

## 非传统同位素体系标准物质研发进展

王 军, 逯 海, 周 涛, 任同祥, 赵墨田

(中国计量科学研究院, 北京 100013)

**摘要:**新一代多接收同位素质谱仪为非传统同位素的高精度测量提供了有利的条件,进而使得非传统同位素体系在地学、环境学、海洋学、医学等领域的应用迅速发展,但由于目前尚缺乏相关的同位素计量基、标准,使如何获得可靠和可比的测量结果成为非传统同位素应用研究中的主要问题。因此,研究发展、推广使用准确可靠的非传统同位素体系标准物质是支撑非传统同位素体系良好应用发展的关键要素之一。本文重点阐述了非传统同位素测量存在的主要问题,有证非传统同位素标准物质的研发现状及其发展趋势,旨在提高对研发和正确使用有证同位素标准物质重要性的认识,促进我国同位素计量标准的良好发展和保障测量量值溯源作用的充分发挥。

**关键词:**非传统同位素;有证标准物质

**中图分类号:**O 657.63   **文献标识码:**A   **文章编号:**1004-2997(2010)04-0193-09

## Advance in Development of Non-traditional Isotope Certified Reference Materials

WANG Jun, LU Hai, ZHOU Tao, REN Tong-xiang, ZHAO Mo-tian

(National Institute of Metrology P. R. China, Beijing 100013, China)

**Abstract:** A new generation of multi-collector isotope ratio mass spectrometers is now capable of measuring isotope ratios with extremely high precision for non-traditional isotope system. As a result, the application of non-traditional isotope system on geology, environmental science, oceanography, medicine and other fields is developing rapidly. However, as there is still lack of the related isotope primary/standard reference in metrology, it causes a key problem in terms of how to obtain reliability and comparability of measurement results for non-traditional isotopes applied research. Therefore, researching, developing and promoting the use of accurate and reliable isotope CRMs are a key element for underpinning a good application of non-traditional isotope system. This article reviews the main problems of the isotope measurement, R&D status and development trend related to the non-traditional isotopes. The emphasis is on raising the understanding for the importance of R&D and use the isotope CRMs, promoting the well development of isotopic metrology standards

and insuring the fully playing the role of its measurement traceability.

**Key words:** non-traditional isotope; certified reference materials

元素的同位素组成被认为是该元素特有的“指纹”,通过由同位素分馏、同位素放射性衰变等因素引起的同位素丰度变化信息,反映和传递着该元素在自然的熔化、蒸发、沉淀以及通过食物链传递过程中的变化,从而使同位素成为地球化学、环境、地质、核工业、生物医药等领域的重要研究手段。

非传统同位素体系(Mg、Cr、Fe、Cu、Zn、Se、Mo、Hg、Hf、Os等)是相对于传统同位素体系(Sm、Nd、Rb、Sr、U、Pb、O、N等)而言的,是新近发展起来的同位素体系。随着新一代多接收同位素质谱仪(包括电感耦合等离子体源和热电离源)的使用以及同位素测试水平的提高,近10年来非传统稳定同位素的研究和应用得到迅速发展。如在地质、地球化学方面,研究人员探索自然界多种非传统同位素的组成变化,并利用它去解决重大的天体和地学等方面的问题。Siebert等测量了地热温泉流体和玄武岩中锆同位素组成<sup>[1]</sup>;Blichert-Toft等测量了锆石中的铪同位素<sup>[2]</sup>;Tipper等测量了硅酸盐和海水中镁、钙的同位素组成,并通过对样品基体影响的研究,对测量方法的有效性进行了验证<sup>[3]</sup>;Schoenberg等研究比较了火成岩硅酸盐、热液铬酸盐、富铬矿物中的铬同位素组成<sup>[4]</sup>;地质储库中铁同位素的研究则更加广泛,涉及了Fe-Mn结壳<sup>[5-7]</sup>,热液矿床<sup>[8-9]</sup>,海洋和河流沉积<sup>[10-12]</sup>,火成岩、花岗岩石<sup>[10,13]</sup>,月球、火星和陨石<sup>[14-16]</sup>等。在近年全球关注的食品安全方面,同位素分析为食品原产地追溯提供了科学的、独立的,并能跟随整个食品链流动的“身份”鉴定信息<sup>[17-19]</sup>,利用同位素信息,不但可以直接判定食品的源产地,也可以作为一种监督和检查手段,鉴别食品标签的真实性,有利于推动食品安全追溯体系的建立与完善,在食品安全领域有着广阔的应用前景。此外,Zn、Cu、Fe、Ca、Mg、Mo等稳定同位素示踪技术还被用于不同人群微量营养元素吸收及其在食物和药物中的生物利用研究<sup>[20-21]</sup>,推动了营养元素吸收和代谢研究的发展。

