

热电离质谱技术与应用研究进展

刘 蕾¹, 王旭哲¹, 谢胜凯^{1,2}, 张蓓蓓¹, 王文卓¹, 周 续¹, 李 明^{1*}

(1. 北方工业大学 电气与控制工程学院, 北京 100144; 2. 核工业北京地质研究院, 北京 100029)

摘要: 热电离质谱 (Thermal Ionization Mass Spectrometry, TIMS) 凭借优异的同位素比值测量精度、长期稳定性及成熟的计量溯源能力, 至今仍是高精度同位素分析的重要技术平台, 在地球科学、核科学和天体化学等领域具有不可替代的作用。本文围绕TIMS高精度、低丰度同位素测量需求, 系统综述了近年来离子源、离子传输、质量分析器和检测器等关键技术的发展, 重点评述多带及热腔离子源、电离增强材料、双聚焦质量分析器、可变透镜、阻滞透镜及高阻放大器在提高电离效率、离子传输效率、丰度灵敏度和微量样品测量能力方面取得的进展, 并总结我国TIMS仪器及关键部件的自主研发成果。在应用方面, 重点评述TIMS在地球年代学、核材料同位素分析与核保障、天体化学等领域的典型应用, 分析其在复杂样品、高精度同位素比值及超微量样品分析中的技术优势。最后, 结合当前技术发展, 展望TIMS向超微量、高灵敏度、智能化和国产化方向的发展趋势, 为高精度同位素质谱技术的进一步发展提供参考。

关键词: 热电离质谱; 质量分析器; 同位素分析; 地质年代学; 核科学

中图分类号: O657.63; G353.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-14

Recent Advances in Thermal Ionization Mass Spectrometry: Techniques and Applications

LIU Lei¹, WANG Xu-zhe¹, XIE Sheng-kai^{1,2}, ZHANG Bei-bei¹, WANG Wen-zhuo¹, ZHOU Xu¹, LI Ming^{1*}

(1. School of Electrical and Control Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China;
2. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: Thermal ionization mass spectrometry (TIMS), characterized by excellent isotope ratio measurement precision, long-term stability, and well-established metrological traceability, remains an important platform for high-precision isotope analysis and plays an irreplaceable role in geoscience, nuclear science, and cosmochemistry. This review systematically summarizes recent advances in key TIMS technologies, including ion sources, ion transmission systems, mass analyzers, and detectors, with emphasis on multi-filament and thermal cavity ion sources, ionization-enhancing materials, double-focusing mass analyzers, variable lenses, retarding lenses, and high-resistance amplifiers for improving ionization efficiency, ion transmission efficiency, abundance sensitivity, and trace-sample analysis capability. The recent progress in the independent development of TIMS instruments and key components in China is also summarized. In terms of applications, the typical applications of TIMS in geochronology, nuclear material isotope analysis and nuclear safeguards, and cosmochemistry are reviewed, with particular emphasis on its technical advantages in the analysis of complex samples, high-precision isotope ratios, and ultratrace samples. Finally, the future development of TIMS toward ultratrace analysis, high sensitivity, intelligent operation, and localization is discussed, providing a reference for the further development of high-precision isotope mass spectrometry.

Key words: thermal ionization mass spectrometry; mass analyzer; isotope analysis; geochronology; nuclear science

热电离质谱仪 (Thermal Ionization Mass Spectrometer, TIMS) 是目前同位素比值测量精度最高的质谱技术之一, 自20世纪50年代问世以来, 一直是地球科学、核科学、天体化学及核计量等领域高精度

收稿日期: 2026-07-11; 修回日期: 2026-09-25

基金项目: 北京市科技计划2025年国产高端科学仪器验证推广 (“国仪京用”计划) 储备课题 (Z251100006925019)

* 通讯作者: 李 明, 博士, 研究员, 研究方向: 质谱仪器开发, E-mail: liming@ncut.edu.cn

网络首发日期: XXXX-XX-XX

同位素分析的重要平台^[1]。TIMS的高精度同位素比值测量得益于离子源、质量分析器和检测系统的协同优化。热电离离子能量色散通常小于1 eV,多接收检测器阵列同时接收不同质荷比离子,降低电源波动等因素对比值测量的影响,从而提高测量精度和稳定性。其基本结构如图1所示,化学纯化后的样品通常负载于Re、Ta或W等高熔点金属灯丝,在高真空条件下经热蒸发和表面电离产生离子,随后经加速、质量分析和检测获得同位素比值^[1-2]。随着同位素分析需求和质谱技术的发展,TIMS先后经历了从部分蒸发到全蒸发、从单接收峰跳扫描到多接收静态测量等关键技术演进,逐步形成了现代高精度TIMS技术体系。

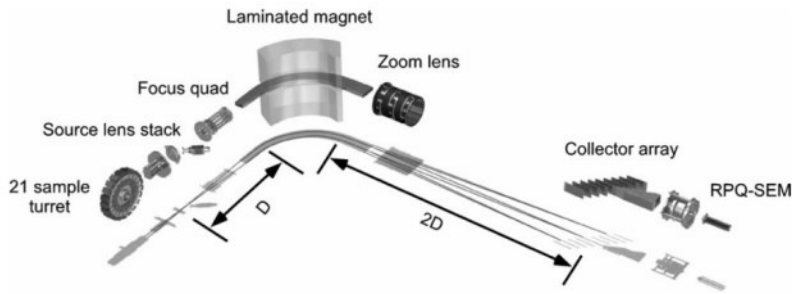


图1 TIMS结构示意图^[2]

Fig. 1 Schematic diagram of the TIMS structure^[2]

