

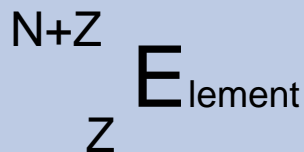
稳定同位素比率质谱技术培训:

同位素比率质谱测定基础

报告人：张凡

# 同位素比率的测定

“同位素”的定义：具有相同原子序数的同一化学元素的两种或多种原子之一，在元素周期表上占有同一位置，化学行为几乎相同，但原子质量或质量数不同，从而其质谱行为、放射性转变和物理性质有所差异。



Z = 质子数 (或原子序数)

N = 中子数

A = N+Z = 质量数

<b>H</b>																	He
Li	Be											B	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	<b>S</b>	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

- 同位素比率测定精度

元素	同位素	自然丰度 [%]
Hydrogen	$^2\text{H}$ (D)	0.015 <b>57</b>
Carbon	$^{13}\text{C}$	1.111 <b>40</b>
Nitrogen	$^{15}\text{N}$	0.366 <b>30</b>
Oxygen	$^{18}\text{O}$	0.200 <b>04</b>
Sulfur	$^{34}\text{S}$	4.215 <b>00</b>



自然丰度的变化范围

# IRMS测定结果数值表征

- 通常稳定同位素的比率值以相对的参考标准物来衡量，以 $\delta$ 为标记

$$\delta \text{ [‰]} = \frac{R_{\text{(样品)}} - R_{\text{(标样)}}}{R_{\text{(标样)}}} * 1000 = \left( \frac{R_{\text{(样品)}}}{R_{\text{(Reference)}}} - 1 \right) * 1000$$

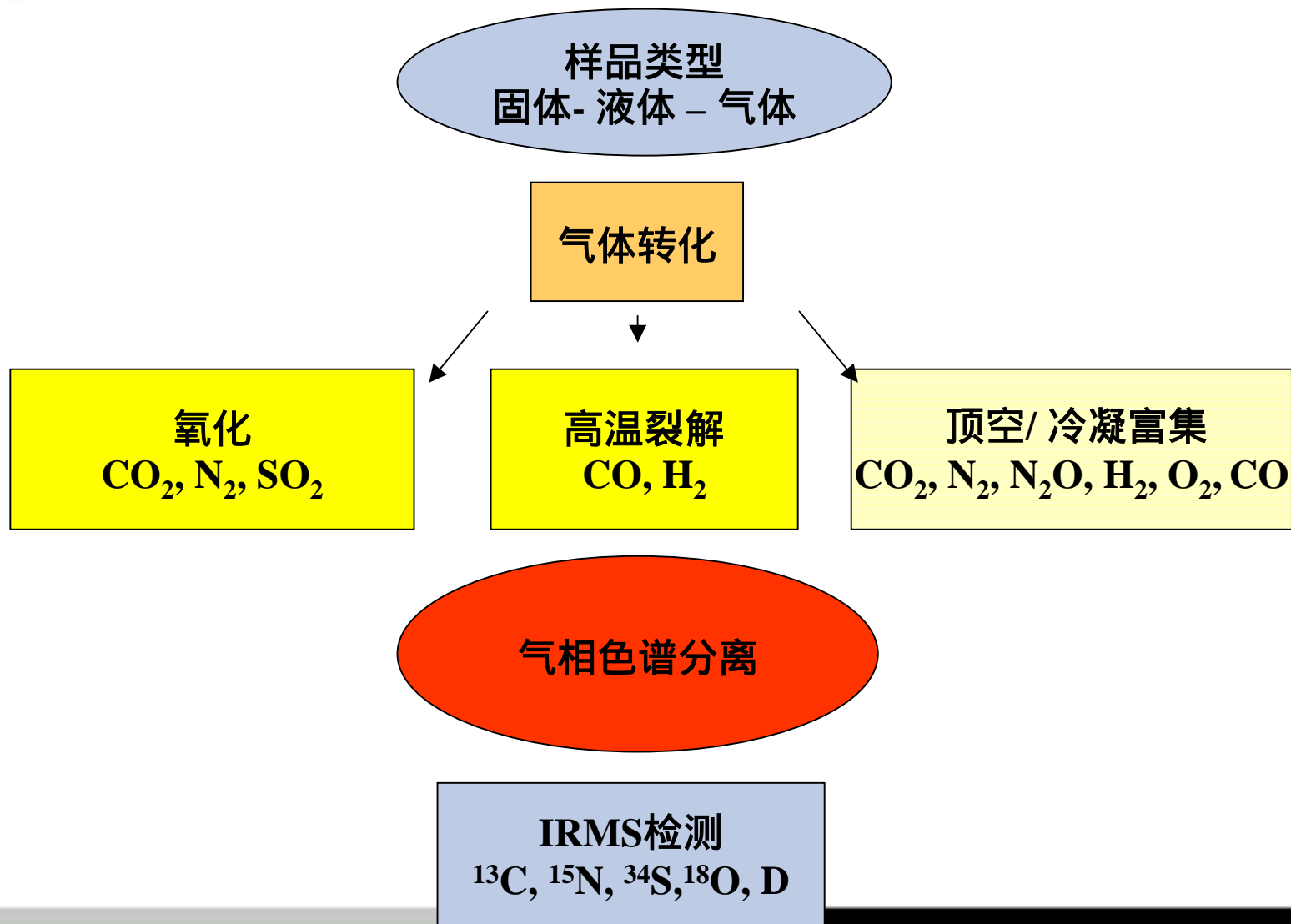
- 原因:

- 一种元素的几个同位素的绝对量测量,通常是十分困难
- 样品的同位素丰度的比率数值通常通过相对测量法检测

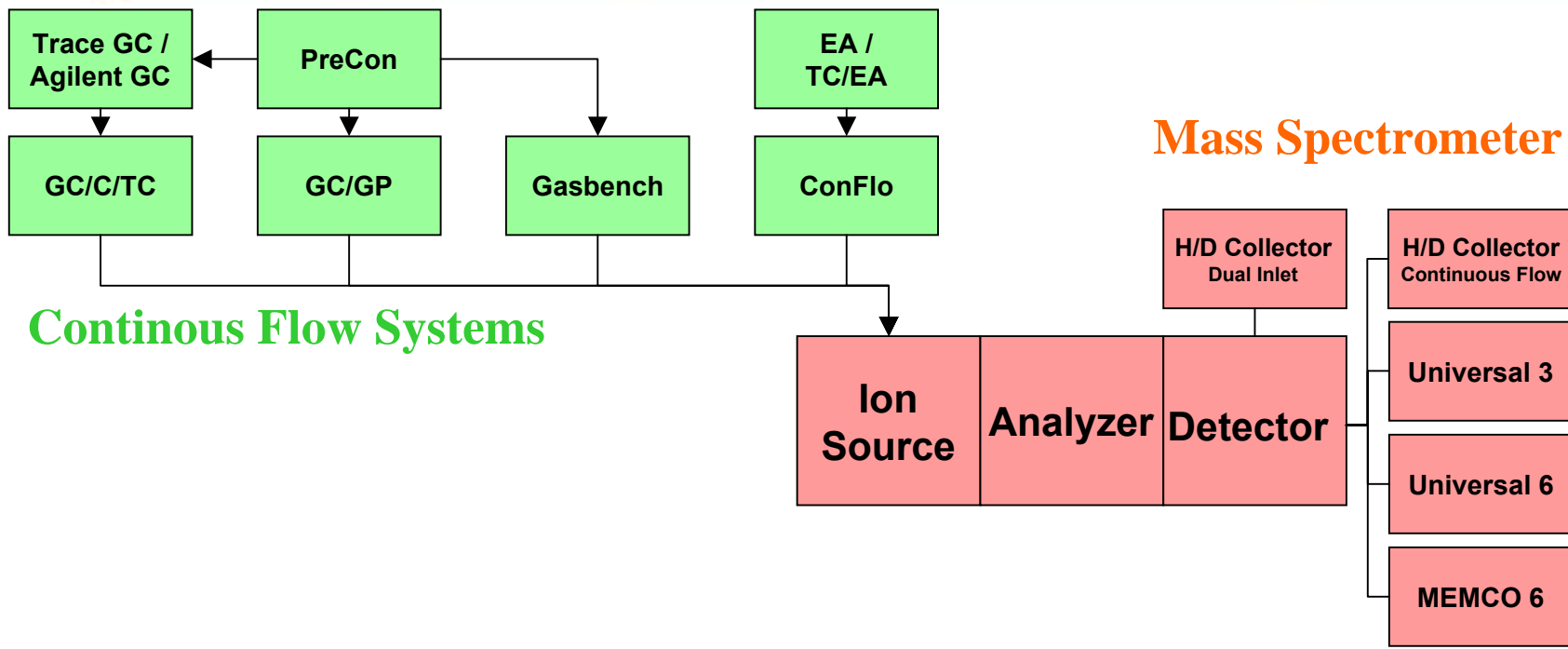
# 几种国际参考物的标准

元素比率	国际参考物	同位素比率, R Accepted value $\times 10^6$
Hydrogen $^2\text{H}/^1\text{H}$	SMOW ( <i>Standard Mean Ocean Water</i> )	$155.76 \pm 0.10$
Carbon $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	PDB ( <i>Pee Dee Belemnite</i> )	$11237.2 \pm 2.9$
Nitrogen $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	Air Nitrogen	$3676.5 \pm 8.1$
Oxygen $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	SMOW	$2005.2 \pm 0.43$
Sulfur $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	CDT ( <i>Canyon-Diabolo-Triolit</i> )	$45004.5 \pm 9.3$

# 同位素比率样品分析流程



# IRMS设备 组成



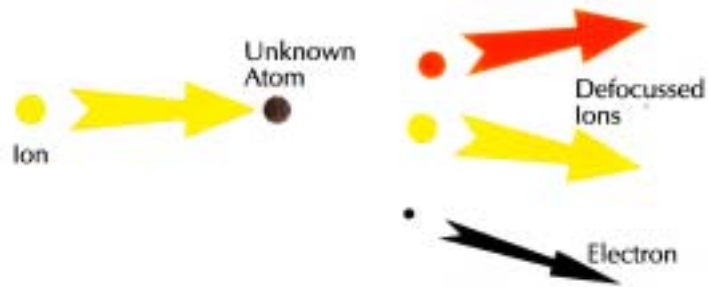
# 真空系统



- 离子源保护



- 避免形成粒子团



- 避免杂质离子的干扰

- Vacuum Ranges

- *Rough Vacuum:* 1000 – 1 mbar
- *Medium Vacuum:* 1 –  $10^{-3}$  mbar
- *High Vacuum:*  $10^{-3}$  –  $10^{-8}$  mbar
- *Ultra High Vacuum:* Less than  $10^{-8}$  mbar

# Fore Vacuum Pump

- Pfeifer “Duo 5” for the source
- Pfeifer “Duo 2.5” for the analyzer
- Pfeifer “Duo “2.5” for the inlet system



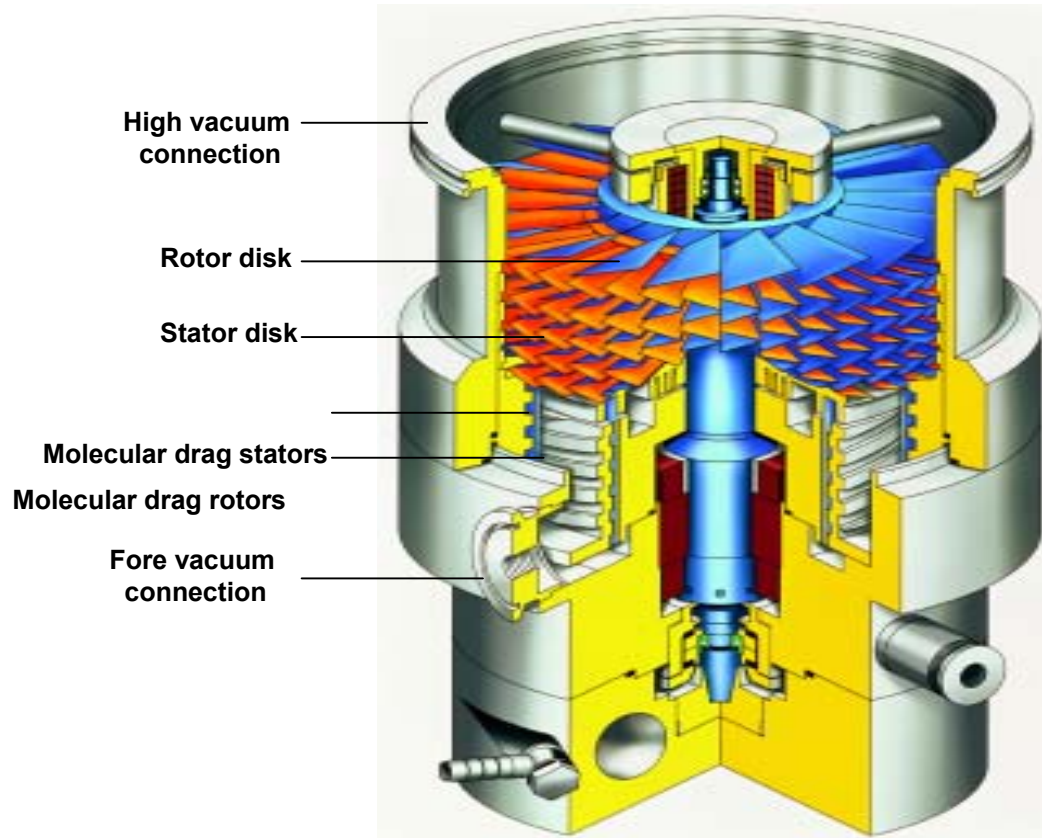
Duo 2.5



Duo 5



# 涡轮分子泵



# 离子源系统

- 电子碰撞电离技术原理可表示为以下两种形式:

