

# 国际同位素参考物质的定值和原子量标定

丁悌平

(中国地质科学院矿产资源研究所,国土资源部同位素地质开放实验室,北京,100037)

**摘要** 同位素参考物质是同位素地质测量的“砝码”。其同位素组成是同位素测量的基本参数。国际同位素参考物质的建立与定值已有五十多年的历史,其中经历了许多成功与曲折。在20世纪80年代后,国际同位素参考物质的建立与定值进入了健康发展的新时期。在国际原子能机构等国际组织的组织和指导下,许多研究人员积极参与,逐步建立了一批应用广泛的同位素参考物质。采用实验室对比测量和同位素绝对比值测量等方法对这些物质的同位素组成进行了准确定值。这些成果对统一同位素测量的基准和尺度,保证同位素测试数据在国际范围内的可比性起到了巨大的推动作用。同时,对元素原子量标定,乃至阿伏伽德罗常数等基本常数的标定也起了重要作用。

**关键词** 同位素参考物质 同位素测量 同位素绝对比值 原子量标定

## Certification of International Isotope Reference Materials and Determination of Atomic Weights

DI Tiping

(Institute of Mineral Resources, CAGS; Key Laboratory of Isotope Geology, Ministry of Land and Resources, Beijing, 100037)

**Abstract** Isotopic reference materials serve as the “weight” for isotopic measurement, and isotopic compositions of reference materials are basic parameters for isotopic measurement. The preparation and calibration of international isotopic reference materials have already experienced a history of more than 50 years and gone through a tortuous road. Since 1980's, the preparation and calibration of international isotopic reference materials have entered into a new period of smooth development. Under the guidance and organization of IAEA and associate organization, quite a number of scientists have taken active part in this task, and a series of isotopic reference materials have been established and widely used. Calibration of these isotopic reference materials has been carried out through inter-comparison. Besides, absolute isotope ratios of a number of isotopic reference materials are determined. These achievements can be regarded as great contributions to the unification of datum mark and scale of isotopic measurements. In the meanwhile, re-determination has been made on “Avogadro constant” as well as on atomic weights of a number of elements.

**Key words** isotopic reference materials isotopic measurements absolute isotope ratios atomic weight

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随着同位素研究的发展和深入而不断发展。从参考物质的影响范围来看,由单个实验室的工作标准,发展到多个实验室共用的参考物质,然后到产生国家的乃至国际公认的参考物质。从参考物质的配套情况来看,往往由建立一个基准样品开始,发展到几个样品组成的一组基本样品,最后形成适合不同对象的整

套样品的组合。当前,随着各国在科学研究和经济发展方面的联系日益密切,标准化的趋势日益加强,国际同位素参考物质的建立和定值也日益引起国际同位素界的重视。

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他一些重要基本常数的关

键数据。

近三十年来,美国国家标准局(NBS)、欧盟参考物质及测量研究所(IRMM)和国际原子能机构(IAEA)组织有关实验室共同努力,在国际同位素参考物质的建立和定值方面不断地、有计划地开展工作,并获得了一大批重要成果。其中,国际原子能机构的组织和指导作用更为引人注目。

为了使读者了解有关情况,本文对国际同位素参考物质研制、定值情况和它在原子量标定方面的意义加以简要介绍。

## 1 同位素参考物质及其定值

同位素参考物质的研究和定值走过了漫长的发展过程。当一个研究小组开始建立一种同位素测量新方法时,为了保证实验数据的可比性,往往就要同时建立实验室的工作标准。后建该方法的实验室,可能沿用前一实验室的工作标准,也可能建立本实验室的工作标准。当有较多实验室建立和使用一种方法时,实验室之间的数据的可比性就成为突出的问题,使建立统一的标准成为迫切的需要。

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,相继建立了氢、氧、碳、硫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)被定为氢、氧同位素国际标准,而NBS-1A定为相应的参考物质。PDB(美国南卡罗莱拉州白亚系Peedee组中的拟箭石)被定为碳酸盐碳、氧同位素国际标准,同时也是碳酸盐碳、氧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)被定为硫同位素国际标准,同时也是硫同位素国际参考物质。值得指出的是,这三种国际标准都沿用了第1个实验室的标准。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。