从测量角度来说,如何获得准确可靠的、得到行业领域和社会认可的测量结果是每一位科研和技术人员所追求的目标。标准物质是我国

计量法中依法管理的计量标准,作为量值传递的有效载体,对实现测量结果的溯源性,保证测量结果在时间与空间上的连续性和可比性,进而确保测量结果的可靠、有效以及国际互认具有关键作用。标准物质作为一种测量标准,其自身的质量保证尤为重要。标准物质有着特殊的质量要求,主要体现在溯源性、准确的特性量值大小及不确定度、均匀性和稳定性等方面,标准物质的质量是标准物质研制技术水平、质量管理水平的综合体现。我国现有的同位素标准物质品种和数量还十分有限,其中非传统同位素标准物质更是少之又少,而非传统同位素的准确测量还面临着较多的困难和问题,因此对相应计量基、标准的需求就更为迫切。下面就目前非传统同位素在测量中存在的主要问题及其标准物质的发展应用状况进行介绍。

## 1 非传统同位素测量中存在的问题

非传统同位素元素大多电离电位较高,离子化效率低,在使用热电离质谱(TIMS)测量时,往往因离子信号强度低导致同位素比值测量精度差。为了提高电离效率,在涂样时需要添加某种电离增强剂(如硅胶、磷酸、石墨等),因而使得测量过程更加复杂化。此外,使用电离增强剂也加大了空白本底升高或带入其他干扰因素的风险。多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)出现后,虽然较好地解决了这些元素的电离问题,但ICP-MS仪器构造原理本身又带来了一些新的测量问题,主要表现在:第一,ICP-MS的单位质量偏倚效应远大于TIMS,大多非传统同位素元素质量数较小,使得这种现象更为突出,对测量结果的影响更加显著,加之目前依然缺乏对质量偏倚成因的明确解释,难以进行准确的量化;第二,ICP-MS中各种氦基离子、多原子离子、双电荷离子、氧化物离子等的干扰多,对质量数小的元素尤为严重;第三,ICP-MS仪器的波动性(大于0.1%每天)较TIMS大;第四,非传统同位素没有像多数传统同位素有一个固定的同位素比参照值,可用以校正基体样品前处理造成的同位素分馏和仪器测量的系统误差。因此,无论是使用TIMS还是MC-ICP-MS仪器,都需

要使用被测元素的同位素标准物质来校准仪器。然而,目前非传统同位素体系的同位素标准物质还十分匮乏。

为解决相关标准缺乏的问题,有的研究人员使用了与待测同位素质量数相近的其他元素的同位素标准物质或参考值来进行质量偏倚的校正<sup>[22-23]</sup>,或者使用双稀释剂法进行校正<sup>[1,4,24]</sup>。对于前者,不同元素的化学性质及其在等离子体中反应变化的差异必然导致质量偏倚校正系数的差异,使校正结果不够准确可靠;对后者来说,需要所用浓缩稀释剂的准确同位素丰度值和浓度值,但如何获得这些信息又是一个严峻的问题。

## 2 非传统同位素标准物质的研发

### 2.1 同位素标准物质的定义及其作用

按照我国 JJF1005-2005《标准物质常用术语和定义》<sup>[25]</sup>的规定,标准物质(reference material, RM)定义为具有一种或多种足够均匀和很好确定了特性值,用以校准测量装置、评价测量方法或给材料赋值的一种材料或物质。在标准物质中,有证标准物质(certified reference material, CRM)定义为附有认定证书的标准物质,其一种或多种特性量值用建立了溯源性的程序确定,使之可溯源到准确复现的表示该特性值的测量单位,每一种认定的特性量值都附有给定置信水平的不确定度;基准标准物质(primary reference material, PRM)定义为具有最高计量学特性,用基准方法确定特性量值的标准物质,基准

物质一般是由国家计量实验室研制,量值可以溯源到 SI 单位,并经国际计量组织国际比对验证,取得等效度。本文所指的同位素标准物质为有证同位素标准物质。

标准物质作为量值传递的载体,已被广泛应用于地质、环境、生物、临床、食品、能源、材料、农业等分析测量领域,用于对仪器的校准、测量方法的评价、测量过程的质量控制、检测标准和结果判定的重要依据等方面。在同位素测量中,质谱仪器的系统误差、样品基体效应、质量歧视或分馏效应等因素是同位素测量结果准确与否的重要影响因素。因此,相对于其他品种的标准物质而言,同位素丰度(比)标准物质主要用于校准测量中所用质谱仪器和进行方法验证,浓缩同位素稀释剂标准物质主要用于在同位素稀释质谱法中作稀释剂,或用于双稀释校正法,为获得准确可靠的同位素丰度值或分量测量结果提供保障。