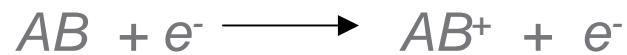
原子:

- 离子化:



分子

- 离子化:

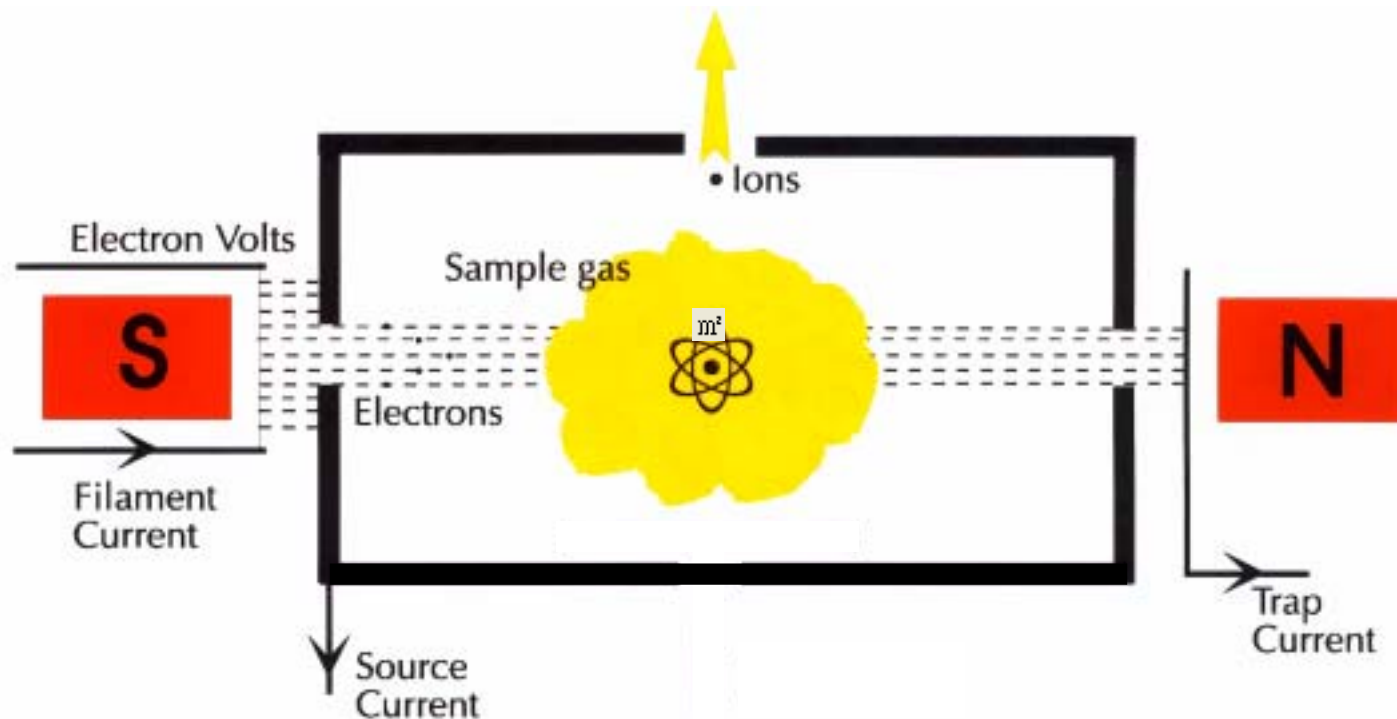


- 离子化并分裂:

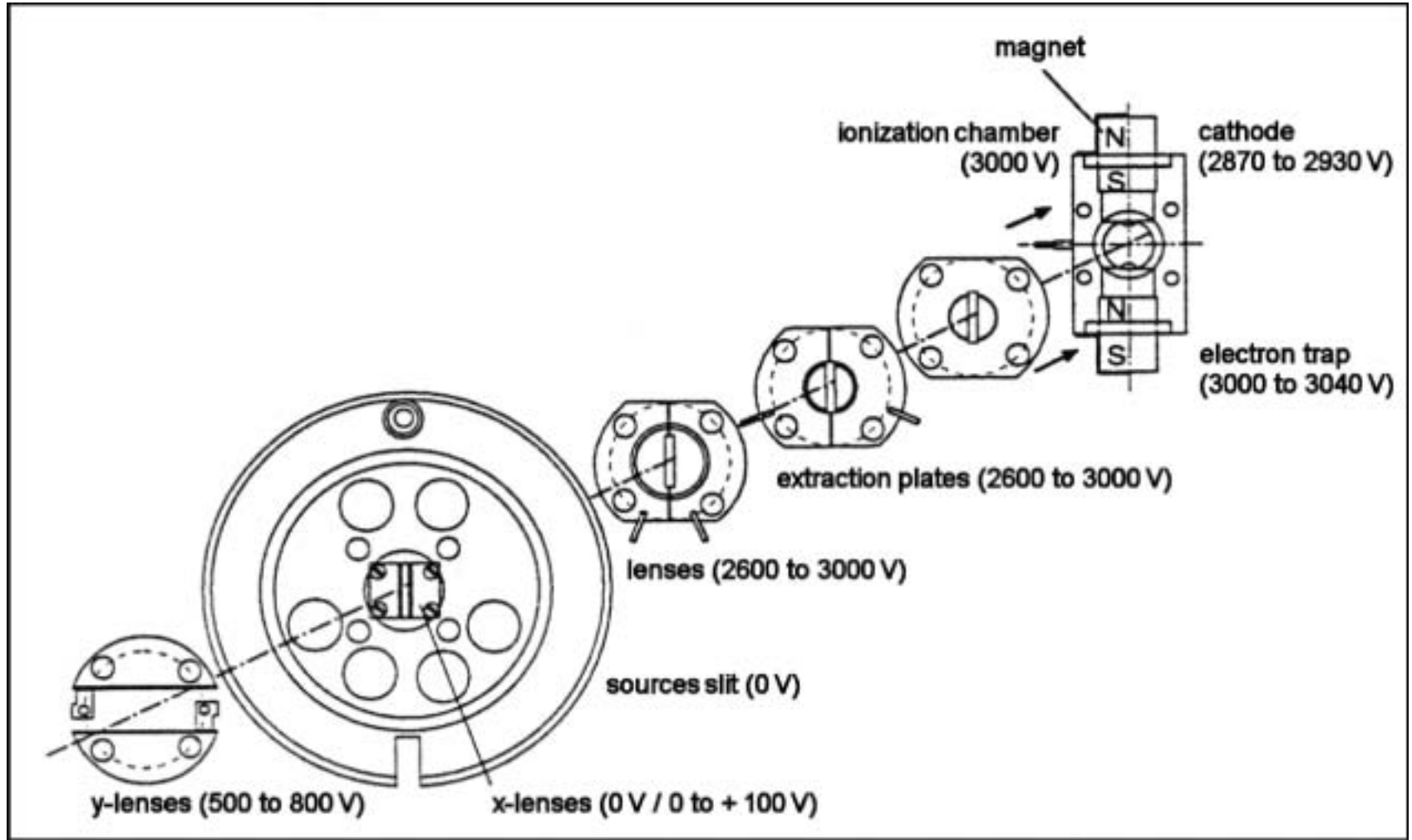


# 电子碰撞电离

在离子室内，样品气体电离成正离子，在电场作用下离子聚焦成束。并在加速电压作用下经过缝隙进入分析器



# Delta Plus Advantage / XP: Potentials of the Ion Source



# Basic Equation (1): How Fast is an Ion?

(1) 电势能:

$$E_{\text{Pot}} = q * U \quad U: \text{加速电压}$$

(2) 动能 :

$$E_{\text{Kin}} = \frac{1}{2} m * v^2$$

(3) 离子化后离子的电量

$$q = e = 1.6 * 10^{-19} \text{ As}$$

(4) 当电势能降低为零，即离子经离子源电压加速后飞出离子源出口缝隙，此时离子的电势能全部转化为动能:

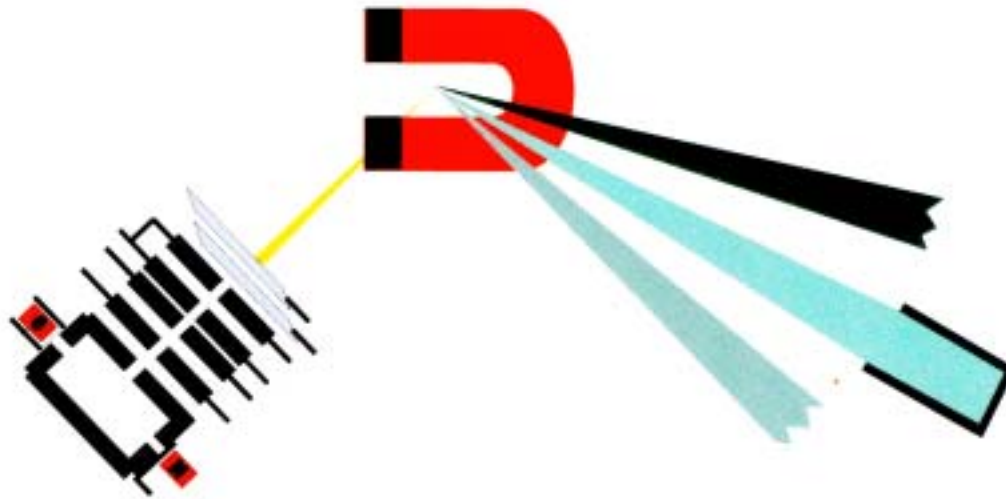
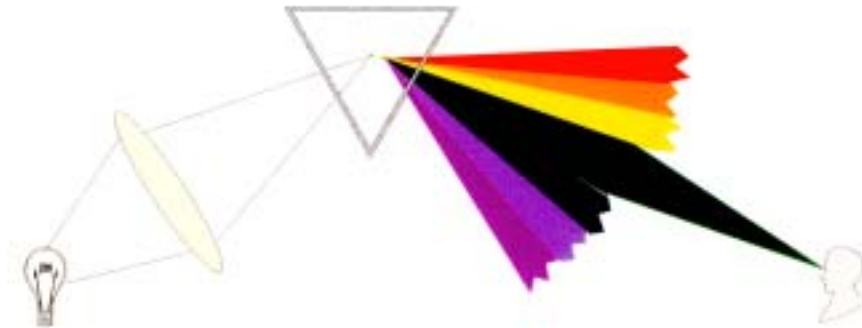
$$E_{\text{Kin}} = E_{\text{Pot}} \quad \longleftrightarrow \quad e * U = \frac{1}{2} m * v^2$$

(5) 离子的速度:

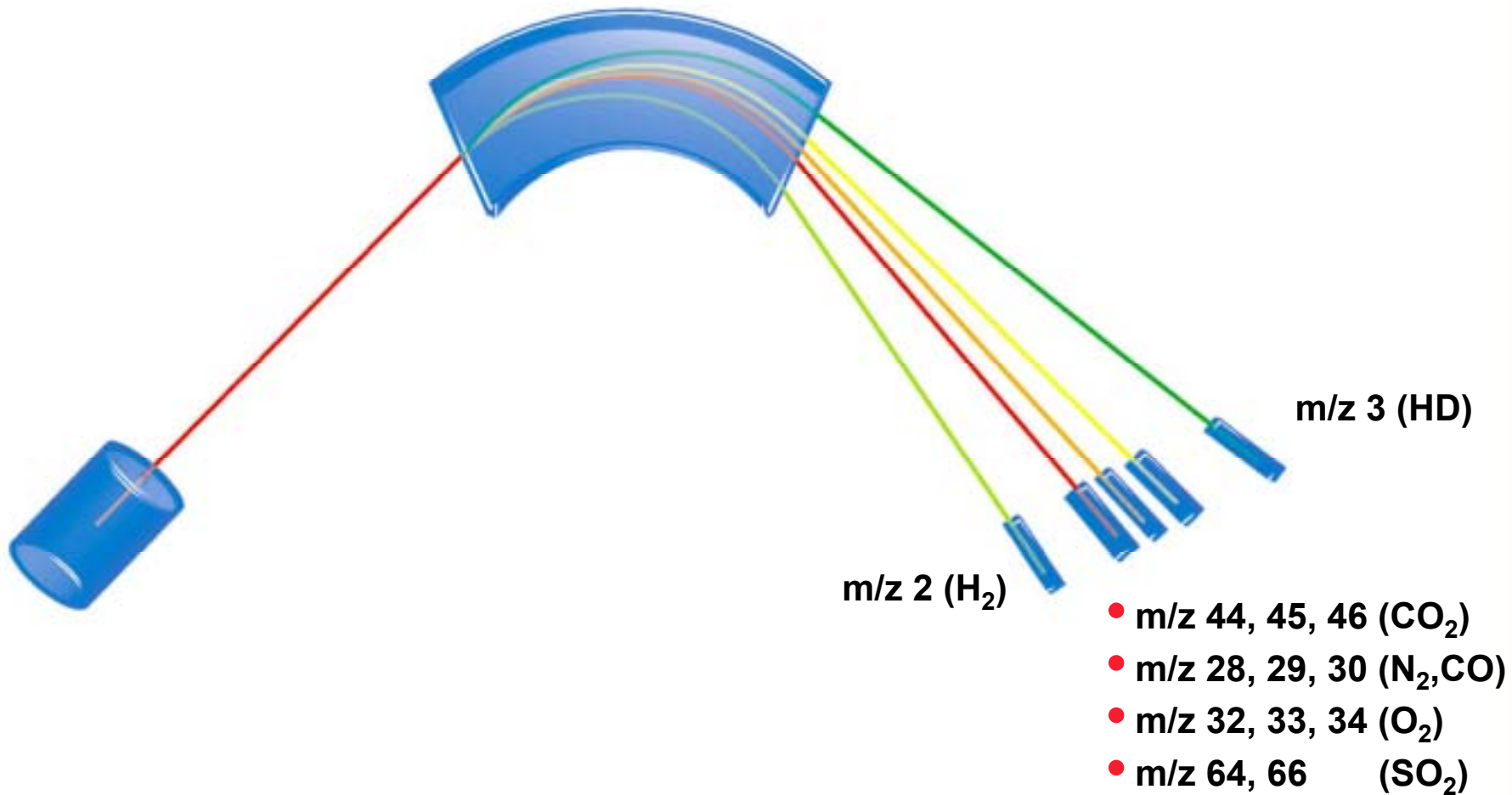
$$v = \sqrt{\frac{2 * e * U}{m}}$$

➤ .既越重的离子此时的速度则越慢

# 分析器系统



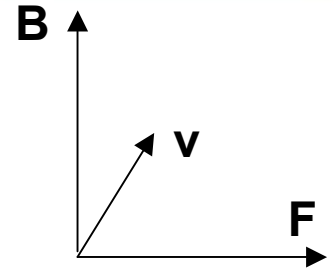
# CNOSH 通用检测器 (Delta Plus XL/XP)



# 相关公式

(1) 带电粒子的洛伦兹力:

$$F = q * v * B$$



(2) 粒子运动的受力 (离心力):

$$F_z = \frac{m * v^2}{r}$$

(1) = (2)

