DOI:10.16136/j.joel.2023.12.0579

基于反应显微成像谱仪测定氮、氧同位素的方法研究

石晓华[1*]，李雨田[2]，贾少奎[1]，周家琪[1]，曹子君[1]，任雪光[1*]

(1.西安交通大学 物理学院,陕西 西安 710000；2.火箭军工程大学 基础部,陕西 西安 710025)

摘要:同位素在农业、医学、军工武器、能源环境等领域都发挥着重要作用,同位素的测定在其应用过程中尤为重要,本文给出了一种新的基于反应显微成像谱仪的同位素测定手段。氮和氧是构成空气主要成分氮气和氧气的基本元素,同时对于生物体的各项生命活动具有重要意义。由于氮、氧元素在自然界均具有稳定的同位素且存在显著的同位素效应,因此关于它们同位素的测定就非常重要。本文借助第三代反应谱仪即反应显微成像谱仪装置,选取氮气和氧气为靶气体开展电子碰撞实验,成功测定出氮和氧靶气体中的同位素,同时在结果中得到了和自然界中相同的同位素丰度比,验证了利用反应显微成像谱仪测定同位素的可靠性,能区分质量分数仅相差一的同位素也证明当前反应谱仪装置具备超高测量精度。

关键词:同位素；反应显微成像谱仪；飞行时间(*TOF*)谱；丰度比

中图分类号:O56 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-0086(2023)12-1307-06

The study of measuring isotope of nitrogen、oxygen based on reaction microscope spectroscopy

SHI Xiaohua[1*], LI Yutian[2], JIA Shaokui[1], ZHOU Jiaqi[1], CAO Zijun[1], REN Xueguang[1*]

(1. School of Physics, Xi′an Jiaotong University, Xi′an, Shaanxi 710000, China; 2. Foundation Department, PLA Rocket Force University of Engineering, Xi′an, Shaanxi 710025, China)

Abstract: Isotopes play an important role in agriculture, medicine, military weapons, energy and environment, et al. so the detection of isotopes is particularly important. A new method of isotope identification based on reaction microscope spectroscopy is presented in this paper. The nitrogen and oxygen are the basic elements that make up the main components of air and they play an important role in all kinds of life activities. Because nitrogen and oxygen have stable isotopes and significant isotopic effects in nature, the determination of their isotopes is very important. In this paper, nitrogen and oxygen are selected as target gases to carry out electron collision experiments with the help of the third-generation reaction spectrometer, namely the reaction microscopic imaging spectrometer. Isotopes in the target gases of nitrogen and oxygen are successfully determined, and the same isotope abundance ratio as in nature is obtained in the results, which verifies the reliability of isotope determination by the reaction microscopic imaging spectrometer. The ability to distinguish isotopes with only one difference in mass fraction also demonstrates the extremely high measurement accuracy of current reaction spectrometer devices.

Key words: isotope; reaction microscope spectroscopy; time of flight (*TOF*) spectrum; abundance ratio

0 引 言

同位素是指具有相同质子数和不同中子数的同种元素的不同原子。“同位”意为它们在元素周期表中占有同一位置,化学行为几乎相同,但原子量或质量数不同,从而其质谱行为、放射性转变和物理性质有所差异[1-3]。同位素的发现使人们对原子结构的认识更深一步,并且与许多同位素相

* **E-mail**: ronda.shi@mail.xjtu.edu.cn; renxueguang@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期:2022-08-11 **修订日期**:2022-11-04

基金项目:国家自然科学基金(11974272,11774281,11875219)和火箭军工程大学青年基金(2021QN-B030)资助项目

关的技术在很多领域都有重要应用。在农业方面，利用同位素示踪技术研究农药和化肥的合理使用方法及土壤的改良措施等，为农业增产提供了新的措施[4-6]；在医学方面，同位素在免疫学、分子生物学、遗传工程的研究和发展基础核医学中也发挥了重要作用[7-9]；此外，同位素技术还被广泛应用于军工武器[10]、工业生产、能源环境[11]、科学研究、生物医疗技术[12-14]等各个领域。