TIMS分析性能主要取决于灯丝表面的热电离过程。根据Saha-Langmuir方程,样品原子在高温金属表面通过电子交换形成离子,其正离子化效率 α^+ 主要受灯丝功函数(ϕ)、元素第一电离能(I)和灯丝温度(T)共同影响^[1]:

$$\frac{n^+}{n^0} \propto e^{(\phi - I)/kT} \quad (1)$$

式中, n^+ 和 n^0 分别表示正离子和中性原子的数量密度, e 为电子电荷, k 为玻尔兹曼常数, T 为灯丝绝对温度。由Saha-Langmuir方程可知,离子与中性原子的数量密度之比 n^+/n^0 与 $e^{(\phi - I)/kT}$ 成正比,即随着灯丝功函数与元素电离能之差($\phi - I$)增大,热电离效率提高;而对U(6.19 eV)、Th(6.31 eV)和W(7.86 eV)等高电离能元素由于其电离能接近或高于传统Re、Ta和W灯丝的功函数,热电离效率通常较低,限制了样品利用率和信号强度^[1]。由此可见,提升电离效率是TIMS技术迭代的核心攻关方向,也极大推动了发射剂、热腔离子源及金属有机框架(MOF)等各类电离增强材料的研发与应用。

近年来,TIMS在高精度同位素分析领域持续发挥重要作用,其应用范围已由传统地质年代学逐渐拓展至核科学、天体化学及超微量样品分析等方向。在地球科学领域,TIMS仍是U-Pb、Sm-Nd等同位素年代学研究的重要技术平台。李献华等^[3]、翟明国^[4]、李曙光等^[5]分别利用TIMS高精度年代学和Sm-Nd同位素分析,为华南陆块演化、华北克拉通前寒武纪构造演化及大别山超高压变质作用研究提供了重要年代学约束,体现了TIMS在地质过程解析中的优势。

在国际研究中,TIMS在地球科学领域已形成较为成熟的方法体系,并持续向方法标准化、微区化和应用对象拓展。Szymanowski等基于11个国际机构的14台仪器开展ID-TIMS实验室间重现性评估,²⁰⁶Pb/²³⁸U年龄吻合度优于0.05%,验证了ID-TIMS在高精度地质年代学中的测量一致性和可靠性^[6];Markovic等发展 μ ID-TIMS技术,实现了锆石微区生长域的高精度定年,拓展了TIMS的空间分析能力^[7];Burgess等利用ID-TIMS对钙钛矿开展高精度U-Pb定年,并通过直接测定初始普通Pb同位素组成提高年龄准确度,拓展了TIMS在非锆石矿物中的应用^[8]。总体来看,TIMS正通过方法标准化、微区化及应用对象拓展持续提升其地球科学应用能力,但其分析结果仍受到样品制备、化学分离和普通Pb校正等因素影响。

随着嫦娥工程返回样品等超微量样品分析需求不断增长^[9],非传统稳定同位素研究对测量精度要求持续提高^[10-11],同时核保障和核取证对单颗粒核材料分析需求也日益迫切^[12-13]。针对上述需求,国际上围绕高效离子化材料、微量样品分析方法、自动化进样系统及智能化数据处理技术开展了大量研究,推动TIMS技术向更高灵敏度、更低样品消耗量和更高自动化水平持续发展。

基于上述技术发展需求和应用背景，本文系统梳理TIMS离子源、离子传输系统、质量分析器、检测器等关键技术的研究进展，重点总结近年来国产TIMS仪器研制和关键技术突破；结合地球科学、核科学及天体化学等领域的典型应用场景，综述TIMS在高精度同位素分析中的应用现状，并进一步分析其面临的技术挑战与未来发展方向，以期为高精度同位素测试技术创新和国产TIMS仪器的发展提供理论依据与技术参考。

1 热电离质谱仪器技术进展

TIMS自商业化以来，围绕离子源、离子传输系统、质量分析器和检测器等核心环节持续演进，逐步由单接收峰跳扫描测量发展为现代多接收高精度分析体系。本章围绕上述关键组成，重点评述近年来的研究进展与国产化现状。

1.1 离子源的进展

离子源是TIMS实现样品电离的核心部件，其性能直接影响离子束强度和测量精度。TIMS将纯化样品加载于Re、Ta或W等高熔点金属灯丝表面，在高真空条件下通过热蒸发和表面电离产生离子。如引言中Saha–Langmuir方程所示，U、Th、Nd等高电离能元素的热电离效率通常较低，提高电离效率是TIMS离子源发展的关键问题^[1]。围绕这一目标，TIMS离子源形成了传统灯丝源、热腔离子源和电离增强材料等多种技术路线，并配合装样方法优化提高样品利用率和离子信号强度。其主要特点对比见表1。

表1 TIMS典型离子源技术特点对比
Table 1 Comparison of technical characteristics of typical TIMS ion sources

Ion Source Type	Advantages	Limitations	Typical Applications
Single-filament ion source	Simple structure; easy operation	Low ionization efficiency for high-ionization-potential elements	Isotope analysis of elements amenable to single-filament ionization, such as B, Sr, and Pb
Multi-filament ion source	Separate control of evaporation and ionization; high and stable ion yields	More complex structure; requires precise temperature control	High-precision isotope analysis of U, Nd, W, and other elements
Thermal cavity ion source	Significantly enhanced ionization efficiency for difficult-to-ionize elements	Single-sample operation; requires vacuum recovery and thermal re-equilibration after sample exchange	Isotope analysis of difficult-to-ionize elements, such as U and W

1.1.1 单、双、三带离子源 传统灯丝离子源是TIMS应用最广泛的离子源，根据灯丝数量和功能可分为单带、双带和三带三种结构^[14-15]。其中，单带源将样品直接加载于单根灯丝，蒸发与电离同步进行，结构简单、操作方便，至今仍广泛用于Sr、Pb等常规同位素分析，但对U、Th等高电离能元素电离效率较低^[14]。