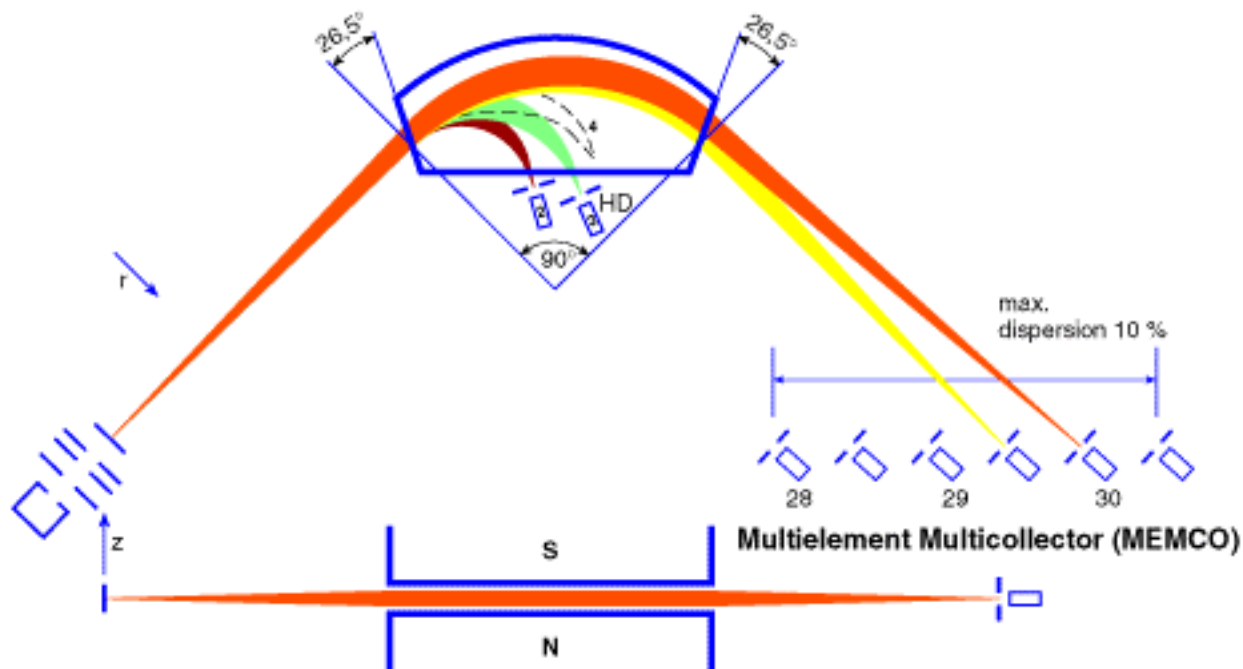
$$F_z = \frac{m * v^2}{r} = q * v * B$$

(3) 带电粒子的运动半径

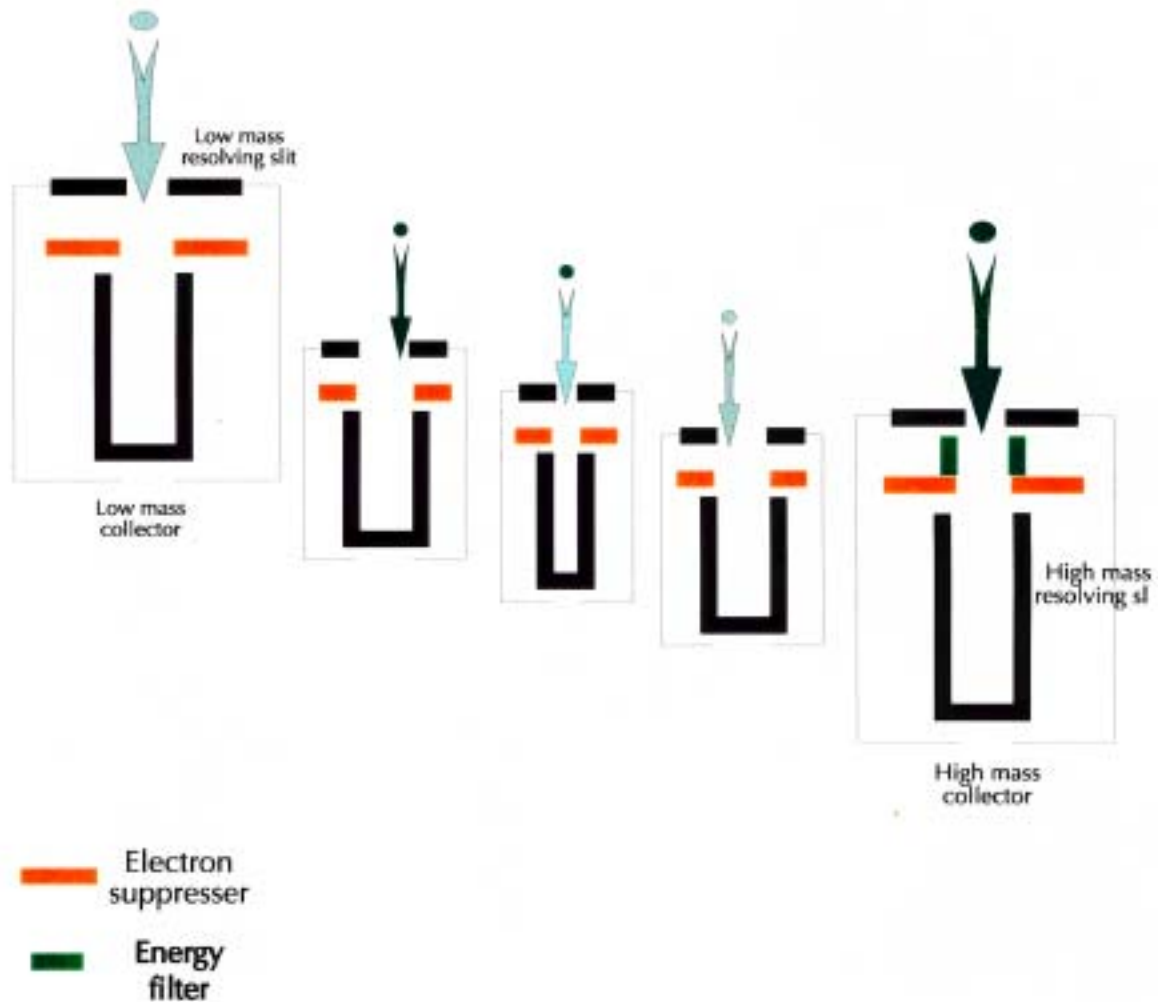
$$r = \frac{m * v}{q * B}$$

# 离子光学系统：消象散聚焦

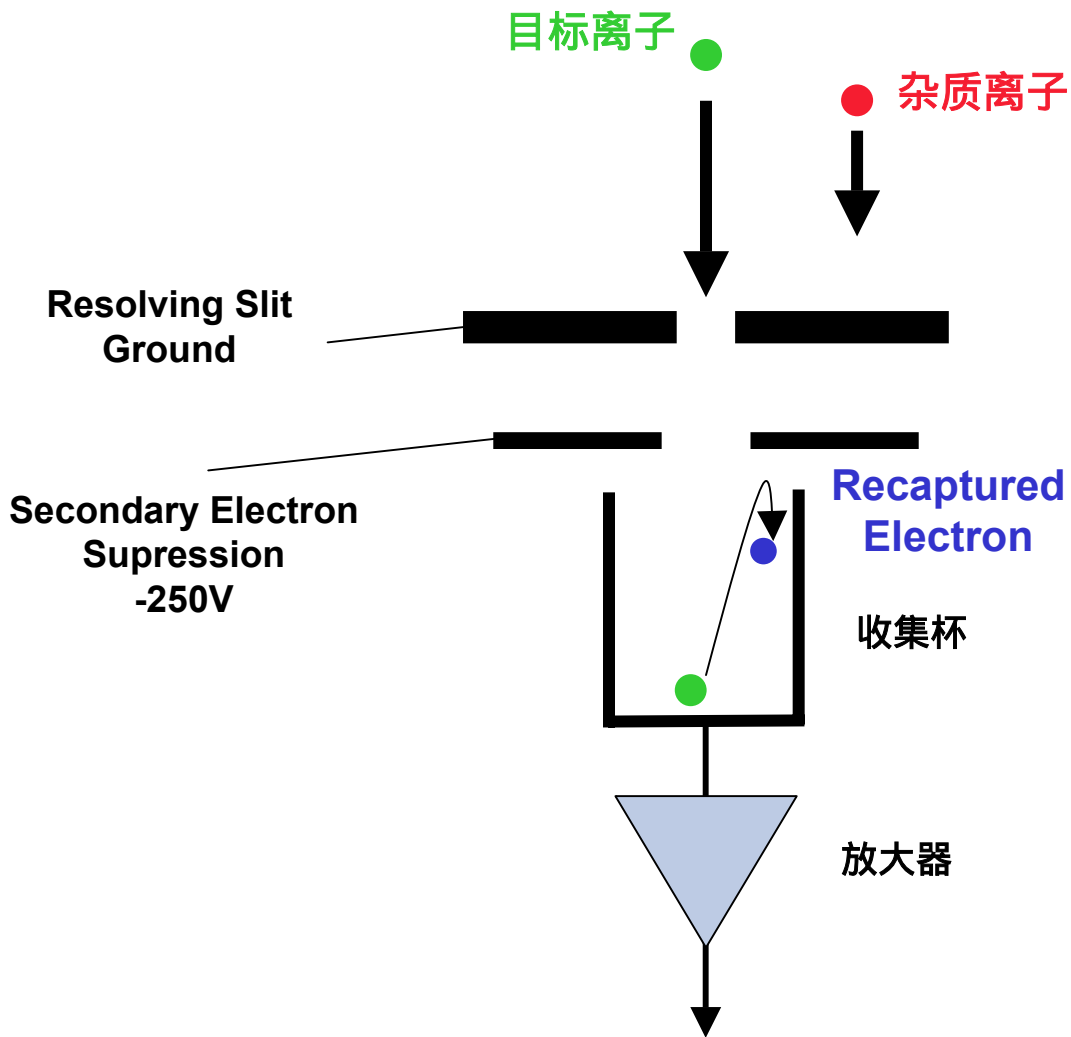
- 系统俯视图



# Delta Plus XL / XP: 标准检测器系统



# 收集器



# $^2\text{H}/^1\text{H}$ 分析: 质谱干扰

- 氢同位素质谱检测可能产生的离子:

- $m/z = 1$

- $\text{H}^+$

- $m/z = 2$

- $\text{H}_2^+$

- $\text{D}^+$

- $\text{He}^{2+}$

- $m/z = 3$

- $\text{HD}^+$

- $\text{H}_3^+$

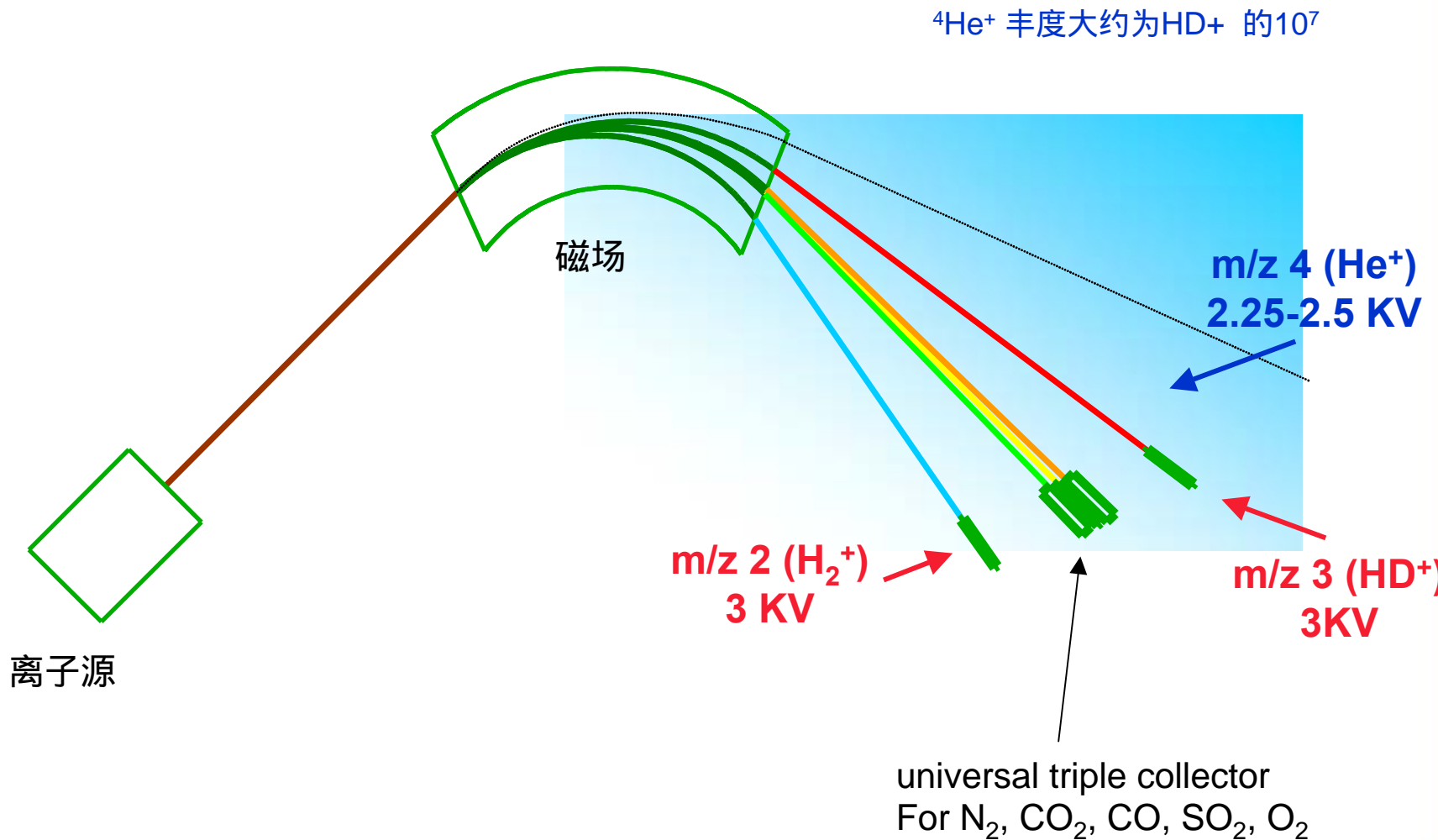
- $m/z = 4$

- $\text{D}_2^+$

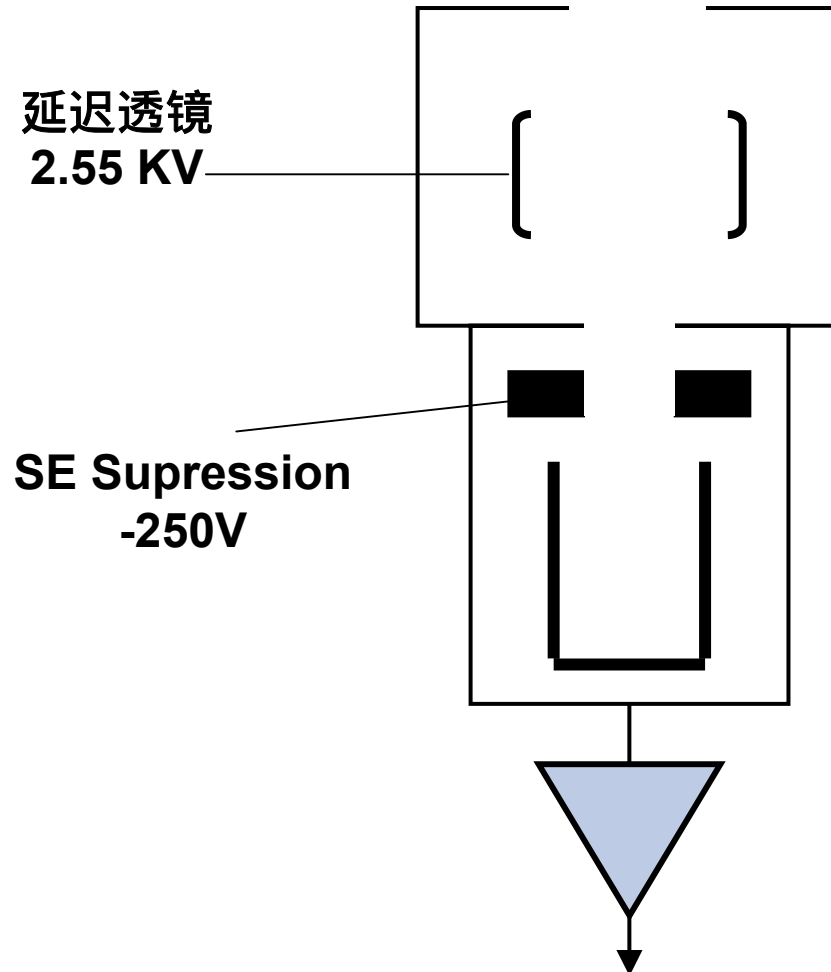
- $\text{He}^+$

同位素	丰度 [%]
$^1\text{H}$	99,985
$^2\text{H}$	0,015

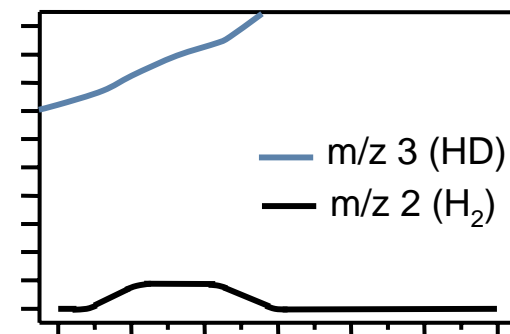
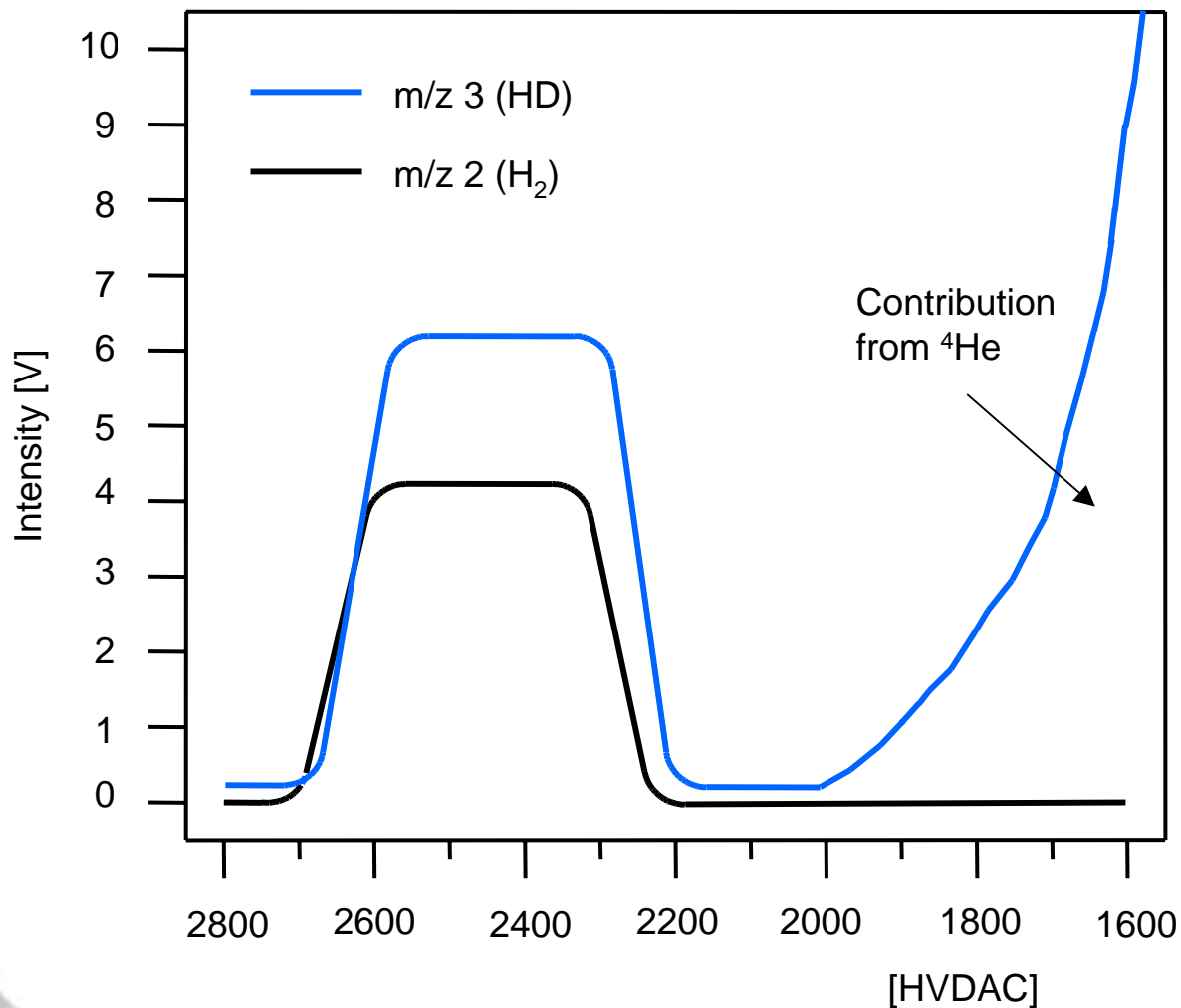