### 2.2 现有非传统同位素标准物质

目前,我国现有同位素及地质定年用标准物质品种和数量还十分有限,仅占我国有证标准物质的 0.6%,其中非传统同位素标准物质更是少之又少。而在美国和欧共体国家的计量院,已有部分元素的非传统同位素系列标准物质,因其研制时间早,目前在各方面应用中占主导地位。根据 2009 年国际标准物质信息库(COMAR)的统计,表 1 列出了国内外现有有证非传统同位素标准物质的相关信息。

表 1 国内外现有有证非传统同位素标准物质  
Table 1 List of the non-traditional isotopes CRMs

标物编号	研制单位	样品描述	特性量值及不确定度
IRMM-015a	欧盟 IRMM	${}^6\text{Li}$ ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )	$n({}^6\text{Li})/n({}^7\text{Li})$ : 21.897(44)
IRMM-016a	欧盟 IRMM	${}^7\text{Li}$ ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )	$n({}^6\text{Li})/n({}^7\text{Li})$ : 0.082 121(87)
IRMM-615	欧盟 IRMM	${}^6\text{LiCl}$	$n({}^6\text{Li})/n({}^7\text{Li})$ : 21.897(44)
IRMM-011	欧盟 IRMM	硼酸	$n({}^{10}\text{B})/n({}^{11}\text{B})$ : 0.247 26(32)
SRM951a	美国 NIST	硼酸	$({}^{10}\text{B})/({}^{11}\text{B})$ : 0.247 3(2)
SRM952	美国 NIST	硼酸	$({}^{10}\text{B})/({}^{11}\text{B})$ : 18.80(2)
SRM 980	美国 NIST	Mg 金属	${}^{25}\text{Mg}/{}^{24}\text{Mg}$ : 0.126 63(13); ${}^{26}\text{Mg}/{}^{24}\text{Mg}$ : 0.139 32(26)
ERM-AE701/1-701/8	欧盟 IRMM	${}^{41}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液	$n({}^{41}\text{Ca})/n({}^{40}\text{Ca})$ : $1.011\ 4(68) \cdot 10^{-6}$ ; $n({}^{41}\text{Ca})/n({}^{40}\text{Ca})$ : $1.023\ 5(69) \cdot 10^{-7}$