氮和氧是构成空气的主要成分氮气和氧气的元素分子，一直是人们重点研究的对象。此外，氮是参与各项生命活动的主要元素之一，在各种生物体、食物链、生态系统的运行、整个生物圈功能的实现中具有不可或缺的作用。因此，自然环境中稳定存在的氮同位素在全球氮循环研究中具有非常重要的地位和作用[15]。如果按质量计算，氧在宇宙中的含量仅次于氦和氢，而在地壳中，氧则是含量最为丰富的元素。氧不仅占了水质量的89%，也占了空气体积的20.9%。同时，构成有机体的主要化合物均含有氧，包括碳水化合物、脂肪和蛋白质。除了极少数动物外，几乎所有复杂生物的细胞呼吸作用都需要氧气参与。在化学性质方面，N_2和O_2分子在绝大部分环境中处于相对稳定的状态，而N_2和O_2分子在地球大气中形成的动力学知识，对于完整地描述大气物质的演化以及提供大气环境的研究是极其重要的。在分子结构方面，N_2和O_2均为相对简单的分子，N_2和O_2阳离子的物理化学性质在天体物理及大气中扮演着非常重要的角色，这引起了科研工作者极大的兴趣。

目前，测定同位素常用的方法主要有化学法和质谱仪分析法[16]，但是化学法精度较低且适用范围较小。质谱仪分析法很大部分的工作均需借助进口的仪器设备才可进行，国内仅有为数不多的几个小组致力于该领域的技术探索[17]。本文将介绍一种借助反应显微成像谱仪技术区分氮氧同位素的方法，实验基于西安交通大学物理学院激光与粒子束研究所自主研发搭建的新一代反应显微成像谱仪装置进行[18]。实验中利用120 eV的入射电子碰撞靶物质与其发生反应，有效实现了在4π立体角范围内收集测量末态电子和离子，进而得到末态电子和反冲离子的信息，实现全微分测量，再进一步通过分析收集到的产物信息最终得到反应过程的动力学信息。此外，该谱仪还选用了光阴极电子枪来产生电子束，解决了热阴极电子枪电子能散大的问题，并且光电子枪的体积也比较小，所以放置位置更具有灵活性。目前，借助该实验平台，已成功开展了多种类的元素同位素测定实验，并且实验结果表明利用该装置测定同位素具有准确性和说服力。

1　实验装置

图1是笔者所在团队西安交通大学物理学院激光与粒子束研究所自主研制搭建的第三代电子动量反应谱仪，即反应显微成像谱仪的整体结构示意图。如图所示，光电子枪沿$+Z$方向出射电子束，出射电子束在反应区与超音速气体冷靶产生的$-Y$方向的气体靶发生碰撞，碰撞后的电离电子与散射电子在电场和磁场的共同作用下经过加速区与无场漂移区后打在电子探测器上，从碰撞点到探测器的飞行时间(time of flight，*TOF*)信息与到达探测器瞬间的位置信息(x,y)均可被探测器记录收集。未参与反应的电子会通过探测器中间的小孔不被收集，进而减小对真实电子信号的影响。另外，反应产生的阳离子则在电场的作用下沿着相反的方向到达另一端的离子探测器被收集记录。由于离子质量较电子质量大，因此磁场对离子运动轨迹的影响可忽略。匀强电场E由一系列相互平行的环状电极片产生，方向沿$-Z$，与电子束出射方向相反。匀强磁场B由一对亥姆霍兹线圈产生，方向沿$+Z$，其目的是有效约束电子的飞行轨迹，增大电子的收集立体角，提升采集效率。另外，为了消除地磁场对电子飞行轨迹的影响，团队额外搭建了两对方形亥姆霍兹线圈，反应显微成像谱仪装置的实物图如图2所示。

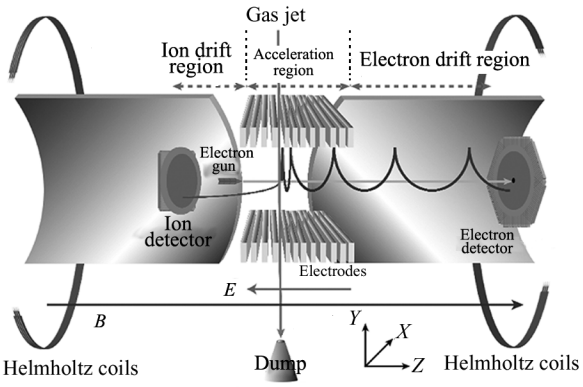

图1　反应显微成像谱仪装置示意图[18]

Fig. 1　Schematic diagram of the experimental apparatus: reaction microscope spectroscopy[18]

