

# 原子吸收分光光度法测定 锂同位素丰度

陆惠宝 张永刚

本文研究了用锂-6 和锂-7 空心阴极灯, 空气-乙炔火焰, 测定锂同位素的方法和技术。实验表明, 在单道单光束原子吸收分光光度计上, 单灯法测量精度为 $\pm 0.3\%$ ; 比值法测量精度为 $\pm 0.8\%$ 。但单灯法受锂总浓度影响较大, 比值法则小得多。锂-6 丰度在 84~96% 范围内, 可用天然锂灯代替高纯度锂-7 灯进行测定。即使共存杂质元素钠和钾的浓度高至等于锂浓度, 也不干扰测定。

本方法具有比质谱法简便, 快速并经济的特点。可用于生产控制分析。

## 引 言

锂同位素组成的测定方法最常用的为质谱法。其分析结果准确可靠, 但由于设备昂贵, 操作繁琐, 故后来发展了原子吸收光谱法。其优点是简便, 快速并经济, 精度接近质谱法。

早先 Walsh<sup>[1]</sup>, Korrenoi<sup>[2]</sup>, Manning<sup>[3]</sup>和 Goleb<sup>[4]</sup>的研究都未能用于例行分析中, 直到 1967 年美国萨凡那河实验室<sup>[5]</sup>才首次成功地用原子吸收法取代传统的质谱法, 用于例行分析; 并在 1971 年<sup>[6]</sup>发展了这项研究。其后, Råde<sup>[7]</sup>用单灯法测定, 给出测量精度优于 $\pm 0.5\%$ 。Chapman 和 Dale<sup>[8]</sup>测出锂-6 和锂-7 的吸收差, 从中求出样品中同位素组成。而后他们<sup>[9]</sup>在改装过的商品仪器上, 直接测出锂-6 和锂-7 的吸收比, 从而使测量精度提高到 $\pm 0.2\%$ , 可与质谱法媲美。

我们在日立 518 单道单光束原子吸收光谱仪上, 同时研究了单灯法和比值法。比较了不同锂丰度的空心阴极灯的测定情况。试验了溶液酸度和共存元素对测定的影响。分别用单灯法和比值法分析了实际样品。并与质谱法作了对照分析。

所谓比值法是用锂-6 灯和锂-7 灯测得吸收值之比或吸收比值之对数与相应的锂-6 百分含量作图, 得到标准曲线。同样方法, 测出未知样品中的吸收比值后, 即可从标准曲线上查得相应的同位素组成。而单灯法是用锂-6 或锂-7 灯测得的吸收值与对应的锂-6 百分含量作图, 得到另一条标准曲线。同样, 测出样品中的  $E_6$  或  $E_7$ , 即可由  $E_6 \sim C_6$  或  $E_7 \sim C_6$  的曲线上求得样品中的同位素组成。其中,  $E_6$  和  $E_7$  为用锂-6 灯和锂-7 灯测得的吸收值。  $C_6$  为锂-6 的百分含量。

## 实 验 部 分

一、测量参数 测量工作均在日立 518 原子吸收光谱仪上进行。光谱通带为 3.2 Å。发射光源是充氖气的锂空心阴极灯(上海电光器件厂加工)。灯电流为 8 毫安培。采用空气-

乙炔火焰。空气流量：10 升/分；乙炔流量：1.8 升/分；三缝水冷燃烧器。分析线为  $6708\text{Å}$ 。

二、试剂 盐酸，优级纯。碳酸锂，99.99%的锂-7。用去离子水溶解后转化成氯化锂，配制成1毫克/毫升的贮备液待用。氯化锂，95.0%的锂-6。经火焰发射光度法<sup>[11,12]</sup>测锂后，配制成1毫克/毫升溶液待用。

