

《岩矿测试》创刊 20 周年征文

文章编号: 0254- 5357(2002)04- 0291- 10

稳定同位素测试技术与参考物质 研究现状及发展趋势

丁 悌 平

(中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘要: 同位素测试技术是同位素研究的基础。新的测试技术的创立, 新的测试仪器的研制, 原有仪器设备和测试方法的改进是稳定同位素地球化学研究发展的依托。因此发展同位素测试技术始终是同位素地球化学研究的一个主要方面。

文章介绍了同位素测试仪器设备、稳定同位素研究对象和测试方法、同位素参考物质的研制以及同位素绝对比值测量的研究现状及近年来的发展。概括起来, 总的趋势是: 快速化、精确化、微量化、微区化、多样化和标准化。

关键词: 稳定同位素地球化学; 同位素; 测试技术; 参考物质; 原子量

中图分类号: O611.7 **文献标识码:** A

自 20 世纪 40 年代 Nier(1947) 发明 Nier 型质谱^[1]和 Urey(1947) 提出“同位素物质的热力学性质”的经典论文^[2]以来, 稳定同位素地球化学已经经历了半个世纪的发展历程。50 余年来, 稳定同位素地球化学逐步发展和壮大, 已经成为一门成熟的学科。它不但成为研究各种基础地球科学问题的重要手段, 而且在解决人类社会面临的重大资源、环境、生态问题方面开始发挥关键作用。

当前, 人类社会正在发生急剧的变化, 科学技术的突飞猛进带动着经济的迅速发展。在这种背景下, 进入壮年的稳定同位素地球化学也迎来了发展的大好时机。

我国的稳定同位素地球化学研究已开展了 40 年。在此期间, 特别是近 20 多年来, 经过学习、引进、改进到开拓创新, 我国已建立起自己的研究体系, 开始了全方位的研究和探索。研究的成果为解决国内重大地质问题和资源、环境问题提供了关键

性依据, 有些成果还达到了国际先进、乃至国际领先水平, 为科学发展做出了贡献。在新世纪之初, 面对国际上稳定同位素地球化学急速发展的局面, 我们需认清形势、明确方向, 要在竞争中争取主动, 走到稳定同位素地球化学研究的前列, 并为我国社会和经济的健康发展继续做出贡献。

同位素测试技术是同位素研究的基础。新的测试技术的创立, 新的测试仪器的研制, 原有仪器设备和测试方法的改进是稳定同位素地球化学研究发展的依托。因此发展同位素测试技术始终是同位素地球化学研究的一个主要方面, 技术上的每一项突破往往会为同位素地球化学研究开辟新的领域。

过去的 20 年是同位素地球化学发展的重要阶段。为满足研究工作日益增长的需要, 新技术和新方法不断涌现, 成为研究工作不断发展的推动力。同位素测试技术的进步涉及到很多方面, 但总的趋

收稿日期: 2002-09-22; 修订日期: 2002-10-10

作者简介: 丁悌平(1941-), 男, 湖南省浏阳县人, 研究员, 长期从事同位素地球化学研究。

势是:快速化、精确化、微量化、微区化、多样化和标准化。下面就作者了解的情况提供一点个人见解,供读者参考。

1 同位素测试仪器设备的研制与改进

近年来同位素分析仪器的进展主要表现在以下几方面:离子探针质谱的不断改进和广泛应用;加速器质谱的应用;高分辨多接收激光等离子体质谱的开发和应用;连续流质谱的出现和应用以及激光同位素分析装置的应用。

1.1 离子探针质谱的改进和应用

离子探针质谱(SIMS, 又称二次离子质谱)的主要特点是它的离子源。与其它仪器不同,在离子探针质谱中(图1)是用一次离子轰击样品靶激发

出二次离子,然后对二次离子进行同位素分析。这种仪器最大的优点是其极高的空间分辨率。由于一次离子的良好聚焦性能,它可以将激发点的直径控制在 $5\mu\text{m}$ 以内。为了能对极小的样品进行同位素测量,对分析用的质谱也做了特别的设计。它往往使用双聚焦质谱仪,能够达到高分辨率(10000以上),以将待测离子与杂质离子区分开。其接收器一般采用离子倍增器,以提高灵敏度。此外,离子探针质谱还能分析一些用其它方法难以分析的同位素,如铁和钇的同位素。

离子探针质谱出现于上世纪70年代,最早用于半导体微量杂质的分布研究。在70年代后期开始用于氧同位素研究,80年代用于硫和铅同位素研究,目前已广泛用于硼、碳、氧、硅、硫、镁、钙、稀土、锶、铅、铀等同位素分析。

