

全蒸发-热电离质谱法的原理、技术和应用

王松, 王军, 宋盼淑, 逯海, 任同祥

(中国计量科学研究院, 北京 100029)

摘要:全蒸发-热电离质谱法(total evaporation thermal ionization mass spectrometry, TE-TIMS)无需标准物质进行校正,即可获得高准确度同位素丰度比值测量结果,同时具有样品用量少、重复性高等优点,在核工业、环境、地质、计量学等领域逐渐获得了认可与应用。本文从全蒸发-热电离质谱法的原理、技术特点、研究进展和重要应用等方面对其进行了系统地评述,分析该方法在使用中的关键技术点,并对未来发展进行了展望。

关键词:全蒸发-热电离质谱法(TE-TIMS);质量分馏效应;同位素丰度比

中图分类号:O657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2019)05-0434-13

doi:10.7538/zpxb.2018.0114

Principle, Technology and Application of Total Evaporation Thermal Ionization Mass Spectrometry

WANG Song, WANG Jun, SONG Pan-shu, LU Hai, REN Tong-xiang

(National Institution of Metrology, Beijing 100029, China)

Abstract: Total evaporation thermal ionization mass spectrometry (TE-TIMS) has gradually gained recognition and application in the fields of nuclear industry, environment, geology and metrology due to its advantages including small sample dosage, good reproducibility, high accuracy and theoretically mass bias free nature. Due to the low thermal ionization efficiency and imperfect ion transmission, the establishment of TE-TIMS needs four prerequisites. Firstly, the ionization efficiency should be constant throughout the TE process. Secondly, the ion transmission efficiency should be constant throughout the TE process. Thirdly, the detection probability should be consistent for different isotopes. Fourthly, the ion loss before TE analysis should be negligible compared with the total signal. However, in practical, these prerequisites are difficultly satisfied completely, resulting in measurement uncertainty. In order to obtain more accurate TE-TIMS results, several improvements have been made during the last two decades, including introducing regular interruptions during TE process for ion-beam

收稿日期:2018-08-31;修回日期:2019-01-25

基金项目:国家重点研发计划(2017YFF0205801);中国计量科学院基本业务费项目(21-AKY1627)资助

作者简介:王松(1989—),男(汉族),四川宜宾人,博士研究生,从事无机同位素质谱计量学研究。E-mail: wangsong@nim.ac.cn

通信作者:王军(1965—),女(汉族),北京人,研究员,从事无机同位素质谱计量学研究。E-mail: wangjun@nim.ac.cn

网络出版时间:2019-04-17;网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20190416.1051.012.html>

re-focusing, peak centering and peak tailing correction, combining with other mature methods, improving detector sensitivity, and establishing perfect uncertainty evaluation procedure, etc. In this review, the principle and the technical characteristics of TE-TIMS were introduced. Then, the methodology developments of TE-TIMS and its applications in nuclear industry, environment, geology and metrology were summarized. Finally, the development tendency of TE-TIMS was prospected.

Key words: total evaporation thermal ionization mass spectrometry (TE-TIMS); mass fractionation; isotope ratio

元素的同位素组成是其特有的“指纹”,高准确度的同位素丰度量值在当前国际单位制重新定义的科学活动中具有重要意义,在基础科学、地球化学、环境、地质、体育、农业、核工业、营养学等领域发挥着重要作用^[1-2]。多接收热电离质谱一直是国际公认的同位素丰度分析最经典、最精密、最准确的仪器之一。在热电离质谱(TIMS)分析中,待测元素在高熔点、高功函的高纯金属带(Re, Ta, Pt, W)表面发生蒸发、电离,离子经聚焦分离后进入检测器,获得同位素丰度比值。在这个过程中,由于轻、重质量同位素的蒸发速率不同,使得前期测得的轻质量同位素比重偏高,随着时间的推移,重质量同位素逐渐富集,其比重逐渐升高,这便是TIMS测量中的同位素分馏效应^[3]。同位素分馏效应导致TIMS测得的同位素丰度比具有明显的时间相关性,需要对测量结果进行合理的校正。理论上,只要将待测物质全部电离并且收集所有的离子信号进行积分,那么轻、重质量同位素蒸发的先后顺序就不会对测量结果产生影响,可以有效避免同位素分馏效应的影响,测得的结果无需校正,这便是全蒸发方法的原理^[4]。全蒸发技术为获得准确可靠的同位素组成测量结果提供了一种潜在的高精准绝对测量方法,测量中不需标准物质进行校正,因此得到了同位素应用领域的广泛关注。

全蒸发方法的理论体系早在1951年由Cohen等^[4]提出,但受当时质谱仪器发展条件的限制,直到20世纪80年代末才由Romkowski等^[5]、Wagner等^[6]和Callis等^[7]各自付诸实验。早期的全蒸发方法主要应用于核科学领域,用来分析铀(U)和钚(Pu)的同位素丰度^[8];之后,全蒸发方法逐渐在环境、地质、计量等领域得到认可与应用,分析对象也扩展到铯

(Re)^[9]、镭(Ra)^[10]、硼(B)^[11]、镉(Cr)^[12]、钆(Gd)^[13]、铕(Eu)^[14]、锆(Zr)^[15]、镱(Yb)^[16]等元素。随着全蒸发理论研究的不断深入,逐渐建立了修正全蒸发方法(modified total evaporation, MTE)^[17]、基于离子计数检测器的全蒸发方法^[14]等。本工作将从全蒸发-热电离质谱法的基础理论、研究进展和重要应用等方面对其进行系统评述,并对该技术未来的发展方向进行展望。

1 全蒸发-热电离质谱法简介

1.1 热电离原理

表面热电离即待测元素在加热的金属灯丝表面发生热致电离的现象。当产生阳离子用于检测时,该过程可以用Langmuir-Kingdon方程^[18]描述,即:

$$\frac{n^+}{n^0} = \frac{g^+}{g^0} \exp\left(\frac{\varphi - I}{kT}\right) \quad (1)$$

其中, n^+ 和 n^0 分别代表电离出的离子和参与电离的原子, g^+ 和 g^0 分别是离子态和原子态的统计权重, φ 是金属表面的功函数, I 是待测元素的电离电位, k 是玻尔兹曼常数, T 是电离时的热力学温度。从公式(1)可以看出,金属功函数越高、待测元素电离电位越低、电离温度越高,则热电离效率越高。因此,不同元素的热电离效率差别很大。在电离灯丝材料选择上,一般选择高熔点、高功函的灯丝材料,如常用的钨带(功函数4.25 eV,熔点3 017 °C)、铯带(功函数4.72 eV,熔点3 185 °C)、铂带(功函数5.64 eV,熔点1 768 °C)和钨带(功函数4.55 eV,熔点3 414 °C)^[19]。对于电离电位较高的元素,为了达到更好的电离效果,通常从两方面进行改进:一方面是对金属灯丝带进行碳化等处理以改善电离效果^[20];另一方面是在涂样过程