该实验装置具有诸多优势：比如能量动量分辨率高，已有的测量结果表明该装置的电子能量分辨率达到4.5 eV，离子动量达到1.35 a.u.，可以对产物离子实现全空间测量等，获得电子和离子的三维空间的动量，以及粒子的角分布和动能等信息[19]；实验的本底噪声较低，能够有效排除对实验结果的干

扰。本文借助该高性能的实验装置开展了电子束碰撞 N_2 和 O_2 分子的实验,并对测量得到的实验数据使用 go4 程序进行处理,在结果中成功测定出了同位素,其实验结果也更进一步证实了该实验装置测量结果的准确性。

图 2　反应显微成像谱仪装置实物图[19]

Fig. 2　Physical picture of the reaction microscope spectroscopy[19]

2　实验原理

反应谱仪能够实现在 4π 立体角范围内对反应末态的带电粒子的收集测量。在对反冲离子、电离电子、散射电子进行三重符合时,可以利用时间位置灵敏探测器获得电子和离子的 *TOF* 和位置信息,其中 *TOF* 的起始信号由光阴极电子枪的脉冲信号源提供,位置信息则由电信号传输到阳极丝两端的时间信号获得。

在测量获得的数据中, *TOF* 这项信息非常关键,在数据处理初期可以通过 *TOF* 鉴别反冲离子的种类。反冲离子的质量和电荷量的比值不同,在电场加速下到达离子探测器的 *TOF* 不同,可以通过这个信息去区分、甄别电荷和质量比值不同的粒子,由此确定粒子的种类。离子到达探测器所用的 *TOF* 等于其在加速区和漂移区的 *TOF* 之和:

$$TOF = \sqrt{m} \cdot \left(\frac{\sqrt{2}L_1}{\sqrt{E_0 + qU \pm \sqrt{E_0}}} + \frac{L_2}{\sqrt{2(E_0 + qU)}} \right), \quad (1)$$

式中,m 是飞行离子的质量,L_1 是加速区的长度,E_0 是离子在平行于电场方向的初始动能,L_2 是漂移区的长度,q 是碰撞后离子所带的电荷,U 是电极片所加电压的大小。当离子在平行于电场方向的初始动能为零时,即 $E_0 = 0$,离子的 *TOF* 满足下式:

$$TOF \propto \alpha \sqrt{\frac{m}{q}} + \beta, \quad (2)$$

式中,α 和 β 是由实验中的设置参数来确定的,它由腔体内加速区、无场漂移区长度以及电场大小等共同决定。从式中可以看出质量与电荷量比值不同的离子其 *TOF* 也是不同的,对于不同的实验,其 α 、β 的值也是不同的,但是对于同一次实验,α 和 β 是定值。每次实验前,需要先进行 *TOF* 的标定,确定本次实验的 α 、β 值,以便进一步对实验中的所有一维 *TOF* 谱中的峰所代表的离子种类逐个进行确定。这也是区分同位素的主要依据。

3　实验结果与讨论

图 3(a)为 N_2 作为气体靶分子与电子束流碰撞后所产生的一维反冲离子 *TOF* 谱,图中横坐标为反冲离子 *TOF* (μs),纵坐标为相对强度。可以看出,在 27.9 μs、28.4 μs、39.5 μs 以及 40.2 μs 分别存在 4 组峰位,根据一次电离产量高于二次电离、自然界中 N 元素各同位素的丰度以及对 *TOF* 的标定,可以得出产量最高的峰对应的是质荷比为 28 的离子 $^{14}N_2^+$,即 39.5 μs 所对应的离子为 $^{14}N_2^{2+}$;而 *TOF* 较小区域产量最高的是 $^{14}N_2^{2+}$,即在 27.9 μs 对应的离子为 $^{14}N_2^{2+}$;基于这两种粒子的 *TOF* 和质荷比,代入式(2),可以标定出此次实验的 α 和 β 值,即:

$$TOF = 7.48\sqrt{\frac{m}{q}} - 0.10, \quad (3)$$

进而就可以得到一维 *TOF* 谱中其他峰所对应的离子种类。通过观察可以发现在 *TOF* 谱中还存在其他产量比较少的峰,推测其原因是氮气中存在一定量的同位素,进而产生了质荷比相近的峰。将这些峰