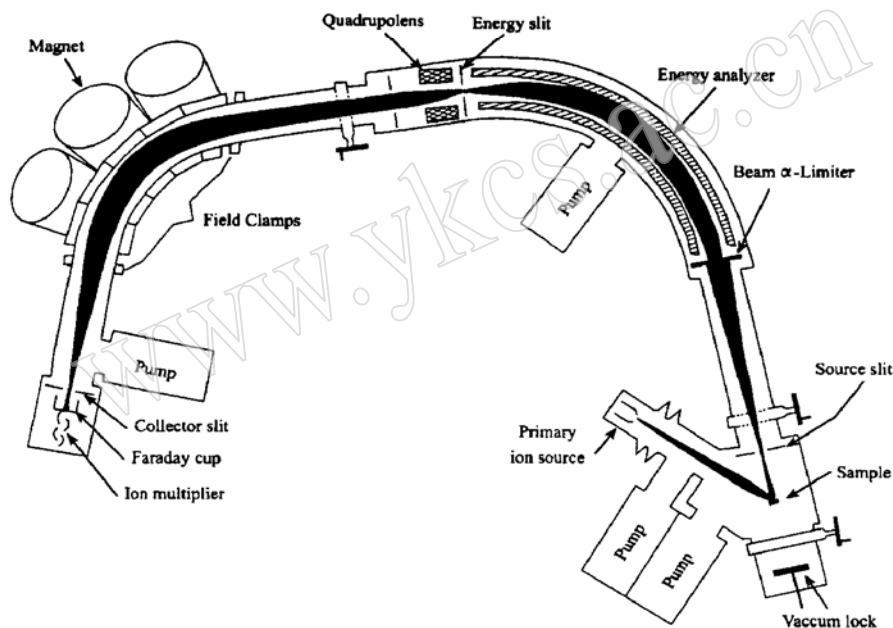


图1 SHRIMP型离子探针质谱结构简图

Fig. 1 Schematic diagram for SHRIMP type of SIMS

当前国际上生产离子探针质谱的公司主要有两家。一家为法国的CAMECA公司,已生产了IMS-3f、IMS-4f、IMS-6f、IMS-1270和Nano-SIMS-50等型号的仪器。它的仪器用途比较广泛,在元素和同位素比值测量方面性能优良,但在锆石测年方面不如SHRIMP型专业。目前,CAMECA公司的仪器已在世界上卖出了数百台。在国内已有数台,主要用于材料的杂质成分分析,很少用于同位素地球化学研究。

另一家为澳大利亚的AUSTRALIAN SCIENTIFIC INSTRUMENTS公司,生产了SHRIMP-I和SHRIMP-II型离子探针质谱。此仪器在锆石U-Pb测年方面用得较广,在硫、氧、碳同位素分析方面也取得了一些进展。SHRIMP型仪器在全世界已卖出10台左右。我国于2001年引进一台(国土资源部同位素地质开放研究实验室),目前主要用于同位素地质测年研究。

当然,离子探针质谱也有其薄弱之处,那就是

分析的精确度较常规方法仍有较大差距。

1.2 加速器质谱的应用

加速器质谱(AMS)是利用加速器的原理对不同离子进行分离。由于加速器的高分辨性能,加速器质谱能达到极高的灵敏度。这种仪器对于分析含量极低的同位素有特别的优势,因而特别适于 ^{10}B 、 ^{14}C 、 ^{26}Al 、 ^{32}Si 、 ^{36}Cl 等宇宙射线成因同位素的分析。近年来,随着该项技术的发展(加速器能量的加大和灵敏度的提高),这种技术得到广泛应用,成为年轻年代学测定和研究侵蚀、沉积过程的重要手段。我国在北京大学和原子能科学院已建立相关实验室,开展 ^{10}B 、 ^{14}C 、 ^{36}Cl 测试试验工作。

1.3 多接收激光等离子体质谱

多接收激光等离子体质谱(MC-LASER-ICP-MS)是在等离子体质谱的基础上发展起来的一种新型质谱计。这种仪器的最基本的特征是利用等离子体技术使样品电离,产生离子,进行同位素分析。由于等离子体技术的电离效应远好于表面电离法,有些用热表面电离质谱难以分析的元素(如Os、Fe)也可用等离子体质谱进行同位素分析。这种技术无需对待测样品进行繁琐的预处理,可以同时测定多种元素的同位素,因而显著地提高了测试工作的效率。开始时,等离子体质谱多采用四级杆质谱,这种质谱速度快,但精确度不够高。新一代的仪器采用磁质谱,前面加上激光采样装置,离子接收部分采用多接收器,因而成为“多接收激光等离子体质谱”。新的配置显著提高了测量的精确度和空间分辨率,成为新的有力的测试工具。多接收激光等离子体质谱的出现使多种重同位素的测

试成为可能。这将大大拓宽同位素研究的范围,对同位素研究带来深远的影响。欧洲地球化学学会主席Albarede在2002年的Goldschmidt地球化学会议的致辞中认为:多接收等离子体质谱开创了同位素地球化学的新纪元^[3],充分肯定了这一发展的深远影响。目前这种仪器在国际上迅速推广,我国北京大学、中科院广州地球化学所等已引进这种仪器,其它许多单位也在申请购置这种仪器。

1.4 连续流质谱

连续流质谱(Continuous Flow MS)是在气体同位素质谱基础上发展起来的一种新型仪器。它的特点是用载气不停地将待测气样带入离子源,可减少样品的损失,提高分析速度和灵敏度。现在主要用于环境、生物等复杂和微量样品的同位素分析。目前这种仪器在国外已广泛使用,国内也已引进相关设备。