三、标准溶液配制 用容量法，由高丰度的锂-7(99.99%)溶液和高丰度的锂-6(95.0%)溶液分别配制成锂总浓度为10微克/毫升的单灯法标准溶液和3微克/毫升的比值法标准溶液。锂-6为84~90%的标准系列见表1和表2。

四、样品准备 将样品溶液用氢氧化铵溶液调到微碱性或中性后，用火焰发射光度法测定样品溶液中的锂浓度。然后把样品稀释到和标准溶液相同的锂浓度，再用原子吸收法测定其同位素组成。

表1 单灯法标准系列

| 标准系列               | N <sub>1</sub> | N <sub>2</sub> | N <sub>3</sub> | N <sub>4</sub> | N <sub>5</sub> | N <sub>6</sub> |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <sup>6</sup> Li, % | 84.0           | 86.0           | 88.0           | 90.0           | 92.0           | 95.0           |
| E <sub>7</sub>     | 1.044          | 1.008          | 0.986          | 0.951          | 0.925          | 0.875          |

注：1. E<sub>7</sub> 为用锂-7灯测得的吸收值。2. 标准系列中锂总浓度为10微克/毫升。

表2 比值法标准系列

| 标准系列                           | N <sub>1</sub> | N <sub>2</sub> | N <sub>3</sub> | N <sub>4</sub> | N <sub>5</sub> |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <sup>6</sup> Li, %             | 86.0           | 88.0           | 90.0           | 92.0           | 95.0           |
| E <sub>6</sub> /E <sub>7</sub> | 1.596          | 1.664          | 1.722          | 1.810          | 1.895          |

注：1. E<sub>6</sub>/E<sub>7</sub> 为锂-6灯和锂-7灯测得的吸收值之比。2. 标准系列中锂总浓度为3微克/毫升。

## 结果与讨论

### 一、单灯法

1. 不同总锂浓度对单灯法测定的影响 分别用99.9%的锂-7灯和97.0%的锂-6灯测出各种锂总浓度下的E<sub>7</sub>和E<sub>6</sub>。作出E<sub>7</sub>或E<sub>6</sub>与C<sub>6</sub>(<sup>6</sup>Li的百分含量)曲线，即图1和图2。由图可见：(1)单灯法测定时，适当加大锂总浓度，可提高曲线斜率和测量精度。在我们的仪器条件下，采用锂浓度10微克/毫升对测量有利。(2)高丰度的锂-6应用锂-7灯测量；低丰度的锂-6应用锂-6灯测量。因为高丰度的锂-6用锂-6灯测量时，E<sub>6</sub>~C<sub>6</sub>的线性不好(见图1)。而低丰度的锂-6用锂-7灯测定时，E<sub>7</sub>~C<sub>6</sub>的线性不好(见图2)。(3)我们给出的E<sub>6</sub>~C<sub>6</sub>的图形和Räde<sup>[13]</sup>的有差别。Räde的图形是：当溶液中锂含量为10 ppm和25 ppm时，E<sub>6</sub>~C<sub>6</sub>的曲线向上弯曲。即锂-6百分含量小于50%时，E<sub>6</sub>随C<sub>6</sub>的增加而增加，而当锂-6百分含量大于50%时，E<sub>6</sub>随C<sub>6</sub>的增加而减少。锂-6为50%处有一极大值。我们无法验证这种结果。

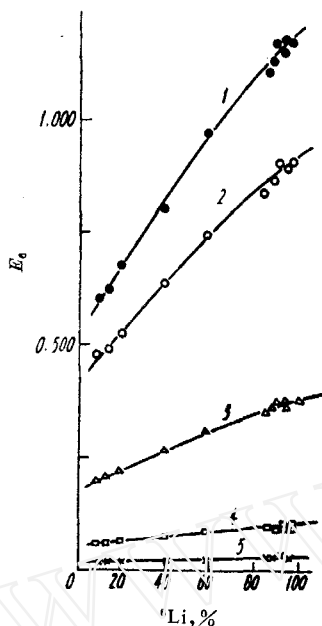


图 1  $^6\text{Li}$  灯测得的吸收值与同位素丰度的关系曲线

1——锂总浓度为 35  $\mu\text{g/ml}$ ; 2——锂总浓度为 25  $\mu\text{g/ml}$ ; 3——锂总浓度为 10  $\mu\text{g/ml}$ ; 4——锂总浓度为 3  $\mu\text{g/ml}$ ; 5——锂总浓度为 1  $\mu\text{g/ml}$ 。