## 续表

标物编号	研制单位	样品描述	特性量值及不确定度
			$n(^{41}\text{Ca})/n(^{40}\text{Ca}):1.018\ 1(69) \cdot 10^{-8}$ ; $n(^{41}\text{Ca})/n(^{40}\text{Ca}):1.047\ 9(71) \cdot 10^{-9}$ $n(^{41}\text{Ca})/n(^{40}\text{Ca}):1.052\ 0(71) \cdot 10^{-10}$ ; $n(^{41}\text{Ca})/n(^{40}\text{Ca}):1.091\ 3(74) \cdot 10^{-11}$ $n(^{41}\text{Ca})/n(^{40}\text{Ca}):1.054\ 9(72) \cdot 10^{-12}$ ; $n(^{41}\text{Ca})/n(^{40}\text{Ca}):1.052\ 4(71) \cdot 10^{-13}$
SRM979	美国 NIST	Cr 金属	$n(^{50}\text{Cr})/n(^{52}\text{Cr}):0.051\ 86(10)$ ; $n(^{53}\text{Cr})/n(^{52}\text{Cr}):0.113\ 39(15)$ $n(^{54}\text{Cr})/n(^{52}\text{Cr}):0.028\ 22(06)$
SRM980	美国 NIST	Ni 金属	$^{58}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}:2.596\ 061(728)$ ; $^{61}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}:0.043\ 469(15)$ $^{62}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}:0.138\ 600(45)$ ; $^{64}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}:0.035\ 295(24)$
IRMM014	欧盟 IRMM	Fe 金属	$n(^{54}\text{Fe})/n(^{56}\text{Fe}):0.063\ 70(27)$ ; $n(^{57}\text{Fe})/n(^{56}\text{Fe}):0.023\ 096(72)$ $n(^{58}\text{Fe})/n(^{56}\text{Fe}):0.030\ 71(29)$
IRMM-620	欧盟 IRMM	$^{57}\text{FeCl}_3$ 溶液	$n(^{54}\text{Fe})/n(^{57}\text{Fe}) < 0.000\ 1$ ; $n(^{56}\text{Fe})/n(^{57}\text{Fe}):0.025\ 39(31)$ $n(^{58}\text{Fe})/n(^{57}\text{Fe}):0.025\ 16(18)$
IRMM-634	欧盟 IRMM	$^{56}\text{FeCl}_3$ 溶液	$n(^{54}\text{Fe})/n(^{56}\text{Fe}):0.063\ 70(27)$ ; $n(^{57}\text{Fe})/n(^{56}\text{Fe}):0.023\ 096(72)$ $n(^{58}\text{Fe})/n(^{56}\text{Fe}):0.003\ 071(29)$
ERM-AE633	欧盟 IRMM	$^{63}\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液	$n(^{65}\text{Cu})/n(^{63}\text{Cu}):0.445\ 63(42)$
SRM 976	美国 NIST	Cu 金属	$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}:2.244\ 0(21)$
IRMM-007/1-007/6	欧盟 IRMM	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液	$n(^{68}\text{Zn})/n(^{67}\text{Zn}):1.070\ 00(47) \sim 0.999\ 61(45)$ $n(^{66}\text{Zn})/n(^{64}\text{Zn}):0.004\ 679\ 7(58) \sim 0.035\ 323(17)$ $n(^{67}\text{Zn})/n(^{64}\text{Zn}):0.021\ 337\ 4(98) \sim 1.136\ 83(52)$ $n(^{68}\text{Zn})/n(^{64}\text{Zn}):0.022\ 830\ 9(89) \sim 1.136\ 39(46)$ $n(^{70}\text{Zn})/n(^{64}\text{Zn}):0.000\ 06757(32) \sim 0.000\ 860\ 6(23)$
IRMM-3702	欧盟 IRMM	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液	$n(^{66}\text{Zn})/n(^{64}\text{Zn}):0.563\ 97(30)$ ; $n(^{67}\text{Zn})/n(^{64}\text{Zn}):0.082\ 166(35)$ $n(^{68}\text{Zn})/n(^{64}\text{Zn}):0.375\ 19(16)$ ; $n(^{70}\text{Zn})/n(^{64}\text{Zn}):0.012\ 418(23)$
IRMM-651	欧盟 IRMM	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液	$n(^{66}\text{Zn})/n(^{64}\text{Zn}):0.557\ 17(30)$ ; $n(^{67}\text{Zn})/n(^{64}\text{Zn}):0.080\ 702(34)$ $n(^{68}\text{Zn})/n(^{64}\text{Zn}):0.366\ 27(12)$ ; $n(^{70}\text{Zn})/n(^{64}\text{Zn}):0.011\ 981(22)$
IRMM-652	欧盟 IRMM	$^{64}\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液	$n(^{66}\text{Zn})/n(^{64}\text{Zn}):0.004\ 107\ 3(59)$ ; $n(^{67}\text{Zn})/n(^{64}\text{Zn}):0.000\ 499\ 87(96)$

