

# 我国同位素质谱十年回顾与展望

孟宪厚 霍卫国

中国质谱学会成立十年来,我国同位素质谱获得了重大发展。我们已拥有一支水平较高的队伍,有一大批从事同位素质谱工作 20—30 年的专家,他们在同位素地质学、核科学和基础科学研究中取得不少重要成果。例如地质科学院地质所同位素地质研究室用单颗粒锆石质谱分析获得我国迄今最老的地质年龄 36.5—37.2 亿年<sup>[1]</sup>,就是我国质谱工作者在地质学国际前沿问题研究中取得的重大成就。在核科学领域,几年来在同位素标样研制、超低丰度同位素杂质的测定和 Am 的质谱分析方面取得一批国际水平的研究成果。北京大学与国家标准物质研究中心完成的 Sb 原子量测定,测定值比原用值精确一位数字,新测值已被国际原子量委员会采用<sup>[2]</sup>。同位素质谱在我国的农业、医学、环境学、海洋学、石油、化工、冶金等方面也获得日益广泛的应用。还出版了几部专著<sup>[3—5]</sup>。

过去十年中,我们基本上完成了仪器更新。七十年代所用的仪器与国外有很大差距,而现在我国多数实验室都装备了世界先进仪器共约 100 台,用于固体、气体同位素分析和稀有气体分析,仪器的质量和数量都已达到了发达国家的水平。

下面简要介绍十年来我国同位素质谱的若干进展。

## 一、应用进展

### 1. 同位素地质学

十年来同位素质谱技术在同位素地质年代学和稳定同位素地球化学应用方面取得重要进展。由于多接收技术的发展和分析技术的提高以及前处理系统的不断改进,使测量精度和灵敏度有了很大提高。

在我国,八十年代以来同位素地质学已成为地球科学中具有特殊重要性和发展最迅速的学科之一。而同位素质谱则是该学科发展的重要实验基础,可以说没有质谱技术的发展就没有同位素地质学的今天。当前我国同位素质谱技术已经深入到矿床同位素地球化学、岩石年代学、有机稳定同位素地球化学、无机稳定同位素地球化学等各个方面,并在国家一系列重大攻关和研究课题中发挥重要作用,如金矿和石油天然气研究、水资源评价等<sup>[6—7]</sup>。

在同位素年代学实验方法方面,随着 Sm—Nd 法、Rb—Sr 法、U—Pb 法在地学领域中的不断深入,人们对微量样品中痕量元素 Rb、Sr、Sm、Nd 等同位素分析提出了更高的要求,目前国内对  $<10^{-7}$  ppm 的地质样品也能获得良好的质谱测定结果。国内已建立了十分完备的超微量低污染的矿石样品处理流程和质谱测量程序。

稳定同位素地球化学方面, $\delta^{34}\text{S}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta\text{D}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$  的质谱测定技术已日趋完善,并且开展了岩矿中硅同位素分析。石油天然气中  $^3\text{He}/^4\text{He}$ 、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  的研究,讨论了天然气中 He 同位素分布特征及其地质意义,探讨油气来源和成因类型及时代对比。许多同位素

实验室还开展了微量碳酸盐中  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  的质谱测定,在同位素地质学、古气候学、古海洋学研究方面具有特殊意义。

为了适应我国同位素地质学新课题的需要,同位素质谱技术应注意以下发展动态:(1)建立高灵敏度、高分辨、微区分析的离子探针质谱分析技术,将会为同位素地质学开辟新的研究领域。(2)发展加速器—高能质谱技术,可使  $^{10}\text{Be}$  的测量灵敏度提高到  $10^7$  原子数,可以把测定年龄范围提高到 15 百万年,到晚第三纪,成为新地质年代学中的重要方法。(3)将激光熔样技术引用到同位素质谱计上,为年代学方法和稳定同位素测定提供一项新的样品前处理手段。

