

同位素标准物质质量值不确定度的表达

姚继军 张红磊 李金英

(中国原子能科学研究院 北京 102413)

摘要 本文给出了同位素标准物质研制中不确定度的表达公式, 讨论了原料富集情况、质谱测量、同位素标准物质预期丰度等因素的影响, 并对所述方法进行了应用举例。

关键词: 同位素标准物质 质谱测量 不确定度

1 前言

同位素标准物质在同位素地质、同位素地球化学^[1,2]、同位素示踪^[3,4]、核燃料核材料生产的监测^[5]、同位素稀释分析^[6-10]等方面是必不可少的, 在地质年代学、核工业、生物学、临床医学和环境科学等领域有着广泛的应用。由于不同领域对同位素标准物质的不确定度有不同的要求, 因而针对特定的要求讨论并正确表达不确定度的各分量及总体不确定度, 对同位素标准物质研制的实验设计、选用实验试剂与仪器具有重要的指导意义。不确定度的表达不正确将使同位素标准物质失去或减小使用价值。

同位素标准物质不确定度的一个重要来源是质量歧视校正系数 K 的不确定度, 对只有两个同位素的 K 值已有讨论^[11,12]。虽然对 $\text{Cr}^{[13]}$ 、 $\text{Cd}^{[14]}$ 等多同位素元素的质量歧视校正系数及其不确定度在 60—70 年代已有讨论, 但不确定的表达规范直至 1992 年国际上才取得共识得以确立^[15-21]。

本文以现代不确定度理论为基础讨论多同位素元素的同位素标准物质研制过程, 得出具有普遍意义的质量歧视校正系数 K 值计算公式和不确定度表达式, 并由此讨论同位素标准研制的各种不确定分量的影响。

2 同位素标准物质研制的原理

在同位素标准物质研制中, 同位素丰度比值的测量是必不可少的。设某元素 P 有 N 个同位素, 质量数分别为 m_1, m_2, \dots, m_N , 质谱计在测量时检测器记录的是不同质荷比 (一般为单电荷离子) 的离子流强度, 将它们都除以其中某一同位素 (这里设其质量数为 m_k) 的离子流强度, 就得到了各同位素相对于同位素 m_k 的离子同位素丰度比值 ^{m_1R, m_2R, \dots, m_NR} 。而实际需要的是样品中原子的同位素丰度比值, 由于样品传输、离子检测特别是与样品蒸发电离有关的分馏效应使得离子同位素丰度比值和原子同位素丰度比值不尽相

同, 即有质量歧视效应, 此效应与仪器的构造、操作参数、所测样品的性质和获取数据的时间有关。若对同位素丰度比值测量有严格的要求, 则应准确测出质量歧视的校正系数 K 并给出其不确定度。在没有某元素的同位素标准物质的情况下, 求此元素的同位素丰度比值的质量歧视的校正系数 K 通常用两种方法, 一种是用与 P 质量数相近的另一元素的同位素标准物质进行校正^[14, 22], 由于元素的不同性质将对结果产生影响, 而此影响的大小一般难以确定, 因而这是间接的校准方法, 这里不作讨论。第二种方法是: 制备元素 P 的至少两个高浓缩的同位素样品 (这里设样品 1 中同位素 m_i 被浓缩, 样品 2 中同位素 m_k 被浓缩), 制备一定量的有预期同位素成分的标准物质样品 4, 用化学法与称量法精确测定样品 1 与样品 2 中元素 P 的含量, 分别取一部分相混合 (设样品 1 与样品 2 中取出的 P 元素的物质的量分别为 n_1, n_2 , 比值为 r), 配成与样品 4 有相近组成的基准样品 3。在较短的时期内用同一台质谱计以相同的操作条件测出样品 1、样品 2、样品 3 和样品 4 中的同位素丰度比值, 设分别为 ${}^m_jR_1, {}^m_jR_2, {}^m_jR_3, {}^m_jR_4$ ($j = 1, 2, \dots, N$) (为书写方便, 测量值一律略去下脚标)。若质谱计无质量歧视, 即 ${}^m_jR_1, {}^m_jR_2$ 代表了样品 1 与样品 2 中真实的同位素丰度比值, 则样品 3 中的同位素丰度比值也可由下式计算出:

$${}^m_jR_{3\text{计}} = \frac{r \cdot \frac{{}^m_jR_1}{\sum_1^N {}^m_jR_1} + \frac{{}^m_jR_2}{\sum_1^N {}^m_jR_2}}{r \cdot \frac{1}{\sum_1^N {}^m_jR_1} + \frac{1}{\sum_1^N {}^m_jR_2}} \quad (j = 1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