## 续表

标物编号	研制单位	样品描述	特性量值及不确定度
			$n(^{68}\text{Zn})/n(^{64}\text{Zn}):0.002\ 029\ 5(23);$ $n(^{70}\text{Zn})/n(^{64}\text{Zn}):0.000\ 052\ 76(34)$
IRMM-653	欧盟 IRMM	$^{67}\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液	$n(^{64}\text{Zn})/n(^{67}\text{Zn}):0.013\ 191\ 5(81);$ $n(^{66}\text{Zn})/n(^{67}\text{Zn}):0.024\ 551\ 6(70)$ $n(^{68}\text{Zn})/n(^{67}\text{Zn}):0.051\ 086(36);$ $n(^{70}\text{Zn})/n(^{67}\text{Zn}):0.000\ 527\ 8(18)$
IRMM-654	欧盟 IRMM	$^{68}\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液	$n(^{64}\text{Zn})/n(^{68}\text{Zn}):0.003\ 489\ 4(38);$ $n(^{66}\text{Zn})/n(^{68}\text{Zn}):0.003\ 186\ 8(46)$ $n(^{67}\text{Zn})/n(^{68}\text{Zn}):0.001\ 411\ 3(17);$ $n(^{70}\text{Zn})/n(^{68}\text{Zn}):0.000\ 194\ 98(78)$
SRM994	美国 NIST	Ga 金属	$^{69}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}:1.506\ 76(39)$
IRMM010	欧盟 IRMM	Pt 金属	$n(^{194}\text{Pt})/n(^{195}\text{Pt}):0.973(11);$ $n(^{196}\text{Pt})/n(^{195}\text{Pt}):0.746\ 4(82)$ $n(^{198}\text{Pt})/n(^{195}\text{Pt}):0.217\ 8(24)$
GBW04444	中国计量科学研究院	$^{56}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液	$^{54}\text{Fe}:0.005\ 94(21)\%;$ $^{56}\text{Fe}:99.940\ 5(44)\%$ $^{57}\text{Fe}:0.042\ 28(25)\%;$ $^{58}\text{Fe}:0.011\ 3(48)\%$
GBW04445	中国计量科学研究院	$^{54}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液	$^{54}\text{Fe}:99.904\ 8(16)\%;$ $^{56}\text{Fe}:0.093\ 7(17)\%$ $^{57}\text{Fe}:0.001\ 53(20)\%;$ $^{58}\text{Fe}:0.011\ 3(48)\%$
GBW04446	中国计量科学研究院	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液	$^{54}\text{Fe}:5.836\ 3(62)\%;$ $^{56}\text{Fe}:91.762\ 1(66)\%$ $^{57}\text{Fe}:2.121\ 9(57)\%;$ $^{58}\text{Fe}:0.279\ 7(79)\%$
GBW04441	中国计量科学研究院	$^{111}\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液	$^{106}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}:0.000\ 092\ 3(12);$ $^{108}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}:0.000\ 106\ 7(15)$ $^{110}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}:0.006\ 247(18);$ $^{112}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}:0.018\ 548(53)$ $^{113}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}:0.004\ 377(13);$ $^{114}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}:0.006\ 102(19)$ $^{116}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}:0.000\ 935\ 9(81)$
GBW04443	中国计量科学研究院	$^{202}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液	$^{196}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}:0.000\ 383\ 2(30);$ $^{198}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}:0.000\ 831(38)$ $^{199}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}:0.002\ 290(65);$ $^{200}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}:0.003\ 387(86)$ $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}:0.002\ 245(54);$ $^{204}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}:0.001\ 903(33)$
GBW04432	中国原子能科学研究院 中国计量科学研究院	碳酸锂	$^6\text{Li}/^7\text{Li}:9.817(15)$

### 2.3 同位素标准物质定值方法

按照 ISO 导则 35 的规定<sup>[26]</sup>,主要有如下几种同位素标准物质定值模式:

1) 在单一实验室中采用一种高准确度的基准或权威测量方法(如绝对质谱法)定值,以重复测量为宜。由于基准测量方法具有最高计量学特性,因此是同位素标准物质定值的最佳选择。

2) 多个实验室合作定值,由资格被认可的多个组织构成网络,采用已被证明准确且具有符合不确定度要求的(小于预期不确定度的 1/3)有效测量方法。

3) 利用已知的有证同位素标准物质进行定值。当有相同的高等级有证标准物质时,可通过使用该有证标准物质对测量仪器进行校准,利用比较法测量可以使被测标准物质的特性量值具有可靠的溯源性。

随着质谱仪器性能和测量技术的提高,对测量中所用同位素标准物质的质量要求也越来越高,主要体现在标准物质中特性量值(同位素比值或丰度值)的范围和不确定度的大小。要提高同位素标准物质的品质,关键是提高研制的技术含量。要想在目前的同位素标准物质不确定度水平上再降低 1~2 个量级,仅靠提高同位素比测量精度是不够的,必须要在复杂的质量偏倚校正上获得更加准确的校正系数。因此在定值中应选择绝对质谱测量方法,该方法是国际公认的能够赋予同位素比值准确量值的权威方法,其原理示于图 1,即选择某元素的 2 或 3 种(或以上)高纯、高浓缩同位素,用高精密度天平称重配制

系列混合样品(即校正样品),用以测量质谱仪的质量偏倚校正系数。以 2 种同位素试剂混合为例,用式(1)计算校正样品的配制值:

$$R_{AB} = \frac{W_A \times C_A \times f_A^i + W_B \times C_B \times f_B^i}{W_A \times C_A \times f_A^j + W_B \times C_B \times f_B^j} \quad (1)$$