Basak等^[15]优化了离子提取透镜和三带灯丝组件，使仪器灵敏度较传统结构提高约2倍。在实际应用中，常规Sr、Pb等体系仍多采用成熟灯丝源，而超微量U、Th及稀土元素分析则更多采用三带源、热腔离子源与电离增强材料的组合^[14-15]。

1.1.2 热腔离子源 热腔离子源（Thermal Ionization Cavity Source）在传统灯丝源基础上发展而来，通过近似封闭的高温腔体限制蒸发原子运动，使其与高温壁面反复碰撞，显著增加表面电离概率，可使镧系和铜系元素的电离效率较传统双带源提高1~2个数量级，Nd、Sm等离子利用率超过10%，特别适用于难电离元素的高灵敏度分析；但离子束能量和发射角分布更宽，对离子光学系统和质量分析器的聚焦性能要求更高。

近年来，热腔离子源仍在持续优化。Reimink等^[16]设计了一种新型简化热腔离子源（图2），Nd同位素测试结果表明其质量分馏行为与传统灯丝源基本一致；同时研究发现，氧化物离子与金属离子的生成比例会影响测量精度，为优化热腔离子源条件、实现亚ppm级Nd同位素分析提供了实验依据^[16]。

1.1.3 电离材料/发射剂 近年来, TIMS 电离增强技术逐渐由传统发射剂向可设计功能材料发展。Seo 等^[17]利用 Zn-MOF-74 衍生纳米多孔离子发射器 (nano-PIEs), 通过优化 MOF 结构和 TIMS 加载条件, 将铀样品利用效率提高至裸灯丝的 20 倍 ($\leq 1.0\%$), 为新型高效 TIMS 电离增强材料设计提供了新思路^[17]。

与此同时, 装样方法和测量策略也在持续优化。Yang 等^[18]利用 Ta 凝胶活化剂优化 Ca 同位素 DS-TIMS 装样方法, 将样品量降低至 25–50 ng, 并实现约 0.8% 的总离子效率, 为微量样品高精度 TIMS 分析提供了新途径。

1.1.4 离子源国产化进程 现阶段, 我国 TIMS 仪器及关键部件国产化取得积极进展。2025 年, 袁祥龙等研制了新型双聚焦热电离质谱仪 (DF-TIMS), 集成热电离离子源、Nier-Johnson 型双聚焦质量分析器及多接收检测等关键模块, 在 Sr 和 Nd 同位素测量中实现了优于 5 ppm 的内、外部精度, 展现了国产 TIMS 在高精度同位素比值分析中的应用能力^[19]。

在离子源方面, 国内研究人员研制了基于欧姆加热的新型热腔离子源, 通过独立控制蒸发和电离过程, 并优化连接电极结构以消除“冷端”现象, 提高离子提取与传输效率。该离子源对 U 和 Pu 分别实现了 0.5%~2% 和 4%~9% 的总效率, 估算电离效率分别达到 3%~7% 和 20%~60%, 体现了国产热腔离子源在高效电离和超微量核素分析方面的应用潜力^[20]。

此外, 国内还开展了密封式热电离质谱仪的研制, 通过采用离子源与手套箱一体化密封设计, 实现了放射性同位素样品的直接分析, 并在铀标准样品测试中获得了较好的分辨率和同位素比值测量精度, 表明密封式离子源设计可提升放射性样品分析的安全性和适用性^[21]。

总体来看, 国内围绕离子束稳定控制、离子光学设计及特殊样品分析等方向持续开展研究, TIMS 离子源国产化已逐步由单一应用开发向整机研制和关键部件自主化发展, 但在长期稳定运行和复杂样品自动化分析方面仍有提升空间。

1.2 离子传输系统的进展

离子传输系统位于离子源与质量分析器之间, 负责离子束的高效传输、聚焦与整形, 其性能直接影响质量分辨率、丰度灵敏度和检测精度。近年来, 可变透镜 (Zoom Optics) 和阻滞透镜 (Retarding Filter) 等新型离子光学组件的应用, 显著提高了 TIMS 的离子传输效率和丰度灵敏度。

1.2.1 可变透镜 可变透镜是近年来多接收 TIMS 离子光学系统的重要发展。传统多接收 TIMS 在质量跨度较大的同位素体系分析中, 固定离子光学条件难以兼顾不同质量数离子的聚焦需求。可变透镜通过调节离子光学透镜电压改变离子束聚焦状态, 使不同质量范围的同位素离子匹配固定法拉第杯阵列, 实现不同同位素体系间的快速切换, 无需调整检测器位置^[22]。

目前, 可变透镜技术已实现商业化应用, Nu Instruments 的 Nu TIMS 采用 16 个固定法拉第杯阵列与可变透镜系统, 有效降低了不同质量数离子传输差异对同位素比值测量的影响。Israel 等^[22]基于该平台建立了高精度 Nd 同位素分析方法 (图 3), 通过增强 Nd 离子信号和多动态测量提高测量精度, 连续三年标准物质测试表明, $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值的长期外部重现性约为 3.2 ppm, 内部精度低于 2 ppm, 可分辨约 3 ppm 量级的微弱同位素变化, 为研究早期地球演化及陨石物质核合成异常提供了技术支撑; 但该方法对离子束强度和数量数间干扰较为敏感, 标准物质中微量 Sm 及核场位移效应会影响部分 Nd 同位素比值, 仍需进行相应干扰校正。

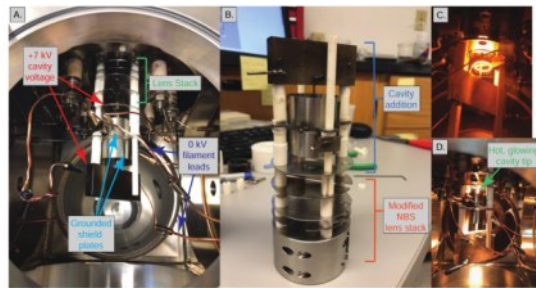


图2 安装于 Carnegie 15 英寸单接收器热电离质谱仪上的热腔离子源实物图^[16]