1.5 激光同位素分析装置

激光同位素分析装置是在原有仪器前面加一个激光同位素制样装置(图2)构成的。它可用在等离子体质谱上,也可用在气体同位素质谱和惰性气体同位素质谱上,以进行微区原位同位素分析。所带的激光器可以是红外激光器(CO_2),也可能是各种紫外激光器(Yb-Nd、 AlF_3 、ArF)。激光同位素制样装置的取样点直径可在5~250 μm 内,其空间分辨率不如离子探针质谱,但同位素测量精确度好于离子探针质谱,因而广泛用于轻、重同位素组成测定。我国已建立用于同位素测年和O、C、Si同位素分析的激光同位素制样装置,并引进了用于等离子体质谱测量的激光同位素制样装置。

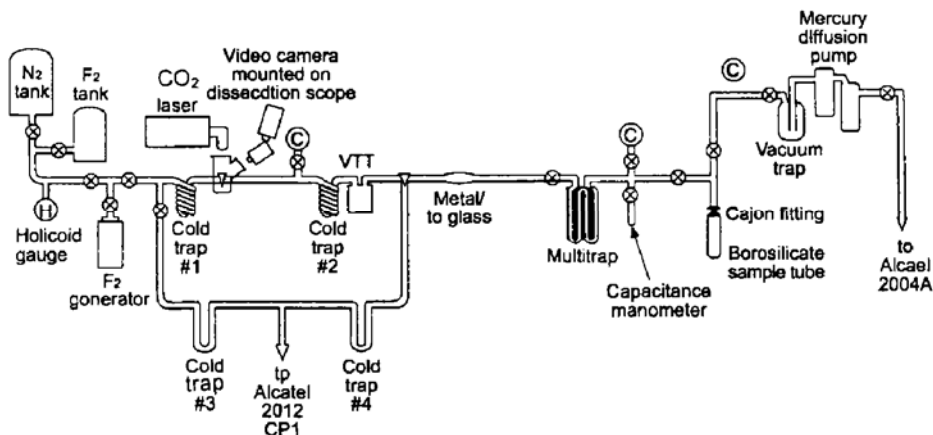


图2 激光探针稳定同位素制样装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of LASER probe sample preparation line for stable isotope analysis

2 稳定同位素研究对象和测试方法扩展

在相当长的一段时间里, 稳定同位素的研究对象仅限于 H、C、N、O、S 等同位素组成变化十分明显的几种元素。在 20 世纪 80~90 年代, 对 B、Si、Cl、Li 等元素的同位素开始进行研究, 并取得显著进展。目前这些同位素的测试方法已经成熟, 方法的多样性和适应性显著提高, 特别是激光探针取样技术, 连续流进样技术和等离子技术的应用, 提高了方法的适用性、灵敏度和空间分辨率, 使之更好

地满足各种研究工作的需要(表 1)。

更为引人注目的是, 由于多接收激光等离子体质谱技术的发展, 包括过渡元素在内的一批重元素(如 Ca、Cr、Fe、Cu、Zn、Se、Mo)的同位素开始纳入研究范畴(表 2)。这些元素的加入大大扩展了稳定同位素的研究对象, 为同位素地球化学研究开辟了广阔的前景。随着研究的发展, 预计将有更多的同位素(如 Pa、Te、Tl、Mg)进入研究领域, 从而使同位素地球化学研究进入一个新纪元^[3]。

表 1 某些轻稳定同位素的分析技术现状
Table 1 Present status of analytical techniques for some light stable isotopes

同位素种类	质谱测量组分	使用仪器	测定项目	分析精度 (%)	研究对象	解决问题	国外情况	国内情况
H 同位素	H ₂	气体同位素质谱 连续流质谱	δD	1	水、羟基矿物、 流体包裹体	示踪; 地质、化学、 生物过程及 条件研究	已成熟、广泛 开展应用	已成熟、广泛 开展应用
O 同位素	CO ₂	气体同位素质谱 连续流质谱 激光探针质谱 离子探针质谱	δ ¹⁸ O, δ ¹⁷ O	0.1	水、碳酸盐、 硅酸盐、氧化 物、磷酸盐、 羟基矿物、 流体包裹体	示踪; 地质、化学、 生物过程及 条件研究	已成熟、广泛 开展应用	已成熟、广泛 开展应用
C 同位素	CO ₂	气体同位素质谱 连续流质谱 激光探针质谱 离子探针质谱	δ ¹³ C	0.1	碳酸盐、石墨、 金刚石、有机 碳、CO ₂	示踪; 地质、化学、 生物过程及 条件研究	已成熟、广泛 开展应用	已成熟、广泛 开展应用
S 同位素	SO ₂ , SF ₆	气体同位素质谱 连续流质谱 激光探针质谱 离子探针质谱	δ ³³ S, δ ³⁴ S, δ ³⁶ S	0.1	矿物、岩石、 生物、油气、 空气和水中 溶解物	示踪; 地质、化学、 生物过程及 条件研究	已成熟、广泛 开展应用	已成熟、广泛 开展应用
N 同位素	N ₂	气体同位素质谱 连续流质谱	δ ¹⁵ N	0.1	大气、水、 土壤、岩石、 有机物	示踪; 地质、化学、 生物过程及 条件研究	已成熟、广泛 开展应用	较成熟、应用 比较广
B 同位素	Cs ₂ B ₄ O ₇ , BO ₂	热表面电离质谱 等离子体质谱 离子探针质谱	δ ¹¹ B	0.2	矿物、岩石、 土壤、水、 生物	示踪; 地质、化学、 生物过程及 条件研究	已成熟、广泛 开展应用	已建立方法, 有所应用
Si 同位素	SiF ₄	气体同位素质谱 离子探针质谱	δ ³⁰ Si, δ ²⁹ Si	0.1	矿物、岩石、 土壤、水、 生物	示踪; 地质、化学、 生物过程及 条件研究	已有方法, 应 用不够广泛	已建立方法, 国际领先, 应用成果显著
Cl 同位素	CH ₃ Cl, CsCl	气体同位素质谱	δ ³⁷ Cl	0.2	矿物、岩石、 土壤、水、 生物	示踪; 地质、化学、 生物过程及 条件研究	已有方法, 应用不够广泛	已有方法, 应用不够广泛
Li 同位素	LiCl	热表面电离质谱	δ ⁷ Li	0.2	矿物、岩石、 土壤、水、 生物	示踪; 地质、化学、 生物过程及 条件研究	已有方法, 应用广泛	已有方法, 应用不够广泛