式(1)中: $C_A$ 、 $C_B$  为 A、B 两种浓缩同位素溶液的浓度; $W_A$ 、 $W_B$  分别为配制校正样品溶液的质量; $f_A^i$ 、 $f_B^i$ 、 $f_A^j$ 、 $f_B^j$  为待测同位素 i 和 j 在 A、B 两种溶液中的丰度, $R_{AB}$  为混合样品的同位素 i 和 j 丰度比。质量偏倚校正系数  $K_{AB}$  即为配制值与测量值之比。由式(1)可知,在该方法中,除了试剂纯度和质量外,试剂的同位素丰度值也是获得准确配制值的关键要素,因其同位素比值与天然丰度比相差悬殊,质量偏倚校正系数也应不同,而且可能也不是简单的线性关系。此外,研究发现<sup>[27-30]</sup>,单位质量歧视校正系数与同位素的质量密切相关,因此仅用 1 对同位素比值的校正系数无法获得准确的其他同位素比对的校正系数。为解决这些问题,需要进行深入细致的方法学研究,配制使用宽范围的同位素比校正样品,测量研究质量歧视校正系数的变化;同时应用 3 种或更多的浓缩同位素试剂配制系列校正样品,通过相关经验公式<sup>[28]</sup>的计算,可获得每一对同位素比值的精确校正系数。

美国 NIST 和欧盟 IRMM 研制的同位素标准物质,基本上都是使用了绝对质谱测量定值方法<sup>[31-32]</sup>。在我国,目前有证标准物质中仅有 Fe、Zn、Sm、Li、Nd 同位素标准物质是采用这种方法定值。

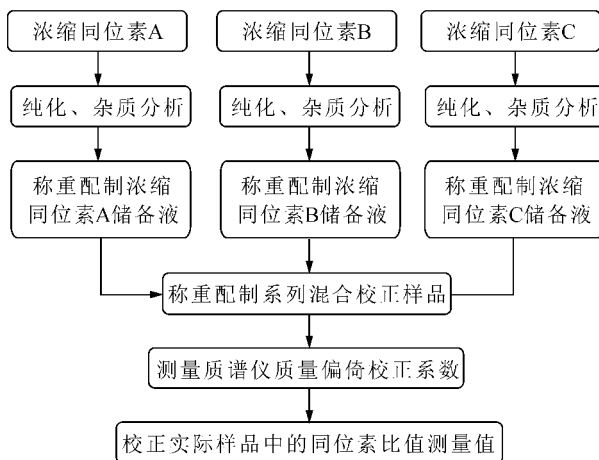


图 1 绝对质谱法原理示意图

Fig. 1 Principle of absolute mass spectrometry

## 2.4 同位素标准物质的溯源性

溯源性定义为通过一条具有规定不确定度的不间断的比较链,使测量结果或测量标准的值能够与规定的参考标准,通常是与国家测量标准或国际测量标准联系起来特性<sup>[33-34]</sup>。溯源性是一切计量标准的根本属性。标准物质的基本功能是复现、保存和传递量值,保证不同时间与空间量值的可比性与一致性,因此,标准物质认定值的溯源性是标准物质的重要要求之一,其量值应保证溯源到规定的参考标准(SI的基本单位或其导出单位),溯源程度的量化可用不确定度来描述。与其他标准物质一样,同位素标准物质的溯源性应通过整个研制过程的质量控制来实现,包括对标准物质研制者的认可、测量仪器的计量要求、制定科学严谨的定值方案和量值的不确定度全面评估等环节。

## 3 非传统同位素标准物质存在的问题

尽管目前国内外有部分非传统同位素标准物质可供相关研究与测量使用,但随着质谱仪器性能的提高和以同位素为研究手段的科学研究的深入发展,已有非传统同位素计量标准存在的问题也日益凸显出来,主要表现在以下方面:

1) 商品化的非传统同位素标准物质还很有限(10余种元素),而且部分品种已供应不足,更多的元素尚无有证同位素标准物质。

2) 复杂基体样品中非传统同位素标准物质严重缺乏。

3) 质谱仪测量精密度有显著提高(0.000 2%),并推进了同位素组成变异的研究,而现有同位素标准物质的不确定度大多为0.2%~0.02%,计量标准水平显然已不能满足实际测量需求。

4) 同位素测量方法学还有待深入研究,尤其是不同同位素比值的质量偏移的变化规律和准确校正的方法及计算,准确测量技术水平还有待持续提高。

5) 在国内,由于同位素标准物质研制中所用浓缩同位素价格昂贵,制约了同位素标准物质在我国的发展。目前,我国在同位素基、标准体系的建立上与欧美等发达国家还存在明显的差距,已有的同位素标准物质品种、数量少,尚未形成体系,使用的同位素标准物质基本上依赖进口,使我国相关领域的科研和技术应用工作受制