Fig. 2 Images of the cavity ion source mounted on the Carnegie 15-inch single-collector instrument^[16]

1.2.2 阻滞透镜 阻滞透镜是提高TIMS丰度灵敏度的重要离子光学组件,其通过引入接近主离子能量的减速电场阻挡能量损失较大的散射离子,并结合电极结构优化实现方向筛选,从而抑制强离子峰拖尾产生的杂散离子,提高低丰度同位素检测能力。

袁祥龙等^[23]利用SIMION 8.1仿真设计了由5个电极组成、兼具能量和方向筛选能力的阻滞过滤器(图4),通过增加过渡加速电极并优化电极形状和电压分布,有效抑制碰撞散射产生的高能、大散角离子,降低强峰拖尾。实验结果表明,该阻滞过滤器在主离子传输效率接近100%时,可将国产热表面电离质谱仪的丰度灵敏度由 $<2 \times 10^{-6}$ 提高至约 3.7×10^{-9} ;进一步提高阻滞电压后,丰度灵敏度可达约 2×10^{-9} 。该方法结构紧凑、能量选择性好,可兼顾主离子传输与低丰度信号检测,但丰度灵敏度的进一步提升受传输效率与离子筛选能力权衡的限制,需根据测量需求优化工作参数。

1.2.3 离子传输系统国产化进程 在TIMS离子传输系统关键部件国产化方面,袁祥龙等^[23]研制的可变透镜和新型阻滞过滤器已成功应用于国产热表面电离质谱仪,显著提高了仪器丰度灵敏度。与此同时,国内研究团队围绕离子光学设计、透镜系统及离子束聚焦控制等关键技术开展了持续研究。

1.3 质量分析器的进展

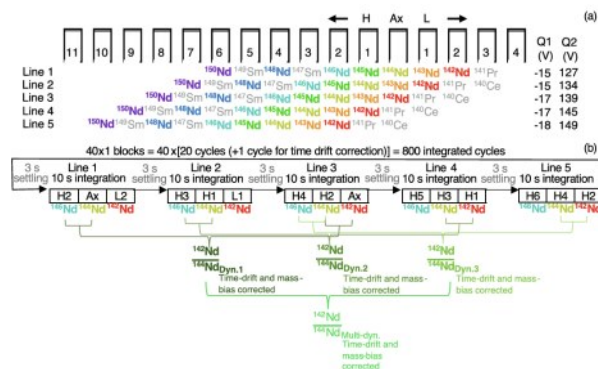
质量分析器负责按离子质荷比(m/z)分离并聚焦离子束,其性能直接影响TIMS的质量分辨率和同位素比值测量精度。目前TIMS普遍采用单聚焦扇形磁场结构,传输效率高、运行稳定。

1.3.1 双聚焦质量分析器 双聚焦质量分析器通过ESA实现离子束能量聚焦,再结合磁分析器完成质量分离和方向聚焦,从而提高离子束聚焦性能和质分析精度(图5)^[24]。李皓云等^[24]利用CST Studio Suite开展ESA结构设计与电磁场仿真,通过优化柱面结构、电场边缘效应及屏蔽设计,降低弥散场对离子运动的影响,实现电、磁分析系统出口处的能量聚焦和速度聚焦;束流聚焦点与理论计算的相对偏差小于1%,且放大系数小于1,表明优化后的静电分析器具有较好的聚焦性能和紧凑性,为国产双聚焦TIMS质量分析器的结构设计提供了理论依据。

1.3.2 质量分析器国产化进程 在国产DF-TIMS整机中,Nier-Johnson型双聚焦质量分析器通过磁分析器与静电分析器协同实现离子能量和质量的双重聚焦,有效降低高压噪声及漂移对测量稳定性的影响;该仪器质量分辨率超过470,系统稳定性优于15 ppm/30 min,并具备宽质量范围多接收测量能力,表明我国TIMS质量分析器已初步具备双聚焦结构及高稳定、高精度测量能力^[19]。

针对锂同位素核燃料循环分析中传统仪器体积大、成本高的问题,国内研制了紧凑型热电离质谱仪(M90),其磁分析器偏转半径仅90 mm,天然锂同位素比值测量内精密度达到0.01%~0.03%,为锂同位素分析提供了小型化、低成本的国产TIMS方案^[25]。

除磁扇形结构外,热电离源与飞行时间质量分析器(Time-of-Flight Mass Spectrometer, TOF-MS)的联用也受到关注。谢胜凯等^[26]研制了热电离飞行时间质谱仪(Thermal Ionization Time-of-Flight



Mass Spectrometer, TI-TOF-MS), 在 m/z 208 处实现 2000 的质量分辨率, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 同位素比值测量精度为 0.27%, 为热电离方法建立过程中离子源行为难以实时监测的问题提供实验手段^[26]。

1.4 检测器的进展

检测与信号放大系统是TIMS离子信号采集的核心环节, 其性能直接影响同位素比值测量精度。现代TIMS主要采用法拉第杯结合高阻放大器、电子倍增器(Electron Multiplier, EM)和Daly检测器等检测方式, 分别适用于高精度同位素比值测量和低丰度同位素分析。近年来, 相关技术主要围绕弱离子流检测能力、动态范围和长期稳定性等方向发展, 其主要技术特点见表2。

表2 TIMS典型检测器技术特点对比
Table 2 Comparison of technical characteristics of typical TIMS detectors

Detector Type	Principle	Applicable Ion Current Range	Typical Applications
Faraday cup with high-resistance amplifier	Direct measurement of ion current using a Faraday cup coupled with a high-resistance feedback amplifier.	Moderate-to-low ion currents; wide linear response range.	High-abundance isotopes and high-precision isotope ratio measurements.
Electron multiplier	Secondary-electron generation and cascade amplification.	Low-to-ultralow ion currents.	Low-abundance isotopes, trace isotope analysis, and small-sample measurements.
Daly detector	Secondary-electron generation, scintillation, and photomultiplier detection.	Low-to-ultralow ion currents; good long-term stability.	Low-abundance isotopes, ultralow-intensity signals, and radionuclide measurements.

