

精确测定同位素比方法的探讨

莫 志 超

(北京大学地质系)

〔摘要〕 本文推导了六个关于精密测定同位素比的双标准方法用的公式。根据这些公式可以设计用双路进样系统的各种测量同位素的方法。测量的结果在标准误差内 ($\sigma = 5 \times 10^{-3}$) 符合较好。讨论了用双标准方法三路进样测定同位素比较用双标准方法双路进样有更多的优点。

一、引 言

质谱分析方法是同位素比测量的最精确的方法,它能在极其微小的变化内测定同位素的含量和差异。在自然界许多天然体中,存在着大量的碳、氢、氧、硫等元素及其化合物,随着物理和化学作用的变化,引起它们的同位素改变。应用质谱分析技术精确测定这些微小变化,可以获得阐明这些变化因素的可靠实验数据,从而进一步地认识自然界的变化规律。

用质谱计测定稳定同位素的 δ 值时,其测量值 $\delta_{测}$ 不等于真值 $\delta_{真}$,常常差一个系数 K ⁽¹⁾,即 $\delta_{真} = K\delta_{测}$ 。决议 K 值的因素有:仪器的系统误差、制备样品的分馏效应、仪器操作条件及其它等等。这些因素使得测量结果的精密度和准确度显著下降,甚至不符合要求。为了提高测量结果的精密度和准确度,采用双标准方法^(2,3),即用两个同位素比值已知的标准样品与待测样品同时进行质谱测定,将测定结果通过一定的公式计算,便可获得待测样品的准确同位素比值 R 或者与标准的相对差值 δ 。

二、测量方法的数学依据

令 R 表示同位素比值;下角标 X 、 S_1 、 S_2 分别表示待测样品、1号标准样品、2号标准样品;上角标 0 、 $'$ 分别表示真值和测量值。由 δ 值的定义得

$$\delta_{S_2-S_1}^0 = \frac{R_{S_2}^0 - R_{S_1}^0}{R_{S_1}^0} = K\delta'_{S_2-S_1} \quad (1)$$

$$\delta_{X-S_1}^0 = \frac{R_X^0 - R_{S_1}^0}{R_{S_1}^0} = K\delta'_{X-S_1} \quad (2)$$

两式相除得

1984年7月10日收

$$R^0_X = (R^0_{S_2} - R^0_{S_1}) \frac{\delta'_{X-S_1}}{\delta'_{S_2-S_1}} + R^0_{S_1} \quad (3)$$

或

$$\delta^0_{X-S_1} = \frac{\delta'_{X-S_1}}{\delta'_{S_2-S_1}} \delta^0_{S_2-S_1} \quad (4)$$

同理可以推导出

$$R^0_X = \frac{(\delta'_{X-S_1} - \delta'_{X-S_2})R^0_{S_1}R^0_{S_2}}{\delta'_{X-S_1} \cdot R^0_{S_1} - \delta'_{X-S_2}R^0_{S_2}} \quad (5)$$

$$\delta^0_{X-S_1} = \frac{R'_{X-S_1} - R'_{S_1}}{R'_{S_2} - R'_{S_1}} \delta^0_{S_2-S_1} \quad (6)$$

$$\delta^0_{X-S_1} = \frac{\delta'_{X-W} - \delta'_{S_1-W}}{\delta'_{S_2-W} - \delta'_{S_1-W}} \delta^0_{S_2-S_1} \quad (7)$$

$$\delta^0_{X-S_1} = (1 - \frac{\delta'_{X-S_2}}{\delta'_{S_1-S_2}}) \delta^0_{S_2-S_1} \quad (8)$$

上面推导的六个公式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)和(8),其共同特点是等式右端的测量值都是分式,因而由于仪器引入的相同校正系数K都能消掉。从而计算得的是待测样品的 δ 真值,无需再进行校正。

如果上述六个公式中的下角标 S_1 和 S_2 相互对换,即1号标准样品和2号标准样品相互对换,则可分别获得相似的另外六个公式。这时所获得的是待测样品与2号标准的相对差值。

三、测量方法

利用上述推导的六个公式,可以设计不同的测量方法来测定待测样品的同位素比R及其与标准的相对差值 δ 。

1. 利用公式(3)、(4)和(8)

$$R^0_X = (R^0_{S_2} - R^0_{S_1}) \frac{\delta'_{X-S_1}}{\delta'_{S_2-S_1}} + R^0_{S_1}$$

$$\delta^0_{X-S_1} = \frac{\delta'_{X-S_1}}{\delta'_{S_2-S_1}} \delta^0_{S_2-S_1}$$

$$\delta^0_{X-S_1} = (1 - \frac{\delta'_{X-S_2}}{\delta'_{S_1-S_2}}) \delta^0_{S_2-S_1}$$