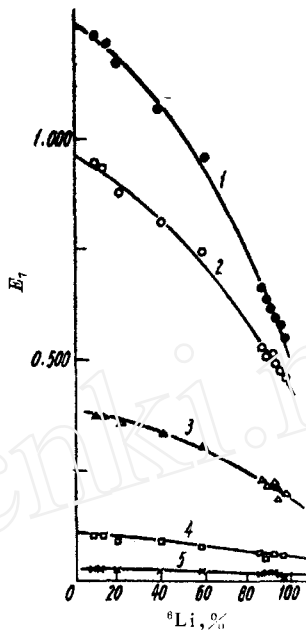


图 2  $^7\text{Li}$  灯测得的吸收值与同位素丰度的关系曲线

图中各曲线的锂总浓度与图 1 中相应各曲线的相同。

**2. 溶液酸度对测定的影响** 很少有人对此加以评论。只有 Chapman<sup>[8]</sup>提及要用最小体积的盐酸来中和样品溶液。我们在已调到中性的样品溶液中分别加入不同体积的 1 N 盐酸和 1 N 氢氧化铵溶液。然后测出其吸收值随溶液酸度的变化情况。结果表明，弱碱性溶液对测定无影响，而在酸性溶液中，随酸浓度的增加吸收值下降。所以，单灯法测定宜在微碱性或中性溶液中进行。

**3. 共存总杂质元素对测定的影响** 取 87.7% 的锂-6 溶液(10 微克/毫升)进行实验。液溶杂质总含量为：K 和 Na 10 微克/毫升；Ca 0.03 微克/毫升；Fe、Al、Ni、Cr 和 Si 0.01 微克/毫升；Cu 和 Mg 0.003 微克/毫升；Mn 0.002 微克/毫升；从表 3 可见，上述的杂质总浓度对测定没有影响。

表 3 共存总杂质元素对测定影响

| 测定溶液   | 吸收值   |
|--|-------|
| 87.7% $^6\text{Li}$ 溶液(10 $\mu\text{g/ml}$ ) | 0.798 |
| 杂质(总)溶液                                      | 0     |
| 87.7% $^6\text{Li}$ 溶液 + 杂质(总)溶液             | 0.800 |

