

精确测定同位素比的双标准方法

北京大学

莫志超

一、引言

质谱分析方法是同位素比测量的最精密的方法之一,也是最普遍的可靠测量手段。它能在极其微小的变化和涨落内测定同位素的含量和差异。在岩石和矿物等许多天然体中存在大量的碳、氢、氧、硫等元素及其化合物。随着一定的物理和化学作用等天然条件的改变,引起它们的同位素比的微小改变,即同位素分馏。应用质谱分析技术精确测定这些微小的改变,可以获得阐明这些变化因素的可靠实验数据,从而对了解岩石和矿物的来源、区分矿床的类型和成因等起着重要的作用。因此同位素比

的质谱精确测定在地质学领域中得到广泛的应用。

利用质谱技术精确测定同位素比的方法有多种,本文只限于讨论双标准方法。

用作同位素比测量的质谱仪器,有些测得的 δ 与真正的 δ^0 值不一样,常常差一个因素 K ($\delta^0 = K\delta$)。有时由于仪器的抗干扰性能差,外界因素,如温度、湿度、机械振动、电源电压等的变化,使测得的 δ 值偏离真值 δ^0 ,从而导致测量结果的准确度降低,甚至不符合测量要求。为了解决这个问题,获得可靠的测量结果,我们采用了精确测定同位素比的双标准方法,即采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。然后通过公式计算,便可获得待测样品的准确同位素比值。

二、双标准方法的数学依据

令 R 表示同位素比值,下标 x, s_1, s_2, w 分别表示待测样品、1号标准样品、2号标准样品、工作标准样品,上标 O 代表真值。

由 δ 值的定义可得:

$$\begin{aligned} \frac{\delta_{x-s_1}^O}{\delta_{s_2-s_1}^O} &= \frac{R_x - R_{s_1}}{R_{s_1}} \bigg/ \frac{R_{s_2} - R_{s_1}}{R_{s_1}} \\ &= \frac{R_x - R_{s_1}}{R_{s_2} - R_{s_1}} \\ &= \frac{\frac{R_x}{R_w} - \frac{R_{s_1}}{R_w}}{\frac{R_{s_2}}{R_w} - \frac{R_{s_1}}{R_w}} \\ &= \frac{\delta_{x-w} + 1 - \delta_{s_1-w} - 1}{\delta_{s_2-w} + 1 - \delta_{s_1-w} - 1} \\ &= \frac{\delta_{x-w} - \delta_{s_1-w}}{\delta_{s_2-w} - \delta_{s_1-w}} \quad (1) \end{aligned}$$

同理可导出

$$\frac{\delta_{x-s_2}^O}{\delta_{s_1-s_2}^O} = \frac{\delta_{x-w} - \delta_{s_2-w}}{\delta_{s_1-w} - \delta_{s_2-w}} \quad (2)$$

如果用2号标准样品代替工作标准进行测量,即 s_2 代 w ,此时式(1)和式(2)分别变为:

$$\frac{\delta_{x-s_1}^O}{\delta_{s_2-s_1}^O} = 1 - \frac{\delta_{x-s_2}}{\delta_{s_1-s_2}} \quad (3)$$

$$\frac{\delta_{x-s_2}^O}{\delta_{s_1-s_2}^O} = 1 - \frac{\delta_{x-s_1}}{\delta_{s_2-s_1}} \quad (4)$$

如果用1号标准样品代替工作标准进行测量,即 s_1 代 w ,式(1)和式(2)分别变为:

$$\frac{\delta_{x-s_1}^O}{\delta_{s_2-s_1}^O} = \frac{\delta_{x-s_1}}{\delta_{s_2-s_1}} \quad (5)$$

$$\frac{\delta_{x-s_2}^O}{\delta_{s_1-s_2}^O} = \frac{\delta_{x-s_2}}{\delta_{s_1-s_2}} \quad (6)$$