而事实上 ${}^m_jR_{3\text{计}}$ 和 m_jR_3 是不同的, 取 m_i 的同位素丰度比值的计算值与测量值的比值来计算质量歧视校正系数 K , 即:

$$K_0 = \frac{{}^m_jR_{3\text{计}}}{{}^m_jR_3} \quad (2)$$

尽管同位素丰度比值的质量歧视校正系数的准确函数形式只能由实验测得, 并将随仪器的特性而变化, 但一般服从质量差的指数函数规律^[23], 即由同位素 m_i 求出的 K_0 是质量差 ($m_i - m_k$) 的指数函数, 于是同位素 m_j 的质量歧视校正系数可用 $K \frac{m_j - m_k}{m_i - m_k}$ 表示, 代入 (1) 式可重新计算 ${}^m_jR_{3\text{计}}$, 由 (2) 式可得到 K_1, K_2, \dots 经 n 次迭代后, 得到:

$$K_n = \frac{1}{{}^m_jR_3} \cdot \frac{\frac{r \cdot K_{n-1} \cdot {}^m_jR_1}{\sum_1^N (K_{n-1} \frac{m_j - m_k}{m_i - m_k}) \cdot {}^m_jR_1} + \frac{K_{n-1} \cdot {}^m_jR_2}{\sum_1^N (K_{n-1} \frac{m_j - m_k}{m_i - m_k}) \cdot {}^m_jR_2}}{\frac{r}{\sum_1^N (K_{n-1} \frac{m_j - m_k}{m_i - m_k}) \cdot {}^m_jR_1} + \frac{1}{\sum_1^N (K_{n-1} \frac{m_j - m_k}{m_i - m_k}) \cdot {}^m_jR_2}} \quad (j = 1, 2, \dots, N) \quad (3)$$

待 K_n 的值恒定 (比如 $|K_n - K_{n-1}| / K_n < 10^{-6}$) 时, 校正样品 4 的同位素丰度比值:

$${}^m_jR_{4\text{校}} = (K_n \frac{m_j - m_k}{m_i - m_k}) {}^m_jR_4 \quad (j = 1, 2, \dots, N) \quad (4)$$

${}^m_jR_{4\text{校}}$ 即可看作是同位素标准物质的期望值, 对其进行不确定度分析, 简要的框图见图 1。

文献^[15]中的情况可作为推广, 假设 P 元素有 l 个同位素被浓缩 ($l < N$), 如用前面所

述方法分别取 n_1, n_2, \dots, n_l 摩尔 P 相混合, 那么:

$${}^m_h K_n = \frac{1}{{}^m_h R_{混}} \cdot \frac{\sum_{g=1}^l n_g \cdot \frac{{}^m_h R_g \cdot {}^m_h K_{n-1}}{\sum_{j=1}^N {}^m_j R_g \cdot ({}^m_h K_{n-1} \frac{{}^m_j - {}^m_k}{{}^m_h - {}^m_k})}}{\sum_{g=1}^l n_g \cdot \frac{1}{\sum_{j=1}^N {}^m_j R_g \cdot ({}^m_h K_{n-1} \frac{{}^m_j - {}^m_k}{{}^m_h - {}^m_k})}}$$

(j = 1, 2, \dots, N; g = 1, 2, \dots, l; h = k) (3a)