中,在金属灯丝上添加辅助电离物质,如硅胶-磷酸^[21]、石墨^[22]、Ta₂O₅^[23]等,可有效改善蒸发过程,降低电离电位,提高电离效率及电离稳定性。

热电离质谱也可以产生负离子用于检测,其电离过程用公式(2)描述^[24]:

$$\frac{n^-}{n^0} = \frac{g^-}{g^0} \exp\left(\frac{EA - \varphi}{kT}\right) \quad (2)$$

其中,EA代表待测目标物质的电子亲和能。电子亲和能越高、功函数越低、电离温度越低,则负热电离效率越高,但温度降低会导致蒸发速率减慢,在实际测量中需要平衡两者的关系,找到最优条件。同一元素的不同分子簇具有不同的电子亲和能。例如,Re的电子亲和能为0.15 eV,ReO₂为2.5 eV,ReO₃为3.6 eV^[19],因此常采用负离子模式测量元素的多原子阴离子,如ReO₃⁻、BO₂⁻、MoO₃⁻等。相较于正离子模式,负离子模式产生的离子种类比较复杂,受金属灯丝带表面的具体化学环境影响较大,而且引入氧原子等其他原子的同位素组成也会对测量结果产生影响^[25]。合适的电离增强剂对负离子模式分析尤为重要。例如,对于Os同位素测量,如果不使用电离增强剂,OsO₃⁻的电离效率低于0.01%;使用Ba(NO₃)₂或Ba(OH)₂作为电离增强剂后,其电离效率可超过10%^[26]。

1.2 热电离过程中的同位素分馏效应及其校正

热电离过程中伴随着显著的同位素分馏效应。Langmuir蒸发速率公式如下^[3]:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{P_s}{\sqrt{2\pi mRT}} \quad (3)$$

其中,dn/dt是蒸发速率,P_s是元素的饱和蒸气压,m是元素的相对原子质量,R是理想气体常数。根据公式(3)可知,样品的蒸发速率与质量的平方根成反比,轻质量同位素的蒸发速率大于重质量同位素,在热电离分析的开始阶段测得的轻质量同位素比重偏高;随着时间的推移,重质量同位素被浓缩,导致测得的重质量同位素比重逐渐升高,体现出明显的与测量时间相关的同位素分馏效应。

相对于ICP-MS、SIMS等新型质谱仪器,热电离质谱的同位素分馏效应研究较早,经过几十年的发展,形成了较为成熟的校正理论及

方法,主要包括外标法和内标法。外标法通过测量与待测元素相同的同位素标准物质校正同位素分馏效应。但是,根据热电离质谱的测量机制,待测样品与校正样品无法实现同时测量,在两次独立测量中不可避免地会在灯丝、涂样及测量过程等细节之处产生差异;此外,目前国内商品化的同位素标准物质严重匮乏,远不能满足各种元素同位素TIMS准确分析的需求。内标法是利用元素的某一对在自然界中具有固定同位素丰度比的同位素(例如⁸⁶Sr/⁸⁸Sr=0.119 4^[27]和¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd=0.721 9^[28])对其他同位素丰度比值的测量结果进行校正;或者通过向待测元素中加入两种含量组成已知的浓缩同位素稀释剂,通过测量加入前后同位素丰度比变化对测量结果进行校正,后者也被称作双稀释剂法^[29]。通过内标法校正,可显著提高同位素丰度比的测量精密度,如锶(Sr)等元素用内标校正后测量精度能达到0.003%~0.005%,2RSD^[30]。然而,具有固定同位素丰度比的同位素仅限于少数几种元素,而且随着分析技术的发展,质谱测量精密度显著提高,这些所谓的固定同位素丰度比已受到质疑^[31-32]。双稀释剂法需要使用昂贵的高浓缩同位素稀释剂,且要求待测元素至少含有3种同位素^[33],这些条件限制了该校正方法的使用范围。

1.3 全蒸发方法简介

全蒸发-热电离质谱法对待测元素采用全蒸发和离子信号全积分,故测量结果与该元素的各个同位素蒸发的先后次序不再有关系,从而保证了质谱接收器检测到的各个同位素离子之比,能够代表待测样品从蒸发带上蒸发的各个同位素原子之比,其原理可用公式(4)表述:

$$R_{a/b} = \frac{\sum I_i^a t_i}{\sum I_i^b t_i} = \frac{I_{\text{sum}}^a}{I_{\text{sum}}^b} \quad (4)$$

式中,R_{a/b}为某元素的一对同位素丰度比测量结果;i为样品开始蒸发、电离的时间过程;I_i^a、I_i^b为在i时各同位素的离子信号强度;t_i为从第i次测量到第i+1次测量的时间;I_{sum}^a、I_{sum}^b为各同位素离子信号强度的总量。与1.2节的外标法和内标法校正相比,全蒸发方法理论上可以完全避免同位素分馏效应,且不需要使用同位素标准物质,对待测同位素的数量、是否有

固定的比值均无要求,具有成为“测得即真值”的绝对方法的潜力。

典型的全蒸发-热电离质谱测量过程包括样品制备、仪器参数调谐、同位素离子信号收集3个阶段。在样品制备阶段,样品以溶液形式用微量移液枪滴涂到经真空加热除气的金属灯丝带上,加大电流加热使其蒸干,然后继续加大电流至金属带呈现暗红(“红化”过程)。经“红化”过程处理后的样品,离子化效率较高,离子流稳定,还可使测量时离子源保持较高的真空度。在TIMS参数调谐阶段,以使用铼带测量U同位素为例,先缓慢升高电离带电流至5 A左右,此时的 ^{187}Re 信号约为100~200 mV,使用该信号进行峰中心和离子聚焦参数调谐,然后小心升高蒸发带电流使样品蒸发,同时监测主同位素峰信号强度,当其达到5 mV左右时停止升高电流,然后用该信号再次进行峰中心和离子聚焦参数调谐。参数调谐完成后,首先进行1 min的背景信号监测,然后运行全蒸发测量程序。在该程序控制下,蒸发带电流逐渐升高至主峰信号强度达到设定值,然后自动控制蒸发带电流使信号强度维持恒定,直至样品消耗完全(体现为主峰信号低于设定的阈值,一般为5 mV)。

由于热电离质谱的电离效率一般在10%以下,大部分样品在测量过程中并未实现电离,而是在蒸发后被真空系统抽走。因此,全蒸发方法实际上是通过约10%样品的同位素测量来表征整个待测物质的同位素组成,故完成全蒸发-热电离质谱测量需要满足以下四个条件:

第一,全蒸发过程中的电离效率要保持不变。根据公式(1)和(2),热电离的电离效率与温度密切相关,因此,在全蒸发分析过程中要尽可能的保持电离温度恒定。多带电离子源(双带、三带)使用不同的金属带进行样品的蒸发和电离,在测量过程中电离带的电流保持不变,电离温度恒定在1 900 °C或更高。早在1991年,Callis等^[7]提出全蒸发方法时就明确指出,多带电离子源是最适合全蒸发测量的电离源,而单带电离子源由于测量过程中电离温度变化明显而不适用于全蒸发方法。

