



中华人民共和国国家标准

GB/T 37847—2019

同位素组成质谱分析方法通则

General rules for isotope composition analysis by mass spectrometry

2019-08-30 发布

2020-03-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中华人民共和国科学技术部提出。

本标准由全国仪器分析测试标准化技术委员会(SAC/TC 481)归口。

本标准起草单位：中国计量科学研究院、中国地质科学院矿产资源研究所、核工业北京地质研究院、中国地质科学院地质研究所、中科院地质与地球物理研究所。

本标准主要起草人：王军、方向、逯海、丁梯平、崔建勇、宋彪、郭春华、任同祥。

同位素组成质谱分析方法通则

1 范围

本标准规定了物质中元素同位素组成质谱仪分析的一般方法。

本标准适用于热电离质谱仪(TIMS)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、气体稳定同位素比质谱仪(GSIRMS)类型仪器测量同位素组成。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最近版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 32267—2015 分析仪器性能测定术语

GB/T 34826—2017 四极杆电感耦合等离子体质谱仪性能的测定方法

JJF 1005—2016 标准物质通用术语和定义

3 术语和定义

GB/T 32267—2015、GB/T 34826—2017、JJF 1005—2016 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

同位素 isotope

具有相同质子数、不同中子数(或不同质量数)的同一元素的不同原子。

3.2

同位素比 isotopic ratio

两种同位素(3.1)的摩尔数、或原子个数、或离子个数的数量比。

3.3

同位素丰度 isotopic abundance

同位素(3.1)原子在该元素总原子数中所占的百分比(%)。

注:改写 GB/T 32267—2015,定义 4.10。

3.4

同位素组成 isotopic composition

以原子百分比表示的某元素中各同位素(3.1)所占的比例,且它们的总和等于 1。

注 1:同位素组成可用丰度表示,也可用比值或 δ 值表示。

注 2: δ 值是指质谱分析给出的样品的同位素比值对标准样品的比值的相对差值,可用千分数表示(‰)。

3.5

浓缩同位素 isotope-enriched material

通过富集方法获得的同位素(3.1)物质。

示例:常用的富集方法有气体扩散法、电磁分离法等。

3.6

丰度灵敏度 abundance sensitivity

表征某一质量为 M 的强离子峰对相邻质量 $M+1$ (或 $M-1$) 位置上相邻弱峰的影响程度。表达为: $M+1$ (或 $M-1$) 与 M 处的信号强度比。

注: 丰度灵敏度是质谱仪的一个重要性能指标, 通过改善测量时的真空, 使用具有质量、能量双聚焦功能的分析器, 及采用阻滞透镜等, 可提高丰度灵敏度。

[GB/T 34826—2017, 定义 3.1]

3.7

仪器本底 background

在与分析样品相同的条件下, 不送入样品时所产生的质谱响应。

3.8

分辨率 resolution

表征相邻两峰分离程度的参数, 以某同位素(3.1)的质谱峰高 10% 处的峰宽度表示。

3.9

同量异位素 isobar

具有相同质量数、不同质子数的核素。

3.10

质量歧视效应 mass discrimination effect

电离效率的变化以及离子在通过离子源与分析器真空系统的接口、分析器和检测器的传输效率的变化, 导致不同质荷比(m/z)离子的检测灵敏度的差异。

注: 质荷比(m/z)为离子质量与其所带电荷的比值。

3.11

有证标准物质 certified reference material

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。

4 质谱仪

4.1 类型及适用范围

4.1.1 热电离质谱仪(TIMS)适用于测量金属元素和金属化合物的同位素组成。

4.1.2 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)适用于测量金属元素及部分非金属元素的同位素组成。

4.1.3 气体稳定同位素比质谱仪(GSIRMS)适用于测量质量数较小的元素(如氢、碳、氧、氮、硫等)的稳定同位素组成。

4.2 主要组成部分

4.2.1 概述

热电离质谱仪(TIMS)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、气体稳定同位素比质谱仪(GSIRMS)主要组成部分包括进样系统、离子源、质量分析器、离子检测器、计算机控制系统、真空系统等几部分。