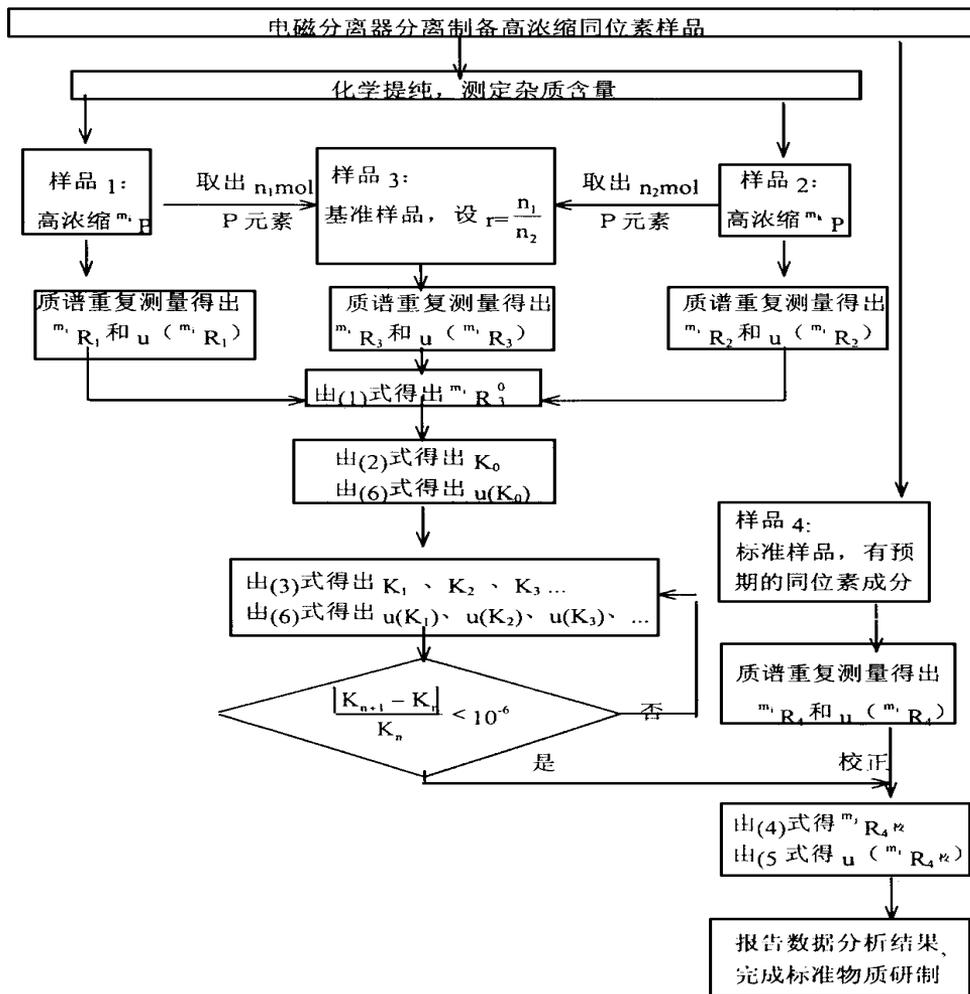


图 1 同位素标准物质研制方框图

(图中 P 为元素符号, 此元素有 N 个同位素, ${}^m_j P$ 表示质量数为 m_j 的 P 的第 j 个同位素。 ${}^m_1 R_1, {}^m_2 R_2, {}^m_3 R_3, {}^m_4 R_4$ 分别表示质谱计测量得出的样品 1、样品 2、样品 3 和样品 4 中 ${}^m_j P$ 与 ${}^m_k P$ 的离子流强度比, 即同位素丰度比值。u 表示不确定度, K_n 表示迭代 n 次得出的质量歧视校正系数。j = 1, 2, \dots, N.)

