sub>2</sub><sup>79</sup>Br/<sup>85</sup>Rb<sub>2</sub><sup>79</sup>Br)= 1. 74898,用<sup>87</sup> Rb/<sup>85</sup>Rb=0. 38518(9)对 251/249 进行校正得出<sup>81</sup> Br/<sup>79</sup>Br 比为 0. 97862 或者<sup>79</sup> Br/<sup>81</sup> Br 比为 1. 0218. 由此得出的<sup>79</sup> Br/<sup>81</sup>Br 值 1. 0213 和 1. 0218 均明显地低于由 Cs<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> 方法测得的<sup>79</sup> Br/<sup>81</sup>Br 比值. 而且必须进行<sup>39</sup> K<sup>41</sup>K<sup>79</sup>Br<sup>+</sup> 离子对 M/Z159 峰及<sup>85</sup> Rb<sup>87</sup>Rb<sup>79</sup>Br<sup>+</sup> 离子对M/Z251峰校正, 因此,利用 K<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> 或 Rb<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> 进行自然界 Br 同位素的比值测定是不合适的.

 工作物质	离子流强度(A)	带电流(A)	稳定性	79Br/81Br
LiBr	无	2. 0A		
NaBr	$1.0 \times 10^{-12}$	1.8-2.0	不稳定	—
KBr	3. $0 \times 10^{-12}$	1.2-1.5	较稳定	1.0213
RbBr	$4.0 \times 10^{-12}$	1.2-1.5	较稳定	1.0218
CsBr	4. $0 \times 10^{-12}$	1.1-1.2	稳定	1.02628

表 2 碱金属 Br 化物的发射离子比较

### 2 干扰因素

由于自然界物质中 Cl 的含量往往高于 Br 的含量,因此有必要研究 Cl 对 Br 的干扰. 在测定 Br 同位素条件下同时可产生 M/Z 为 301 和 303 的 Cs<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> 离子流,在正常的分析条件对 M/Z 为 298 到 M/Z 为 380 的峰位进行扫描,可以观察到一个很宽的峰,且 M/Z 比为 345 及 347 的峰叠加在 这个宽峰上面,宽峰的强度与 Cs<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> 离子流的强度有关,且随 Cs<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> 离子流的增强而升高,但从宽 峰顶部的放大图上表明,宽峰在 M/Z 为 345 和 347 处的高度几乎相等.因此可以从 M/Z 为 345 和 347 峰高中扣除同一零点值.由不同 Cl 含量情况下<sup>79</sup> Br/<sup>81</sup>Br 的测定结果表明,Cl 含量由 3.5µg 到 28µg 的平均<sup>79</sup> Br/<sup>81</sup>Br 测定值 1.02742 高于没有 Cl 存在时的<sup>79</sup> Br/<sup>81</sup>Br 值 1.2654,然而当 Cl 含量在 35~51.5µg 时其<sup>79</sup> Br/<sup>81</sup>Br 测定值与无 Cl<sup>-</sup> 存在时的值相近.这是由于带电流增加后分馏效应 的影响,使随着 Cl 含量的增加<sup>79</sup> Br/<sup>81</sup>Br 比值增加的程度降低的缘故.由此可见,当在Br/Cl=1的样

59

品溶液的情况下,Br 同位素的测定值可以用 0.9991(即 1.02654/1.027423)对 Cl 干扰进行校正.

# 3 方法的重现性

在实验得出的最佳分析条件下对本法的测定结果重现性进行检验.将英国产 KBr 试剂经阳离 子树脂处理后进行重复测定,各次的分析结果列于表 3.5 组及 10 组的累加平均值也列于该表中. 其中每组有 10 个比值,<sup>79</sup>Br/<sup>81</sup>Br 比值随其组数的增加而降低,是由于在分析过程中同位素分馏效 应的影响而造成的.5 组结果的精度为 0.011%,10 组的精度为 0.014%(均为 95%的置信度).

分析顺序	带电流(A)	Cs <sub>2</sub> Br+ 强度	<sup>79</sup> Br/ <sup>81</sup> Br		
		$(10^{-12}A)$	5 组	10 组	
1	1.21-1.21	3.5-3.0	$1.026426 \pm 0.005\%$	$1.026158 \pm 0.008\%$	
2	1.17-1.16	3.2-3.1	1. $026590 \pm 0.005\%$	$1.026311 \pm 0.008\%$	
3	1.15-1.14	3.6-3.0	$1.026569 \pm 0.003\%$	$1.02618 \pm 0.004\%$	
4	1.24-1.23	3.4-3.0	$1.026698 \pm 0.0013\%$	$1.02628 \pm 0.0027 \%$	
5	1.13-1.13	3.3-3.1	$1.026416 \pm 0.009\%$	$1.026248 \pm 0.004 \%$	
	平均值		1.02654	1. 02628	
标准偏差(95%置信度)			0.00012	0.00015	
精度(95%置信度)		0. 011%	0. 014%		

表 3 KBr 试剂中 Br 同位素分析过程中的重现性(Br 含量 24µg)

表 4 中比较了几种 Br 同位素的测定方法.从中可以看出我们基于 Cs<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> 离子的测定方法要 优于其它方法,其原因在于 Cs<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> 离子有较大的质量数,使其质谱分析过程的同位素分馏效应较 小,且重现性好,因而是更精确的 Br 同位素的分析方法.