设计的测量方法是用1号标准作为参考标准,通过双路进样系统的一个通道送入离子源。2号标准样品和待测样品先后由另一通道送入离子源,分别测得 $\delta'_{S_2-S_1}$ 和 δ'_{X-S_1} 。然后根据实际需要,分别和已知的R及 δ 代入上述两个公式,并考虑到 $\delta'_{S_1-S_2} = -\delta'_{S_2-S_1}/(1$

+ $\delta'_{s_2-s_1}$), 即可计算待测样品的同位素比值及其与 1 号标准的相对差值 $\delta^0_{x-s_1}$ 。

2. 如果利用待测样品作为参考样品, 从双路进样系统的一个通道送入离子源。两个标准样品则先后从另一个通道送入离子源, 分别测得 δ'_{s_1-x} 和 δ'_{s_2-x} 。将其与已知标准值 $R^0_{s_1}$ 和 $R^0_{s_2}$ 代入公式(5)

$$R^0_x = \frac{(\delta'_{x-s_1} - \delta'_{x-s_2})R^0_{s_1}R^0_{s_2}}{\delta'_{x-s_1} \cdot R^0_{s_1} - \delta'_{x-s_2} \cdot R^0_{s_2}}$$

即可计算待测样品的同位素比值 R^0_x 。

3. 如果用另外一个工作标准作参考标准通过双路进样系统的一通道送入离子源。将两个标准样品和待测样品先后从另一通道送入离子源, 测得它们与工作标准的相对差值 δ'_{s_1-w} 、 δ'_{s_2-w} 和 δ'_{x-w} 。然后将其和已知值 $\delta^0_{s_2-s_1}$ 代入公式(7)

$$\delta^0_{x-s_1} = \frac{\delta'_{x-w} - \delta'_{s_1-w}}{\delta'_{s_2-w} - \delta'_{s_1-w}} \delta^0_{s_2-s_1}$$

即可计算得待测样品相对 1 号标准样品的差值 $\delta^0_{x-s_1}$ 。

4. 如果把一号标准样品从双路进样系统一个通道送入离子源, 把 2 号标准样品和待测样品先后通过另一通道送入离子源, 分别测得 $(R'_x - R'_{s_1})$ 和 $(R'_{s_2} - R'_{s_1})$, 然后将它们和已知 $\delta^0_{s_2-s_1}$ 值代入公式(6)

$$\delta^0_{x-s_1} = \frac{R^0_x - R'_{s_1}}{R'_{s_2} - R'_{s_1}} \delta^0_{s_2-s_1}$$

即可计算得待测样品与 1 号标准样品的相对差值 $\delta^0_{x-s_1}$ 。

为了证明上述公式的正确性, 我们曾用 MAT-CH5 质谱计按照各式所设计的方法测了许多样品。所测得的结果均在标准误差 ($<10^{-4}$) 内符合得较好。还与用 MM-602D 质谱计测定的结果进行比较, 也在标准差 ($<10^{-4}$) 内符合得较好^[3]。

精密测定同位素比的双标准方法在我们实验室多年中使用, 分析结果证明这种方法是较好的。特别当外界条件, 如温度、湿度、机械振动、电源电压波动较恶劣时, 更显示出双标准方法的优越性。

四、三路进样系统^[4]

上述的测量方式是利用双路进样系统进行测量的。虽然它有一定的优点, 但仍有不足之处。例如有些仪器在测定同位素比 R 的差值或者它们的相对差值 δ 时, 在时间点上均相差较大。因此, 如果工作条件改变, 仪器校正因素随时间波动或移动时, 还会影响测量结果, 从而不能获得最理想的精确度。如能采用三路进样系统测量样品, 将会明显地减少测量 R 值和 δ 值的时间差。例如测量 δ'_{x-s_1} 时, 待测样品 X 、标准样品 S_1 分别由两路进样通道送入离子源, 并交替地进行测量 n 次各样品的同位素比值: $R^1_x, R^1_{s_1}, R^2_x, R^2_{s_1}, \dots, R^n_x, R^n_{s_1}$ (上角标 $1-n$ 表示测量次序)。为了减少时间差的影响, 采用线性内插法计算得同时时间点 $t_2, t_3, \dots, t_{2n-1}$ 的待测样品 X 和标准样品 S_1 的比值 $R^{t_2}_x, R^{t_3}_x, \dots, R^{t_{2n-1}}_x$ 和 $R^{t_2}_{s_1}, R^{t_3}_{s_1}, \dots, R^{t_{2n-1}}_{s_1}$ 。再计算得 t_2 至 t_{2n-1} 两样品同位素比值的比值 $\left(\frac{R_x}{R_{s_1}}\right)^{t_2}, \left(\frac{R_x}{R_{s_1}}\right)^{t_3}, \dots$