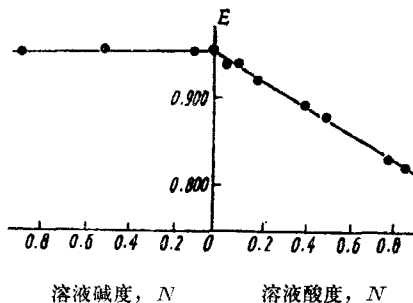


图 3 溶液酸度对单灯法测定影响

**4. 不同丰度的锂空心阴极灯对测定的影响** 对此有两种不同的观点。武内次夫<sup>[10]</sup>等认为要用高纯度的同位素作空心阴极灯材料。而 Wheat<sup>[6]</sup>则认为不必要。我们比较了

99.9%的锂-7灯和天然锂灯。分别测定了锂-6组成为84.0~95.0%之内的标准曲线。见图4。

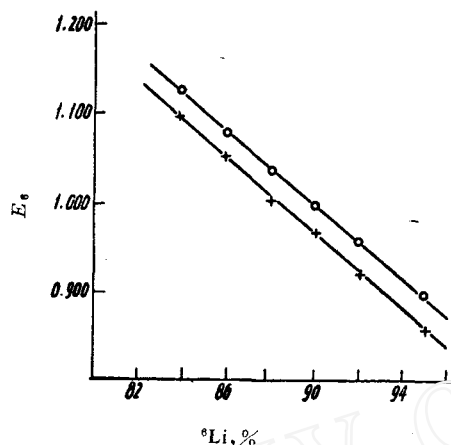


图4 不同丰度的锂空心阴极灯对单灯法测定的影响

○——用天然锂灯测定；×——用99.9%<sup>7</sup>Li灯测定。

4.结果表明：可以用天然锂灯代替高纯度的锂-7灯。实际样品分析数据也证实了这一结论。见表5。

5. 锂总浓度对测定的影响 我们配制一组不同锂总浓度的同一丰度的溶液，随同标准溶液一起测定其相应的吸收值，然后，在标准曲线上查出对应的同位素丰度。实验结果列于表4。从中可以看出，锂总浓度变化1%所引起的丰度变化在±0.5%以内。因此单灯法测定中，要求样品溶液和标准溶液的锂浓度相同。

6. 实际样品分析 高丰度的锂-6样品分析结果见表5。测量精度优于±0.3%。低丰度的锂-6样品用锂-6灯测定，结果见表6。低丰度锂-6样品是工厂的中间产物，杂质含量很高，而锂浓度较低，测定结果与质谱分析结果基本相符。

表4 锂总浓度对单灯法测定的影响

| 溶液中锂总浓度，微克/毫升 | 测得的吸收值 | 从标准曲线上查得的 <sup>6</sup> Li百分含量 |
|---------------|--------|-------------------------------|
| 9.8           | 0.942  | 88.2                          |
| 9.9           | 0.952  | 87.7                          |
| 10.0          | 0.962  | 87.2                          |
| 10.1          | 0.959  | 87.3                          |
| 10.2          | 0.970  | 86.9                          |
| 10.5          | 1.002  | 85.4                          |

注：溶液中<sup>6</sup>Li含量为87.7%。

表5 单灯法样品分析

| 样品号 | 99.9%锂-7灯分析结果，% |      |      |      |      |      | 测量精度，±% | 平均值  | 天然锂灯分析结果，% | 质谱法分析结果，% |
|-----|-----------------|------|------|------|------|------|---------|------|------------|-----------|
|     | 84.3            | 84.0 | 84.0 | 84.2 | 84.0 | 84.2 |         |      |            |           |
| 1   | 84.3            | 84.0 | 84.0 | 84.2 | 84.0 | 84.2 | 0.17    | 84.1 | 84.1       | 84.5      |
| 2   | 87.1            | 87.2 | 87.3 | 87.5 | 87.2 | 87.0 | 0.21    | 87.2 | 87.3       | 87.7      |
| 3   | 89.2            | 88.9 |      |      |      |      |         | 89.1 | 89.2       | 90.0      |
| 4   | 91.2            | 91.7 |      |      |      |      |         | 91.5 | 91.4       | 91.4      |
| 5   | 92.9            | 92.7 | 92.8 | 92.9 | 92.6 | 92.5 | 0.18    | 92.7 | 93.0       | 92.8      |

表6 低丰度锂-6样品分析(锂-6灯测定)  
(百分含量)

| 样品号  | 1   | 2   | 3    | 4    | 5    | 6    |
|------|-----|-----|------|------|------|------|
| 质谱法  | 7.0 | 8.6 | 12.2 | 18.2 | 31.8 | 50.0 |
| 原子吸收 | 6.7 | 9.0 | 13.0 | 17.5 | 31.5 | 50.1 |

