

同位素质谱和无机质谱在化学计量中的应用进展

周 涛, 赵墨田, 王 军, 逯 海

(中国计量科学研究院化学所, 北京 100013)

Application and Development of Isotopic and Inorganic Mass Spectrometries in Chemical Metrology

ZHOU Tao, ZHAO Mo-tian, WANG Jun, LU Hai

(National Institute of Metrology, Beijing 100013)

Abstract: This report summarizes the application and development of isotopic and inorganic mass spectrometries in chemical metrology. Isotopic and inorganic mass spectrometries play an important role in chemical metrology. They are applied in determination of chemical standard data, such as atomic weights and isotopic abundances, and preparation of isotopic certified reference materials and spikes. Absolute determination method of isotopic abundances and isotopic dilution mass spectrometry method have the metrological characteristic, which have being used in research of chemical metrology.

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2006)增刊-05-02

化学计量是研究化学测量的科学, 包含化学测量中的量值统一问题, 基标准物质的研制、对外的国际间比对、对内的量值传递和量值溯源, 是进行化学测量的基础。在化学计量中, 同位素质谱和无机质谱在基本常数测定、方法研究和基标准物质研制等方面发挥着重要的作用。

1 基本常数测定

使用质谱测定的基本常数主要有元素同位素丰度、原子量和阿伏加德罗常数等。近十几年来, 我国在原子量和同位素丰度测量方面的研究工作处于世界领先水平。在北京大学张青莲院士的带领下, 我国共完成了 11 个元素原子量的

重新测定, 并得到国际纯粹与应用化学联合会 IUPAC 的采纳, 成为国际新标准, 其中由我们实验室定值的元素同位素丰度与原子量共有 8 个, 包括 Sb、Eu、Ce、Er、Dy、Zn、Sm、Nd。前 7 个是与北京大学联合完成, 钷原子量测量是独立完成。随着质谱仪器的发展和测量技术的提高, 基本常数的测量仍然是化学计量工作中的一个重要方面。

2 绝对测量方法研究

同位素丰度绝对测量法和同位素稀释质谱法具有绝对测量性质, 在化学计量学中占有重要的地位。原子量测量和同位素标准物质定值多

采用同位素丰度绝对测量法,在钕原子量与同位素丰度测量工作中,不仅使用传统的表面热电离质谱绝对测量方法,而且对多接收电感耦合等离子体质谱绝对测量方法进行了研究,该方法相比传统方法有灵敏度高、测量速度快的优势,最终所测结果与表面热电离质谱结果一致^[1-2],创造性地发展了绝对测量方法,为今后原子量测量和同位素标准物质定值提供了技术支持。

同位素稀释质谱法 IDMS,是唯一能直接提供微量、痕量和超痕量量值的权威方法。国际化学计量委员会的物质质量咨询委员会(CIPM—CCQM)在 1995 年的会议上,确认了同位素稀释质谱、库仑法、重量法、滴定法和凝固点下降法是具有权威性的化学测量方法。时至今日,在国际范围内组织了二十余次以同位素稀释质谱为主的化学测量方法比对研究。目的是进一步鼓励、促进该方法在各国的开展,在国际范围内规范方法的测量程序,统一不确定度的处理方法,以此作为化学计量国际溯源的重要组成部分。测量的元素有 Li, Mg, K, Ca, Fe, Zn, Cd, Mo, Cu, Pb 和部分稀土元素等共计二十多种,涉及的基体样品包括:天然水和人工水、酸雨、贻贝、冻干人尿、人粪便、人血清、大米粉、河泥、深海沉积物等。

同位素稀释质谱法从开始的 ID-SSMS、ID-TIMS 逐渐发展到现在的 ID-ICPMS,检测速度越来越快,灵敏度越来越高,同时由于它具有高灵敏度、高准确度和样品无需定量分离的优点,从而与分离方法相结合,分析样品从水溶液逐渐发展到复杂基体测量。作为最权威的痕量元素分析方法,同位素稀释质谱法将在化学计量中扮演越来越重要的作用。

3 基标准物质

标准物质是测量准确性和溯源性的保证。国外的著名计量研究单位如欧盟标准物质与测量研究院 IRMM 和美国国家标准与技术研究院 NIST,均研制了大量的同位素丰度标准物质,为同位素丰度测量技术的开展发挥了重要作用。我国同位素标准物质从无到有,品质和种类逐渐在提高和增加,基准物质和同位素稀释剂的研制工作也在进行中。早期的同位素丰度标准物质

多采用多家实验室定值的方法获得,结果的不确定度较差。2001 年,中国原子能科学研究院与中国计量科学研究院化学所共同研制了锂同位素丰度标准物质,成为我国第一个定值的同位素标准物质。随后,中国计量科学研究院化学所相继采用绝对测量方法研制了锌、钕同位素标准物质,在今后几年里将陆续研制钕、铁、镉、硒等同位素基标准物质和稀释剂,逐步完善化学计量基标准体系,为我国的同位素丰度测量工作提供量值传递和溯源保证。化学成分量标准物质中,痕量标准的研制逐渐更多地采用同位素稀释法定值,标准物质从简单水溶液基体逐渐向复杂基体过渡。

4 溯源性

溯源性是化学计量学中的重要部分,化学测量要保证量值统一就必须有统一的溯源体系。化学溯源与物理溯源不同,必须依靠标准装置、标准物质和标准分析方法。基标准物质要符合研制规范,通过政府审查和认证,标准方法和权威方法经过行业、国家或国际相关组织主持的方法比对验证,得到国家或国际相关组织认可。标准方法具有可靠的理论基础和严格的数学表达式,不确定度能明确估计和表达。质谱测量的溯源,首先要按照仪器校准规范,完成仪器校准,保证仪器的正常使用,然后通过标准物质进行结果校正。为了完善质谱测量的可溯源性,我国逐渐制定了相关的质谱仪器校准规范,并逐步建立同位素基标准体系,同时完善绝对测量法的不确定度分析方法^[2]。

参考文献:

- [1] Tao Zhou, Motian Zhao, Jun Wang, et al. Absolute measurements of neodymium isotopic abundances and atomic weight by MC-ICPMS[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2005, 245: 36-40.
- [2] Motian Zhao, Tao Zhou, Jun Wang, et al. Absolute isotopic composition and atomic weight of neodymium using thermal ionization mass spectrometry[J]. Rapid Communication on Mass Spectrometry, 2005, 19: P2 729-2 832.