$\left(\frac{R_X}{R_{S_1}}\right)^{t_{2n-1}}$ 。然后计算得它们的平均值 $\left(\frac{R_X}{R_{S_1}}\right)'$ ，最后计算得 δ'_{X-S_1} 。当测量 $\delta'_{S_2-S_1}$ 时，同理用上述方法可计算得 $\left(\frac{R_{S_2}}{R_{S_1}}\right)'$ 和 $\delta'_{S_2-S_1}$ 。因为 R_X 和 R_{S_2} 不能取同时间点的值，所以 δ'_{X-S_1} 和 $\delta'_{S_2-S_1}$ 也不是同时间点的值，因此最后计算得的 R^0_X 和 $\delta^0_{X-S_1}$ 值仍然不够精确。但是采用三路进样系统测量时，则可克服这一缺点。只要将待测样品X、标准样品 S_1 和 S_2 三者分别从三路进样系统的通道送入离子源，并交替地测量得 $R_X^1, R_{S_1}^1, R_{S_2}^1, R_X^2, R_{S_1}^2, R_{S_2}^2, \dots, R_X^n, R_{S_1}^n, R_{S_2}^n$ 。用线性内插法计算得它们的同时间点 $t_3, t_4, \dots, t_{3n-2}$ 的值 $R_X^{t_3}, R_X^{t_4}, \dots, R_X^{t_{3n-2}}$; $R_{S_1}^{t_3}, R_{S_1}^{t_4}, \dots, R_{S_1}^{t_{3n-2}}$ 和 $R_{S_2}^{t_3}, R_{S_2}^{t_4}, \dots, R_{S_2}^{t_{3n-2}}$ 。再计算 t_3 至 t_{3n-2} 各时间点的两样品同位素比值的比值 $\left(\frac{R_X}{R_{S_1}}\right)^{t_3}, \left(\frac{R_X}{R_{S_1}}\right)^{t_4}, \dots, \left(\frac{R_X}{R_{S_1}}\right)^{t_{3n-2}}$ 和 $\left(\frac{R_{S_2}}{R_{S_1}}\right)^{t_3}, \left(\frac{R_{S_2}}{R_{S_1}}\right)^{t_4}, \dots, \left(\frac{R_{S_2}}{R_{S_1}}\right)^{t_{3n-2}}$ ，然后计算它们的平均值 $\left(\frac{R_X}{R_{S_1}}\right)'$ 和 $\left(\frac{R_{S_2}}{R_{S_1}}\right)'$ 。最后计算 δ'_{X-S_1} 和 $\delta'_{S_2-S_1}$ 值。代入相应的公式，即可计算出 R^0_X 和 $\delta^0_{X-S_1}$ 。由于这些值时间差的影响大大改善，因此用三路进样系统比用双路进样系统测得的 R^0_X 和 $\delta^0_{X-S_1}$ 精确。

总之，三路进样系统比双路进样系统进样进行样品分析具有下列优点：

1. 三路进样系统包括了双路进样系统的特点。
2. 从测量样品的时间不同点来说，用三路进样系统进样测量的误差要比用双路进样系统进样测得的小，即更容易满足时间点相同，从而可以减少或者消除因时间差所带来测量结果的误差。
3. 利用三路进样系统分析样品时，由于每次测量都必须测定两个标准样品的同位素比值或者它们的相对差值，因此可随时监督和了解仪器的工作状态，对测量结果的分析提供可靠的依据。
4. 如果需要将三路进样系统当作二路进样系统使用，在分析第一个待测样品时，可同时用第三路通道对第二个待测样品进行进气准备。待分析完第一个待测样品时即可立刻进行第二个样品分析。这样可以提高分析速度以及减少或者消除记忆效应。这样对样品的同位素比相差很大时特别适用。
5. 利用三路进样系统进行双标准法分析样品时，不像用双路进样系统分析那样必须抽走一个标准样品才能进行下个待测样品的测量。即两个标准可长时间使用，这样可以节省标准样品的用量。同时还可减少因进样失误所带来的误差。
6. 在进行同位素的绝对测量时可以获得更精确的结果。

参 考 文 献

1. 莫志超, 地球化学, 4, 364 (1983)
2. R. Hagemann, Tellus, 22, 712 (1970)
3. 莫志超, 岩石矿物及测试, 6, 101 (1983)
4. M. C. Чупахин, Ж. Аналитической, ХИМИИ, ТОМ XV, ВЫ2, 155 (1960)

A Discussion on Accurate Determination of Isotope Ratios

Mo Zhichao

(Department of Geology, Beijing University)

Received 10 July 1984

Abstract

There are six equations have been derived for the double standard method of accurate determination of isotope ratio in this paper. Several methods of measuring isotope ratio with double paths inlet system can be designed according to the basis of these equations. The determinate result of each method is coincide with the standard deviation ($\sigma = 5 \times 10^{-5}$). When the isotope ratios are measured with double standard method, the triple path inlet system have more advantages than double paths. The advantages have been described.