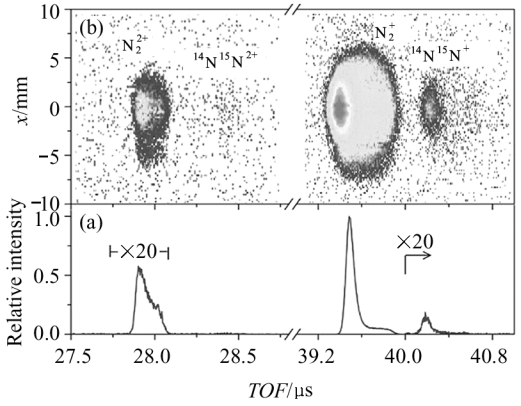

图 3　电子碰撞 N_2 分子的反冲离子飞行时间谱:(a) 反冲离子一维飞行时间谱;(b) 反冲离子 *x-TOF* 二维谱

Fig. 3　*TOF* spectra of recoil ions for electron-impact on nitrogen molecule:(a) 1D TOF spectrum of recoil ions; (b) 2D *x-TOF* coincidence spectrum of recoil ions

值对应的 *TOF* 带入标定出的 *TOF* 表达式，可以得到 28.4 μs 和 40.2μs 两个峰位所对应的质荷比分别为 14.5 和 29.5，那么对应的离子种类分别为$^{14}N^{15}N^{2+}$和$^{14}N^{15}N^{+}$，标定出的各个离子种类对应的信息如表 1 所示。

表 1　电子碰撞 N_2 分子反冲离子飞行时间谱标定结果

Tab. 1　Ions species calibrated by TOF spectra for nitrogen molecule

Calibration equation	*TOF* /μs	*m*/*q*	Ion species
$TOF = 7.48\sqrt{\frac{m}{q}} - 0.10$	27.9	14.0	$^{14}N_2^{2+}$
	28.4	14.5	$^{14}N^{15}N^{2+}$
	39.5	28.0	$^{14}N_2^{+}$
	40.2	29.5	$^{14}N^{15}N^{+}$

自然界中的 N 元素共有两种天然同位素，分别为^{14}N和^{15}N，其天然丰度分别为 99.64%和 0.36%。根据对一维反冲离子 *TOF* 谱中两种同位素一价阳离子所对应峰位的计算，排除实验中噪声信号的影响后，可以计算出两种同位素的一价阳离子产生比例分别占总产生数量的 99.75%和 0.25%，误差小于 0.2%，与 N 元素在自然界的天然丰度基本一致。

同样的方法得到 M）了 O_2 分子的碰撞实验结果，图 4(a)所示为 O_2 作为气体靶分子与电子束流碰撞后所产生的一维反冲离子 *TOF* 谱，图中横坐标为反冲离子 *TOF*（μs），纵坐标为相对强度。从图 4(a)中可以看出，在 29.8 μs、42.2 μs、42.9 μs 以及 43.5 μs

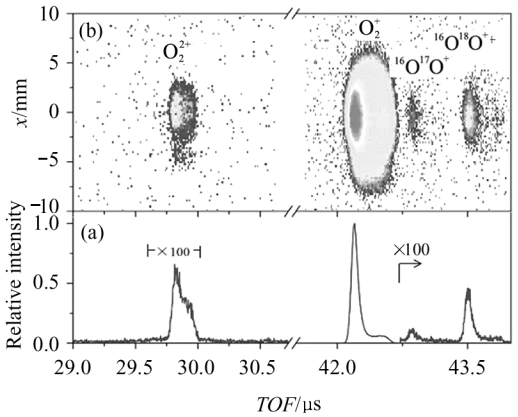

图 4　电子碰撞 O_2 分子的反冲离子飞行时间谱：(a) 反冲离子一维飞行时间谱；(b) 反冲离子 *x*-*TOF* 二维谱

Fig. 4　*TOF* spectra of recoil ions for electron-impact on oxygen molecule: (a) 1D TOF spectrum of recoil ions; (b) 2D *x*-*TOF* coincidence spectrum of recoil ions