## 2. 核科学与核工业

同位素质谱最初是伴随着核科学与核工业的发展而发展起来的。质谱学的成就多次促使核科学获得重大突破,例如同位素的发现、 $^{235}\text{U}$  的制取等质谱成果为核科学和核工业做出了开创性的贡献。而核科学和核工业的发展又扩大了质谱的应用范围。十年来我国核科学和核工业中的质谱工作者取得不少具有国际水平的研究成果。

(1)超低丰度同位素杂质的分析:随着核工业的迅速发展和我国核产品不断进入国际市场,对超低丰度同位素杂质分析提出了很高的要求。例如  $\text{UF}_6$  中痕量  $^{233}\text{U}$  和  $^{236}\text{U}$  的同位素丰度测定是难度很高的分析课题。利用 MAT281UF 型质谱计高分辨本领和高灵敏度的特点,并对样品和进样系统进行反复纯化,最大限度排除了干扰因素,取得了较理想的结果<sup>[9]</sup>。 $^{236}\text{U}$  丰度测定的检出限优于国外文献报道值, $^{233}\text{U}$  检出限达到国际先进水平,满足了生产需要。

(2)燃耗及核燃料纯度分析:十年来在反应堆燃耗测定方面又有新的进展<sup>[9,10]</sup>。核燃料杂质分析中建立了许多元素的同位素稀释质谱法(IDMS)。如  $\text{UO}_2$ 、 $\text{UO}_3$ 、 $\text{U}_3\text{O}_8$  中的硼<sup>[11]</sup>、铅<sup>[12]</sup>、钐、钆、铈<sup>[13]</sup>、钍<sup>[14]</sup>等,解决了核燃料纯度分析中的不少难题。对核原料中某些关键元素,如 U、Th 等也建立了 IDMS 方法<sup>[15]</sup>。

用同位素质谱半定量法测定  $\text{UF}_6$  中痕量烃、氟碳化合物及部分取代卤代烃获得成功<sup>[16]</sup>,也达到国际水平。

(3)U 同位素标准参考物质的研制:近几年来核工业部集中力量进行了 U 同位素标样的研制。首先在 U 同位素的精密测定方面做了大量工作<sup>[17-18]</sup>。研制的  $\text{U}_3\text{O}_8$  和  $\text{UF}_6$  同位素标样不确定度仅为  $\pm 0.15\%$ 。在与有一级同位素标准的欧洲共同体进行的比对分析中,双方相对误差仅为万分之几。

## 3. 农业和医学

农业是同位素质谱的重要应用领域之一,几年来在土壤中 C、O 同位素成分研究和土壤及生物制品中  $\delta^{15}\text{N}$  天然丰度的研究<sup>[19]</sup>等方面开展了许多工作。尤其是以  $^{15}\text{N}$ <sup>[20]</sup>、 $^{32}\text{P}$ <sup>[21]</sup> 作示踪剂,对各种农作物的生长发育规律、选择最佳施肥时机和方案、促使肥效增高和作物增产等问题进行了大量研究。其中对小麦、花生、大豆、水稻<sup>[22]</sup>的研究取得显著效果。还有通过  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  的测定研究植物的光合作用等。

同位素质谱在医学,特别是在临床医学方面的应用日益为人们所关注<sup>[23]</sup>。国内利用  $^{13}\text{C}$  和  $^{15}\text{N}$  示踪进行了大量营养学、药理学和临床医学方面的研究。如用  $^{15}\text{N}$ -甘氨酸对新生儿蛋白质代替<sup>[24]</sup>和慢性肾功能衰竭患者的低蛋白饮食活力<sup>[25]</sup>的研究和呼吸功能监

测<sup>[26]</sup>;用<sup>13</sup>C-美沙西汀呼气法对肝病的诊断<sup>[27][28]</sup>,以及人体内胆固醇代谢动力学及动脉硬化机制的研究等。此外,国内已开展了利用质谱法,尤其是IDMS法测定人体血、尿、发中的微量元素,进行病情诊断和病理研究工作。