表 2 某些重稳定同位素的分析技术现状
Table 2 Present status of analytical techniques for some heavy stable isotopes

同位素种类	质谱测量组分	仪器	测定项目	精度	变化范围	研究对象	可能解决问题	国外情况	国内情况	参考文献
Ca 同位素	Ca	等离子体质谱	$\delta^{44}\text{Ca}$ ($^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$)	$\pm 0.1 \times 10^{-3}$	5.5×10^{-3}	矿物、岩石、骨头、壳	示踪	已有方法研究, 有应用	尚未开展	[4]
Cr 同位素	Cr	等离子体质谱	$\delta^{53}\text{Cr}$ ($^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$)	$\pm 0.1 \times 10^{-3}$	5.8×10^{-3}	水、试剂	示踪	已有方法研究, 尚未应用		[5]
Fe 同位素	Fe	等离子体质谱	$\epsilon^{57}\text{Fe}$, $\epsilon^{56}\text{Fe}$	$\pm 0.3 \times 10^{-4}$	21.1×10^{-4} ($\epsilon^{57}\text{Fe}$) 14.2×10^{-4} ($\epsilon^{56}\text{Fe}$)	海水、血液、锰结核、矿物、岩石	示踪	已有方法研究, 有应用	尚未开展	[6]
Cu 同位素	Cu	等离子体质谱	$\epsilon^{65}\text{Cu}$ ($^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$)	$\pm 0.3 \times 10^{-4}$	13.6×10^{-4}	海水、有色金属结核、含铜矿物	示踪	已有方法研究, 有应用	尚未开展	[7, 8]
Zn 同位素	Zn	等离子体质谱	$\delta^{66}\text{Zn}$ ($^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$)	$\pm 0.05 \times 10^{-3}$	1.03×10^{-3}	矿物	示踪	已有方法研究	尚未开展	[8]
Se 同位素	SeF ₆	气体同位素质谱	$\delta^{80}\text{Se}$ ($^{80}\text{Se}/^{76}\text{Se}$)	$\pm 0.2 \times 10^{-3}$	9.1×10^{-3}	矿物、岩石、土壤、水、生物	示踪; 地质、化学、生物过程及条件研究	已有方法研究, 尚未应用	尚未开展	[9]
Mo 同位素	Mo	等离子体质谱	$\delta^{98}\text{Mo}$ ($^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$)	$\pm 0.1 \times 10^{-3}$	3.1×10^{-3}	矿物、岩石	示踪	已有方法研究	尚未开展	[10, 11]

3 同位素参考物质及同位素绝对比值

3.1 同位素参考物质的研制与标定

同位素参考物质是同位素地质测量的“砝码”。从同位素测量一开始, 就有同位素参考物质。它随着同位素研究的发展和深入而不断发展。

国际同位素参考物质是统一国际同位素测量工作的基准物质, 是保证国际上同位素数据可比性的重要依据。另外, 国际同位素参考物质的基本数据也是确定元素原子量和其它一些重要基本常数的关键数据。

在 20 世纪 50~ 60 年代, 稳定同位素研究迅速发展。经国际学术界的认真讨论, 相继建立了 H、O、C、S 等几种研究最为广泛的元素的同位素标准和相应的参考物质。如 SMOW(标准平均大洋水) 被定为 H、O 同位素国际标准, 而 NBS-1A 定为相应的参考物质。PDB(美国南卡罗莱州白垩系 Peedee 组中的拟箭石) 被定为碳酸盐 C、O 同位素国际标准, 它同时也是碳酸盐 C、O 同位素国际参

考物质。CDT(美国亚立桑那州 Diablo 峡谷铁陨石中的陨硫铁) 被定为 S 同位素国际标准, 同时也是 S 同位素国际参考物质。这些标准的建立对同位素地质研究的顺利发展起了重要的推动作用。

此后, 在 70~ 90 年代, N、Si、B、Cl、Li 等轻元素的稳定同位素国际标准和参考物质也相继确定(见表 3)。

但是, 随着同位素研究的逐步发展, 标准和参考物质方面的一些潜在问题也逐步浮现出来。首先, 有的国际标准并不存在实际样品物质, 如 SMOW 和 SMOC, 它代表的实际是有限样品的平均组成。由于海水存在同位素组成的不均匀性, 随着研究样品的增多, SMOW 和 SMOC 的组成将会发生变化。其次, 由于在最初制备参考物质时, 没有考虑到广大实验室的长期需要, 有的很快就已消耗殆尽。如 PDB 和 CDT, 在 80 年代就已经难以找到。另外, 还发现 CDT 本身就存在同位素不均匀性。