第二,全蒸发过程中的离子传输效率要保

持不变。离子传输效率是指检测器接收到的离子占离子源电离产生的离子总数的比值。在热电离测量过程中,剩余待测样品的同位素组成不断变化,轻质量同位素比重越来越低,重质量同位素比重越来越高,在这期间离子传输效率的改变会导致轻重同位素被检测到的概率不同,离子信号积分值不能代表待测物质的真实同位素组成。影响离子传输效率的因素很多,包括金属带在测量过程中因持续加热而产生变形、蒸发带温度逐渐升高而引起整体的聚焦参数变化、仪器漂移、环境温度变化、仪器真空状态变化等,在全蒸发测量时需要严格控制这些因素,降低离子传输效率的影响。

第三,全蒸发过程中不同质量数的离子被检测到的概率应该一致,这就要求对不同检测器之间的信号转换效率(即杯差)进行校正,同时,高丰度同位素对相邻质量数的同位素的拖尾效应也需要进行评估与校正。

第四,全蒸发测量过程之外的样品损失相对于样品总量来说可忽略不计,此处的样品损失包含制样过程、参数调谐过程中的样品损失,以及测量结束时样品带上的样品残留。

2 全蒸发-热电离质谱法的研究进展

尽管就方法原理而言,全蒸发-热电离质谱是一种“测得即真值”的绝对测量方法,但在实际操作中,满足全蒸发方法所要求的上述四个前提条件绝非易事,对低丰度同位素的测量结果往往不尽如人意。为了获得更加准确的测量结果,自全蒸发测量方法首次应用至今的20多年中,人们不断地探索改进全蒸发测量技术,修正全蒸发方法^[17,34]、直接全蒸发方法(direct total evaporation, DTE)^[35]、全蒸发-归一化法^[13]、全蒸发-双稀释剂法^[36]等相继提出。同时,随着热电离质谱仪器的发展,具有更高灵敏度的检测器(高阻抗法拉第杯、离子计数检测器等)和更高丰度灵敏度的载流子过滤设备等被应用到全蒸发测量中,提高了全蒸发方法对低丰度同位素以及痕量样品的测量能力。此外,与全蒸发方法相适应的不确定度评定方法也在不断完善,对测量结果的准确度和溯源性的认识在不断提高。下面详细介绍这些方法的研究进展。

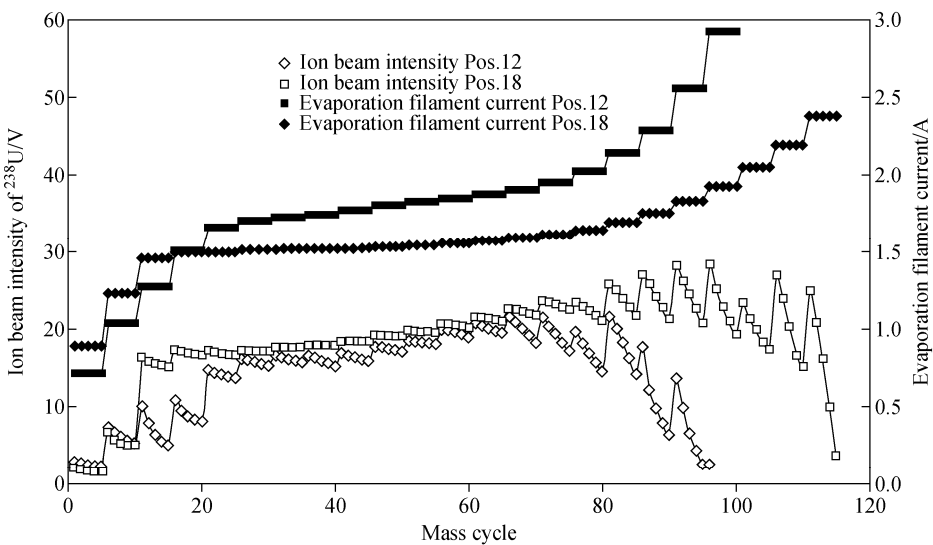
2.1 修正全蒸发方法(MTE)

经典的全蒸发测量是一个长时间的持续过程,在样品消耗完之前检测器一直在接收离子信号。由于金属带在持续加热下出现的微变形、样品带电流逐渐升高、仪器漂移等因素导致的聚焦参数变化得不到及时修正,以及主峰拖尾给小峰测量结果带来很大影响,导致全蒸发方法对低丰度同位素的测量结果不尽如人意,同位素丰度越低,测量结果的外精度和准确性越差。2001年,美国新布伦士威克实验室(New Brunswick Laboratory)使用 Triton TIMS 开发了修正全蒸发方法^[17],他们将连续的全蒸发测量过程规律地打断,形成一个个独立的测量模块(Block),以便在全蒸发过程中对聚焦参数、峰中心、峰拖尾、背景信号、杯差等参数进行在线测量和校正,显著地提高了低丰度同位素的测量准确度和重复性。

典型的 MTE 方法测量范例示于图 1^[34]。全蒸发过程被分割成一个个的 Block,每个 Block 一般包含 5 个 Cycle,每个 Cycle 耗时 80 s 左右。在一个 Block 里蒸发带电流保持不变,在 Block 之间蒸发带电流依据上一个 Block 测得的信号强度与目标信号强度(一般为 20~30 V)的差别在电脑程序控制下逐渐升高,直至样品消耗完全。在每个 Block 运行前,先进

行峰中心和离子聚焦参数调谐,每 5 个 Block 测量 1 次法拉第杯的背景信号,在整个程序运行前进行 1 次法拉第杯的杯差校正。以 U 的测量为例,具体到每一个 Cycle,一般包含 4 个步骤:1) 使用法拉第杯测量所有的离子信号,该信号用于依据全蒸发原理计算最终的同位素丰度比;2) 使用 SEM 测量²³⁴U 信号,根据前两步测得的结果在线获得 SEM 的效率;3) 在每个质量数+0.35 u 处测量一次背景信号;4) 在每个质量数-0.35 u 处再测一次背景信号。根据后两步的结果得到每个质量数的背景信号强度,用于校正峰拖尾的影响。当仅使用法拉第杯检测器时,第 2 个步骤可以省略。

由于引入了一系列的调谐校正,与普通全蒸发方法相比,MTE 方法所需的样品量较大,一般不少于 5 μg ,测样时长需要 2~4 h。并且,在聚焦调谐、峰中心调谐、背景信号检测以及 SEM 效率校正过程中,离子信号无法收集,这些因素都可能影响测量结果的准确性。为了提高测量的准确度,采用 MTE 方法测量未知样品时,一般会在 1 个样品盘里至少加入 5 个标准物质样品以及质控样品,通过标准物质对 MTE 测量结果的主丰度比进行校正,然后利用校正后的主丰度,依据指数定律对其他丰度比进行校正。Mathew 等^[37]系统地比较了经典