3 不确定度的表达

由上在的讨论可知, 同位素标准物质研制的不确定度来源于 K 和 R 的不确定度以及实验中如温度、湿度、大气压、仪器用电的电压等条件的随机波动, 而 K 的不确定度又由 r 和 R 的不确定度决定, 因而最终的总不确定度基本来源于同位素丰度比值 R 测定的不确定度和化学操作的不确定度。

$$u({}^mR_{4校})^2 = ({}^m_jK)^2 \times u({}^m_jR_4)^2 + ({}^m_jR_4)^2 \times u({}^m_jK)^2 \quad (j= 1, 2, \dots, N) \quad (5)$$

而 K_n 为 ${}^mR_1, {}^mR_2, {}^mR_3, r$ 等的函数, 即 $K_n = f({}^mR_1, {}^mR_2, {}^mR_3, r, \dots)$, 因而:

$$\begin{aligned} u(K_n)^2 = & \frac{1}{4} [K_n({}^mR_3 + u({}^mR_3), r, {}^mR_1, {}^mR_2) - K_n({}^mR_3 - u({}^mR_3), r, {}^mR_1, {}^mR_2)]^2 \\ & + \frac{1}{4} [K_n({}^mR_3, r + u(r), {}^mR_1, {}^mR_2) - K_n({}^mR_3, r - u(r), {}^mR_1, {}^mR_2)]^2 \\ & + \frac{1}{4} \sum_1^n [K_n({}^mR_3, r, {}^mR_{1+} u({}^mR_1), {}^mR_2) - K_n({}^mR_3, r, {}^mR_{1-} u({}^mR_1), {}^mR_2)]^2 \\ & + \frac{1}{4} \sum_1^n [K_n({}^mR_3, r, {}^mR_{1+} u({}^mR_2) - K_n({}^mR_3, r, {}^mR_{1-} u({}^mR_2) - u({}^mR_2)]^2 \end{aligned} \quad (6)$$

对于 r 来说, 可能有两种情况。一是样品 1 与样品 2 均配成溶液, 以滴定、称重等方法精确测出其浓度^[24], 设为 C_1 (mol/kg) 和 C_2 (mol/kg), 再分别称取 W (kg) 的 W_2 (kg) 相混合; 二是样品 1 与样品 2 均为 P 元素的某种盐^[14], 分别称取 W_1 (kg) 和 W_2 (kg) 混合。设 P 元素在样品 1 和样品 2 中分别含有 n_1 和 n_2 摩尔, 那么:

$$\left(\frac{u(r)}{r}\right)^2 = \left(\frac{u(n_1)}{n_1}\right)^2 + \left(\frac{u(n_2)}{n_2}\right)^2 - \frac{2}{n_1 n_2} u(n_1, n_2) \quad (7)$$

在第一种情况下即是:

$$\left(\frac{u(r)}{r}\right)^2 = \left(\frac{u(W_1)}{W_1}\right)^2 + \left(\frac{u(W_2)}{W_2}\right)^2 - \frac{2}{W_1 W_2} u(W_1, W_2) + \left(\frac{u(C_1)}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{u(C_2)}{C_2}\right)^2 - \frac{2}{C_1 C_2} (C_1, C_2) \quad (8)$$

在第二种情况下即是:

$$\left(\frac{u(r)}{r}\right)^2 = \left(\frac{u(W_1)}{W_1}\right)^2 + \left(\frac{u(W_2)}{W_2}\right)^2 - \frac{2}{W_1 W_2} u(W_1, W_2) \quad (9)$$

若样品 1 与样品 2 测出杂质需扣除时, 设有 t 个杂质, 则 (8) 式中 C_1 的值及其不确定度为 $C_1 = C_{1测} - \sum k_j \times C_{杂j}$ (10)

$$u(C_1)^2 = u(C_{1测})^2 + \sum (k_j)^2 \times u(C_{杂j})^2 + \sum (C_{杂j})^2 \times u(k_j)^2 \quad (j= 1, 2, \dots, t) \quad (11)$$

式中 $C_{杂j}$ 为测得的第 j 个杂质的浓度, k_j 为第 j 个杂质浓度的换算系数。 (8) 式中 C_2 和 (9) 式中 W_1, W_2 可用相似的方法处理。