#### 4. 标准参考物质的研制

标准参考物质的研制和应用是衡量一个国家分析工作水平的重要标志。近些年来我国大力开展了这一工作。IDMS法灵敏、准确,是公认的绝对分析方法。该法在标准参考物质定值中发挥了重要作用<sup>[29]</sup>。例如在我国研制的国家级标准参考物质定值中,U矿石标准系列中的U、Th; U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>标样中的Pb<sup>[30]</sup>、Sm、Gd、Eu、Th<sup>[14]</sup>、B<sup>[32]</sup>;粉煤灰标样中的Pb<sup>[31]</sup>、Eu<sup>[33]</sup>、U、Th<sup>[34][35]</sup>;河泥标样中的U等都是用IDMS法测定的。

同位素标准参考物质的研制和应用标志着质谱测定水平的提高。除了前述的U同位素标准参考物质外,硫酸钙中C和O同位素标准物质、碳黑中C同位素标准物质、硅酸盐中O同位素标准物质、Rb-Sr同位素年龄标准物质、天然气同位素标准物质<sup>[36]</sup>和氢氧同位素标准水样<sup>[37]</sup>的研制都获得成功,已列入国家一级标准物质。

#### 5. 环境科学

有机质谱在环境科学中的应用早已为人们所关注。近年来同位素质谱在环境科学中的应用也引起重视。它在环境科学的许多领域,尤其在大气、土壤、水质及生态环境研究中均可发挥作用。我国同位素质谱工作者在环境分析中也开展了大量工作。如温泉水中H、O同位素分析<sup>[38]</sup>,青海盐湖水中U的测定,盐湖水中Li的同位素研究<sup>[39]</sup>,海底岩心C同位素的研究<sup>[40]</sup>,土壤、河泥、灰渣中Eu、Pb、U、Th的测定,环境水中Th的测定,饮水和天然水中B的测定等。

#### 6. 其他应用

同位素质谱用于石油<sup>[41]</sup>、冶金、电子等方面也开展了一些研究和应用。

## 二、技术进展

十年来我们在同位素质谱技术和方法研究方面也取得一定进展。

#### 1. 电离技术研究

近些年来国内对提高某些元素的固体表面电离效率、改变电离形式的研究工作非常活跃。例如提高U、Pu的电离效率、改变U的电离形式的树脂球电离技术<sup>[45,46]</sup>,提高Pu分析灵敏度的活性碳粒技术<sup>[47]</sup>,提高U的电离效率和离子流稳定性的胶体石墨技术<sup>[48]</sup>,改变稀土元素电离形式、抑制单氧化物电离的活性碳涂样技术<sup>[49]</sup>,获得稳定Pb离子流的硅胶发射技术<sup>[50]</sup>,海绵铀-蔗糖Am的电离技术<sup>[51]</sup>等都取得较好的效果。有人还开展了单带热电离发射模型的研究<sup>[52]</sup>和某些高电离电位元素分析研究<sup>[53]</sup>。

#### 2. 制样技术

制样是高水平质谱分析的关键之一。十年来我国同位素质谱的制样水平有很大提高,建立了许多用于样品制备的前处理系统。例如超高真空稀有气体分离系统<sup>[54]</sup>,微量碳酸盐中 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 分析系统<sup>[55]</sup>,水中氢的制备系统,硅酸盐中 $\delta^{18}\text{O}$ 测定的BrF<sub>3</sub>系统等。

此外,在固体试样的化学处理和试剂纯化方面做了大量研究<sup>[56]</sup>。还有人研究了通过

试样升温程序消除同量异位元素干扰<sup>[57]</sup>。

### 3. 多元素测定

传统的热电离质谱一般一次涂样只测一个元素。近些年来我们在一次涂样测定多元素方面做了不少研究。如一次涂样同时测定 U、Pb<sup>[58]</sup>、Mg、Gd<sup>[59]</sup>、U、Th<sup>[60]</sup> 和 Sm、Gd、Eu<sup>[13]</sup> 都获得了满意结果,从而提高了分析效率。