1.4.1 高阻放大器 近年来, 法拉第杯信号检测性能的提升主要得益于高阻放大器的发展。传统反馈电阻由传统 $10^{11} \Omega$ 逐步发展至 $10^{12} \Omega$ 和 $10^{13} \Omega$, 通过提高电流-电压转换增益增强弱离子束检测能力, 并降低热噪声影响。目前, 多接收TIMS通常配备9~16个法拉第杯阵列, 可同步采集多个同位素信号, 避免峰跳扫描引起的时间漂移和质量分馏误差, 提高同位素比值测量精度^[2]。

基于 $10^{13} \Omega$ 、 $10^{12} \Omega$ 和 $10^{11} \Omega$ 反馈放大器, 王桂琴等^[27] 利用高阻放大器建立了小样品 W 同位素 NTIMS 分析方法, 实现 30 g 级 W 样品的高精度测量, $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ 长期重复性达到 6 ppm (2RSD), 为小型行星样品年代学研究提供了新技术。随后, 王桂琴和曾玉玲等^[28] 利用 $10^{11} \sim 10^{13} \Omega$ 混合放大器建立了 Os 同位素静态测量方法, 实现了 50 pg 级样品的高精度分析。

除高阻放大器外, 电容式跨阻放大器也逐渐得到应用。ATONA 已应用于新一代 Phoenix 热电离质谱仪, 其噪声水平与 $10^{12} \sim 10^{13} \Omega$ 电阻放大器相当, 响应时间小于 0.5 s, 增益稳定性优于 1 ppm; 当离子流大于 10^{-14} A 时, ATONA 法拉第检测精度优于 Daly 离子计数, 有望提高 U-Pb ID-TIMS 的测量通量和精度^[29]。随后, Reinhard 等^[30] 将 ATONA 应用于 TIMS 铀同位素分析, 在 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 测量中, 外部重现性较 $10^{11} \Omega$ 放大器提高近一个数量级, 并可实现低丰度 ^{236}U 测量。上述研究表明, 电容式跨阻放大器正成为新一代TIMS弱离子流检测的重要发展方向。

1.4.2 电子倍增器 电子倍增器通过二次电子级联放大实现离子信号检测, 具有高增益和快速响应等特点, 主要用于低丰度和超低丰度同位素检测(图6), 经历了分立打拿极、通道式电子倍增器(Channel Electron Multiplier, CEM)和离散打拿极SEM等发展阶段, 分立打拿极结构可实现 $10^6 \sim 10^8$ 倍电子增益^[2]。

在国产器件研制方面,李娜等^[31]研制的19级分立打拿极电子倍增器在2500 V下实现 5.09×10^7 电子增益,单电子脉冲上升时间达到2.38 ns (1800 V) (图7);王焕磊等^[32]通过优化双栅网结构和级间电压分配,使十级分离打拿式电子倍增器增益提升约100.4%。

CEM采用连续打拿极结构,具有增益高($10^6 \sim 10^8$)、响应速度快等特点,是目前TIMS中应用最广泛的离子计数检测器。张斌婷等^[33]研制了单螺旋通道电子倍增器,实现 $10^7 \sim 10^8$ 的脉冲增益和2~3 ns的脉冲响应时间,整体性能接近国外同类器件水平。但CEM长期连续工作会导致打拿极材料老化,仍存在死时间效应和增益衰减问题,需要定期校准^[2]。

1.4.3 Daly 检测器 Daly检测器由Daly于20世纪60年代提出,其通过高负电位转换电极将入射离子转换为二次电子,经闪烁体和光电倍增管(Photomultiplier Tube, PMT)完成信号转换,实现高灵敏度离子计数。与传统电子倍增器相比,Daly检测器具有增益稳定、线性范围宽、噪声低和使用寿命长等优点^[2]。由于光电倍增管位于真空系统外部,可降低打拿极老化对检测性能的影响,因此适用于长期稳定运行和高计数率测量。目前,Phoenix系列等高端TIMS均配备Daly检测器用于低丰度同位素分析。

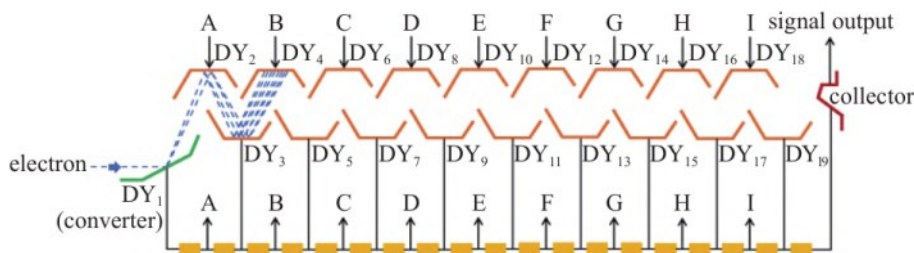


图7 设计的分离打拿极电子倍增器结构示意图^[31]

Fig. 7 Schematic diagram of the designed discrete dynode electron multiplier^[31]