4.2.2 进样系统

同位素质谱分析需要将不同形态的待测试样通过特定的方法和途径送入离子源中进行电离, 进样系统为用于引入试样的部件或装置。

使用热电离质谱仪进行同位素组成分析,先将待测试样涂覆在金属灯丝表面,然后将灯丝装载到样品转盘上,置于离子源中。

电感耦合等离子体质谱仪的进样系统包括雾化器、雾室和蠕动泵。

气体稳定同位素比质谱仪的进样系统主要为黏滞流进样系统和连续流进样系统。

4.2.3 离子源

离子源可将样品(被测物质)电离成正离子或负离子。

同位素质谱仪的离子源主要包括以下三种:

- a) 热表面电离源:包括单带、双带和三带等热电离源。其原理为:将样品涂覆在高熔点和功函数的金属带表面,当通入电流加热金属带表面时样品受热蒸发电离。样品受热激发释放电子形成正离子称为正热电离,样品吸收电子形成负离子称为负热电离。离子化效率取决于金属带的功函数、表面温度和待测物质的电离能。
- b) 电感耦合等离子体源:主要由高频电源、高频感应线圈和等离子炬管组成。利用高频电源和高频感应线圈点燃等离子体炬管的气体使其变成等离子体,样品溶液通过进样系统形成的气溶胶在高温等离子体中离子化,正电荷离子从等离子体中通过一个界面被提取到质谱仪的高真空中。电感耦合等离子体源产生的高温能使所有的金属元素和部分非金属元素电离,而且在大气压上进样,更换样品简单、方便。
- c) 电子轰击型气体离子源:将样品导入离子化室并达到一定压力,通过加热钨或铼灯丝产生轰击的电子,样品气体分子被电子撞击而变为带正电的分子。该离子源应用于质量数较小的氢、碳、氮、氧、硫、硅等元素的稳定同位素组成分析。

4.2.4 质量分析器

质谱仪的质量分析器位于离子源和检测器之间,是质谱仪的核心部件。其功能为用不同方式将离子源产生的离子按质量大小分开。质量分析器的类型主要包括:磁式质量分析器、双聚焦质量分析器、飞行时间质量分析器、四极杆质量分析器等。为满足同位素组成分析的要求,宜采用磁式质量分析器或双聚焦质量分析器。

4.2.5 离子检测器

质谱仪中离子检测器用于检测和记录离子流的强度。离子检测器包括法拉第杯检测器,通道式电子倍增器,分离打拿极电子倍增器,微通道板以及闪烁光电倍增器。离子检测系统宜同时配备两种或更多的离子检测器,根据待测离子的信号强度,可选择不同的检测器。当离子信号强时,宜使用法拉第杯检测器;当离子信号强度 $<10^{-15}$ A时,宜使用电子倍增器。

4.2.6 计算机控制系统

同位素质谱仪配备的计算机控制系统,其主要用途如下:

- a) 用于对仪器的主要硬件的监测和控制,以及各种参数的调节和控制;
- b) 用于编制测量程序,测量信号的实时采集和数据处理。

4.2.7 真空系统

真空系统是质谱仪的重要组成部分,主要包括真空泵、真空计和真空阀。质谱仪的质量分析器和离子检测器,需要在高真空条件下工作。热电离质谱仪(TIMs)和气体稳定同位素比质谱仪(GSIRMS)的离子源也需要在合适的真空条件下工作。低真空环境中,离子在运动过程中会与残留气体粒子发生频繁碰撞,降低仪器的灵敏度,产生一系列干扰,导致测量精密度变差。