表3 稳定同位素国际标准和国际参考物质
Table 3 International standards and reference materials for stable isotopes

样品名称	样品性质	同位素比值(10^{-6})	δ (‰)	国际标准	参考文献	
V-SMOW	H ₂ O	² H/ ¹ H	155.75	0.0	V-SMOW	[12]
		¹⁸ O/ ¹⁶ O	2005.20	0.0		[13]
		¹⁷ O/ ¹⁶ O	379.9	0.0		[14]
SLAP	H ₂ O	² H/ ¹ H	89.02	-428.0	V-SMOW	[12]
		¹⁸ O/ ¹⁶ O	1893.91	-55.50		[13]
NBS-19	CaCO ₃	¹³ C/ ¹² C	11201.4	1.95	V-PDB	[15]
		¹⁸ O/ ¹⁶ O	2062.62	-2.20		
IAEA-S-1	Ag ₂ S	³⁴ S/ ³² S	44149.33	-0.3	V-CDT	[16]
		³³ S/ ³² S	7877.61	-0.05		[17]
IAEA-S-2	Ag ₂ S	³⁴ S/ ³² S	45162.22	22.66	V-CDT	
		³³ S/ ³² S	7969.84	11.57		[17]
IAEA-S-3	Ag ₂ S	³⁴ S/ ³² S	44656.21	-32.31	V-CDT	
		³³ S/ ³² S	7747.61	-16.61		[17]
NSVEC	大气N ₂	¹⁵ N/ ¹⁴ N	272.0	0.0	NSVEC	[18]
NBS-28	石英	¹⁸ O/ ¹⁶ O	2024.41	9.579	V-SMOW	[19]
		³⁰ Si/ ²⁸ Si	33532	0.0	NBS-28	[20]
SRM951	H ₃ BO ₃	¹¹ B/ ¹⁰ B	4043.627	0.0	SRM951	[21]
SRM952	H ₃ BO ₃	¹¹ B/ ¹⁰ B	52554	-987	SRM951	[22]
L-SVEC	Li ₂ CO ₃	⁷ Li/ ⁶ Li	12176966	0.0	L-SVEC	[23]
SMOC	标准平均海水	³⁷ Cl/ ³⁵ Cl	31969.2	0.0	SMOC	[23, 24]

国际同位素界充分认识到这些问题的深远影响,从70年代末就已开始行动,开展广泛合作,寻求解决办法。其中,国际原子能机构(IAEA)发挥了重要的组织指导作用。1983~2000年,国际原子能机构先后召开了8次同位素参考物质顾问组会议,为完善同位素参考物质体系出谋划策。根据顾问组会议的建议,IAEA委托研制了一系列参考物质,并组织了国际实验室间的对比测量,基本建立起轻稳定同位素国际参考物质的完整体系。所有的参考物质都符合以下要求:

- ① 化学组成均匀,性质稳定,能长期保存;
- ② 适于用标准方法进行分析;
- ③ 同位素组成均匀;
- ④ 同位素组成经过国际上多家有权威的实验室的对比测量而定值;
- ⑤ 有足够的量,能满足世界上各实验室的长期(至少20年)需要。

考虑到仪器设备和前处理装置的差别可能带来所谓“尺度效应”,为了既统一同位素测量的基

准,又统一同位素测量的尺度,IAEA试图对每一种元素的同位素都建立两个或两个以上的参考物质。在表3中列出了现阶段已确定的稳定同位素国际标准和国际参考物质,这方面V-SMOW和SLAP尺度的建立提供了很好的样板和经验。由于用配制的实际样品V-SMOW代替了虚设的SMOW,又用从南极冰制备的¹⁸O高度亏损的SLAP来控制尺度,大大提高了各实验室之间的H、O同位素数据的可对比性。S、C同位素参考物质系列的建立,也将发挥同样的重要作用。

近年来,由于多接收等离子体质谱(MC-ICP-MS)技术的发展,将过渡金属(Fe、Cu、Zn)和其它一些金属元素(Mg、Cr、Mo)的同位素研究纳入了研究领域。对这些元素的同位素原来已制备过一些参考物质(见表4)。吸取轻稳定同位素参考物质研究的经验,国际原子量与同位素丰度委员会(CAWIA)已开始与有关实验室联系,组织重元素同位素系列参考物质的研究和标定工作。

表4 某些重元素的稳定同位素国际标准和国际参考物质

Table 4 International standards and reference materials for some heavy stable isotopes

样品名称	样品性质	同位素比值(10^{-6})	δ (‰)	国际标准	参考文献	
SRM-980	金属镁	$^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	126 633	0.0	SRM-980	[25]
		$^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	139 318	0.0		[23]
SRM-915a	碳酸钙	$^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$	21 518	0.0	SRM-915a	[26]
SRM-979	硝酸铬	$^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$	113 387	0.0	SRM-979	[23, 27]
IRMM-014	金属铁	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	15 697 861	0.0	IRMM-014	[23]
SRM-976	金属铜	$^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$	445 630	0.0	SRM-976	[23, 28]