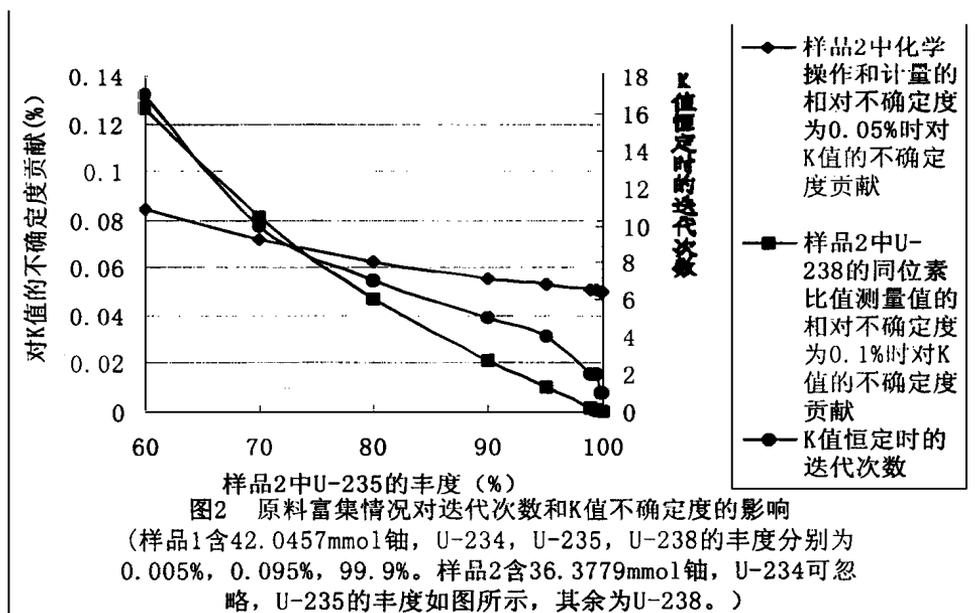
此外, 若配制 M 个一系列的样品 3, 则产生 M 个 r 值, 也必将得到 M 个 M_n 值 (设这一系列值的标准偏差为 $s(K_n)$), 那么 $s(k_n) / \sqrt{M}$ 可反映出在不同 r 值即同位素丰度构成不同时质量歧视校正系数 K 自身的变化情况, 以及大气压、温度、湿度、电压等在公式中无法表达出的因素的实际影响。此时, 设在公式中的某一变量 x 对第 M 个 K_n 值 K_n^M 的不确定度为 $u(K_n^M)$, 那么, 变量 x 对质量歧视校正系数 K 的平均值的不确定度 \bar{K} 贡献为:

$$u\left(\frac{\bar{K}}{K}\right) = \frac{u(K_1^M)^2 + u(K_2^M)^2 + \dots + u(K_n^M)^2}{M^2} \quad (12)$$

4 讨论

4.1 原料富集情况的影响

众所周知, 质谱计只有通过外界提供的“真值”才可以校正其质量歧视效应, 仅凭其自身的测量值是无法校正其自身的质量歧视效应的。设想在理想条件下, P 元素在样品 1 中被富集得只含有同位素 m_i , 在样品 2 中被富集得只含有同位素 m_k , 那么样品 1 和样品 2 无需质谱测量, 分别取 n_1 摩尔 m_i 和 n_2 摩尔 m_k 相混合得到的样品 3 的同位素丰度比值的计算值即为真值, 该值除以样品 3 的同位素丰度比值测量值即得到了质量歧视校正系数 K, 此时, 样品 3 的同位素丰度比值计算值的不确定度完全来自样品 1 和样品 2 的化学操作和计量。实际上虽达不到这种理想情况, 但可证明随着原料的富集程度的增高, 样品 1 和样品 2 的质谱测量对 K 值的不确定度的贡献都越小, 且质谱测量的不确定度贡献减小的速度要比化学操作的不确定度贡献快得多, 即原料的富集程度越高, K 值不确定度中化学操作贡献的比例也就越大, 样品 1 和样品 2 的质谱测量贡献的比例就越小, 见图 2。单从上面分析的角度考虑, 原料的富集程度越高越好, 但这无疑使费用也越来越高, 综合考虑, 若要求 K 值的相对不确定度在 0.1% 以内, 且某一同位素已富集到 99.9% 以上(比如 U-238), 则另一同位素富集到 90% 以上通常即可获得令人满意的结果。