## 二、比 值 法

1. 标准曲线 给出了锂浓度为 3 微克/毫升的两种丰度范围的标准曲线。分别见图 5 和图 7。

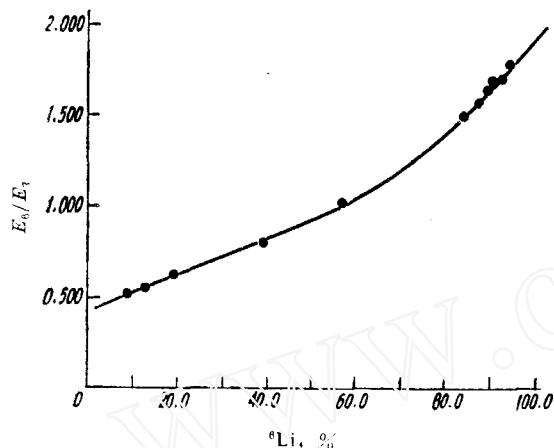


图 5 比值法之标准曲线  
(用 97.0%<sup>6</sup>Li 灯及 99.9%<sup>7</sup>Li 灯)

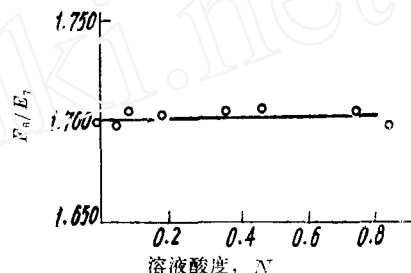


图 6 溶液酸度对比值法测定的影响

2. 溶液酸度对比值法测定的影响 如上所述, 酸性溶液对单灯法测定有影响。但在比值法中, 溶液酸度小于 1 N 时, 对测定无明显影响。见图 6。

3. 不同纯度的锂灯对比值法测定的影响 在高丰度的锂-6 范围内, 对四种锂灯 (99.9% 锂-7 灯、天然锂灯、97.0% 锂-6 灯和 93.0% 锂-6 灯) 进行了比较, 结果见图 7。表明这几种纯度的灯互换使用对测定没有显著影响。

4. 总锂浓度对比值法测定的影响 配制一组不同锂(总)浓度, 同一丰度的测定液, 随同标准溶液一起测出相应的  $E_6/E_7$  值。然后在标准曲线上查出对应的丰度值。结果如表 7 所列。显然, 锂(总)浓度在 2~4.5 微克/毫升范围内, 锂浓度变化 20% 时, 引起的丰度变化仅为 1~2%。和单灯法相比, 受锂(总)浓度的影响小得多。我们的工作限于在单道单光束仪器上进行。所以不能充分显示出比值法测定的某些长处。如果在双道双光束仪器上, 或在可以直接测定吸收比的仪器上工作, 则不仅比值法的测量精度得到提高, 而且, 可以充分发挥其受锂浓度影响小和不受测定液酸度影响等优点。所以, 采用单灯法还是比值法测定, 得视各自的具体情况而定, 不能一概而论。

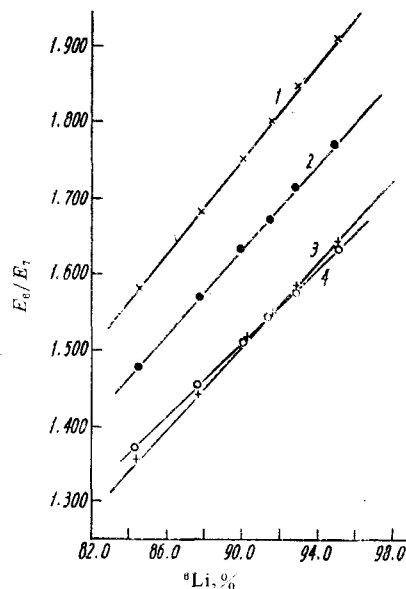


图 7 比值法中各种丰度锂灯的测定情况

图中各曲线所用灯为: 1—97.0%<sup>6</sup>Li/99.9%<sup>7</sup>Li; 2—97.0%<sup>6</sup>Li/天然锂; 3—93.0%<sup>6</sup>Li/99.9%<sup>7</sup>Li; 4—93.0%<sup>6</sup>Li/天然锂。