我国在Daly检测器国产化方面取得一些研究进展。乔麓伊等^[34]优化了离子光学、转换电极、闪烁体及光电倍增管等关键结构,研制的国产Daly检测器PMT转换效率达到91.3%,本底噪声为0.03~0.16 cps,最大计数率达到 4×10^6 cps。随后,乔麓伊等^[35]利用该检测器完成铀同位素标准物质分析,CRM 0002的 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 测量精密度达到0.073%,UTB 500中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 测量结果均满足ASTM C1625标准要求。

1.4.4 检测器国产化进程 国内热电离质谱检测单元的核心组件研发已实现阶段性进展,法拉第杯、SEM和Daly检测器等关键部件逐步完成国产化试制。但高阻放大器、低噪声电子学及高性能电子倍增器等关键核心器件仍有待进一步突破。未来,应持续加强关键部件自主研发,提升国产TIMS检测系统整体性能。我国在Daly检测器国产化方面取得一些研究进展。

2 热电离质谱应用进展

上述关键技术的发展持续提升TIMS的分析性能,使其在更低样品量、更高测量精度及更复杂样品体系条件下实现稳定可靠的同位素分析,应用范围不断拓展。目前,TIMS已广泛应用于地球科学、核科学和天体化学等领域,并在多个方向保持不可替代的技术优势。以下将围绕上述三个领域,对TIMS的典型应用及最新研究进展进行综述。

2.1 地球科学领域的应用

地球科学是TIMS应用最广泛的领域,其中高精度地质年代学和同位素地球化学研究最具代表性。随着仪器性能和化学分离技术的发展,TIMS在高精度年代学及超微量样品分析中的优势进一步凸显。化学溶蚀-同位素稀释-热电离质谱 (Chemical Abrasion-Isotope Dilution-Thermal Ionization Mass

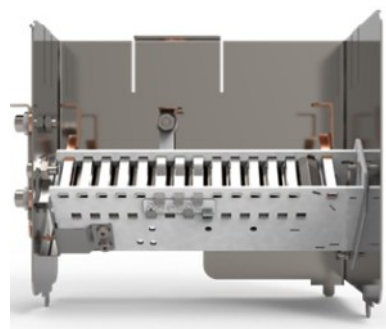


图6 电子倍增器实物图

Fig. 6 Physical diagram of Electron Multiplier

Spectrometry, CA-ID-TIMS) U-Pb 法已成为锆石 U-Pb 定年的“金标准”。该方法通过 HF 选择性去除辐射损伤区域, 结合 ^{205}Pb - ^{235}U 混合稀释剂实现高精度 U-Pb 定年, 其标准流程见图 8, 包括锆石挑选、化学溶蚀、化学分离及 TIMS 测量等步骤^[36]。Mattinson^[36] 提出的 CA-TIMS 方法有效去除了锆石 Pb 丢失影响, 提高了 U-Pb 年龄测定的准确度和精密度, 成为现代高精度锆石年代学的重要技术。

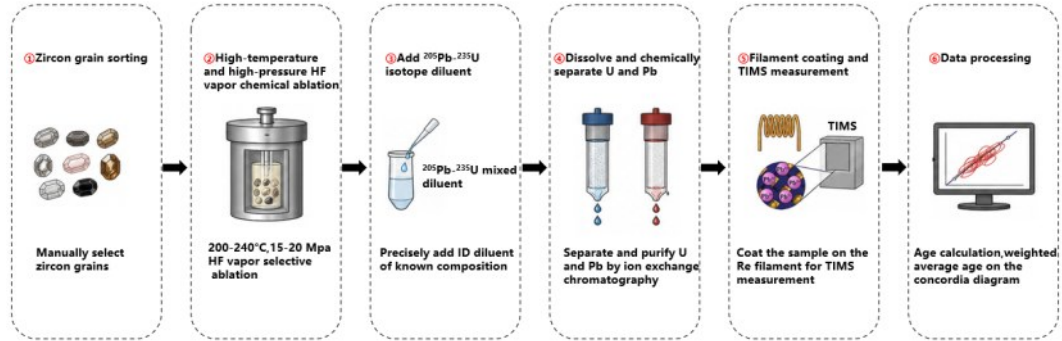


图 8 CA-ID-TIMS 方法流程图

Fig. 8 Workflow of the CA-ID-TIMS method

针对地球科学的核心分析难题——从复杂地质样品中获取具有明确地质意义的同位素年龄并甄别后期扰动——TIMS 的核心优势在于其最高的同位素比值测量精度 ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄精度可优于 0.1%) 和成熟的 CA-ID-TIMS 方法体系。主要误差来源包括矿物辐射损伤导致的 Pb 丢失、普通 Pb 扣除不确定性及质量分馏校正模型的系统偏差。在需要大批量样品快速筛选或微区原位分析时, TIMS 因分析通量低且无法提供空间分辨信息而不占优势; 未来突破方向在于超低本底流程、年轻样品定年精度及多体系联合分离技术的持续优化。

近年来, 国内学者围绕 CA-ID-TIMS 开展了大量方法学研究。储著银等^[37] 建立了基于在线氧校正的 ^{205}Pb - ^{233}U - ^{236}U 双稀释剂 CA-ID-TIMS 单颗粒锆石 U-Pb 分析方法。通过优化样品-稀释剂混合比例并校正氧化物干扰, 实现了高精度锆石 U-Pb 年龄测定。采用标准锆石 ZS 进行验证, 获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值为 559.91 ± 0.25 Ma (2σ), 测量精度达到 0.05% (图 9), 验证了该方法在高精度锆石年代学研究中的可靠性。随后, 储著银等^[38] 针对单颗粒锆石 Pb 含量低、流程本底易影响定年结果的问题, 优化 CA-ID-TIMS 分析流程, 将全流程 Pb 本底降低至 2~3 pg, 并分析了本底来源, 标准锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄测定精度优于 0.25% (2σ , $n \geq 7$)。该研究表明, 超低本底控制是提高单颗粒锆石 U-Pb 定年精度的关键, 吴琼^[39] 利用 CA-ID-TIMS 高精度锆石 U-Pb 年代学方法, 精确限定了二叠纪罗德阶和卡匹敦阶底界年龄分别为 272.95 ± 0.11 Ma 和 264.28 ± 0.16 Ma, 为国际地质年代表校准和二叠纪年代地层框架建立提供了重要年代学约束。

