

# 电子倍增器歧视效应和质量分馏效应的修正及其应用

邓中国

(中国原子能科学研究院,北京)

齐秀艳

(吉林省交通学校,长春)

[摘要]文章介绍了电子倍增器测量引入的质量相关偏差和离子束流强度相关偏差的修正方法,给出了正确的计算公式;叙述了用同位素比值对关系线归一法修正样品蒸发和电离引入的质量分馏效应的方法,给出了计算分馏效应修正因子和计算修正值的公式。

用上述方法分别对天然镁和天然锗样品的同位素丰度比值或同位素丰度进行修正后,天然镁同位素的丰度比值为: $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}=0.13938$ ,  $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}=0.12660$ ;天然锗的同位素丰度为: $^{70}\text{Ge}=20.50$ ,  $^{72}\text{Ge}=27.48$ ,  $^{73}\text{Ge}=7.76$ ,  $^{74}\text{Ge}=36.51$ ,和  $^{76}\text{Ge}=7.75$ 。天然样品的分析结果与文献标定值相符。

## 一、引 言

镁是高电离电位元素,锗不但电离电位很高,而且它的氧化物和其它形式的化合物的蒸汽压高、升华点低。因此,需要用电子倍增器进行测量。这样,会引入质量和离子束流强度相关偏差,而後者的影响是很大的<sup>[1,2]</sup>。文献[1]提出了用实验方法进行修正。但是,在推导过程中由于没有注意到用电子倍增器测量同位素丰度比值时,既存在束流强度相关偏差,又存在质量相关偏差。所以,给出的计算公式是不完全的。本文给出正确的计算公式。

样品在蒸发和电离时引入的质量分馏效应用同位素比值对关系线归一法进行修正<sup>[3]</sup>,它不需要等克分子量消耗对比法的苛刻测量条件,也不像双稀释法需要两种标准样品稀释剂和进行准确地称量,因此是一种较方便和实用的修正方法。

文章详细地介绍了用上述方法修正镁和锗同位素丰度比值的步骤和结果。

1989年4月14日收

## 二、电子倍增器歧视效应修正方法

用电子倍增器测量会引入质量和离子束流强度相关偏差,而后者达到百分之几,还会随离子流强度而异。天然镁  $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$  ( $r_{25/24}$ ) 比值的束流强度相关偏差  $\Delta_{25/24}$  随  $^{24}\text{Mg}$  的离子流强度  $i_{24}$  的关系曲线、天然锗  $^{76}\text{Ge}/^{74}\text{Ge}$  ( $r_{76/74}$ ) 比值的束流强度相关偏差  $\Delta_{76/74}$  随  $^{74}\text{Ge}$  离子流强度  $i_{74}$  的关系曲线分别示于图 1(a)和 1(b)。

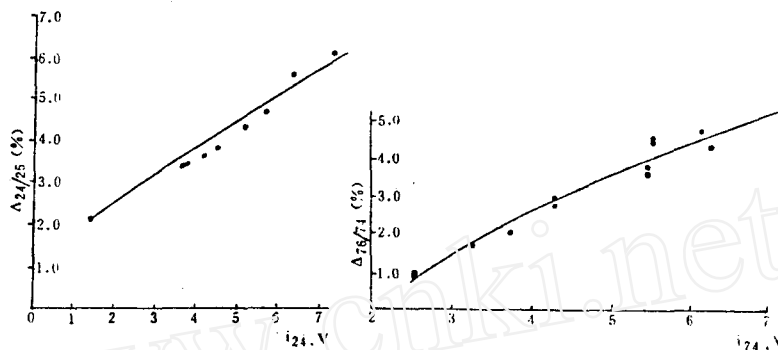


图 1 离子束流强度相关偏差与离子流强度的关系曲线

(a)  $\Delta_{25/24}$ — $i_{24}$

(b)  $\Delta_{76/74}$ — $i_{74}$

### 1. 修正方法和计算公式

#### (1) 质量相关偏差修正

当两同位素的丰度相同或相近时,只存在质量相关偏差,计算修正值和单位质量相关偏差值的公式为:

$$R_{jk} = r_{jk}[1 + (j - k)f] \quad (1)$$

$$f = (R_{jk} - r_{jk}) / (j - k)r_{jk} \quad (2)$$

$R_{jk}$  和  $r_{jk}$  是同位素  $j$  和同位素  $k$  的丰度比的修正值和测量值,  $f$  是单位质量相关偏差值。计算  $f$  时,用法拉第筒测量值代替  $R_{jk}$ 。镁同位素的  $^{26}\text{Mg}/^{25}\text{Mg}$ 、锗同位素的  $^{76}\text{Ge}/^{73}\text{Ge}$  比值用来计算它们的  $f$  值,并用此公式计算其修正值。它们的  $f_{\text{Mg}}$  和  $f_{\text{Ge}}$  值列于表 1。