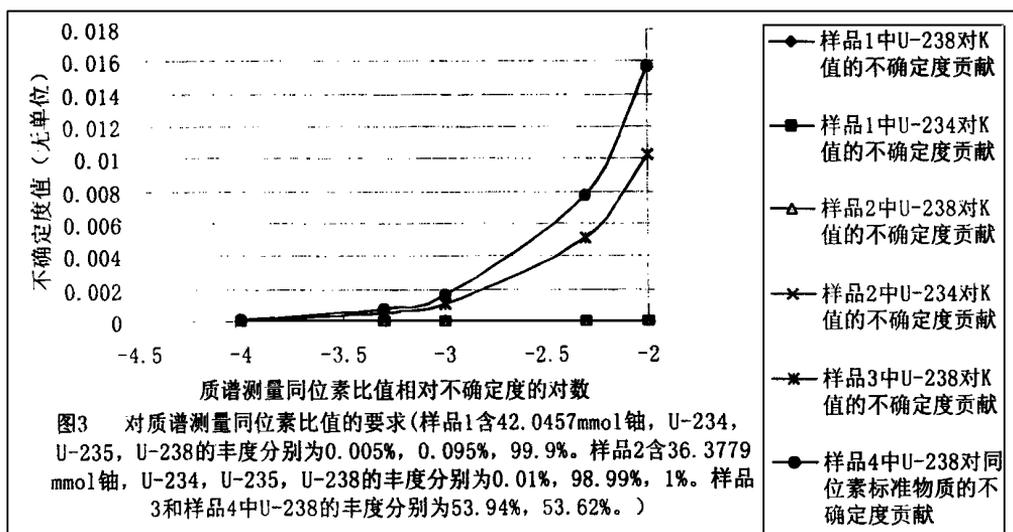


4.2 对质谱测量同位素丰度比值的要求

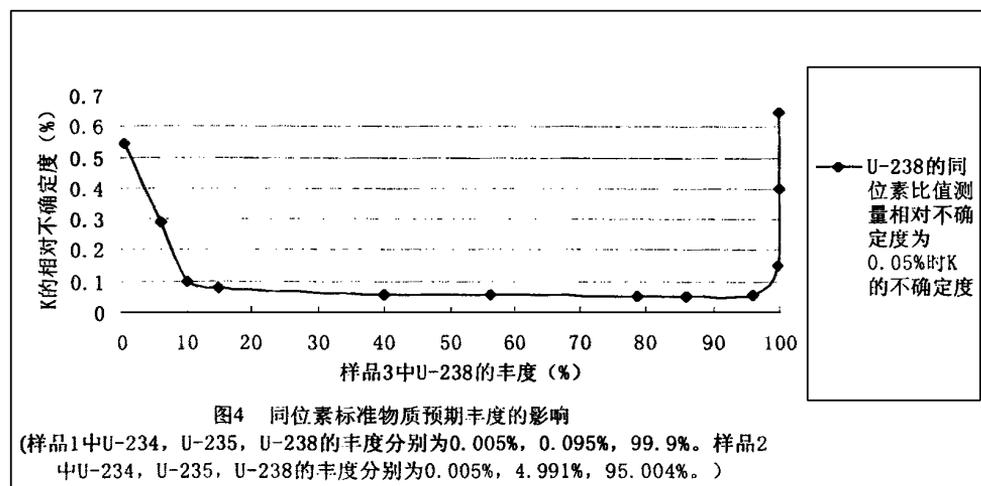
有图 3 可看出, 对样品 1 和样品 2 来说, 即使质谱测量同位素丰度比值的相对不确定度高达 1%, 对 K 值的不确定度贡献也在 0.05% 以内, 这进一步证明了上述的观点, 即原料富集的程度越高, 质谱测量同位素丰度比值的不确定度贡献的比例越小, 对其要求也就可以越低。一般来说, 若样品 1 和样品 2 的被富集同位素的丰度都在 99% 以上, 则质谱测量的相对不确定度为 0.1% 左右即可满足要求。但对样品 3 和样品 4 来说情况却完全不