5. 实际样品分析 表 8 给出了比值法样品分析结果及测量精度。由表可知, 在我们的条件下, 比值法精度不如单灯法, 为  $\pm 0.8\%$ 。

表 7 锂总浓度对比值法测定的影响

| 锂总浓度, $\mu\text{g/ml}$   | 2.0   | 2.5   | 3.0   | 3.5   | 4.0   | 4.5   |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 测得的 $E_6/E_7$ 值          | 1.609 | 1.625 | 1.678 | 1.693 | 1.736 | 1.721 |
| 从曲线上查得 $^6\text{Li}$ , % | 85.0  | 85.5  | 87.0  | 87.4  | 88.0  | 88.2  |

注: 实际溶液  $^6\text{Li}$  丰度为 87.7%。

表 8 比值法样品分析及质谱法结果对照

| 样品号 | 比值法分析, % |      |      |      |      |      | 测量精度, $\pm\%$ | 平均值, % | 质谱法结果, % |
|-----|----------|------|------|------|------|------|---------------|--------|----------|
|     | 85.5     | 84.2 | 84.0 | 85.2 | 84.5 | 85.0 |               |        |          |
| 1   | 85.5     | 84.2 | 84.0 | 85.2 | 84.5 | 85.0 | 0.73          | 84.7   | 84.5     |
| 2   | 87.8     | 87.0 | 87.2 | 85.8 | 87.1 | 88.0 | 0.57          | 87.3   | 87.7     |
| 3   | 90.4     | 89.3 | 90.2 | 89.8 | 89.2 | 90.0 | 0.57          | 89.8   | 90.0     |
| 4   | 91.4     | 90.1 | 91.8 | 91.0 | 91.0 | 91.1 | 0.78          | 91.2   | 91.4     |
| 5   | 91.7     | 91.5 | 92.7 | 91.9 | 91.9 | 92.3 | 0.59          | 92.1   | 92.8     |

## 结 论

在单道单光束原子吸收分光光度计上, 推荐用单灯法测定锂同位素丰度。其测量精度优于  $\pm 0.3\%$ 。方法不受钾、钠、铝等共存元素的干扰。分析高丰度的锂-6 样品, 可以用天然锂灯代替高纯度的锂-7 灯。

它较之传统的质谱分析具有简便、快速和经济的显著优点。

本工作承蒙 812 厂大力协作, 不仅为我们提供制灯的原料, 而且提供样品和样品的质谱分析数据。该厂杨贵富同志以及本所赵贵植、王开利和周国君同志也曾先后参后过联系锂灯的加工事宜和部分的探索性实验, 在此一併致谢。

## 参 考 文 献

- [1] A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, **7**, 108(1955).
- [2] A. N. Zaidel and E. P. Korrenoi, *Opt. Spectrosc.*, **10**, 299(1961).
- [3] D. C. Manning and Walter Slavin, *Atomic Absorption Newsletter*, **8**, 39(1962).
- [4] J. A. Goleb and Y. Yokoyama, *Anal. Chim. Acta*, **30**, 213(1964).
- [5] J. A. Wheat, D-P-MS-67-62.
- [6] J. A. Wheat, *Applied Spectroscopy*, **25**, 3(1971).
- [7] H. S. Råde, *Atomic Absorption Newsletter*, **13**, 4(1974).
- [8] J. F. Chapman et al., *Anal. Chim. Acta*, **87**, 1(1976).
- [9] *Ibid.* **118**, 2(1980).
- [10] 武内次夫, 铃木正己著, 王玉珊等译, 原子吸收分光光度分析, 科学出版社, 北京, 1975 年。
- [11] O. A. Chernykh, *Ogneupory* (Огнеупоры 俄文), **4**, 53(1975).
- [12] S. A. Khem and M. Stone, *Rev. Roum. Chim.*, **19**, 1669(1974).