注:涂样量为 5 μg

图 1 MTE 方法测量 IRMM-187 标准物质时,主峰信号和蒸发带电流随测量时间的变化

Fig. 1 Variation of signal intensity and evaporation current

with time during two MTE measurements of the IRMM-187 reference material

热电离分析方法、普通全蒸发方法和MTE方法在分析U同位素丰度比时的表现,对于主同位素丰度比,MTE方法的相对不确定度为0.01%~0.02%,与普通全蒸发方法相当;对于低丰度同位素比,例如 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$,其相对不确定度为0.1%,比普通全蒸发测量结果提高了几个数量级。因此,尽管MTE方法并没有充分发挥全蒸发方法“无需标准物质校正”的优势,且众多的校正调谐步骤使得测量过程繁琐冗长,但是MTE方法优异的低丰度同位素分析能力使其成为当前应用范围最广、最实用的全蒸发分析方法,尤其在核科学领域。

2.2 直接全蒸发方法(DTE)

全蒸发过程中离子流信号的稳定程度影响着信号积分值(测量结果)的准确性,通过信号强度与蒸发带电流之间的反馈调节机制控制蒸发带电流的变化,可以保证离子流信号的稳定。经典全蒸发分析的信号反馈机制示于图2a。法拉第杯接收信号后通过计算机数据系统读取信号强度,根据读取的信号强度与目标信号的差别来调节蒸发带电流的变化,其反馈速率受计算机数据采集处理速度、决策速度、反馈信号传导速度等因素的制约,导致信号强度调谐有一定的滞后性,离子信号强度的变动在 $\pm 3\%$ 左右。2013年,Wegener等^[35]提出了一种新的蒸发带电流反馈调节机制,该方法直接使用一个电压-频率转换器将法拉第杯的离子信号强度转换为频率反馈给蒸发带电流调谐器,简化了反馈路径,提高了反馈效率,使得离子信号强度的波动降低到0.2%,其原理示于图2b。使用该反馈策略的全蒸发方法称作直接全蒸发方法,该方法获得的离

子束具有优异的稳定性,有助于将质谱仪信号处理系统中信号“噪声”的潜在影响降至最低。利用改装后的MAT261仪器,Wegener等^[35]使用DTE方法分别分析了200 ng 贫铀样品、天然铀样品、低浓缩铀样品和高浓缩铀样品中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值,获得了0.05%外精度和准确度。

2.3 痕量样品的全蒸发分析方法

全蒸发方法能够显著地提高热电离质谱测量的重复性,但由于存在不可避免的离子损失、聚焦参数变化等因素的影响,其测量结果的精度随样品量的减少而降低。为了实现对痕量样品的准确测量,人们将一些已有方法的准确性优势与全蒸发技术良好的测量重复性相结合。Wakaki等^[13]将全蒸发方法与内标归一化方法结合,建立了全蒸发-归一化方法(total evaporation normalization, TEN)。利用 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.7219$ 作为内标,他们对全蒸发过程中每个Cycle测得的同位素丰度比进行在线校正,然后积分获得最终的测量结果。利用TEN方法对低至0.5~5 ng的Nd样品进行了测量, ^{143}Nd 丰度的测量外精度为0.014%,优于内标校正后的普通热电离分析结果。Fukami等^[36]则将全蒸发方法与双稀释剂法结合,建立了全蒸发-双稀释剂法(total evaporation-double spike, TE-DS)。使用 ^{204}Pb - ^{207}Pb 两种稀释剂,测量加入稀释剂以及未加入稀释剂的样品,然后计算未知样品的同位素丰度比。该方法实现了对小于1 ng的NIST981标准物质样品以及JB-3岩石标准物质的测量,测量重复性与相同样品量下的普通双稀释剂法相比提高了约7倍。

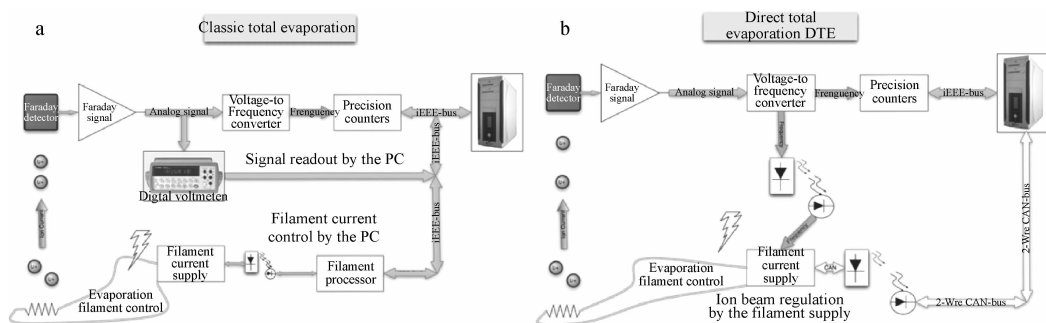


图2 经典全蒸发方法(a)和直接全蒸发方法(b)中,蒸发带电流反馈调节机制示意图

Fig. 2 Schematic diagram of current feedback regulation mechanism of evaporation filament in classical total evaporation method (a) and direct total evaporation method (b)

提高检测器的灵敏度有助于痕量样品的准确测量。法拉第杯是热电离质谱最常用、最可靠的检测器,不同法拉第杯的杯效率校正外精度可达 0.005%,杯差校正的外精度可达 0.000 5%。法拉第杯通常使用 $10^{11} \Omega$ 的电阻进行信号放大,提高阻抗可以显著提高测得信号的信噪比,理论上阻抗每提高 10 倍,信噪比提升 $\sqrt{10}$ 倍,目前商用质谱仪器中可配备的高阻有 $10^{12} \Omega$ 和 $10^{13} \Omega$ 两种^[38]。Quemet 等^[39]将 $10^{12} \Omega$ 高阻应用到 U 同位素丰度比分析中,用 $10^{12} \Omega$ 高阻接收 ^{235}U ,用 $10^{11} \Omega$ 高阻接收 ^{238}U ,实现了低至 100 ng 样品同位素丰度的准确测定。Trinquier 等^[40]将 $10^{13} \Omega$ 高阻应用于 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 丰度比的 U 同位素分析,实现了 250 ng 样品中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的检测,测量不确定度分别为 0.25% 和 0.15%,较使用 $10^{12} \Omega$ 高阻提高了 1.2~2.9 倍。