#### (2) 离子束流强度相关偏差

当两同位素的丰度不相同,除存在质量相关偏差外,还存在离子束流强度相关偏差,其计算公式推导如下:

通过测量离子束流强度确定束流强度相关偏差的一般方程式为:

$$i_j = I_j(1 - KI_j^n)$$

$i_j$  是同位素  $j$  离子流强度测量值,  $I_j$  是不存在离子束流强度相关偏差时该同位素的离子流强度,  $K$  是修正因子,  $n$  是拟合常数。此式可改写为:

$$I_j = i_j(1 - KI_j^n)^{-1} = i_j(1 - Ki_j^n)^{-1}$$

同样对同位素  $k$  写成类似的方程式,可得:

$$R_{jk} = r'_{jk}[(1 - Ki_j^n)/(1 - Ki_k^n)]$$

$$= r'_k [1 - K i_k^n (1 - r_k^n)] \quad (3)$$

$$K = (1 - R_k / r'_k) / i_k^n (1 - r_k^n) \quad (4)$$

$R_k = I_i / I_k$ ,  $r'_k = i_i / i_k$  是不存在离子束流强度相关偏差和存在束流强度相关偏差时测得的丰度比值。但是用电子倍增器测量的丰度比值除存在束流强度相关偏差外,还存在质量相关偏差。如果用电子倍增器的测量值代入(4)式计算出来的K值,包含了质量和束流强度相关偏差,计算修正值时,也包含了对两种偏差的修正。要得到只与束流强度有关系的偏差修正因子,就应将测量值进行质量相关偏差修正,才能得到正确的表达式:

$$K = \{1 - R_k / r'_k [1 + (j - k)f]\} / i_k^n \{1 - r_k^n [1 + (j - k)f]^n\} \quad (5)$$

计算修正值的公式为:

$$R_k = r'_k [1 + (j - k)f] \{1 - K i_k^n [1 - r_k^n (1 + (j - k)f)^n]\} \quad (6)$$

天然镁的  $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 、 $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ , 浓缩镁的各个同位素比值,天然锗的  $^{76}\text{Ge}/^{70}\text{Ge}$ 、 $^{76}\text{Ge}/^{72}\text{Ge}$ 、 $^{76}\text{Ge}/^{74}\text{Ge}$  同位素比值用公式(6)进行修正。镁和锗各同位素比值对应的K值和拟合的n值也列于表1。在不同离子束流强度条件下,选取的n值能使计算出来的K值相近,此n值就是最佳拟合值。从(6)式可知,如果两个同位素的丰度相等或相近,离子束流强度相关偏差不存在,只存在质量相关偏差。由(5)式得到  $K=0$ , (6)式就蜕化成为(1)式了。在这种条件下,不可能从(4)式得到  $K=0$  的结论。

表1 镁和锗同位素的f、K和n值

$f_M$	$f_G$	n	$K_{25/24}(K_{26/24})$	$K_{76/70}$	$K_{76/72}$	$K_{76/74}$
0.0177	0.0061	0.70	-0.0156	-0.02049	-0.02050	-0.02049

### 2. 修正结果

用电子倍增器测量的几组  $r_{25/24}$  比值的测量值(A)、质量相关偏差修正值(B)、质量和离子束流强度相关偏差修正值(C)、法拉第筒测量值和差值  $\Delta_{25/24}$  列于表2。 $\Delta_{25/24}$  是经质量和离子束流强度相关偏差修正后的修正值与法拉第筒的测量值的百分比差值,表中所列数据均未进行分馏效应修正,所以此差值稍偏大。

表2 几组  $R_{25/24}$ 、 $r_{25/24}$  比值

$R_{25/24}$	$r_{25/24}$			$\Delta_{25/24} \%$
	A	B	C	
0.12418	0.12084	0.12303	0.12441	0.092
0.12436	0.12088	0.12307	0.12446	0.080
0.12447	0.12095	0.12314	0.12453	0.048
0.12475	0.12108	0.12327	0.12467	0.064