获得真空的主要设备是各种类型的真空泵,可简单划分为低真空泵和高真空泵两大类。低真空泵用于真空腔室的预抽真空,也可作为高真空泵的前级泵。高真空泵包括扩散泵、涡轮分子泵、钛升华泵等,用于真空系统中高真空的获得。真空计用于真空腔体内的真空测量。根据各类质谱仪对真空度的具体要求,选择与之相适合的真空泵、真空计和真空阀。

5 分析方法

5.1 方法概述

5.1.1 校正测量方法

使用校正质谱法(或称绝对质谱法)测量同位素组成的原理:选择某元素的两种(对于多同位素元素宜选择三种以上)高纯、高浓缩同位素,用称量法准确配制系列质量歧视效应校正样品,用这些浓缩同位素样品的质量、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质量歧视效应校正系数;然后,用该校正系数校正分析试样中的同位素比测量值;测量结果可溯源到国际单位千克(kg)和摩尔(mol)。通过该元素全部的同位素比值测量结果计算获得同位素丰度。可参照 JJF 1508—2015 使用该方法。

5.1.2 相对测量方法

使用相对测量方法测量同位素组成时宜遵循以下原则:

- a) 分析试样与所用标准物质的化学和物理性质、同位素组成相同;
- b) 分析试样和所用标准物质经相同的样品制备或前处理过程,产生相同的被测物,质谱分析时使用相同的仪器测量条件;
- c) 测量中所用标准物质应为有证标准物质。

5.2 分析过程

5.2.1 分析仪器及方法

根据分析试样中待测元素的特性和分析目的,选用适合其同位素组成分析的质谱仪器和测量方法,参见 4.1 和 5.1。

5.2.2 样品制备一般原则

根据选定的质谱仪类型和测量方法,以及待测同位素的样品基体情况,进行必要的样品制备或前处理。宜遵从以下原则:

- a) 热电离质谱仪(TIMS):测量时应将分析试样涂覆在某种金属带表面(参见 4.2.2,涂样前需要在专用真空烘烤装置中烘烤、排气)。当需要将待测元素从样品中分离或富集时,过程如下:首先根据样品的基体情况,采用适当的样品前处理方法,如过滤、消解等,然后根据待分离元素的物理化学性质,采用离子交换树脂、萃取等方法进行分离,最后将分离好的样品转化为适合于涂样及电离的化学形态。样品制备过程中应避免待测元素的损失、污染,以及同位素分馏发生。
- b) 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS):当进样系统和离子源使用玻璃或石英材质的雾化器、雾室和炬管时,应尽量避免高酸度、碱性或高盐度基体的溶液样品直接进样;另外,高盐度基体样品进样会造成样品锥孔的盐沉积堵塞,影响正常测量。如待测元素需要从样品中分离或富集,过程参见 5.2.2 a)。
- c) 气体稳定同位素比质谱仪(GSIRMS):分析试样宜为高纯气体,测量前应将待测样品(包括固

体和液体)全部转化为气体状态(如 N_2 , O_2 , H_2 , CO_2 , SO_2 等),然后采用纯化技术将待测气体从混合气体中提纯。样品制备纯化过程中避免待测气体的损失和污染,以及同位素分馏的发生。

5.2.3 质谱测量

5.2.3.1 调谐和优化测量条件

测量时按照所用质谱仪的操作说明使用仪器,同时注意满足仪器对实验室环境条件的要求。测量前,首先需要对质谱仪测量条件进行调谐和优化,主要包括配件的选择、离子检测器的选择和排列、灵敏度和稳定性优化等方面。质谱仪的主要参数调谐优化宜参照相应的仪器校准规范 JJF 1120—2004、JJF 1158—2006 和 JJF 1159—2006 的内容进行。

当使用多接收器质谱仪分析同位素组成时,按照待测同位素的数量、核素质量及其离子信号强度选定接收检测器的类型,设定其排列位置,然后进行各个同位素离子束的套峰。

不同质谱仪测量条件进行调谐和优化:

a) 热电离质谱仪(TIMS):