左右分别存在 4 组峰位，根据一次电离产量高于二次电离以及自然界中 O 元素各同位素的丰度比，可以得到产量最高的峰对应的是$^{16}O_2^+$，即 42.2 μs 对应的离子为$^{16}O_2^+$；而 *TOF* 较小区域产量最高的是O_2^{2+}，即在 29.8 μs 对应的离子为$^{16}O_2^{2+}$；基于这两种粒子的 *TOF* 和质荷比，可以标定出 α 和 β，即：

$$TOF = 7.48\sqrt{\frac{m}{q}} - 0.14, \tag{4}$$

进而可以得到一维 *TOF* 谱中其他峰所对应的离子种类。通过观察可以发现，在 *TOF* 谱中还存在其他产量比较少的峰，推测其原因是氧气中存在一定量的同位素，进而产生了质荷比相近的峰。将每个峰值对应的 *TOF* 带入标定出的 *TOF* 表达式，可以得到 42.9 μs 和 43.5 μs 两个峰位对应的质荷比分别为 33 和 34，那么对应的离子种类分别为$^{16}O^{17}O^+$和$^{16}O^{18}O^+$，标定出的各个离子种类对应的信息如表 2 所示。

表 2　电子碰撞 O_2 分子反冲离子飞行时间谱标定结果

Tab. 2　Ions species calibrated by *TOF* spectra for oxygen molecule

Calibration equation	*TOF* /μs	*m*/*q*	Ion species
$TOF = 7.48\sqrt{\frac{m}{q}} - 0.14$	29.8	16	$^{16}O_2^{2+}$
	42.2	32	$^{16}O_2^{+}$
	42.8	33	$^{16}O^{17}O^{+}$
	43.5	34	$^{16}O^{18}O^{+}$

自然界中的O元素共有3种同位素，分别为^{16}O、^{17}O及^{18}O，其天然丰度分别为 99.76%、0.04%及 0.21%。根据对一维反冲离子 *TOF* 谱中 3 种同位素一价阳离子所对应峰位的计算，排除实验中噪声信号的影响后，可以计算出 3 种同位素的一价阳离子产生比例分别占总产生数量的 99.83%、0.02%及 0.15%，误差小于 0.1%，与 O 元素在自然界的天然丰度基本一致。

从图 4(b)中可以清晰地看到，N_2^{2+} 离子周围的背景信号很弱，说明测量过程中 N_2^+ 和 O_2^+ 碎片被很好地消除了。也就是说，实验背景噪声很低，很好地消除了之前其他研究中无法排除的背景信号的影响，测量结果更加准确。

综合氮气和氧气的实验结果可以看出，利用反应显微成像谱仪技术成功地区分出质量分数仅相差一的同位素分子，且很好地消除了背景噪声的影响，得到与自然界同位素丰度比相同的结果，说明基于反应显微成像谱仪区分同位素具有准确性和可靠

性,可以用来区分同位素并计算同位素的丰度比。

4　结　论

本文介绍了借助反应显微成像谱仪装置区分 N 元素和 O 元素的同位素的方法和结论,并在很好地消除了噪音信号影响的前提下得到了各自同位素的丰度比。结果与自然界中天然存在的同位素占比相符,证明了基于反应显微成像谱仪区分同位素的可行性,提供了一种新的区分同位素并测定同位素丰度比的实验方法。后期可以尝试基于该反应谱仪进行的同位素拓展实验,例如"同位素效应"影响分子稳定性的实验、N_2 和 O_2 分子等各种分子发生碰撞的电离机制等实验。

参考文献:

[1] WANG W M. Isotope and isotope generator principle and use[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2017,43(12):69.
王维民.同位素及同位素发生器原理与使用[J].化工设计通讯,2017,43(12):69.

[2] DING T P. Hydrogen and oxygen isotope geochemistry [M]. Beijing:Gelolgy Press,1980.
丁悌平.氢氧同位素地球化学[M].北京:地质出版社,1980.

[3] ZHU X K,WANG Z C,CHEN H Y. Advances in isotope geochronology and isotope geochemistry: A Preface[J]. Journal of Earth Science,2022,33(1):1-4.

[4] HAO Y P,SONG X W,XU Y H. Application of Pu isotope tracer technique in soil erosion research[J]. Chinese Journal of Applied Ecology,2022,33(6):1482-1488.
郝永佩,宋晓伟,徐仪红.Pu 同位素示踪技术在土壤侵蚀研究中的应用[J].应用生态学报,2022,33(6):1482-1488.

[5] FROIDEBAUX P, STEINMANN P, POURCELOT L. Long-term and long-range migration of radioactive fallout in a Karst system[J]. Environment Science & Technology, 2010,44:8479-8484.