### 三、质量分馏效应修正

镁和锆各同位素之间质量差较大,分馏效应引入的误差也较大。下面介绍用同位素比值对关系线归一法进行质量分馏效应修正的方法和计算公式。

#### 1. 原理和计算公式

同种元素的两个同位素  $i$  和  $j$  对另一同位素  $k$  的同位素比值出现分馏的规律是一致的,只与两对质量差的比值有关。两对同位素丰度比值之间的关系应是线性的,可以用线性方程或指数方程的直线区段来模拟。计算分馏修正因子和修正值的计算公式可以用归一方程导出:

$$\frac{R_{ik}^i - R_{ik}}{R_{ik}} = m_i \frac{R_{jk}^i - R_{jk}}{R_{jk}} \quad (\text{线性})$$

$$\frac{R_{jk}^i}{R_{jk}} = \left[ \frac{R_{jk}^i}{R_{jk}} \right]^m \quad (\text{指数})$$

可改写为:

$$R_{ik}^i = R_{ik} \left[ 1 + m_i \left( \frac{R_{jk}^i}{R_{jk}} - 1 \right) \right] \quad (7')$$

$$\text{即} \quad \frac{1}{R_{ik}} = \frac{1 - m_i}{R_{ik}^i} + m_i \left[ \frac{R_{jk}^i}{R_{ik}^i} \right] \left( \frac{1}{R_{jk}} \right) \quad (7)$$

$$R_{ik}^i = R_{ik} \left[ \frac{R_{jk}^i}{R_{jk}} \right]^m \quad (8')$$

$$\text{即} \quad \frac{1}{R_{ik}} = \left[ \frac{(R_{jk}^i)^m}{R_{ik}^i} \right] \left( \frac{1}{R_{jk}} \right)^m \quad (8)$$

$R_{ik}$  和  $R_{ik}^i$  是同位素  $i$  对同位素  $k$  的丰度比的测量值和修正值,  $R_{ik}$  是修正值的平均值或标定值。  $R_{jk}$  是同位素  $j$  对同位素  $k$  的丰度比的测量值,选作基准比值;  $R_{jk}^i$  是它的标定值,可以用公认的标准值,也可以用全部测量值的平均值代替。分馏修正因子  $m_i$  和  $m$  其理论值由公式(9)计算:

$$m_i = m = (k - i) / (k - j) \quad (9)$$

#### 2. 修正方法

首先制作  $\frac{1}{R_{ik}} - \frac{1}{R_{jk}}$  关系线图,目的是将涨落的离散数据按照  $R_{jk}$  把  $R_{ik}$  值规化在关系线上。由选取的  $R_{jk}^i$ ,从图线上求出  $R_{ik}^i$ ,再由选取的几组  $R_{jk}$ ,求出对应的  $R_{ik}$ ,用公式(7)和(8)计算  $m_i$  和  $m$ 。然后,由全部  $R_{jk}$  求出对应的  $R_{ik}$ ,由公式(7')和(8')计算修正值。这里使用的  $R_{ik}$  和  $R_{jk}$  是经电子倍增器歧视效应修正后的数据,所用的  $R_{26/24}^i$  和  $R_{76/73}^i$  分别是 0.1394 和 0.9961。

镁同位素的  $R_{26/25} - R_{26/24}$  和锆同位素的  $R_{76/72} - R_{76/73}$  关系线图分别示于图 2(a) 和 2(b)。