根据待测元素的物理化学性质、第一电离能等选定涂样所用金属灯丝类型,必要时使用适合的电离增强剂以提高电离效率。

主要根据获得的待测元素同位素的离子信号强度及稳定性、克服干扰等方面的结果调节和优化质谱仪的主要参数,如高压、灯丝加热电流、光学聚焦系统参数等。

b) 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS):

根据待测元素的物理化学性质、样品量等选定进样系统(如雾化器、雾室、炬管等)的材质和规格,以及进样锥、截取锥的材质。

主要根据获得的待测元素同位素的离子信号强度及稳定性、克服干扰等方面的结果调节和优化质谱仪的主要参数,如炬管位置、载气流量、射频功率、碰撞气种类及流量、分辨率、高压、死时间和光学聚焦系统参数等。

c) 气体稳定同位素比质谱仪(GSIRMS):

根据待测元素及样品的形态,选择适合的进样方式(如双路进样、元素分析、气相色谱、液相色谱等),并调整优化外部连接设备的测量条件。主要根据获得的待测元素同位素的离子信号强度、峰型、稳定性、线性等方面的结果调节和优化质谱仪的光学聚焦系统参数。

5.2.3.2 测量程序设计

同位素组成测量程序设计宜遵从以下原则:

- a) 标准样品与待测元素的同位素核素质量、基体、浓度等方面一致;
- b) 标准样品的同位素组成与待测的同位素组成一致或相近;
- c) 对气体稳定同位素组成 δ 值的测量,需使用至少两种与待测试样同位素组成相匹配的稳定同位素标准物质进行校正;
- d) 测量顺序为标准样品-待测样品-标准样品,且测量中质谱仪的主要参数应尽量保持一致;
- e) 在测量不同同位素丰度的样品时注意避免仪器记忆效应的影响;在测量每一种样品前,首先测量并扣除相应的仪器本底;
- f) 测量前,根据测量目的编制测量方法文件和测量顺序表。测量方法文件主要包括对测量的同位素比对、扫描时间、测量次数、空白扣除、增益校正、基线校正、拖尾校正和峰中心调节等方面的设置。测量顺序表是对需要测量的所有样品进行排序和编号,当采用自动测量模式时,仪器将按照设定的测量顺序表自动进行。

5.2.4 克服质谱测量中的干扰

影响同位素测量的因素主要分为谱线干扰和非谱线干扰。谱线干扰主要包括同量异位素干扰,相同质量数的多原子离子和双电荷离子干扰等。非谱线干扰主要包括基体效应、质量歧视效应等。为消除或减少各种干扰,宜采用下列措施:

- a) 通过适当的样品前处理,从待测样品中去除大部分基体成分和干扰物;
- b) 通过提高质谱仪的分辨率,或引入碰撞气、反应气消除同量异位素和多原子离子的干扰;
- c) 通过对同量异位素元素的其他同位素进行测量,然后换算出该同量异位素的离子信号并扣除。

6 分析结果

6.1 分析结果计算与表达

6.1.1 同位素比

根据需要采用同位素比较正值或同位素组成 δ 值两种方式表达分析结果:

- a) 同位素比较正值计算见式(1)。

$$R_{ij(\text{校正})} = K_{ij} \cdot R_{ij(\text{测量})} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$R_{ij(\text{校正})}$ ——样品中同位素 i 与同位素 j 丰度比较正值;

K_{ij} ——质量歧视校正系数;

$R_{ij(\text{测量})}$ ——样品中同位素 i 与同位素 j 丰度比测量值。

- b) δ 值计算见式(2)。

$$\delta = \left(\frac{R_{ij(\text{样品})} - R_{ij(\text{标准})}}{R_{ij(\text{标准})}} \right) \times 1000 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$R_{ij(\text{样品})}$ ——待测样品的同位素 i 与同位素 j 丰度比测量值;