# Delta Plus XL / XP Ion Optics: $^2\text{H}/^1\text{H}$ Analysis



# $m/z=3$ 收集器



# $^4\text{He}$ 在 $m/z$ 3 检测中的抑制

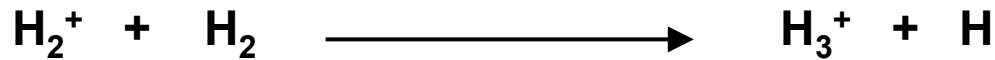


**without suppression**

# H<sub>3</sub><sup>+</sup> Factor

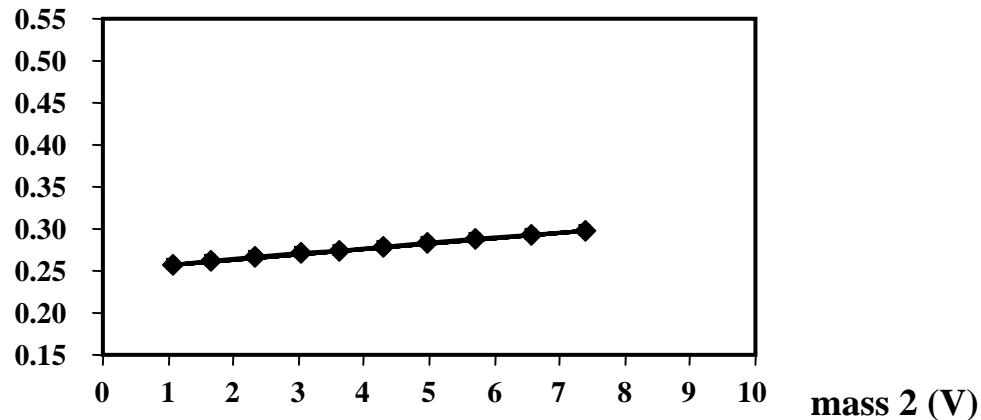
- 为什么需要检测 H<sub>3</sub><sup>+</sup> 系数?

H<sub>3</sub><sup>+</sup> production by ion molecule reaction:



- H<sub>3</sub><sup>+</sup> factor的检测:

$$\left( \frac{\text{HD} + \text{H}_3^+}{\text{H}_2} \right)$$



- **Thank you !**