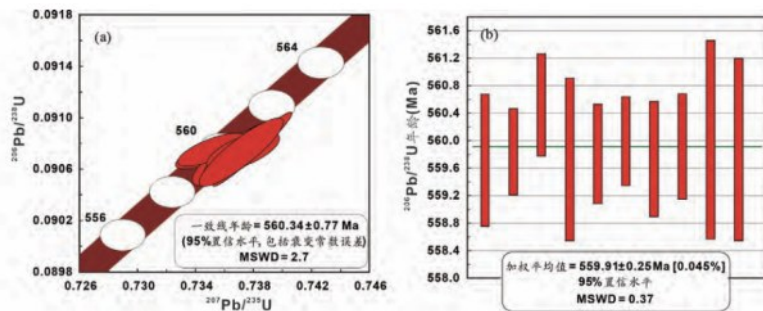


图 9 ZS 锆石 U-Pb 谐和图 (a) 和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值 (b) 数据点椭圆 (a) 及误差棒 (b) 均为 2σ 误差范围^[37]

Fig. 9 Concordia and Weighted mean $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages for ZS zircon Data point error ellipses in (a) and box heights in (b) are in 2σ ^[37]

在地质年代学研究中, TIMS 的优势不仅体现在 U-Pb 年龄测定精度上, 还在于可为复杂地质过程提供可靠的时间约束。锆石 U-Pb 定年的地质解释需要结合锆石内部结构、微量元素及矿物包裹体等成

因信息,以区分不同成因锆石并提高年龄解释的可靠性^[40];在此基础上,高精度U-Pb年代学数据可进一步用于限定区域构造演化及超大陆聚合—裂解等重大地质过程^[3]。因此,TIMS在地球科学中的应用已由单纯的年龄测定逐渐拓展至年龄与成因信息的综合约束。

除U-Pb体系外,TIMS在铀系定年中主要通过同位素稀释质谱实现U、Th同位素的高精度测定,其优势在于可降低样品需求量并提高年龄测定精度,适用于第四纪珊瑚、洞穴碳酸盐等样品的年代学研究。Edwards等^[41]通过同位素稀释质谱测定珊瑚中²³⁰Th含量,并结合²³⁴U和²³²Th测定,实现了数年至约50万年的珊瑚年龄高精度测定;马志邦等^[42]进一步建立了国内TIMS铀系定年方法,标准样品和洞穴钙质结层测试结果表明,该方法具有较好的重复性和较高的测量精度。综上,TIMS铀系定年具有样品用量少、测量精度高等特点。

随着高精度铀系定年技术的发展,TIMS在洞穴石笋年代学研究中的应用不断拓展。石笋具有沉积连续、气候代用指标丰富等特点,是重建第四纪气候变化的重要载体,而U-Th定年可为其提供可靠的年代约束^[43]。从方法学角度看,TIMS凭借高精度U、Th同位素比值测量能力,可建立高分辨率年代框架,为气候代用指标与气候事件的准确对应提供时间基准。该方法的发展正由单纯提高测量精度向降低样品需求量、提高年代分辨率和优化年龄模型转变。

Sm-Nd同位素体系是TIMS的重要应用领域,其方法发展主要围绕同位素比值校准和超微量样品高精度测量展开。Wasserburg等建立了Sm/Nd比值校准方法,为Sm-Nd同位素年代学提供了标准化测量基础^[44]。针对样品量受限的问题,王家松等进一步发展了次纳克级Nd同位素TIMS测量方法,在0.1~0.5 ng样品量下实现了稳定、高精度的¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd比值测定^[45]。总体来看,TIMS在Sm-Nd体系中具有样品需求量少、比值测量精度高和稳定性好等优势,尤其适用于地质样品的超微量Nd同位素分析。

TIMS Sm-Nd体系已广泛应用于岩浆演化、变质作用和成矿过程研究,其方法应用主要包括等时线定年、单样品分步溶解分析及同位素质量控制等。Sm-Nd等时线方法可用于限定岩浆、变质及成矿事件的年代,为地质过程研究提供年代学约束^[46];针对全岩样品Sm/Nd比值差异较小、等时线建立困难的问题,分步溶解结合TIMS测量可扩大不同溶解相之间的Sm/Nd差异,在减少样品用量的同时提高单样品定年的可靠性^[47]。此外,ID-TIMS具有较高的Sr-Nd同位素测量精度,可用于地质标准物质的同位素组成和均一性评价,为不同实验室间的数据质量控制提供依据^[48]。由上可知,TIMS在Sm-Nd体系中具有比值测量精度高、年代约束能力强等优势,但需加强样品前处理、化学分离及标准物质校准等环节的质量控制。

在Rb-Sr同位素分析中,TIMS的关键问题之一是⁸⁷Rb对⁸⁷Sr测定产生的同量异位素干扰。针对传统Rb、Sr分离后分别装载灯丝、分析流程较繁琐的问题,Li等提出同一灯丝连续测定Rb和Sr的方法,通过顺序测量降低⁸⁷Rb对⁸⁷Sr测定的影响,在保持较高测量准确度和精密度的同时,可同时获得Rb、Sr同位素比值及元素含量^[49]。该方法减少了灯丝使用和样品处理环节,灯丝消耗较传统方法降低约50%,表明TIMS在Rb-Sr分析中可通过优化测量流程兼顾同位素比值精度、分析效率和运行成本。