于外国的计量标准。

## 4 非传统同位素标准物质发展趋势

非传统同位素技术已越来越多地应用到近年全球关注的能源、公共安全、生物医药等方面,为解决热点问题提供了新途径<sup>[35-37]</sup>。目前,国内外现有非传统同位素标准物质的品种和质量还远不能满足行业领域相关研究和测量的实际需求,高准确度同位素测量方法和技术还有待继续发展和完善,相关的基础理论研究还需要新的突破。2007年10月国际计量局物质质量咨询委员会(BIPM CCQM)在美国NIST召开了MC-ICP-MS的计量应用研讨会,与会质谱和计量学专家指出,同位素标准物质将向着高纯度、高精度和高准确度发展,应加强具有绝对量值的同位素基标准物质的研发,加强基体同位素标准物质的研发;在研制中应注重同位素组成的适宜性、均匀性和长期稳定性,并能长期满足供应;另外,应加强国家计量院或行业领域研究机构之间的合作,使相关计量标准获得社会的广泛认可和接受。国内学者也指出<sup>[38-39]</sup>,同位素绝对比值测量结果可将传统使用的 $\delta$ 值系统固定下来,建立准确的尺度,减少对同位素数据解释的偏颇或失误。近几年,为实现进一步降低同位素特性量值的不确定度,提高可靠性,中国计量科学研究院在国家科技部科技支撑计划项目支持下正在开展同位素丰度基准的研究,主要从质谱测量方法学上深入研究质量歧视效应的影响和准确校正的方法,研制具有绝对量值的系列同位素标准物质。

总之,非传统同位素标准物质是相关的国家测量溯源体系的量值载体,为同位素测量结果的可比性和可靠性提供坚实保障。随着仪器和测量技术的发展、需求的变化而不断提高非传统同位素标准物质的技术含量和品质,并加强其推广和使用,将提高相关测量的可靠性和可比性,促进相关研究结论更加严谨和科学。

## 参考文献:

- [1] SIEBERT C, ROSS A, MCMANUS J. Germanium isotope measurements of high-temperature geothermal fluids using double-spike hydride generation MC-ICP-MS[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006,70(15): 3 986-3 995.

- [2] BLICHERT-TOFT J, ALBARÈDE F. Hafnium isotopes in Jack Hills zircons and the formation of the Hadean crust[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 265(3/4): 686-702.
- [3] TIPPER E T, LOUVAT P, CAPMAS F, et al. Accuracy of stable Mg and Ca isotope data obtained by MC-ICP-MS using the standard addition method[J]. *Chemical Geology*, 2008, 257(1/2): 65-75.
- [4] SCHOENBERG R, ZINK S, STAUBWASSER M, et al. The stable Cr isotope inventory of solid Earth reservoirs determined by double-spike MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2008, 249(3): 294-306.
- [5] ZHU X K, O'NIONS R K, GUOY L, et al. Secular variation of iron isotopes in North Atlantic deep water[J]. *Science*, 2000, 287(5460): 2000-2002.
- [6] LEVASSEUR S, FRANK M, HEIN J R, et al. The global variation in the iron isotope composition of marine hydrogenetic ferromanganese deposits; implications for seawater chemistry? [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 224(1/2): 91-105.
- [7] CHU N C, JOHNSON C M, BEARD B L, et al. Evidence for hydrothermal venting in Fe isotope compositions of the deep Pacific Ocean through time[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 245(1/2): 202-217.
- [8] GRAHAM S, PEARSON N, JACKSON S, et al. Tracing Cu and Fe from source to porphyry; in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit[J]. *Chem Geol*, 2004, 207(3/4): 147-169.
- [9] MARKL G, VON BLANCKENBURG F, WAGNER T. Iron isotope fractionation during hydrothermal ore deposition and alteration[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70(12): 3011-3030.
- [10] BEARD B L, JOHNSON C M, VON DAMM K L, et al. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in the oxygenated earth oceans [J]. *Geology*, 2003, 31: 629-632.
- [11] DE JONG J, SCHOEMANN V, TISON J L, et al. Precise measurement of Fe isotopes in marine samples by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 589(1): 105-119.
- [12] WEYER S, IONOV D A. Partial melting and melt percolation in the mantle; the message from Fe isotopes[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2007, 259(1/2): 251-264.
- [13] POITRASSON, F, FREYDIÈRE R. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS[J]. *Chem Geol*, 2005, 222(1/2): 132-147.
- [14] WEYER S, ANBAR A D, BREY G P, et al. Iron isotope fractionation during differentiation [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2005, 240(2): 251-264.
- [15] POITRASSON F, HALLIDAY A N, LEE D C, et al. Iron isotope differences between Earth, Moon, Mars and Vesta as possible records of contrasted accretion mechanisms[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 223(3/4): 253-266.
- [16] SCHOENBERG R, VON BLANCKENBURG F. Modes of planetary-scale Fe isotope fractionation [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 252(3/4): 342-359.
- [17] LUYKX D M A M, VAN RUTH S M. An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products [J]. *Food Chemistry*, 2008, 107(2): 897-911.
- [18] BENSON S, LENNARD C, MAYNARD P, et al. Forensic applications of isotope ratio mass spectrometry; A review[J]. *Forensic Science International*, 2006, 157(1): 1-22.
- [19] GEORGI M, VOERKELIUS S, ROSSMANN A, et al. Multielement isotope ratios of vegetables from integrated and organic production[J]. *Plant and Soil*, 2005, 275(1/2): 93-100.
- [20] TURNLUND J R. Mineral bioavailability and metabolism determined by using stable isotope tracers[J]. *J Anim Sci*, 2006, 84: E73-E78.
- [21] INGLE C, LAMGFORD N, HARVEY L, et al. An ICP-MS methodology using a combined high-resolution/multicollector detector system for the measurement of total zinc and zinc isotope ratios in faecal samples from a human nutrition study [J]. *J Anal At Spectrom*, 2002, 17: 1502-1505.
- [22] PIETRUSZKA A J, WALKER R J, CANDELA P A. Determination of mass-dependent molybdenum isotopic variations by MC-ICP-MS: An evaluation of matrix effects[J]. *Chemical Geology*, 2006, 225(1/2): 121-136.
- [23] ROUXEL O, LUDDEN J, CARIGNAN J, et al. Natural variations of Se isotopic composition de-