3.2 同位素绝对比值测量及其意义

自20世纪40年代出现Nier型质谱计以来, δ 值就成为表示同位素组成的最常用的方式。根据定义

$$\delta(\text{‰}) = (R_{\text{SA}}/R_{\text{ST}} - 1) \times 10^3$$

其中 R 表示两种同位素的原子比。下角标SA代表样品,ST代表标准物质。用 δ 值表示同位素组成有三大好处:

①可以一目了然地看出一种物质的同位素组成特征。 δ 值为正值就表示该物质较标准物质富含重同位素; δ 值为负值就表示该物质较标准物质富含轻同位素。 δ 值的绝对值大表示与标准物质的同位素组成差别大; δ 值的绝对值小表示与标准物质的同位素组成差别小。

②在质谱测量时测量的值就是样品相对参考气的 δ 值, δ 值测量不但较比值测量更方便,而且更准确。

③如果只考虑不同物质之间同位素组成的差别,就不需要知道其准确同位素比值,甚至无需知道标准物质的准确同位素比值。而要准确测定一种物质的同位素比值是相当困难的。因为不同同位素分子的质量不同,浓度差别可能很大,在质谱测定时的情况(如质量歧视、吸附效应、电离效率)可能有较大差别,对此很难做出准确校正。

因此,在相当长的一个时期内,同位素地球化学家对于物质的同位素比值并不很在意,而只关心其 δ 值。因为他们研究的主要是同位素组成的相对变化,而真正的同位素比值(或称为同位素绝对比值)情况则并不重要。

但是,随着研究工作的深入,情况发生了变化。首先,对标准物质和参考物质的研究工作的不断深入提出了新的要求。 δ 值系统是一个浮动的系统,只有知道同位素标准的同位素绝对比值,才能使之

固定下来,也只有确定了两种以上的同位素参考物质的绝对比值,才能准备标定出准确的 δ 值尺度。

其次,测试技术的进步(特别是高精密度多接收器质谱的投入使用)和高纯同位素试剂的出现(使有可能配制人工同位素混合物),为准确测定物质的同位素绝对比值创造了必要的条件。

因此,近年来同位素绝对比值测量的工作逐渐增多,并显示出越来越重要的作用。正是因为对V-SMOW和SLAP的D/H和 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 及 $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 的绝对比值测量结果^[12~14],使我们能够准确地确定V-SMOW和SLAP的H、O同位素基准和尺度,大大提高了世界各实验室H、O同位素测量的水平和数据的可比性。也正是对CDT、IAEA-S-1、IAEA-S-2和IAEA-S-3的S同位素绝对比值的准确测定^[17, 29],对原来通用的CDT的 $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ 比值作出了高达19‰的修正,确定了V-CDT的S同位素基准和 SF_6 的S同位素尺度。对Si、C同位素参考物质的同位素绝对比值也已做过测量,目前又在做进一步的标定。估计,对重元素的同位素绝对比值测量也将迅速展开。

同位素绝对比值测量结果不但能将 δ 值系统固定下来,建立起准确的尺度,保证参考物质的连续性,还将成为修订元素原子量的依据。此外,同位素绝对比值测量在诸如阿伏伽德罗常数标定等重要物理化学常数的标定中也发挥着关键作用^[30]。

3.3 元素原子量的修订

元素的原子量是十分重要的物理和化学基本参数,准确的原子量数据不但在科学上有重要意义,而且在技术、计量和商业方面也有重要意义。在上世纪上半叶,国际上对元素原子量测定十分重视,做了大量工作,一开始主要采用化学法,但在发现同位素之后,质谱方法就逐步取代化学法,成为

原子量标定的主要手段,并掀起原子量标定的新高潮。在几十年内,所有元素的原子量都得到了标定。为此还成立了原子量与同位素丰度委员会(CAWIA)来审查有关数据,认定元素原子量。这个委员会历经变迁,在1920年归到国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)名下。

在半个世纪之后,到1969年,在IUPAC内曾有一种强烈的动议,要取消原子量与同位素丰度委员会,其理由是:“现有原子量已经足够精确了,再做下去只是一种学术探讨,对专业化学家,对化学技术发展意义不大,肯定没有商业价值”。

但到80年代,情况变得很明显,精确的原子量数据不但能使化学分析和其它测量得到更高的精度,甚至能更精确地标定阿伏伽德罗常数等基本物理化学常数。因而,提高原子量的测定精确度又成了化学工作者关心的热点。如前面所述,更精确的原子量的测定和同位素绝对比值测量的工作是密不可分的。如果元素只含一种核素,则该核素的质量就是元素的原子量。对含有两种以上同位素(核素)的元素而言,情况就有所不同,这时,元素的原子量为各同位素质量的加权平均值。为得到元素的准确原子量,不但需要准确知道它的每一种同位素的质量,而且需要准确知道它的各种同位素的丰度。因此,同位素丰度测量对准确确定原子量有着举足轻重的作用。

自20世纪80年代以来,经过原子量与同位素丰度委员会的批准,已经修订了He、Li、C、Ne、Si、S、Cl、Ti、Ni、Ga、Ge、Se、Kr、Sr、Ru、Ag、Sn、Xe、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Dy、Er、Yb、Hf、W、Os、Ir、Pt、Hg、U等30多种元素的原子量。其中,由中国科学家提交的就达10种。对元素原子量的修订,基本有三种情况。