20世纪70~90年代,氮、硅、硼、氯、锂等轻元素的稳定同位素国际标准和参考物质也相继确定(表1)。这些稳定同位素国际参考物质中一部分为美国国家标准局(NBS)组织研制和分发的参考物质(NBS已改名为NIST-国家标准技术研究所),一部分为国际原子能机构(IAEA)组织研制和分发的参考物质。

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显现出来。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20世纪80年代就难以找到。另外,还发现CDT本身就存在同位素不均匀性。

国际同位素界充分认识到这些问题的深远影响,从20世纪70年代末就已开始行动,开展广泛合作,以求解决这些问题。其中,国际原子能机构(IAEA)发挥了重要的组织指导作用。从1983年开始至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,基本建立起轻元素的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20a)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1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 $^{18}\text{O}$ 高度亏损的SLAP来控制尺度,大大提高了各实验室之间的氢、氧同位素数据的可对比性。硫、碳同位素参考物质系列的建立也将发挥重要作用。

近年来,由于多接收等离子质谱(MC-ICP-MS)技术的发展,在以前无法测出同位素变化的元素中发现了有意义的同位素变化,结果将过渡金属(铁、铜、锌)和其他一些金属元素(镁、铬、钼)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同位素参考物质(表2)。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

表 1 稳定同位素国际标准和国际参考物质

Table 1 International standards and reference materials for stable isotopes

样品名称	样品性质	同位素比值/ $\times 10^{-6}$		$\delta/\text{‰}$	国际标准	参考文献
V-SMOW	水	$^2\text{H}/^1\text{H}$	155.75	0	V-SMOW	De Wit et al. ,1980
		$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	2005.20	0		Baertschi ,1976
		$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	379.9	0		Li et al. ,1988
SLAP	水	$^2\text{H}^1\text{H}$	89.02	-428.0	V-SMOW	De Wit et al. ,1980
		$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	1893.91	-55.50		Baertschi ,1976
NBS-19	碳酸钙	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	11201.4	1.95	V-PDB	Hut ,1987
		$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	2062.62	-2.20		
IAEA-S-1	AgS <sub>2</sub>	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	44149.33	-0.3	V-CDT	Robinson 1993 ;Ding et al. ,2001
		$^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$	7877.61	-0.05		
IAEA-S-2	AgS <sub>2</sub>	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	45162.22	22.66		
		$^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$	7969.84	11.57		
IAEA-S-3		$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	44656.21	-32.31		Ding et al. ,2001
		$^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$	7747.61	-16.61		
NSVEC	大气 N <sub>2</sub>	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	272.0	0	NSVEC	Junk and Svec. ,1958
NBS-28	石英	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	2024.41	9.579	V-SMOW	Gonfiantini et al. ,1995
		$^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$	33532	0	NBS-28	Clayton ,1978
SRM951	硼酸	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	4043627	0	SRM951	Gatanzaro etr al. ,1970
SRM952	硼酸	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	52554	-987		NIST ,1999B
L-SVEC	碳酸锂	$^7\text{Li}/^6\text{Li}$	12176966	0	L-SVEC	Rosman and Taylor ,1998
SMOC	标准平均海水	$^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$	31969.2	0	SMOC	Long et al. ,1993 ; Rosman and Taylor ,1998

表 2 某些金属元素的稳定同位素国际标准和国际参考物质

Table 2 Some international standards and reference materials for stable isotopes of metal elements

样品名称	样品性质	同位素比值/ $\times 10^{-6}$		$\delta/\text{‰}$	国际标准	参考文献
SRM-980	金属镁	$^{25}\text{M}/^{24}\text{M}$	126633	0	SRM-980	Catanzaro et al. ,1966 ;
		$^{26}\text{M}/^{24}\text{M}$	139318	0		Rosman and Taylor ,1998
SRM-915a	碳酸钙	$^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$	21518	0	SRM-915a	①
SRM-979	硝酸铬	$^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$	113387	0	SRM-979	Rosman and Taylor ,1998②
IRMM-014	金属铁	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	15697861	0	IRMM-014	Rosman and Taylor ,1998
SRM-976	金属铜	$^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$	445630	0	金属铜	Rosman and Taylor ,1998③