电子倍增检测器是比法拉第杯更灵敏的检测器,其工作原理是入射离子撞击在打拿极上产生二次电子,二次电子在电场加速下撞击在下一个打拿极上产生更多电子,经过多个打拿极的级联放大效应,实现了入射离子的高灵敏检测。电子倍增检测器使得高灵敏度同位素丰度比测量成为可能,利用两个连续打拿极通道倍增器分别接收 ^{151}Eu 和 ^{153}Eu 。Mialle 等^[14]实现了 1~50 pg 钬同位素样品的全蒸发分析, $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ 测量结果为 1.092 ± 0.036 ($k=2$, $n=25$),与 ng 级样品的法拉第杯全蒸发测量结果($1.092 7 \pm 0.001 1$)相吻合。根据待测同位素的不同丰度选择使用不同的检测器,Stanley 等^[41]开发了混合检测器阵列静态全蒸发方法,使用 Daly 检测器接收 ^{238}Pu , $10^{11} \Omega$ 法拉第杯接收 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu , $10^{12} \Omega$ 法拉第杯接收 ^{241}Pu 和 ^{242}Pu ,对小样品量(约 20 ng)钚同位素样品的检测结果明显优于普通全蒸发方法。Quemet 等^[42]使用类似的方法分析了铀同位素样品,所需的样品量从 1 270 ng 降低至 50 ng。在使用时,因不同检测器之间的效率差异无法像法拉第杯那样由系统自动进行校正,而是需要使用标准物质校正,所用标准物质的不确定度成为这类方法不确定度的主要来源。

2.4 全蒸发分析方法的不确定度评估

科学合理的不确定度评估是保证全蒸发测

量结果可靠性与溯源性的重要前提。2010 年, Burger 等^[43]依据测量不确定度指南(guide to the expression of uncertainty in measurement, GUM^[44])建立了一套全蒸发分析的不确定度评估体系,其中的不确定度分量来源包括测量重复性、杯差与基线、背景、同量异位素干扰、峰拖尾校正、质量偏差校正以及法拉第杯效率。具体来说,样品和标准物质的测量重复性是 A 类不确定度,标准物质自身的不确定度是 B 类不确定度。通常,杯差、基线和法拉第杯效率的不确定度已在测量重复性中得到体现,但是当使用离子计数检测器时,其效率校正、死时间、背景和线性的不确定度需要单独考虑;同量异位素干扰会对测量结果造成系统性偏差,一般通过监测空白样品的信号强度进行评估;峰拖尾校正一般通过测量质量数 $\pm 0.35 \text{ u}$ 的信号强度求平均,其不确定度在测量极低丰度同位素时不可忽略。GUM 法建立后很快成为全蒸发不确定度评定的标准方法并得到了广泛应用^[34,45-46]。

然而,在以往文献报道中多使用标准物质对全蒸发测量的不确定度进行评估,这与全蒸发方法“无需标准物质校正”的特性相悖,而且随着同位素测量精密度水平的提高,早期研制的标准物质的不确定度成为测量不确定度的主要来源,制约了全蒸发技术应用的进一步发展。因此,探索建立一套与全蒸发方法相匹配的、不依赖标准物质的不确定度评估体系对全蒸发方法的发展具有重要意义。王松等^[47]通过比较研究单灯丝和三灯丝离子源在分析 NIST SRM987 铈天然同位素样品时的不同表现,细化了全蒸发方法的不确定度来源,主要包括测量重复性、离子损失影响、离子传输效率改变、电离温度变化导致的蒸发速率和电离效率改变。在此基础上结合理论计算与实验测量对各不确定度分量进行了量化评估,建立了不依赖标准物质的全蒸发方法的不确定度评估模型。

3 全蒸发-热电离质谱法的重要应用研究

3.1 全蒸发分析方法在核科学领域的应用

随着核能研究与应用的不断深入,准确的 U、Pu 等同位素丰度比分析在核安全、核取证、

核燃料燃耗测定、环境核污染监测等领域发挥着至关重要的作用^[48]。全蒸发分析方法的重复性好、精密度高、所需样品量少等特点使其在U、Pu同位素分析中具有不可替代的优势。²³⁵U是核反应的关键原料,其浓缩程度分析在核材料评价、防核扩散方面应用广泛。Callis等^[7]使用全蒸发方法进行U同位素丰度比分析,将²³⁵U/²³⁸U的重复性由普通热电离方法的0.1%提高到0.02%,测量结果的准确度与参考值相当。Fiedler等^[8,49]进一步证明了U的全蒸发分析结果受样品量影响较小。徐常昆等^[50]比较了全蒸发方法、普通热电离方法在分析铀芯块内同位素丰度比的表现,发现全蒸发方法在样品用量以及测量结果的精确度方面具有明显优势。

²³⁴U是U的天然放射性同位素,不同地点获得的核材料中²³⁴U/²³⁸U的比值不同,该比值的测量在核材料溯源以及核取证方面发挥了重要作用^[39]。²³⁶U是核反应产物,其丰度比分析在研究核燃料消耗情况、核环境污染、核取证等方面至关重要^[51]。由于²³⁴U和²³⁶U的丰度很低,其同位素丰度比分析广泛采用MTE方法,方法原理已在2.1节详细介绍,此处不再赘述。

3.2 全蒸发分析方法在环境、地球科学领域的应用

全蒸发方法分析U、Pu同位素的优异表现很快引起了环境领域的关注。Pu同位素丰度在环境核污染评价中发挥着重要作用,Jakobi等^[52]利用苯蒸气碳化后的金属带提高铀电离效率,采用高灵敏的离子计数检测器,使用MTE方法实现了pg量级Pu样品的准确测量,并实现了对来自切尔诺贝利地区土壤和苔藓样品的Pu同位素丰度比测定。近年来,Cr的环境污染日益严重,准确的同位素丰度比分析有助于查明污染源,进而在源头加以控制。Fujii等^[12]使用全蒸发方法分析了Cr同位素丰度,⁵³Cr/⁵²Cr的测量重复性优于0.05%,并且测量结果与样品量(50~500 ng)无关。海洋有孔虫体内的硼(B)同位素丰度比反映了其生长环境的pH值,研究其同位素变异可以反映不同历史时期大气二氧化碳浓度变化,有助于揭示大气变化与地球环境的关系。Foster等^[11,53]建立了B元素的全蒸发-负热电离分析方法,并对海洋

有孔虫中的B元素进行了分析,B同位素丰度比测量外精度为0.07%,样品含量可低至300 pg。

全蒸发分析方法已应用于地质科学领域。铀系同位素不平衡是地质定年的重要参考标准,²³⁰Th-²²⁶Ra和²³²Th-²²⁸Ra的丰度比信息分别揭示了8 000~100年以及30~1年内的地质作用过程。Yokoyama等^[10]利用全蒸发方法分析了天然样品中²²⁸Ra/²²⁶Ra比值,对JR-2、JB-2岩石样品的分析精度分别为0.3%、0.6%,均比普通热电离方法提高了2~3倍。此外,U-Pb和Sm-Nd同位素定年法也是地质定年的重要方法,全蒸发方法在这些元素的准确测量方面也有其独特的优势与应用^[13,36],此处不再赘述。钙(Ca)同位素丰度在宇宙学、地球科学、古气候、营养学以及生物医学方面有着重要的作用,但由于其质量数较轻,在质谱分析中受到的干扰较多,准确的同位素丰度比测量面临挑战^[54]。Richter等^[34]使用MTE方法,以质量法配制的已知丰度比的钙同位素溶液作为标准物质,⁴²Ca/⁴⁰Ca和⁴⁴Ca/⁴⁰Ca的测量不确定度达到了0.05%,明显优于已有的方法。

