

最小二乘法在同位素质谱学中的应用

朱凤蓉, 徐江, 董宏波, 周国庆, 李志明

(西北核技术研究所, 陕西 西安 710024)

The Applications of the Least-square in Isotopic Mass Spectrometry

ZHU Feng-rong, XU Jiang, DONG Hong-bo, ZHOU Guo-qing, LI Zhi-ming

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

Abstract: Environmental natural background and isobar interference are intractable problems in isotopic mass spectrometry. The uncertainty of results can be improved obviously using least-square and arranging reasonable experiment. Three applied examples of the least-square, in which background of natural uranium was ten times larger than enriched uranium determine. The isobars ^{173}Yb and ^{174}Yb were hundred times larger than ^{173}Lu and ^{174}Lu determined.

Key Words: least-square; isotopic mass spectrometry; background of natural uranium; interference of isobar; IDMS of gas

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-14-02

最小二乘法是一种数据拟合的方法, 其估计值使残差的加权平方和最小, 适合于任意概率分布的测量数据的拟合。合理地安排实验, 利用最小二乘法处理数据, 可有效改善分析结果的不确定度, 甚至获得意想不到的结果。以下举三个应用实例, 说明最小二乘法在质谱同位素分析中的应用方法和效果。

1 环境土壤样品铀同位素分析中的天然铀本底扣除方法

如果发现环境土壤样品中有浓缩铀污染, 为测量污染物浓缩铀的丰度, 需扣除天然铀的本底。在铀本底远大于沾污的铀时, 用以下方法可获得准确度较高的分析结果。在未被污染的土壤中寻找一个与 ^{238}U 本底核数比为常数的核素 j , 分析 n 份沾污样品, 在第 i 份样品中 ($i=1, \dots, n$):

$$R_{i,j/8}^m = \frac{kR_{5/8}}{R_{5/8} - R_{5/8}^b} - \frac{k}{R_{5/8} - R_{5/8}^b} \cdot R_{i,5/8}^m \quad (1)$$

$$R_{i,j/8}^m = \frac{kR_{4/8}}{R_{4/8} - R_{4/8}^b} - \frac{k}{R_{4/8} - R_{4/8}^b} \cdot R_{i,4/8}^m \quad (2)$$

$$\frac{kR_{4/8}}{R_{4/8} - R_{4/8}^b} \cdot \frac{k}{R_{4/8} - R_{4/8}^b} \cdot R_{8/6} \cdot kR_{i,8/6}^m \cdot R_{i,j/6}^m = -kR_{8/6} + kR_{i,8/6}^m \quad (3)$$

其中, $R_{i,5/8}^m$, $R_{i,4/8}^m$, $R_{i,8/6}^m$ 分别为第 i 份样品中的 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$ 的实测值; $R_{5/8}$, $R_{4/8}$, $R_{8/6}$ 为样品中所需分析的浓缩铀的丰度比; $R_{5/8}^b$, $R_{4/8}^b$ 为天然铀相应的丰度比。分析 n 个

样品,获得 n 组数据,按式(1) (2)和(3)进行线性最小二乘法拟合,得3组斜率和截距值。由式(1),截距除以斜率的负数即为扣除天然铀本底后浓缩铀中的 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$,同理可获得相应的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 。曾选用 U 和 Th 配对,准确测得铀本底为沾污量 10~30 倍时的铀同位素丰度数据, $R_{5/8}$ 的实验相对标准不确定度小于 3%。

2 在有同质异位素干扰时的同位素分析技术

在用热表面电离质谱计进行同位素分析时,往往遇到同质异位素干扰,利用干扰元素与被分析元素蒸发温度的差异,采用最小二乘法拟合扣除干扰,可获得准确的测量结果,方法的可靠性在镱比铷的量 1000 倍时得到检验,其中 ^{176}Yb 对 ^{176}Lu 有严重干扰。方法如下^[1]:

$$R_{i,176/172}^m = R_{176\text{Yb}/172\text{Yb}} + R_{176\text{Lu}/175\text{Lu}} \times R_{i,175/172}^m \quad (4)$$

其中 $R_{i,176/172}^m$ 为样品中第 i 组($i=1\dots n$)数据质量数 176 与质量数 172 的离子流强度比; $R_{i,175/172}^m$ 为质量数 175 与质量数 172 的离子流强度比。由于元素蒸发温度的差异,样品测量时 $R_{i,176/172}^m$ 和 $R_{i,175/172}^m$ 随时间变化。设测得 n 组数据,用式(4)进行线性最小二乘法拟合,所得斜率即为消除镱干扰后的镱同位素丰度比 $R_{176\text{Lu}/175\text{Lu}}$ 。

用以上方法,在有百倍 ^{173}Yb 和 ^{174}Yb 干扰下,采用 ^{176}Lu 同位素稀释法准确测定了溶液中放射性核素 ^{173}Lu 和 ^{174}Lu 的浓度,其浓度的合成标准不确定度分别为 0.45% 和 1.1%^[2]。

3 气体同位素质谱稀释法中气体同位素加入技术

同位素质谱稀释法之所以成为权威的定量分析方法,重要的环节之一是所加入的稀释剂可以溯源到天平准确称重。用配制标准气体的方法,采用称重法配制适当浓度的稀释剂工作气体,由此,稀释剂气体浓度的不确定度可以溯源。但分析样品时需从容器中提取所需量的稀释剂工作气体,加入到待测样品中,通常用 PVT 法计算取出的气体量,这种方法难以溯源。我们采用的方法是将稀释剂工作气体充入到容积为 V 的容器中,称量容器与稀释剂工作气体的总质量 M_i ,并高精度测量气体压力 P_i 和温度 T_i ,则:

$$M_i = M_0 + k \times P_i/T_i \quad (5)$$

改变 P_i , 获得一组 $M_i \sim P_i/T_i$, 对数据进行最小二乘法处理,获得的截距为空容器质量,而斜率 k 是一个与稀释剂气体的摩尔质量和容器有关的数。在气体和容器不变时, k 是常数。如果提取气体的小体积为 $V_{\text{小}}$, 则提取出的稀释剂气体的质量为,

$$M_s = k \times V_{\text{小}}/V \times P/T \quad (6)$$

P/T 为提取稀释剂气体时 V 容器中压力与温度比, $V_{\text{小}}/V$ 为两容积的比值,可用 PVT 法相对测量。由于式(5)和(6)中测量 P/T 的设备相同, P/T 测量的系统偏差在计算 M_s 相消。按该方法,所加入的稀释剂气体的质量 M_s 可溯源到天平称重,其他物理量的影响只表现在统计涨落上,可按 A 类不确定度进行评估。采用这种方法用 ICP-MS 同位素稀释法测量了气体样品中 10^{-7} mol 量的 Kr 和 Xe, 相对标准不确定度为 1%^[3]。

参考文献:

- [1] ZHU F R, ZHANG J M. Simultaneous isotopic analysis of two elements with two isobars by TIMS. 14th international mass spectrometry conference[J]. Tampere Finland, 1997: 200-201.
- [2] 徐江, 朱凤蓉, 李志明, 等. 在大量同质异位素干扰下的同位素稀释法测定 ^{173}Lu 和 ^{174}Lu [J]. 核化学与放射化学, 2007, 29(1): 27-31.
- [3] 朱凤蓉, 董宏波, 周国庆, 等. 同位素稀释-电感耦合等离子体质谱法测定氪和氙[J]. 质谱学报, 2004, 25(增刊): 163-165.