### 4. 微机应用和数据处理

随着科技和生产的发展,微机在同位素质谱中的应用研究工作日益受到重视。研制和改进了不少用于程序控制和数据处理的软件。如 MAT 261 质谱数据系统的剖析和改进<sup>[61]</sup>、PC-550 微机在 CH5 和 MAT 260 质谱计上的应用<sup>[62]</sup>、计算机在 <sup>15</sup>N 分析中的应用<sup>[63]</sup>、微机在 ZHT-1302 上的应用<sup>[64]</sup>等,取得了较好效果。此外,不少人研究了数据处理方面问题。如 IDMS 分析中质量分馏效应的校正<sup>[65]</sup>、IDMS 分析多同位素元素时的误差计算<sup>[66,67]</sup> H-D-T 三元同位素分析的计算问题<sup>[68]</sup>等。

综上所述,过去十年我们不仅完成了仪器更新,建设了一大批高水平质谱实验室,在应用研究和技术研究中获得许多优异成果,更重要的是通过十年努力,队伍不断成熟壮大,为今后工作打下良好基础,我国同位素质谱的发展已开始进入一个新阶段。可以预期,今后将有更多的高水平的科研和应用成果出现,为四化建设作出新贡献。

## 参 考 文 献

- [1] 刘敦一等,中国地质,(6), 29 (1990)
- [2] Zhang Qing-lian et al., Science in China (Series B), 32, 12, 1409 (1989)
- [3] 季欧,《质谱》,下册,原子能出版社,1989
- [4] 刘炳寰等,《质谱学方法与同位素分析》,科学出版社,1983
- [5] 赵墨田,《稳定同位素分析法》,科学出版社,1984
- [6] 《第三届全国同位素地质年代学、同位素地球化学学术讨论会论文汇编》,1986年10月,宜昌
- [7] 《第四届全国同位素地质年代学、同位素地球化学学术讨论会论文汇编》,1989年11月,杭州
- [8] 潘洪进等,《第三次全国质谱学会议论文集》,P1,1982年,广州
- [9] 邓中国,质谱学报,10(1), 37 (1989)
- [10] 邓中国等,质谱学报,9(3), 48(1988)
- [11] 孟宪厚等,分析化学,12(5), 379(1983)
- [12] 黄达峰,质谱学报,7(4), 16(1986)
- [13] 孟宪厚等,铀矿冶,5(4), 36(1986)
- [14] 毕松苓等,分析测试通报,9(3), 1(1990)
- [15] 孟宪厚等,《环境分析资料汇编》,第318页,建筑工业出版社,1981
- [16] 黄玉山等,《第三次全国质谱学会议论文集》,P5,1982年,广州
- [17] 杨树贵等,质谱学杂志,4(1), 29(1983)
- [18] 赵墨田等,质谱学杂志,5(2), 11(1984)
- [19] 赫崇岩,质谱学杂志,6(2), 21(1985)
- [20] 陈良等,质谱学报,7(3), 49(1986)
- [21] 温贤芳等,质谱学报,9(4), 41(1988)