3.3 全蒸发分析方法在计量标准研发中的应用

在有证同位素标准物质研发过程中,为了保证标准物质中同位素丰度量值的准确性和溯源性,一般使用校正质谱法对标准物质进行定值^[55]。其原理是选用某元素的2种(对于多同位素元素应选择3种以上)高纯、高浓缩同位素,用称量法配制系列质量歧视效应校正样品,用样品的质量、浓度、同位素丰度等数据计算得到该校正样品中同位素比的配制值及其不确定度;用校正样品测量和获得质谱仪的校正系数;然后,用该校正系数校正实际待测样品中的同位素比测量值,测量结果可溯源到国际单位kg和mol。该方法中,准确的浓缩同位素丰度值至关重要,但由于其丰度比值较为极端,往往缺少合适的标准物质进行校正。2012年,徐常昆等^[56]利用全蒸发方法分析了浓缩⁶³Cu、⁶⁵Cu样品的同位素丰度比信息,为国内Cu同位素标准研制提供了支持。2015年,任同祥等^[16]使用全蒸发方法分析了浓缩Yb样品(¹⁷¹Yb,¹⁷²Yb,¹⁷⁴Yb)的同位素丰度比信息,主同位素丰度的不确定度达到0.001%~0.005%。利用这些丰度比信息,计算了所配制的系列校正样品的

同位素丰度比值,获得了可靠的 MC-ICP-MS 质量歧视校正系数,研制了 Yb 同位素丰度国家一级标准物质 GB W04623。此外,该作者还采用同样的方法原理研制了锌(GB W04465-04475)、钐(GB W04601-04611)、镧(GB W04612-04622)系列同位素丰度标准物质^[57]。

2008年,国内溶液中 Zn 同位素丰度测量比对中,⁶⁸Zn/⁶⁶Zn 的丰度比为 0.02~15.00,参加实验室使用了不同类型的 MC-ICP-MS 和 TIMS,组织方直接使用全蒸发方法对比,对样品中 Zn 同位素丰度比定值,并评价比较了 MC-ICP-MS 测量中同位素离子浓度变化对校正系数的影响,验证了 MC-ICP-MS 质量歧视校正系数非线性结论^[58]。随着 MTE 方法的成熟,全蒸发方法对低丰度同位素的测量能力有了质的提升,可直接用于对标准物质进行定值。2003年,Richter 等^[17]在核材料同位素分析技术进展讨论中提到 NBL 的 3 种标准物质 CRM U630(²³⁵U 丰度为 63%)、CRM 113B 和 CRM U045(²³⁵U 丰度为 4.5%),使用了 MTE 方法进行定值,其中 U630 以 CRM U500 和 U750 作为标准物质进行定值,总的标准偏差为 0.005%;U045 和 113B 使用 U030A 作为标准物质进行定值,标准偏差为 0.003%。2005年,IRMM 研制的系列 U 同位素标准物质 IRMM 183-187 也使用 MTE 方法进行重新定值,测量中使用 IRMM-072 系列标准物质校正法拉第杯以及离子计数检测器的效率,同时用配制的量级分别为 10^{-6} 、 10^{-7} 和 10^{-8} 系列 ²³⁶U/²³⁸U 同位素标准保证离子计数部分测量结果的可靠性^[59]。此外,IRMM-075/1-6 系列 U 标准物质(2010年)^[60]、CRM 112-A(2012年)^[46]、贫铀金属标物(2013年)^[61]、UO₂ 铀燃料芯块标准 CRM 125-A(2013年)^[62]、浓缩铀同位素标准物质 CRM 116-A(2014年)^[63] 等也使用了 MTE 方法进行定值。

4 结论及展望

全蒸发-热电离质谱法通过样品的全蒸发以及离子信号的全接收克服了轻重元素蒸发速率不同导致的同位素分馏效应的影响,具有重复性好、准确度高、样品用量少、无需标准物质校正等优点。经过 20 多年的发展,尤其是

MTE 方法的提出与成熟,极大地提升了全蒸发方法对低丰度同位素的测量能力与溯源能力,该方法逐渐被核科学领域所接受,成为铀、钍同位素丰度比测定的主流方法。同时,该方法也引起了环境、地质、计量等领域的关注与应用,在相关领域元素同位素丰度比准确分析中发挥着越来越重要的作用。

现代质谱仪器测量精密度的提高,使得早期形成的测量校正理论、半经验数学校正模型受到越来越多的质疑^[64]。同时,由于标准物质研发常常滞后,无论是标准物质种类,还是量值的不确定度均不能满足同位素分析应用的需求。例如,在浓缩铀(²³⁵U/²³⁸U 约 0.25)、低燃钍(²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 约 0.06)的同位素丰度分析中,因所用标准物质的不确定度大,对测量结果不确定度的贡献分别为 95% 和 99%,导致同位素测量的高精度优势无法发挥作用^[65],因此,研究建立无需校正的绝对测量方法成为解决标准物质短缺的一条重要的有效途径。全蒸发方法理论上最有可能实现“无需校正、测得即真值”这一目标,然而,遗憾的是目前全蒸发方法依然没有突破其技术瓶颈,测量过程中各个环节的不确定度缺乏系统有效的校正与评估,在许多报道的方法应用中,如 MTE 方法,仍然需要使用标准物质校正结果。

通过更加深入、系统的方法学研究,了解和掌握测量中的关键环节,真正实现无需校正而获得准确同位素丰度信息,使全蒸发-热电离质谱分析方法成为真正意义上的绝对测量方法,是该方法研究的方向。具体来说,需要从以下 3 个层面进行探索:1) 仪器层面,进一步提高热电离质谱检测器的灵敏度与丰度灵敏度,以适应极端丰度比、极低样品量的测量需求;研发新的不同检测器间的效率校正方法,逐渐摆脱对标准物质的依赖;2) 方法层面,系统地研究全蒸发过程中各个影响因素的作用机制,采取有效措施降低或修正其影响,并能够准确评估其不确定度;3) 应用层面,在方法深入研究的基础上,形成相应的测量技术标准以指导日常分析测试工作,促进全蒸发方法应用范围的扩展。

参考文献:

[1] MILTON M J T, MILLS I M. Amount of sub-

- stance and the proposed redefinition of the mole [J]. *Metrologia*, 2009, 46(3): 332-338.
- [2] AGGARWAL S K. Thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) in nuclear science and technology-a review[J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(5): 942-957.
- [3] HABFAST. Fractionation correction and multiple collectors in thermal ionization isotope ratio mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 1998, 176(1/2): 133-148.
- [4] COHEN K. The theory of isotope separation [M]. McGraw-Hill, New York, 1951.
- [5] ROMKOWSKI M, FRANZINI S, KOCH L. Mass spectrometric analysis of sub-nanocurie samples of uranium and plutonium[M]. ESARDA Symposium, London, 1987.
- [6] WAGNER G, TUTTAS D, POESTHORST D, ROMKOWSKI M, FRANZINI S, KOCH L. Total evaporation/integration with mixed multi-collection modes: new effective approaches for thermal ionization MS[C]. Proceedings of the 36th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, San Francisco, 1988.
- [7] CALLIS E L. High-precision isotopic analyses of uranium and plutonium by total sample volatilization and signal integration[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1991, 103(2/3): 93-105.
- [8] FIEDLER R. Total evaporation measurements: experience with multi-collector instruments and a thermal ionization quadrupole mass spectrometer [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1995, 146/147: 91-97.
- [9] SUZUKI K, MIYATA Y, KANAZAWA N. Precise Re isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry (NTIMS) using total evaporation technique[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2004, 235(1): 97-101.
- [10] YOKOYAMA T, NAKAMURA E. Precise analysis of the $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ isotope ratio for short-lived U-series disequilibria in natural samples by total evaporation thermal ionization mass spectrometry (TE-TIMS)[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(6): 717-723.
- [11] FOSTER G L, NI Y, HALEY B, ELLIOTT T. Accurate and precise isotopic measurement of sub-nanogram sized samples of foraminiferal hosted boron by total evaporation NTIMS[J]. *Chemical Geology*, 2006, 230(1/2): 161-174.
- [12] FUJII T, SUZUKI D, WATANABE K, YAMANAMA H. Application of the total evaporation technique to chromium isotope ratio measurement by thermal ionization mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2006, 69(1): 32-36.
- [13] WAKAKI S, SHIBATA S N, TANAKA T. Isotope ratio measurements of trace Nd by the total evaporation normalization (TEN) method in thermal ionization mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 264(2/3): 157-163.
- [14] MIALLE S, QUÉMET A, PONVIERNE A, GOURGIOTIS A, AUBERT M, ISNARD H, CHARTIER F. The use of total evaporation method using Channeltron electron multipliers by thermal ionization mass spectrometry for europium isotope ratio measurements on picogram sample amounts[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2012, 309: 141-147.
- [15] QUEMET A, MAILLARD C, RUAS A. Determination of zirconium isotope composition and concentration for nuclear sample analysis using thermal ionization mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2015, 392: 34-40.
- [16] WANG J, REN T, LU H, ZHOU T, ZHOU Y. The absolute isotopic composition and atomic weight of ytterbium using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry and development of an SI-traceable ytterbium isotopic certified reference material[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(6): 1 377-1 385.
- [17] RICHTER S, GOLDBERG S A. Improved techniques for high accuracy isotope ratio measurements of nuclear materials using thermal ionization mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2003, 229(3): 181-197.
- [18] LANGMUIR I, KINGDON K H. Thermionic effects caused by vapours of alkali metals[J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1925, 107(741): 61-79.
- [19] DAVID R L. CRC handbook of chemistry and

- physics[M]. 87 ed. CRC Press, Boca Raton, 2005.
- [20] JAKOPIČ R, RICHTER S, KÜHN H, BENEDIK L, PIHLAR B, AREGBE Y. Isotope ratio measurements of pg-size plutonium samples using TIMS in combination with “multiple ion counting” and filament carburization[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2009, 279 (2/3): 87-92.
- [21] YOKOYAMA T, MAKISHIMA A, NAKAMURA E. Precise analysis of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio using UO_2^+ ion with thermal ionization mass spectrometry for natural samples[J]. Chemical Geology, 2001, 181(1/2/3/4): 1-12.
- [22] CHEN J H, WASSERBURG G L. Isotopic determination of uranium in picomole and subpicomole quantities[J]. Analytical Chemistry, 1981, 53(13): 2 060-2 067.
- [23] BIRCK J L. Precision K-Rb-Sr isotopic analysis: application to Rb-Sr chronology[J]. Chemical Geology, 1986, 56(1/2): 73-83.
- [24] DRESSER M J. The Saha-Langmuir equation and its application[J]. Journal of Applied Physics, 1968, 39(1): 338-339.
- [25] LUGUET A, NOWELL G M, PEARSON D G. $^{184}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ and $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ measurements by negative thermal ionisation mass spectrometry (N-TIMS): effects of interfering element and mass fractionation corrections on data accuracy and precision[J]. Chemical Geology, 2008, 248 (3/4): 342-362.
- [26] CARLSON R W. 15. 18-Thermal ionization mass spectrometry[M]. Treatise on Geochemistry, Second Edition (Eds.: Holland H, Turekian K), Elsevier Ltd, 2014: 337-354.
- [27] DARBYSHIRE D P F, SEWELL R J. Nd and Sr isotope geochemistry of plutonic rocks from Hong Kong: implications for granite petrogenesis, regional structure and crustal evolution [J]. Chemical Geology, 1997, 143(1/2): 81-93.
- [28] ONIONS R K, HAMILTON P J, EVENSEN N M. Variations in $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in oceanic basalts[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1977, 34(1): 13-22.
- [29] 谭德灿, 朱建明, 王静, 陶发祥, 曾理. 同位素双稀释剂法的原理与应用-原理部分[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 35(1): 138-145.
- TAN Decan, ZHU Jianming, WANG Jing, TAO Faxiang, ZENG Li. The principle and application of isotopic double spike technique I: principle[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2016, 35 (1): 138-145 (in Chinese).
- [30] LI C F, GUO J H, CHU Z Y, FENG L J, WANG X C. Direct high-precision measurements of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio in natural water without chemical separation using thermal ionization mass spectrometry equipped with $10^{12}\ \Omega$ resistors[J]. Analytical Chemistry, 2015, 87 (14): 7 426-7 432.
- [31] FIETZKE J, EISENHAUER A. Determination of temperature-dependent stable strontium isotope ($^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) fractionation via bracketing standard MC-ICP-MS[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2006, 7(8): 1-6.
- [32] SHALEV N, SEGAL I, LAZAR B, GAVRIELI I, FIETZKE J, EISENHAUER A, HALICZ L. Precise determination of $\delta^{88/86}\text{Sr}$ in natural samples by double-spike MC-ICP-MS and its TIMS verification[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28(6): 940.
- [33] COATH C D, ELLIOTT T, HIN R C. Double-spike inversion for three-isotope systems[J]. Chemical Geology, 2017, 451: 78-89.
- [34] RICHTER S, KÜHN H, AREGBE Y, HEDBERG M, HORTA-DOMENECH J, MAYER K, ZULEGER E, BÜRGER S, BOULYGA S, KÖPF A, POTHS J, MATHEW K. Improvements in routine uranium isotope ratio measurements using the modified total evaporation method for multi-collector thermal ionization mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(3): 550-564.
- [35] WEGENER M R, MATHEW K J, HASOZBEK A. The direct total evaporation (DTE) method for TIMS analysis[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2012, 296(1): 441-445.
- [36] FUKAMI Y, TOBITA M, YOKOYAMA T, USUI T, MORIWAKI R. Precise isotope analysis of sub-nanogram lead by total evaporation thermal ionization mass spectrometry (TE-TIMS) coupled with a $^{204}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ double spike method[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(4): 848-857.