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。

Coplen 等(2002)对有关情况进行了系统总结。

## 2 同位素绝对比值测量及其意义

自1940年出现Nier型质谱计以来, $\delta$ 值就成为

① Moore L J ,Machlan L A ,Shields W R et al. 1972. Anal. Chem. 46 :1082~1089.

② Shields W R ,Murphy T J ,Catanzaro E J. 1966. J. Res. Nat. Bur. Stand.( U. S. ) 70A :193~197.

③ Shields W R ,Murphy T J ,Garner E L. 1964. J. Res. Nat. Bur. Stand( U. S. ) 68A :593~599.

表示同位素组成的最常用的方式。根据定义

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

其中  $R$  表示两种同位素的原子比; SA 代表样品, ST 代表标准物质。用  $\delta$  值表示同位素组成有三大优点。

(1) 可以一目了然地看出一种物质的同位素组成特征。例如,  $\delta$  值为正值就表示该物质较标准物质富含重同位素,  $\delta$  值为负值就表示该物质较标准物质富含轻同位素。 $\delta$  值的绝对值大表示与标准物质的同位素组成差别大。 $\delta$  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样品的  $\delta$  值。 $\delta$  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的同位素比值, 甚至无需知道标准物值的准确同位素比值。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  $\delta$  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。 $\delta$  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, 才能标定出准确的  $\delta$  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(De Wit 等, 1980; Baertschi, 1976; Li 等, 1988)方能够准确地确定 V-SMOW 和 SLAP 氢、氧同位素基准和尺度, 大大提高了世界各实验室氢、氧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 的硫同

位素绝对比值的准确测定(Ding 等, 1999; Ding et al., 2001), 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 硫同位素基准和  $\text{SF}_6$  硫同位素尺度。对硅、碳同位素参考物质的同位素绝对比值也已做过测量, 但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  $\delta$  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。

### 3 元素原子量的标定

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、计量和商业方面有着重要意义。在 20 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。

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 20 世纪 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他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, 提高原子量的测定的精确度又成了化学工作者关心的热点。如前所述, 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 2 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。为得到某个元素的准确原子量, 不但需要准确知道其每一种同位素的质量, 而且需要准确知道各种同位素的丰度。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。因而, 原子量的准确度

也将随着质谱仪器的改进和纯同位素试剂质量的提高而提高。

目前,将某元素在一个样品中的原子量定义为该元素每一原子的平均质量与一个 $^{12}\text{C}$ 原子在其基态时的质量的 $1/12$ 之比。

自 20 世纪 80 年代以来,经过原子量与同位素丰度委员会(CAWIA)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 3 种情况:

(1)对该元素各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)以前对该元素各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 3 种情况而修订原子量的目前还不算多,较明显的例子是氮( $14.00674 \pm 0.00007$ , 修订为  $14.0067 \pm 0.0002$ )和氟( $35.4527 \pm 0.0009$ , 修订为  $35.453 \pm 0.002$ )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,将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。其他物质的原子量可根据其相对于基准物质的 $\delta$ 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 结论

同位素参考物质的同位素组成是同位素测量的基本参数。在国际原子能机构等国际组织的组织和

指导下,许多研究人员积极参与,相继建立起一批应用广泛的同位素的参考物质。采用实验室对比测量和同位素绝对比值测量等方法对这些物质的同位素组成进行了准确定值。这些成果对统一同位素测量的基准和尺度,保证同位素测试数据在国际范围内的可比性起到了巨大的推动作用。同时,这些成果对元素原子量,乃至阿伏伽德罗常数等基本常数的标定也起了重要作用。