同,若要求同位素标准物质的相对不确定度在 0.1% 以下,则质谱测量样品 3 和样品 4 的同位素丰度比值的相对不确定度应在 0.05% 以下甚至更低,因而对样品 3 和样品 4 的质谱测量的不确定度有较高的要求。

综合 4.1 和 4.2 的讨论可以看出,同位素标准物质的量值不确定度基本来自三个方面: 1. 样品 1 和样品 2 的化学操作的不确定度,可用 $u(r)$ 表示; 2. 质谱测量样品 3 中同位素丰度比值的不确定度,可用 $u({}^mR_3)$ 表示; 3. 质谱测量样品 4 中同位素丰度比值的不确定度,可用 $u({}^mR_4)$ 表示。



4.3 同位素标准物质预期丰度的影响



当样品 1 与样品 2 确定后, 分别按不同的比例从样品 1 和样品 2 中取出一定的量相混合, 可配制出不同丰度成分的基准样品, 由图 4 可见, 当丰度太大或太小时都会产生不利影响。一般来说, 对丰度都在 95% 以上的原料, r 值最好在 0.05—20 之间, 设样品 1 中 m_i 的丰度为 $^{m_i}a_1$, 样品 2 中 m_i 的丰度为 $^{m_i}a_2$, 则样品 3 中 m_i 的丰度 $^{m_i}a_3$ 大约应在 $20^{m_i}a_1/21$ — $(^{m_i}a_1 + 10^{m_i}a_2)/21$ 之间, 原料富集程度越高, 标准物质的预期丰度范围就可以越大。

5 应用举例

表 1 铀的同位素标准物质研制的数据库

样品	样品 1			样品 2				
浓度 ($\mu\text{mol/g}$) 及不确定度	20.5725(62)			15.2364(56)				
同位素	U-234	U-235	U-238	U-234	U-235	U-238		
同位素丰度比值及其不确定度	0.05(3)	1	1051.6(1.3)	0.000050(45)	1	0.052540(63)		
样品	样品 3							
实验次序	1	2	3	4	5	6	7	10 对 K 贡献
样品 1 取样量(g)	3.66203	3.77153	4.22622	5.08904	5.40445	6.05488	7.06655	
样品 1 取样的不确定度	0.00007	0.00008	0.00008	0.00009	0.00009	0.00010	0.00011	
样品 1 取样不确定度贡献	2.0×10^{-6}	2.2×10^{-6}	2.0×10^{-6}	1.9×10^{-6}	1.8×10^{-6}	1.7×10^{-6}	1.6×10^{-6}	0.000007
样品 2 取样量(g)	1.31226	1.35146	1.51462	1.82365	1.93647	2.16987	2.53215	
样品 2 取样的不确定度	0.00007	0.00007	0.00008	0.00008	0.00009	0.00009	0.00009	
样品 2 取样不确定度贡献	5.6×10^{-6}	5.5×10^{-6}	5.6×10^{-6}	4.6×10^{-6}	4.9×10^{-6}	4.4×10^{-6}	3.8×10^{-6}	0.000019
样品 1 浓度不确定度贡献	0.00032	0.00032	0.00032	0.00032	0.00032	0.00032	0.00032	0.00012
样品 2 浓度贡献	0.00039	0.00039	0.00039	0.00039	0.00039	0.00039	0.00039	0.00015
样品 1 中 U-234 贡献	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.000011
样品 1 中 U-238 贡献	0.000006	同前	同前	同前	同前	同前	同前	0.000002
样品 2 中 U-234 贡献	0.000045	同前	同前	同前	同前	同前	同前	0.000017
样品 2 中 U-238 贡献	0.000080	同前	同前	同前	同前	同前	同前	0.000030
样品 3 U-238 同位素丰度比值	3.98491	3.98535	3.98454	3.98447	3.98568	3.98504	3.98530	
样品 3 U-238 的不确定度	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	

样品 3U-238 贡献	0.00054	0.00054	0.00054	0.00054	0.00054	0.00054	0.00054	0.00020
不同丰度产生 K 的分散性及温度湿度等因素的影响	1.00396	1.00387	1.00393	1.00406	1.00385	1.00385	1.00389	1.00003
K 的平均值及总不确定度	1.00391 ± 0.00028							
样品	样品 4							
同位素	U-234		U-235			U-238		
同位素丰度比值及不确定度	0.000248(1)					3.9841(20)		
K 值及不确定度	0.998699(94)					1.00391(28)		
11 校正后比值及不确定度	0.000248	0.000001				3.9997	0.0023	