[6] TUNER M,RUDIN M,CIZDZIEL J,et al. Excess plutonium in soil near the Nevada Test Site,USA[J]. Environmental Pollution,2003,125:193-203.

[7] WANG L S,SONG L J,DAI X X. Advances in targeted alpha therapy:preparation and separation of alpha radionuclides[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry,2022,44(3):326-338.
王路生,宋丽娟,戴雄新.α 放射性核素靶向治疗研究进展:α 核素的制备与分离[J].核化学与放射化学,2022,44(3):326-338.

[8] DAI T C,XIA Z Q,ZHANG J H. CC/MS analysis of amino acids labeled with stable isotopes[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society,1988,9(1):9-18.
戴腾昌,夏宗勤,张建华.稳定同位素医学应用中氨基酸的有机质谱分析[J].质谱学报,1988,9(1):9-18.

[9] KOJIMA S, CUTTLER J M, SHIMURA N, et al. Present and future prospects of radiation therapy using-emitting nuclides[J]. Dose Response,2018,16:1-8.

[10] DUAN T,DING Y,LUO S L. Return to nature:reflections and progress on solidified nuclides in artificial rocks[J]. Journal of Inorganic Materials,2021,36(1):25-35.
段涛,丁艺,罗世淋.回归自然:人造岩石固化核素的思考与进展[J].无机材料学报,2021,36(1):25-35.

[11] SHAO Y,YANG G S,ZHANG J L. Progress in the analysis of artificial radionuclide 236U and its application[J]. Chemical Journal,2021,79(6):716-728.
邵阳,杨国胜,张继龙.人工放射性核素 236U 的分析方法进展及其应用[J].化学学报,2021,79(6):716-728.

[12] DONG W T,RAWAT E S,STEPHANOPOULOS G,et al. Isotope tracing in health and disease[J]. Current Opinion in Biotechnology,2022,76:102739.

[13] JIANG X Y,YAN D,HE Y X,et al. Biological effects of radionuclides on plants[J]. Carcinogenesis, Teratogenesis & Mutagenesis,2022,34(3):237-241.
姜晓燕,闫冬,何映雪,等.放射性核素对植物的生物效应[J].癌变·畸变·突变,2022,34(3):237-241.

[14] HUANG L Q,LI S F,SUN G,et al. Current applications and prospects of radionuclide for therapy[J]. Journal of Isotopes,2021,34(4):412-420.
黄立群,李曙芳,孙鸽,等.放射性核素的治疗应用及展望[J].同位素,2021,34(4):412-420.

[15] QIN D D. Development of standard materials for stable isotopes of carbon and nitrogen ($\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$) in sediments [D]. Qingdao:Qingdao University of,2017.
秦德谛.沉积物中碳,氮稳定同位素($\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$)标准物质研制[D].青岛:青岛大学,2017.

[16] WEI X J,QIN Z,WU H X,et al. Research development of inorganic and isotopic mass spectrometry in analysis of uranium materials[J]. Journal of Chinese Mass Spectrom-

etry Society,2019,40(5):427-433.
魏兴俭，秦震，吴昊曦，等.铀材料分析中的无机与同位素质谱法研究进展[J].质谱学报,2019,40(5):427-433.

[17] WANG G Y,ZANG B,GU Z. Development and application of mass spectrometer technology[J]. Modern Scientific Instruments,2009,12(6):124-128.
王桂友,臧斌,顾昭.质谱仪技术发展与应用[J].现代科学仪器,2009,12(6):124-128.

[18] LI Y T. Study of intramolecular proton migration in the dissociation kinetics of small organic molecules[D]. Xi'an:Xi'an Jiaotong University,2021.
李雨田.有机小分子解离动力学中分子内质子迁移过程研究[D].西安:西安交通大学,2021.

[19] MA C. Development of reaction microimaging spectrometer and study of fragmentation kinetics of small organic molecules C_3H_4 and C_2H_5OH[D]. Xi'an:Xi'an Jiaotong University,2020.
马超. 反应显微成像谱仪的研制及有机小分子 C_3H_4 和 C_2H_5OH 碎裂解离动力学的研究[D].西安:西安交通大学,2020.

作者简介：

石晓华 (1988—),女,硕士研究生,高级工程师,主要从事原子分子方面的研究.