$R_{ij(\text{标准})}$ ——标准物质的同位素 i 与同位素 j 丰度比测量值。

6.1.2 同位素丰度

根据需要采用以原子百分比或质量百分比表示某元素中各同位素所占的比例:

- a) 原子百分比计算见式(3)、式(4)。

$$x_j = \frac{1}{1 + \sum R_{ij(\text{校正})}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$x_i = \frac{R_{ij(\text{校正})}}{1 + \sum R_{ij(\text{校正})}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

- b) 质量百分比计算见式(5)。

$$X_i = \frac{x_i \times m_i}{\sum (x_i \times m_i)} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

x_i ——样品中同位素 i 的原子百分比;

X_i ——样品中同位素 i 的质量百分比;

m_i ——样品中同位素 i 的核质量。

6.2 不确定度评定

6.2.1 同位素组成测量结果的不确定度评定

测量结果的不确定度主要包括质谱仪校正系数的不确定度、待测样品测量的不确定度和所使用标准物质的不确定度。当使用校正质谱法测量时,其中质谱仪校正系数的不确定度来源主要为校正样品配制值的不确定度和校正样品质谱测量的不确定度。待测样品测量的不确定度涉及了样品前处理方法及过程、质谱测量方法及测量过程等方面,可参照 GB/T 27411—2012、JJF 1135—2005 和 JJF 1508—2015 的相关内容进行不确定度评定。

6.2.2 同位素组成测量结果的不确定度表示

测量结果的不确定度以扩展不确定度表示,当取扩展因子 $k=2$,扩展不确定度表示见式(6):

$$U = 2u_c \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

U ——扩展不确定度;

u_c ——标准合成不确定度。

7 质量控制

为保障分析结果的准确和可靠,同位素组成分析中宜采取下列质量控制措施:

- a) 对被测量的元素同位素应做好预研究实验,对灵敏度、检出限、本底、干扰、测量精度等方面进行优化实验,实验确定该元素同位素的质量歧视变化特点或规律;
- b) 在使用校正测量方法时,宜根据被测量的元素的同位素数目及天然同位素丰度,筛选和确定所用浓缩同位素的种类和数量,并根据其物理化学性质确定浓缩同位素试剂的化学形态;
- c) 在使用相对测量方法时,宜使用具有溯源性的有证标准物质,或国际公认的同位素标准物质,包括国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)推荐的同位素标准物质,以保证测量结果的溯源性和可比性;
- d) 使用具有与被测物相同或相近基体、形态的同位素标准物质,或参加相关的比对、能力验证,以验证方法的可靠性。方法验证参见 GB/T 27417—2017;
- e) 操作人员应具备从事相应实验技术的能力;
- f) 分析中所用仪器设备应具有有效的计量检定或校准证书,参见 JJF 1120—2004、JJF 1158—2006 和 JJF 1159—2006。

参 考 文 献

- [1] GB/T 27411—2012 检测实验室中常用不确定度评定方法与表示
 - [2] GB/T 27417—2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南
 - [3] JJF 1120—2004 热电离同位素质谱计校准规范
 - [4] JJF 1135—2005 化学分析测量不确定度评定
 - [5] JJF 1158—2006 稳定同位素气体质谱仪校准规范
 - [6] JJF 1159—2006 四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范
 - [7] JJF 1508—2015 同位素丰度测量基准方法技术规范
 - [8] 质谱相关的名词术语定义(IUPAC 推荐 2013)(Definitions of terms relating to mass spectrometry (IUPAC Recommendations 2013), Pure Appl. Chem., 2013, 85(7):1515-1609.
 - [9] IUPAC 技术报告:用于同位素比分析的国际标准物质评估(IUPAC Technical Report: Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis), Pure Appl. Chem. 2014, 86(3): 425-467.
 - [10] IUPAC 技术报告:元素的同位素组成(Isotopic compositions of the elements 2013(IUPAC Technical Report)), Pure Appl. Chem. 2016, 88(3): 293-306.
-