基于上面的讨论,下面举一例说明本数据处理方法,见表 1。设已获得丰度为 99.9% 的 U-238 样品 1 和 95% 的 U-235 样品 2,为满足特定需要,这里拟研制的同位素标准物质中 U-235 的预期丰度为 20% 左右,则 r 值可求出约为 3.7679,依此比例配出基准样品 3 共 7 个。各原始数据见表中的黑体字所示。表中 、 、 、 、 、 、 、 行的数据均由(6)式求出,10 列数据由(12)式求出,11 行数据由(5)式求出。

致谢 刘永福老师对本工作给予了帮助,赵墨田老师也给予了支持,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Aberg, G, Joergensen, E B. 1 st International symposium on applied isotope geochemistry (A IG-1), 1993, IFE/KR/E-93/007
- 2 Crock, J G and F E Lichte Anal Chem 1982, 54: 1329-1332
- 3 Sun X F et al Analyst, 1987, 112: 1223-1228
- 4 Ting B T G and M Jnghorbani Spectrochim Acta, 1987, 42B: 21-27
- 5 尹明, 李冰译 电感耦合等离子体质谱手册, 北京: 原子能出版社, 1997, p233
- 6 Thienpont, L M et al J Mass Spectrom 1996, 31(10): 1119- 1125
- 7 Sandhys D et al J AOAC Int 1996, 79(5): 1205- 1208
- 8 Hwang, T J, Jiang, S J. Analyst, 1997, 122(3): 233- 237
- 9 Busch, K L. Spectroscopy, 1997, 12(2): 22, 24- 26
- 10 赵墨田 分析实验室, 1997, 16(1): 92- 100
- 11 李文军 北京大学博士研究学位论文, 1988, p54- 60
- 12 Tsing- Lien Chang, Qiu- Yu Qian, Mo- Tian Zhao 等 Int J Mass Spectrom Ion Processes, 1995, 142: 125- 131
- 13 William, R Shields, Thomas J Murphy et al J Res NBS, 1966, 70A (2): 193- 197
- 14 K J R Rosman and J R De Laeter Int J Mass Spectrom Ion Phys, 1975, 16: 385- 394
- 15 ISO/TA G4/W G3 Guide to the Expression on Uncertainty in Measurement ISO - O ML - C IPM ,

1992

- 16 肖明耀, 康金玉译 测量不确定度表达指南, 北京: 中国计量出版社, 1994
- 17 刘智敏著 不确定度原理, 北京: 中国计量出版社, 1993
- 18 沙定国, 刘智敏编者 测量不确定度的表达方法, 北京: 中国科学技术出版社, 1994
- 19 叶德培编 测量不确定度, 北京: 国防工业出版社, 1996
- 20 李慎安, 张景信译 测量不确定度与检验, 北京: 中国计量出版社, 1989
- 21 刘智敏, 刘风编著 现代不确定度方法与应用, 北京: 中国计量出版社, 1997, 12
- 22 Y K Xian, W G Liu, Y M Zhou. Int J Mass Spectrom Ion Processes, 1994, 136: 181- 189
- 23 李金英, 姚继军等译 电感耦合等离子体质谱分析的应用, 北京: 原子能出版社, 1998, p79
- 24 G D Flesch et al Geochim et Cosmochim acta, 1960, 20: 300

The Expression of Measurement Uncertainty in Isotopic Standard Materials Preparation

Yao Jijun, Zhang Hongjing, Li Jinying

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Received 1998-09-29

Abstract

The uncertainty expression formulae in isotopic standard reference materials preparation are given, and influences of factors such as the enrichment of raw materials, mass spectrometry measurement and the expected abundance of isotopic standard reference materials are discussed. The method is applied for an example.

Key Words: isotopic standard reference materials, mass spectrometry measurement, uncertainty