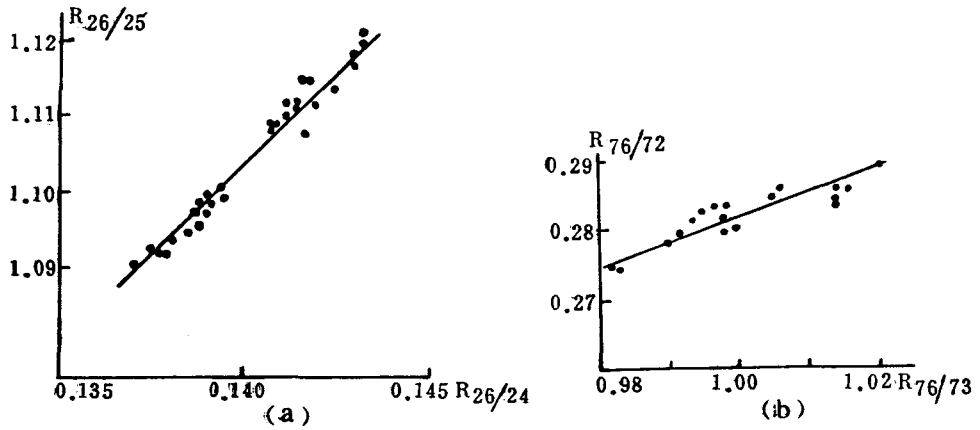


图2 同位素比值对关系线图

(a)  $R_{26/25} - R_{26/24}$

(b)  $R_{76/72} - R_{76/73}$

镁和锗的分馏因子  $^{26/25}m_1$ 、 $^{26/25}m_2$  ( $^{26}\text{Mg}/^{25}\text{Mg} - ^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ ),  $^{76/70}m_1$ 、 $^{76/70}m_2$  ( $^{76}\text{Ge}/^{70}\text{Ge} - ^{76}\text{Ge}/^{73}\text{Ge}$ ),  $^{76/72}m_1$ 、 $^{76/72}m_2$  ( $^{76}\text{Ge}/^{72}\text{Ge} - ^{76}\text{Ge}/^{73}\text{Ge}$ ),  $^{76/74}m_1$ 、 $^{76/74}m_2$  ( $^{76}\text{Ge}/^{74}\text{Ge} - ^{76}\text{Ge}/^{73}\text{Ge}$ ) 列于表 3。

表 3  $m_1$  和  $m_2$  值

$^{26/25}m_1$	$^{26/25}m_2$	$^{76/70}m_1$	$^{76/70}m_2$	$^{76/72}m_1$	$^{76/72}m_2$	$^{76/74}m_1$	$^{76/74}m_2$
0.489	0.491	1.9992	1.9990	1.3313	1.33312	0.6591	0.6588

#### 四、天然镁和锗分析结果

天然镁和天然锗质谱测定结果, 经过电子倍增器歧视效应修正, 再经过质量分馏效应修正后, 它们的同位素丰度比值或丰度分别列于表 4 和表 5。文献给出的标准值也列于表中。

表 4 天然镁同位素丰度比值

	$^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	$^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$
本 文	0.12660	0.13938
文 献 <sup>[4]</sup>	0.12663	0.13936

表 5 天然锗同位素丰度(%)

	$^{70}\text{Ge}$	$^{72}\text{Ge}$	$^{73}\text{Ge}$	$^{74}\text{Ge}$	$^{76}\text{Ge}$
本 文	20.50	27.48	7.76	36.51	7.75
文 献 <sup>[5]</sup>	20.52	27.43	7.76	36.54	7.76

## 五、误差问题

测量误差主要由测量标准偏差、电子倍增器歧视效应修正引入的误差和修正质量分馏效应引入的误差组成。测量标准误差最终反映在计算丰度或丰度比值的平均标准误差上,电子倍增器修正误差表现为修正值、法拉第筒测量值的差值,而分馏效应修正误差则由计算修正因子和选取基准同位素丰度比值的标准值是否正确组成。各误差源的误差值和总误差列于表 6。

表 6 误差值和总误差

误差源 误差 %			总误差 %
测量标准误差	歧视效应修正误差(最大)	分馏效应修正误差(最大)	
0.10	0.09	0.05	0.15

## 六、结 论

电子倍增器歧视效应修正方法和计算公式,不但适用于镁和锆同位素质谱分析,也适用于有两个同位素的丰度相同或相近的任何元素的质谱分析的修正。质量分馏效应的修正方法和计算公式适用于含有三个同位素的任何元素的质谱分析的修正。

## 参 考 文 献

- [1] Loverige W. D. , Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 74, 97(1986)
- [2] 邓中国(编译),国外分析仪器(2), 34(1988)
- [3] Akio Makshima et al. , Mass Spectroscopy 3(2), 64(1987)
- [4] Catanzaro E. T. , J. Res. N. B. S. , 70A, 453(1966)
- [5] Reynolds J. H. , Phys. Rev. , 90, 1047(1953)

## The Corrections for Mass Fractionation and Electron Multiplier Discrimination

Deng Zhongguo

(China Institute of Atomic Energy, Beijing)

Qi Xiuyan

(Jilin Communication School, Changchun)

Received 14, Apr. 1989

### Abstract

The measured accuracy of magnesium and germanium isotope ratios by electron multiplier is limited by biases related to the differences in mass and intensity of the ion beams being measured. The accuracy is also subjected to the error resource from mass fractionation. The methods and general equations corrected for the biases in the isotopic ratios measured by electron multiplier were given in this paper. The methods and equations corrected for the mass fractionation by normalizing method based on the correlative line between isotopic ratio and ratio were also described. Finally, the results obtained from nature-magnesium isotopic ratios and nature-germanium abundances are  $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}=0.13938$ ,  $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}=0.12660$ ;  $^{70}\text{Ge}=20.50$ ,  $^{72}\text{Ge}=27.48$ ,  $^{74}\text{Ge}=7.76$ ,  $^{76}\text{Ge}=36.51$ , and  $^{76}\text{Ge}=7.75$ , respectively.