表 4 各种 Br 同位素分析方法的比较

电离方式	测定离子	工作物质	<sup>79</sup> Br/ <sup>81</sup> Br	精度(%)	
慢电子轰击	Br <sup>+</sup> , Br <sup>+</sup>	【 试剂 】	$1.026 \pm 0.026$	. 2.5	2
电子轰击	$\mathrm{Br^+}$ , $\mathrm{Br^+}$ , $\mathrm{Br^{2+}}$	KBr	$1.021 \pm 0.004$	0.34	3
电子轰击	$\mathbf{Br}^+$	天然物质	$1.0217 \pm 0.0002$	0.020	4
负热电荷	Br-	NBSRSM106	$1.02784 \pm 0.00190$	0.18	6
正热电荷	$Cs_2Br^+$	试剂	$1.02654 \pm 0.00012$	0.011	本工作

应 用

用本法测定四个不同来源的化学试剂中 Br 同位素结果列于表 5,测定值均明显低于 Catanzaro<sup>[6]</sup> 基于 Br<sup>-</sup> 离子测定值 1.02784.上海第一化学试剂厂样品的<sup>79</sup> Br/<sup>81</sup> Br 值较低 (1.02553),这表明在自然界中 Br 同位素存在差异.

• 衣5 几种小问本族化子风利于历问位素比值					
	生产工厂	级别	<sup>79</sup> Br/ <sup>81</sup> Br	标准偏差(×10⁻₅)	
KBr	英国	分析纯	1. 02654	12	
KBr	上海第一化学试剂厂	光谱纯	1.02553	34	
KBr	西安试剂厂	99.0%	1.02592	12	
CuBr <sub>2</sub>	北京试剂研究所	98%	1.02654	38	

表 5 几种不同来源化学试剂中 Br 同位素比值

基于 Cs<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> 为发射离子的正热电离质谱分析 Br 同位素较其它方法更为准确,精度更好. 在样 品带上涂有石墨会明显地改善 Cs<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> 的离子发射,提高了灵敏度,进而提高了 Br 同位素比的测定 精度. 和以往质谱测定相比,对 Br 同位素的测定获得了重要改进. 可以相信,随着 Br 同位素测定准 确度的提高,自然界 Br 同位素地球化学的研究将会成为可能.

## 参考文献

- 1 Aston, Phil., Mag. 1992, 40:628
- 2 J. P. Blewett, Phys. Rev., 1936, 49:900
- 3 D. Williams and P. Yuster, Phys. Rev., 1946, 69:556
- 4 A. E. Cameron and E. L. Lippert, Science, 1955, 121:136
- 5 A. E. Cameron, Proc. Conf. Nuclear Processes in Geological Settings, University of Chicago, National Research Council, National Science Foundation, 1953, p70
- 6 E. J. Catanzaro, T. J. Murphy, E. L. Garrerand and W. R. Shield, J. Res. Natl. Bur. Stand. A. 1964, 68:593
- 7 VG Isotopes Limited, Isomass 54E and Isomass 54R Thermal Ionization Mass Spectrometers, Winsford, Cheshire, UK, 1981
- 8 Y. K. Xiao, L. Jin and H. P. Qi, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 1991, 107:205
- 9 P. De. Bievre, M. Callet, N. E. Holden and I. L. Barnes, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1984, 13:809

# The High Precision Isotopic Measurement of Bromine by Thermal Ionization Mass Spectrometry

Liu Weiguo, Xiao Yinkai, Qi Haiping and Zhang Chonggeng (Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

## ABSTRACT

A procedure for the determination of the bromine isotopic ratio by using positive thermal ionization mass spectrometry of the  $Cs_2Br^+$  ion has been investigated. The intensity of  $Cs_2Br^+$  emitted from CsBr is considerably enhanced by the addition of graphite to the filament substrate during loading. Optimal conditions for measurement have been established. The bromine isotopic compositions. <sup>79</sup>Br/<sup>81</sup>Br. in KBr chemical reagents have been measured to be  $1.02654\pm0.00012$  with a precision of 0.011% (95% confidence Limit). The Isotopic ratios of bromine in bromides of the different origins hav also been measured and a significant variance of bromine isotopic composition has been observed.

Keywords Bromine isotopes, Mass spectrometry