三、测量结果和讨论

上述几种方法都可以消除任何引起 δ 值变化的 K 常数,因为公式右端都是分数,常数 K 均可消掉。

下面的表(1)和表(2)是用MAT-CH5质谱计根据上述方法测得的结果。

表1中A、B分别表示根据式(1)和式(3)设计的测量方法。

表2中C、D分别表示根据式(3)和式(5)设

计的测量方法。

由表(1)和表(2)的测量数据表明采用不同方法所获得的结果是全完一致的。因此测量者可根据本实验室的具体条件,选用适当的公式,设计适当的测量方法,即可在一定的条件下测得最佳的结果。

为了进一步验证上述方法的正确性,我们还将这种方法所测得的结果与MM602D同位素质谱计所

表 1

样 品	$\delta_{x-s_1} (\%)$	
	A	B
CO767	4.75	4.81
CO768	3.30	3.39
CO769	6.59	6.69
CO770	6.35	6.34
CO771	6.57	6.65
CO772	6.85	6.95

表 2

样 品	$\delta_{x-s_2} (\%)$	
	C	D
CO269	7.09	7.11
CO270	10.30	10.31
CO271	9.64	9.64
CO272	7.34	7.34
CO273	8.71	8.72

测得的结果进行比较。表3是用两台不同型号质谱计测得的数据。其中MAT-CH5的数据是根据公式(1)设计的方法测得的,MM602D的数据是用普通的方法测得的。

由表(3)的数据比较,两种类型仪器测得的结果在标准偏差($<10^{-4}$)内相符合。

表 3

仪 器	$\delta_{45}(01-02) (\%)$	$\delta_{45}(01-02) (\%)$
MAT-CH5	9.06	8.58
MM602D	8.96	8.68

此外,我们还将用这种方法所测得的结果与国外实验室测定的相比较。表4是我们实验室与美国O'Neil实验室测定的同一标准GISP对标准样

品的SMOW的 δ 值。两实验室的测定结果在标准误差 10^{-4} 以下也符合得很好。

表 4

标准样品	δ (‰)	$\delta^{18}O$ (GSP-SMOW)	
		北京大学	O'Neil
GISP		-24.65	-24.80

由上述的测定结果与国内外实验室测定的相比较,均符合得很好,从而说明用上述公式所设计的测量同位素比的方法所测得的数据无论是精密度或准确度都能满足要求。

双标准方法需要有一对标准样品,它们的同位素比的相对差值即 δ 值是已知的。因为它们是这个方法分析好待测样品的关键,所以要求它们的成份纯一,同位素成份不随时间改变,位于天然同位素的中间值。此外还要求在制备标准样品时一定要特

别认真仔细。保证制备好的标准是可靠的。并且在使用前经反复多次的质谱测量,得出精确可信赖的结果。方法中所使用的工作标准其同位素比值最好选择在标准样品和待测样品的同位素比值之间。这样可以尽可能地减少甚至消除因同位素比差别太大引入的系统误差。

此外,在使用第一组公式所设计的测量方法时,应注意到该组公式的测量内容较多,而且计算量也较大。根据误差传递定则,总的测量误差是各次测量的叠加。因此为了获得精密度较高的测量结果,各项 δ 值的测量误差务必尽量的小。

用第二和第三组公式设计的测量方法不需要工作标准,只要用两个标准样品的其中之一作参考标准就行。这种方法无论在测量或者在计算方面均比上述第一种方法简单。其不利之处是标准样品消耗量较大。

然而,设计一种测量程序及计算方法的最终目的是为了在极不利的条件下获得最佳的测量结果。

DOUBLE STANDARD METHOD OF ACCURATE DETERMINATION OF ISOTOPE RATIO

Mo Zhichao

Abstract

There are six equations have been derived from the double standard method of accurate determination of isotope ratio in this paper. Several methods of measuring isotope ratio can be designed according to the basis of these equations.

The determinate result of each method is coincide with the standard deviation. Most of the results measurd by MAT-Ch5 mass spectrometer coincided with that measured by M M 6 0 2 D mass spectrometer.