

锌原子量的国际新标准

赵墨田, 王 军

(国家标准物质研究中心, 北京 100013)

摘要: 化学元素的原子量是自然界的基本常数。原子量的概念对化学及相关学科的发展,起着基础性的推进作用。化学学科发展的两个里程碑:原子—分子学说和元素周期率,都是以原子量为基础。因此,各国化学家都十分重视它的测量和修正工作。原子量的测量已有 180 年的历史,其方法由最初的化学法、相对质谱法发展到目前的绝对质谱法,几经改进,测量值的不确定度有了明显提高,同时原子量的测量也反映一个国家的科学技术水平。

关键词: 原子量;校正系数;置信度

中图分类号: O6-041; O212.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2002)01-0056-02

本工作选择绝对质谱法测量 Zn 的原子量。绝对质谱法测量元素 E 的原子量 $A_r(E)$, 根据下列公式计算结果:

$$A_r(E) = \sum_{i=1}^n m_i f_i \quad (1)$$

式中 f_i 是该元素第 i 个同位素的原子组份,即同位素丰度; m_i 是第 i 个同位素的原子质量, i 是该元素按核质量排序的同位素序号; n 是该元素最大原子质量的同位素序号。

因为原子质量 m 的数据已有精确到 9 位有效数字的国际标准值, $A_r(E)$ 的测量主要受到 f_i 测量误差限制。目前同位素质谱法是测量同位素丰度的最有效方法,测量值的不确定度主要由仪器系统误差和测量精度组成。两者相比,前者大于后者。采用已知高化学纯度的浓缩同位素试剂,通过精密天平称重,配制人工合成样品,来校正所用质谱计的系统误差,对 Zn 选择 ^{64}Zn (A)、 ^{66}Zn (B)、 ^{68}Zn (C) 3 种浓缩同位素试剂,试剂的纯度分别是 99.98 at.%, 99.980 at.% 和 99.980 at.%。用 A 和 B 配成 8 个校正样品,用 B 和 C 配成 4 个校正样品。然后用 MAT261 同

位素质谱计分别测量 A、B、C 和校正样品的同位素丰度比,借助下列公式,计算出系统误差的校正系数,详见表 1。

$$k = \frac{W_A \cdot C_A (R_a - R_{ab}) + W_B \cdot C_B (R_b - R_{ab})}{W_A \cdot C_A \cdot R_b (R_{ab} - R_a) + W_B \cdot C_B \cdot R_a (R_{ab} - R_b)} \quad (2)$$

式中 R_a 、 R_b 、 R_{ab} 分别代表 A、B 或 B、C 两种溶液及校正样品中两种同位素丰度比的测量值, W_A 、 W_B 是配制校正样品时所用两种溶液的称重量, C_A 、 C_B 是两种溶液中的 Zn 浓度。

表 1 Finnigan MAT-261 质谱计测量 Zn 的同位素丰度比时系统误差校正系数(K)
(The correction factor K of system error for MAT-261 mass spectrometer)

丰度比	$^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$	$^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$	$^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$	$^{70}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$
K	0.98683	1.00665	1.01335	1.02687

仪器经校准后,测量地球上不同地域样品中自然界 Zn 同位素丰度的平均值分别列入表 2。

把测量的上述同位素丰度的绝对值和它们相对应的核素质量 m_i 代入公式(1)。经计算,Zn

收稿日期:2002-03-12

作者简介:赵墨田(1939~),男(汉族),河北人,研究员,同位素质谱专业

的原子量为

$$A_r(\text{Zn}) = 65.4087(63)$$

表2 地球上不同地域样品中自然界 Zn 同位素丰度测量的平均值
(Measured isotopic abundances of Zn in the terrestrial samples)

同位素	⁶⁴ Zn	⁶⁶ Zn	⁶⁷ Zn	⁶⁸ Zn	⁷⁰ Zn
丰度(%)	48.268(214)	27.973(51)	4.102(14)	19.024(82)	0.631(6)

2001年在澳大利亚的布里斯班召开的第38届 IUPAC 组委会大会上, 国际原子量与同位素丰度委员会(IUPAC—Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances)专门讨论了提交的 Zn 原子量测量的两篇报告。测量方法被评为最佳测量, 并根据报告中提供的测量值, 决定将锌原子量 65.39(2) 修正为 65.409(4)。

锌是高电离电位元素, 电离电位 9.391 eV, 非常难电离。测量小组经多次实验, 采用 Zn(NO₃)₂ 溶液, 涂样的时候, 用 H₃PO₄ 和硅胶作为发射剂和固定剂。并用特殊的涂样工艺, 实现了镀锌有效的热电离。

北京大学张青莲教授负责并领导 Zn 原子量测量工作。北京大学化学系钱秋宇教授和北京科技大学化学系李文忠教授负责样品制备, 国家标准物质研究中心赵墨田、王军承担质谱测量方

法建立和同位素丰度的精确测量。

自 1988 年至今这个测量小组先后完成铈、钬、铪、铊、镉、锌原子量测量, 测量值都被国际原子量与同位素丰度委员会采纳为上述元素的原子量国际新标准, 详见表 3。

表3 铈、钬、铪、铊、镉、锌原子量原值、测量值、IUPAC 确认值和确认值日期
(Original values, Measured values, Certified values by IUPAC—CAWIA and Certified dates)

元素	原子量原值	测量值	确认值	确认日期
Sb	121.757(3)	121.7597(7)	121.760(1)	1993
Eu	151.965(9)	151.9644(9)	151.964(1)	1995
Ce	140.115(4)	140.1157(8)	140.116(1)	1995
Er	167.26(3)	167.2591(8)	167.259(3)	1999
Dy	162.50(3)	162.4995(17)	162.500(1)	2001
Zn	65.39(2)	65.4087(63)	65.409(4)	2001

国家自然科学基金委员会化学部, 国家科学技术部基础司在经费上给予充分资金支持。

参考文献:

- [1] Chang T L, Zhao M T, Li W J, Wang J, Qian Q Y. Absolute Isotopic Composition and Atomic Weight of Zinc. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2001, 208:113~118.

The New International Standard of Zinc Atomic Weight

ZHAO Mo-tian, WANG Jun

(National Research Center for Certified Reference Materials, Beijing 100013, China)

Abstract: Finnigan MAT-261 mass spectrometer was calibrated by gravimetric synthetic mixture samples from highly enriched isotopes of zinc in the form of oxides of defined purity. The calibrated mass spectrometer was used to measure the isotopic abundances of nature zinc samples. The absolute isotopic abundances of the terrestrial samples were get as 48.27(21) at. % ⁶⁴Zn, 27.89(5) at. % ⁶⁶Zn, 4.10(1) at. % ⁶⁷Zn, 19.02(8) at. % ⁶⁸Zn, and 0.63(1) at. % ⁷⁰Zn. The measured atomic weight of zinc is 65.4087(63) with an uncertainty gived on the basis of 95% confidence

Key words: atomic weight; calibration factor; condifence