- terminated by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Eochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66 (18): 3 191-3 199.
- [24] PIETRUSZKA A J, REZNIK A D. Identification of a matrix effect in the MC-ICP-MS due to sample purification using ion exchange resin; An isotopic case study of molybdenum[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2008, 270(1/2): 23-30.
- [25] JJF1005-2005《标准物质常用术语和定义》.
- [26] ISO guide 35-2006; Reference materials -- General and statistical principles for certification.
- [27] YOUNG E D, GALY A, NAGAHARA H. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66 (6): 1 095-1 104.
- [28] WOMBACHER F, REHKÄMPER M. Investigation of the mass discrimination of multiple collector ICPMS using neodymium isotopes and the generalised power law[J]. *J Anal At Spectrom*, 2003, 18: 1 371-1 375.
- [29] QUÉTEL C R, VOGL J, PROHASKA T, et al. Comparative performance study of ICP mass spectrometers by means of U “isotopic measurements”[J]. *Fresenius J Anal Chem*, 2000, 368 (2/3): 148-155.
- [30] VANCE D, THIRLWALL M. An assessment of mass discrimination in MC-ICPMS using Nd isotopes[J]. *Chemical Geology*, 2002, 185 (3/4): 227-240.
- [31] PONZEVERA E, QUÉTEL CHRISTOPHE R, BERGLUND M, et al. Mass discrimination during MC-ICPMS isotopic ratio measurements; Investigation by means of synthetic isotopic mixtures (IRMM-007 Series) and application to the calibration of natural-like zinc materials(including IRMM-3702 and IRMM-651) [J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2006, 17(10): 1 412-1 427.
- [32] DE BIÈVRE P, DE LAETER J R, PEISER H S, et al. Reference materials by isotope ratio mass spectrometry[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2005, 12(3): 143-172.
- [33] ISO Guide 99: 1993-International vocabulary of basic and general terms in metrology.
- [34] 于亚东. 化学测量的溯源性[M]. 北京: 中国计量出版社, 2006.
- [35] YANG L. Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS: A review [J]. *Mass Spectrom Reviews*, 2009, 28 (6): 990-1 011.
- [36] FERNÁNDEZ B, COSTA J M, PEREIRO R, et al. Inorganic mass spectrometry as a tool for characterization at the nanoscale[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 396: 15-29.
- [37] MCRAE R, BAGCHI P, SUMALEKSHMY S, et al. In situ imaging of metals in cells and tissues[J]. *Chem Rev*, 2009, 109 (10): 4 780-4 827.
- [38] 张宏福, 汤艳杰, 赵新苗, 等. 非传统同位素体系在地幔地球化学研究中的重要性及其前景[J]. *地学前缘*, 2007, 14(2): 37-57.
- [39] 丁悌平. 国际同位素参考物质的定值和原子量标定[J]. *地球学报*, 2004, 25(2): 103-108.