- [37] MATHEW K J, HAOSZBEK A. Comparison of mass spectrometric methods (TE, MTE and conventional) for uranium isotope ratio measurements[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, 307(3): 1 681-1 687.
- [38] WIESER M E, SCHWIETERS J B. The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, 242(2/3): 97-115.
- [39] QUEMET A, MALOUBIER M, RUAS A. Contribution of the Faraday cup coupled to 10^{12} Ω current amplifier to uranium 235/238 and 234/238 isotope ratio measurements by thermal ionization mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2016, 404: 35-39.
- [40] TRINQUIER A, KOMANDER P. Precise and accurate uranium isotope analysis by modified total evaporation using 10^{13} Ω current amplifiers [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, 307(3): 1 927-1 932.
- [41] STANLEY F E, BYERLY B L, THOMAS M R, SPENCER K J. Static, mixed-array total evaporation for improved quantitation of plutonium minor isotopes in small samples[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2016, 27(6): 1 136-1 138.
- [42] QUEMET A, MALOUBIER M, DALIER V, RUAS A. Development of an analysis method of minor uranium isotope ratio measurements using electron multipliers in thermal ionization mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2014, 374: 26-32.
- [43] BÜRGER S, ESSEX R M, MATHEW K J, RICHTER S, THOMAS R B. Implementation of guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM) to multi-collector TIMS uranium isotope ratio metrology[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 294(2/3): 65-76.
- [44] KIRKUP. An introduction to uncertainty in measurement: using the GUM (guide to the expression of uncertainty in measurement)[M]. 2006.
- [45] MATHEW K J, O'CONNOR G, HASOZBEK A, KRAIEM M. Total evaporation method for uranium isotope-amount ratio measurements[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(6): 866.
- [46] MATHEW K, MASON P, VOEKS A, NARAYANAN U. Uranium isotope abundance ratios in natural uranium metal certified reference material 112-A[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2012, 315: 8-14.
- [47] 王松,王军. 全蒸发-热电离质谱法准确性及不确定度评估[C]. 中国质谱学会无机及同位素质谱学术会议,2017.
- [48] 李金英,郭冬发,吉燕琴,赵永刚,李力力,崔建勇,石磊. 电感耦合等离子体质谱、热电离质谱和二次离子质谱技术在核工业中的新进展[J]. *质谱学报*,2010,31(5):257-263.
- LI Jinying, GUO Dongfa, JI Yanqin, ZHAO Yonggang, LI Lili, CUI Jianyong, SHI Lei. Recent progress of nuclear technological application for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), thermal ionization mass spectrometry (TIMS) and secondary ion mass spectrometry (SIMS)[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2010, 31(5): 257-263(in Chinese).
- [49] FIEDLER R, DONOHUE D, GRABMUELLER G, KUROSAWA A. Report on preliminary experience with total evaporation measurements in thermal ionization mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1994, 132(3): 207-215.
- [50] 徐常昆,朱留超,赵兴红,王同兴. 铀芯块中铀同位素比的分析[M]. 北京:中国原子能科学研究院年报,2017.
- [51] STEIER P, BICHLER M, KEITH FIFIELD L, GOLSER R, KUTSCHERA W, PRILLER A, QUINTO F, RICHTER S, SRNČIK M, TERRASI P, WACKER L, WALLNER A, WALLNER G, WILCKEN K M, MARIA WILD E. Natural and anthropogenic ^{236}U in environmental samples[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2008, 266(10): 2 246-2 250.
- [52] JAKOPIČ R, RICHTER S, KÜHN H, AREGBE Y. Determination of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios in environmental reference materials and samples from Chernobyl by thermal ionization mass spectrometry (TIMS) and filament carburization[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(6): 866.

- ical Atomic Spectrometry, 2010, 25(6): 815.
- [53] 倪云燕. 全蒸发负热电离质谱法测试硼同位素[C]. 第十一届全国有机地球化学学术会议, 2007.
- [54] BOULYGA S F. Calcium isotope analysis by mass spectrometry[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2010, 29(5): 685-716.
- [55] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. JJF 1508—2015 同位素丰度测量基准方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [56] 徐常昆, 周涛, 赵永刚. 全蒸发热电离质谱法测量浓缩铜样品的同位素丰度比[C]. 第十一届全国核化学与放射化学学术研讨会, 2012.
- [57] 国家质量监督检验检疫总局, 中国计量科学研究院. 国家标准物质资源共享平台[EB/OL]. <http://www.ncrm.org.cn>.
- [58] 逯海, 王军, 周涛, 任同祥, 李金英. 锌同位素丰度比测量中的几个关键问题[J]. *同位素*, 2010, 23(1): 47-52.
- LU Hai, WANG Jun, ZHOU Tao, REN Tongxiang, LI Jinying. Discussion on the key factors of abundance ratios about Zn isotope measurement[J]. *Journal of Isotopes*, 2010, 23(1): 47-52(in Chinese).
- [59] RICHTER S, ALONSO A, BOLLE W D, KÜHN H, VERBRUGGEN A, WELLUM R, TAYLOR P D P. Re-certification of a series of uranium isotope reference materials; IRMM-183, IRMM-184, IRMM-185, IRMM-186 and IRMM-187[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, 247(1/2/3): 37-39.
- [60] RICHTER S, ALONSO A, AREGBE Y, EYKENS R, JACOBSSON U, KEHOE F, KUEHN H, VERBRUGGEN A, WELLUM R. Certification of a new series of gravimetrically prepared synthetic reference materials for $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ isotope ratio measurements[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2010, 268(7/8): 956-959.
- [61] MATHEW K J, SINGLETON G L, ESSEX R M, HASOZBEK A, ORLOWICZ G, SORIANO M. Characterization of uranium isotopic abundances in depleted uranium metal assay standard 115[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012, 296(1): 435-440.
- [62] KRAIEM M, ESSEX R M, MATHEW K J, ORLOWICZ G J, SORIANO M D. Re-certification of the CRM 125-A UO_2 fuel pellet standard for uranium isotopic composition[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2013, 352: 37-43.
- [63] MATHEW K J, ESSEX R M, HASOZBEK A, ORLOWICZ G, SORIANO M. Uranium isotope-amount ratios in certified reference material 116-A-Uranium (enriched) metal assay and isotopic standard[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2014, 369: 48-58.
- [64] SONG P, WANG J, REN T X, ZHOU T, ZHOU Y J, WANG S. Accurate determination of the absolute isotopic composition and atomic weight of molybdenum by MC-ICP-MS with a fully calibrated strategy[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(17): 9 031-9 038.
- [65] BÜRGER S, BALSLEY S D, BAUMANN S, BERGER J, BOULYGA S F, CUNNINGHAM J A, KAPPEL S, KOEPF A, POTHS J. Uranium and plutonium analysis of nuclear material samples by multi-collector thermal ionisation mass spectrometry: quality control, measurement uncertainty, and metrological traceability[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2012, 311: 40-50.