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此项研究工作的大力支持。

## References

- Baertschi P. 1976. Absolute  $^{18}\text{O}$  content of standard mean ocean water. *Earth Planet. Sci. Lett.* 31: 341~344.
- Catanzaro E A, Champion C E, Garner E L et al. 1970. NBS Special Publication. U. S. Printing Office 260~17.
- Coplen T B, Bohlke J K, De Bièvre P et al. 2002. Isotopic abundance variations of selected elements (IUPAC technical report). *Pure Applied Chemistry*.
- De Wit J C, Van der Straaten C M, Mook W G. 1980. Determination of the absolute D/H ratio of V-SMOW and SLAP. *Geostandards Newsletter* 4: 33~36.
- Ding T P, Bai R M, Li Y H et al. 1999. Determination of the absolute  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  ratios of IAEA-S-1 reference material and V-CDT sulfur isotope standard. *Science in China (Series D)* 42(1): 45~51.
- Ding T, Valkiers S, Taylor P D P et al. 2000. The preparation of a new set of synthetic isotope mixtures for sulfur. *Int. J. Mass Spectrom.*, 197: 131~137.
- Ding T, Valkiers S, Kipphardt H et al. 2001. Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with an reassessment of atomic weight of sulfur. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 65: 2433~2437.
- Gonfiantini R, Stichler W, Rozanski K. 1995. Standards and intercomparison materials distributed by the International Atomic Energy Agency for stable isotope measurements. in Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements. International Atomic Energy Agency, Vienna, IAEA-TECDOC-825, 13~30.
- Hut G. 1987. Consultant's group meeting on stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigation. International Atomic Energy Agency 42.
- IRMM. 2001. Certificate spike isotopic reference material IRMM-610: Institute for Reference Material and Measurements. Geel, Belgium, 3.
- Junk Svec H J. 1958. The absolute abundance of the nitrogen isotopes in the atmosphere and compressed gas from various sources. *Geochimi-*

- ca *Cosmochimica Acta* ,14 :234~243.
- Lamberty A ,De Bièvre P. 1991. Isotope dilution mass spectrometry of  $^{10}\text{B}$  and  $^6\text{LiF}$  reference deposits used for the determination of the neutron lifetime. *International Journal Mass Spectrometry and Ion Processes* ,108 :189~198.
- Li W ,Ni B ,Jin D et al. 1988. Measurement of the absolute abundance of oxygen-17 in V-SMOW. *Kexue Tongbao* ,33 :1610~1613.
- Long A ,Eastoe C J ,Kaufmann R S et al. 1993. High-precision measurement of chlorine stable isotope ratios. *Geochimica Cosmochimica Acta* ,57 :2907~2912.
- NIST. 1999a. Certificate of analysis , standard reference material 951 boric acid standard. National Institute Standards and Technology , Gaithersburg , Maryland 2.
- NIST. 1999b. Certificate of analysis , standard reference material 952 boric acid standard. National Institute Standards and Technology , Gaithersburg , Maryland 2.
- Qi H P ,Taylor P D P ,Berglund M. 1997. Calibrated measurements of the isotopic composition and atomic weight of the natural Li isotopic reference material IRMM-016. *International Journal Mass Spectrometry and Ion Processes* ,171 :263~268.
- Robinson B W. 1993. Sulfur isotope standards in Reference and inter-comparison materials for stable isotopes of light elements. International Atomic Energy Agency , Vienna ,IAEA-TECDOC-825 ,31~34.
- Rosman K J R ,Taylor P D P. 1998. Isotopic compositions of the elements 1997. *Pure and Applied Chemistry* ,70 :217~235.
- Stichler W. 1995. Interlaboratory comparison of new materials for carbon and oxygen isotope ratio measurements ,in reference and inter-comparison materials for stable isotopes of light elements. International Atomic Energy Agency , Vienna ,IAEA-TECDOC-825 :67~74.

## 《地球学报》再次荣获“中国科技核心期刊”

《地球学报》继 1996 年、2000 年之后再次被收录为国家科技部“中国科技论文统计源期刊”(中国科技核心期刊)。多年来,广大作者、读者给予《地球学报》极大的支持与厚爱,《地球学报》将再接再厉,争取更大的进步。