①对该元素的各种同位素的绝对比值以前没有做过测定,通过同位素的绝对比值测量对元素原子量得出了可靠的结果。

②以前对该元素的各种同位素的绝对比值做过测量,但新测量结果更精确,显著改善了原子量的精确度。

③发现一种元素的同位素组成变化范围比原定的范围明显加大,有必要修订原子量变化范围,以包容新测量的样品。

其中因第三种情况而修订原子量的目前还不算多,较明显的例子是氮($14.00674 \pm 0.00007 \rightarrow$

14.0067 ± 0.0002)和氯($35.4527 \pm 0.0009 \rightarrow 35.453 \pm 0.002$)原子量的修订。但是,随着研究工作的扩展,这种情况将越来越多。譬如,目前由于MC-ICP-MS技术的发展,就使得一批重金属的同位素组成变化得以检测出来,这势必导致其原子量的修订。在不久的将来,我们就会看到一批过渡金属元素的同位素绝对比值被测定,其原子量被修订。

但是,根据对一种元素测出的同位素组成变化范围加大而将修订其原子量,将标准偏差加大,这种办法看来并不十分完美。目前正在酝酿着对原有规定的改变。一种建议提出对每个元素认定一种基准物质,对该物质的同位素绝对比值和原子量做准确标定,其它物质的原子量可根据其相对于基准物质的 δ 值和基准物质的原子量计算出来,当需要某种物质的准确可靠原子量时可专门进行标定。这样就可保证元素原子量的稳定性,只有当出现更准确的测定结果时才会导致原子量的修订。

4 同位素测试技术的应用

同位素测试技术的进步对同位素地球化学的理论和应用研究起到了巨大的推动作用。现在的同位素技术不但用于传统的地质学研究,在许多交叉和边缘学科研究方面也大显威力。

由于多接收等离子体质谱技术的进步,Fe、Cu、Zn、Mo、Ca、Os、Cr等金属元素同位素的研究进入了迅速发展的时期,这将为矿床、岩石和地球化学循环研究带来重大的影响。

由于激光微区同位素测试技术的进步,矿物和岩石中的微细同位素变化将得到深入研究,为探讨各种地质过程提供宝贵的信息。

由于连续流质谱的出现,为快速分析复杂的环境和生物样品提供了新手段,对古环境研究,特别是海洋、黄土、冰川、岩溶、湖泊、河流变化的同位素示踪研究起到重要的推动作用。对温室气体测定、大气碳循环研究、酸雨研究、汽车尾气监测、空气中可吸入颗粒物的示踪和水污染示踪也带来极大的方便。

各种方法的改进还为研究生物过程(如用Fe同位素研究血液中的作用)、进行医疗诊断(如用C同位素检测胃病的幽门螺旋杆菌)提供了新的技术。

此外,同位素在商检工作中也得到应用。如用

C 同位素鉴别蜂蜜和桂花油的真伪, 用 H、C 同位素检测果酱、葡萄酒的真伪, 用 H、O 同位素鉴别矿泉水的产地等。

致谢: 文中大量引用了“国际原子能机构同位素参考物质顾问组”和“国际原子量与同位素丰度委员会”的相关文献。感谢中国地质科学院和中国地质调查局对有关工作的大力支持。