- [22] Guo Ying et al. , Proceedings of BCEIA, B101, 1989
- [23] 吴继琮等, 医学研究通讯, (6), 22(1989)
- [24] 吴靖川等, “稳定性核素  $^{15}\text{N}$  标记甘氨酸的临床示踪应用”, 全国第三届稳定同位素学术讨论会论文集, 1983 年
- [25] 吴继琮等, 中华人民共和国科技委员会《科学技术研究成果公报》(5), 69(1990)
- [26] 吴继琮等, 中华核医学杂志, 5(4), 205(1985)
- [27] 夏宗勤, 核技术, (3), 1(1985)
- [28] 曾文炳, “ $^{13}\text{C}$  美沙西汀呼气法 S 参数诊断肝病的研究”, 第五次同位素质谱年会论文, 1989, 泰安
- [29] 赵墨田, 质谱学报, 10(2), 1(1989)
- [30] 孟宪厚等, 铀矿冶, 7(3), 43(1988)
- [31] 孟宪厚等, 环境污染与防治, 12(1), 46(1990)
- [32] Meng Xianhou et al. , 《Proceedings of BCEIA》Vol. 2, P1769, 1985
- [33] 孟宪厚, 分析测试通报, 8(6), 44(1989)
- [34] 孟宪厚, 分析实验室, 11(3), 17(1990)
- [35] 黄达峰, 《Proceedings of BCEIA》, P417, 1987
- [36] 文启彬等, “一组天然气标准参考物质”, 第五次同位素质谱年会论文, 1989, 泰安
- [37] 金德秋等, “氢氧同位素标准水样的研制”, 第五次同位素质谱年会论文, 1989, 泰安
- [38] 李平等, “我国南方温泉水中 H、O 同位素的研究”, 第五次全国质谱学会议论文集, 1986, 北京
- [39] 肖应凯等, 质谱, 3(2), 40(1982)
- [40] 吴世迎, “西太平洋两个箱式岩心 C 同位素研究”, 第五次同位素质谱年会论文, 1989, 泰安
- [41] Meng Xianhou et al. , Acta Oceanologica Sinica, 4, 4, 573(1985)
- [42] 孟宪厚, 海洋通报, 6(3), 97(1987)
- [43] Meng Xianhou, Marine Science Bulletin, 1, 1, 18(1988)
- [44] 黄元湖, “天然 C 同位素特征及气源追踪的应用”, 第五次同位素质谱年会论文, 1989, 泰安
- [45] 周佩珍等, “U 的树脂球电离技术”, 第一次同位素质谱年会论文, 1981, 兰州
- [46] 陈茂林等, 质谱学报, 10(1), 1(1989)
- [47] 朱凤蓉等, 质谱学报, 7(1), 1(1986)
- [48] 杨坤山等, 质谱学报, 7(1), 25(1986)
- [49] Meng Xianhou et al. , 2nd Japan - China Joint Symposium on MS Abstract P23, 1987
- [50] 刘敦一等, “Pb 的超高灵敏分析”, 第三次同位素质谱年会论文, 1985, 庐山
- [51] 朱凤蓉等, “海锦铀-蔗糖 Am 的电离技术”, 第五次同位素质谱年会论文, 1989, 泰安
- [52] 刘炳寰, 质谱, 1(1), 9(1980)
- [53] 高淑琴, 质谱学报, 9(4), 35(1988)
- [54] 孔令昌等, “NG-1 型金属稀有气体质谱测定系统”, 第五次同位素质谱年会论文, 1989, 泰安
- [55] 霍卫国等, “微量碳酸盐中 C、O 同位素制备装置”, 同上
- [56] 黄达峰, 化学试剂, (4), 215(1987)
- [57] 车宗伶, 质谱学杂志, 6(1), 19(1985)
- [58] 郑维钊, 质谱学报, 9(2), 52(1988)
- [59] 傅淑纯, 质谱学报, 8(2), 35(1987)
- [60] Meng Xianhou et al. , Proceedings of the First Japan - China Joint Symposium on MS, P211, 1985, Japan
- [61] 王洪等, 质谱学报, 10(1), 20(1989)

- [62] 王洪等,“PC-550 微机在 CH<sub>4</sub> 和 MAT 260 质谱计上的应用”,第五次同位素质谱年会论文,1989,泰安
- [63] 曹亚澄等,质谱学杂志,5(4),13(1984)
- [64] 彭宗煜等,“微机在 ZhT-1302 质谱计上的应用”,第五次全国质谱学会议论文,1986,北京
- [65] 杨杰东,质谱学报,9(1),41(1988)
- [66] 李思林等,质谱学报,7(4),42(1986)
- [67] 邱纯一,质谱,2(2),1(1981)
- [68] 刘琦,“H-D-T 三元同位素分析的计算公式”,第三次全国质谱学会议论文集,16,1982,广州

www.cnki.net