5 参考文献

- [1] Nier A O, Ney E P, Yung Y L. A Null Method for the Comparison of Two Ion Currents in a Mass Spectrometer[J]. *Rev Sci Instrum.* 1947, 18: 297.
- [2] Urey H C. The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances[J]. *J Chem Soc.* 1947: 562.
- [3] Albarede F. Presidential Address: A New Era for Isotope Geochemistry[J]. *Geoch et Cosmoch Acta.* 2002, 66: A1.
- [4] Skulan J, DePaolo D J. Calcium Isotope Fractionation between Soft and Mineralized Tissues as a Monitor of Calcium Use in Vertebrates[J]. *Proclamations National Academy Science.* 1999, 96: 13709—13717.
- [5] Ellis A S, Johnson T M, Bullen T D. Fate of Hexavalent Chromium in the Environment [J]. *Science.* 2002, 295: 2060—2062.
- [6] Zhu X K, O'Nions R K, Gao Y, et al. Secular Variation of Iron Isotopes in North Atlantic Deep Water[J]. *Science.* 2002, 287: 2000—2002.
- [7] Zhu X K, O'Nions R K, Gao Y, et al. Determination of Natural Cu Isotope Variations by Plasma Source Mass Spectrometry: Implications for Use as Geochemical Tracers[J]. *Chemical Geology.* 2000, 163: 139—149.
- [8] Marèchal C N, Tèlouk P, Albarede F. Precise Analysis of Copper and Zinc Isotopic Compositions by Plasma Source Mass Spectrometry[J]. *Chemical Geology.* 1999, 156: 251—273.
- [9] Johnson T M, Herbel M J, Bullen T D, et al. Selenium Isotope Ratios as Indicators of Selenium Source and Oxyanion Reduction[J]. *Geoch Cosmoch Acta.* 1999, 63: 2775—2783.
- [10] Anbar A D, Knab K A, Barling J. Precise Determination of Mass-Dependent Variations in the Isotopic Composition of Molybdenum Using MC-ICPMS[J]. *Analytical Chemistry.* 2001, 73: 1425—1431.
- [11] Siebert C, Nagler T F, Kramers J D. Determination of Molybdenum Isotope Fractionation by Double-Spike Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems.* 2001, 2: 2000GC 000124(16P).
- [12] De Wit J C, Van der Straaten C M, Mook W G. Determination of the Absolute D/H Ratio of V-SMOW and SLAP [J]. *Geostandards Newsletter.* 1980, 4: 33—36.
- [13] Baertschi P. Absolute ¹⁸O Content of Standard Mean Ocean Water[J]. *Earth Planet Sci Lett.* 1976, 31: 341—344.
- [14] Li W, Ni B, Jin D, et al. Measurement of the Absolute Abundance of Oxygen-17 in V-SMOW [J]. *Kexue Tongbao.* 1988, 33: 1610—1613.
- [15] Hut G. Consultant's Group Meeting on Stable Isotope Reference Samples for Geochemical and Hydrological Investigation [C]. International Atomic Energy Agency. 1987, 42.
- [16] Robinson B W. Sulfur Isotope Standards [R]. In: Reference and Intercomparison Materials for Stable Isotopes of Light Elements [C]. International Atomic Energy Agency, Vienna, IAEA-TECDOC-825, 1993, 31—34.
- [17] Ding T, Valkiers S, Kipphardt H, et al. Calibrated Sulfur Isotope Abundance Ratios of Three IAEA Sulfur Isotope Reference Materials and V-CDT with an Reassessment of Atomic Weight of Sulfur [J]. *Geochim et Cosmochim Acta.* 2001, 65: 2433—2437
- [18] Junk, Svec H J. The Absolute Abundance of the Nitrogen Isotopes in the Atmosphere and Compressed Gas from Various Sources [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta.* 1958, 14: 234—243.
- [19] Gonfiantini R, Stichler W, Rozanski K. Standards and Intercomparison Materials Distributed by the International Atomic Energy Agency for Stable Isotope Measurements [R]. In: Reference and Intercomparison Materials for Stable Isotopes of Light Elements [C]: International Atomic Energy Agency, Vienna, IAEA-TECDOC-825, 1995, 13—30.
- [20] Coplen T B, Bohlke J K, De Bièvre P, Ding T, et al. Isotopic Abundance Variations of Selected Elements (IUPAC Technical Report) [J]. *Pure Applied Chemistry.* 2002, In Printing.
- [21] Catanzaro E A, Champion C E, Garner E L, et al. NBS Special Publication 260-17, U. S [R]. Printing Office: 1970.
- [22] NIST. Certificate of Analysis, Standard Reference Material 951 Boric Acid Standard [R]. National Institute Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland: 1999, (a): 2.

- [23] Rosman K J R, Taylor P D P. Isotopic Compositions of the Elements 1997[J]. *Pure and Applied Chemistry*. 1998, 70: 217—235.
- [24] Long A, Eastoe C J, Kaufmann R S, et al. High precision Measurement of Chlorine Stable Isotope Ratios [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 1993, 57: 2907—2912.
- [25] Catanzaro E J, Murphy T J, Garner E L, et al. Absolute Isotopic Abundance Ratios and the Atomic Weight of Magnesium [J]. *J Res Nat Bur Stand (U. S.)*. 1966, 70A: 453—458.
- [26] Moore L J, Machlan L A, Shields W R, et al. Internal Normalization Techniques for High Accuracy Isotope Dilution Analyses: Application to Molybdenum and Nickel in Standard Reference Materials [J]. *Anal Chem*. 1974, 46: 1082—1089.
- [27] Shields W R, Murphy T J, Catanzaro E J, et al. Absolute Isotopic Abundance Ratios and Atomic Weight of a Reference Sample of Chromium [J]. *J Res Nat Bur Stand (U. S.)*. 1966, 70A: 193—197.
- [28] Shields W R, Murphy T J, Garner E L. Absolute Isotopic Abundance Ratios and Atomic Weight of a Reference Sample of Copper [J]. *J Res Nat Bur Stand (U. S.)*. 1964, 68A: 593—599.
- [29] Ding T P, Bai R M, Li Y H, et al. Determination of the Absolute $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ Ratios of IAEA-S-1 Reference Material and V-CDT Sulfur Isotope Standard [J]. *Science in China (Series D)*. 1999, 42(1): 45—51.
- [30] De Bièvre P, Valkiers S, Perser H S. New Values for Silicon Reference Materials, Certified for Isotope Abundance Ratios [J]. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 1994, 99: 201—202.

Present Status and Prospect of Analytical Techniques and Reference Materials for Stable Isotopes

DING Ti-ping

(Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037)

Abstract: Isotopic analytical techniques are experimental base of isotopic study. Establishment of new analytical techniques, development of new instruments and renovation of analytical methods and instruments provide firm support to the development of stable isotope geochemistry. Therefore, development of isotopic analytical techniques is always a major task of study on isotopic geochemistry.

In recent years, new techniques and new methods appear continuously, providing enormous drawing force for development of isotopic studies. The progress of isotopic analytical techniques evolves many aspects. However, in generally, it includes: quick in action, improvement of precision and accuracy, development of micro and in situ analyses, and standardization. An overview is presented in this paper on the present status and prospects on these aspects.

Key words: stable isotope geochemistry; isotope; analytical techniques; reference materials; atomic weight