2.2 核科学领域的应用

TIMS是核材料同位素分析的重要技术,也是国际物质质量咨询委员会(CCQM)认可的基准测量方法。由TIMS与同位素稀释法构成的ID-TIMS体系长期用于核材料定值、标准物质认证和国际计量溯源^[1, 50]。

核科学领域的核心难题是实现具有计量溯源性的高准确度U、Pu同位素丰度和浓度测量,同时满足低丰度同位素的检测需求。TIMS的独特优势在于其作为CCQM认可的基准方法(ID-TIMS和TE-TIMS),具有最高的计量学地位。主要误差来自强峰拖尾对低丰度同位素的干扰、离子计数检测器的增益漂移以及样品-稀释剂平衡不完全。在无需计量溯源的快速筛查或元素覆盖范围广泛的场景中,TIMS不占优势;未来需在热腔离子源效率、单颗粒自动化分析和全链条不确定度评估方面取得突破。

在核材料分析中,TE-TIMS是高精度同位素比值测量的重要方法。Mathew等^[50]基于NBL可溯源标准物质评估了TE-TIMS测量Pu同位素比值的不确定度,验证了其计量可靠性;对比研究表明,TE-TIMS具有良好的准确度和重复性,但由于主峰拖尾效应,²³⁴U/²³⁸U和²³⁶U/²³⁸U等低丰度同位素比值仍需借助标准物质进行外部校正^[51](图10)。

在标准物质定值方面, Mialle 等^[52] 用改进型 TE-TIMS 结合 ^{233}U - ^{236}U 双稀释剂法, 对 IRMM-019~IRMM-029 系列 U_6 参考物质进行了同位素组成认证, 其 $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ 相对扩展不确定度 ($k=2$) 为 0.015%~0.030%, 体现了 TE-TIMS 在核材料标准物质定值中的高准确度^[48]。随后, ASTM 发布 C1625-24 标准^[53], 规范了 TIMS 测定铀、钚浓度及同位素组成的分析流程。国内方面, 闫黎明等^[54] 建立了基于 Phoenix TIMS 的全蒸发铀同位素分析方法, 对于 ^{235}U 丰度高于 0.5% 的样品, 测量精密优于 0.05%, 准确度优于 0.1%。

在核取证和核保障领域, TIMS 是核材料来源识别和核活动核查的重要技术。Bürger 等^[55] 将高效热腔离子源与 Triton 多接收 TIMS 联用, 使 Pu、Sr 和 Nd 的总离子效率最高达到约 10%, Pu 定量限低于 100 ag, 并实现了基于 Sr 同位素组成的地理溯源, 为超微量核法证分析提供了新方法。针对核保障环境样品中的单颗粒铀分析, 陈彦等^[12] 建立了 TIMS 单微粒铀同位素分析方法, 相关研究进一步综述了 TIMS 在铀、钚单粒子分析中的应用进展及发展趋势^[13]。2025 年, Park 等^[56] 针对 IAEA NUSIMEP-7 微粒比对样品优化了数据整合算法, 将 $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ 测量结果的 z -score 由 1.9 改善至 -0.66, 提高了 TIMS 核保障分析的实验室间一致性。综上, TIMS 在核取证和核保障领域具有灵敏度高、比值测量精确及适用于单颗粒分析等优势。

除核材料分析外, TIMS 在环境放射性监测中同样具有重要应用价值。Kavasi 等^[57] 建立了飞克级 ^{90}Sr TIMS 分析方法, 通过高效化学分离去除 ^{90}Zr 同质异位素干扰, 使 $^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 丰度灵敏度达到 2.1×10^{-10} , 并在 IAEA-TEL 2017-3 国际能力验证中获得满意结果。

在 Cs 同位素分析方面, Dunne 等^[58] 建立了环境样品 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 原子比高精度 TIMS 测量方法, 通过优化化学分离、电离增强和多静态法拉第杯—离子计数检测技术, 有效降低 Rb 干扰和 ^{133}Cs 谱干扰, 实现超痕量 Cs 同位素比值测定, 为核事件示踪和环境过程研究提供了技术支撑。

综合来看, TIMS 已广泛应用于核材料计量、标准物质认证、核取证、核保障和环境放射性监测等领域。ID-TIMS 和 TE-TIMS 仍是国际核计量的重要技术平台, 而热腔离子源、多接收检测系统和单颗粒分析技术的发展进一步提升了 TIMS 的灵敏度和测量精度。

2.3 天体化学领域的应用

随着嫦娥五号、嫦娥六号及 Hayabusa2、OSIRIS-REx 等深空采样返回任务的实施, 天体化学研究进入高精度同位素分析阶段^[9]。由于返回样品极其珍贵且样品量通常仅为纳克甚至皮克级, TIMS 凭借样品消耗少、离子束稳定和测量精度高等优势, 已成为月球样品、陨石及小行星返回样品研究的重要分析平台。

天体化学面对的核心难题是在 ng 级甚至更低样品量条件下最大化提取年龄和示踪信息。TIMS 凭借极低的仪器本底和稳定的离子束, 结合高阻放大器, 成为超微量地外样品分析的首选平台。主要误差来源于超微量化学分离的流程本底、宇宙射线诱发核反应的干扰校正模型不确定性以及冲击变质导致的同位素体系部分重置。在需要同步获取元素含量或分析亚微米级颗粒时, TIMS 不具优势; 未来需突破单次溶解—多体系分离流程、全蒸发—多接收联合测量及干扰校正模型的定量化。

在月球样品研究方面, 王桂琴团队^[9] 建立了适用于超微量样品的 Sr、Nd 和 Sm 高精度 TIMS 分析方法, 在 30 ng 样品量条件下即可获得 11~25 ppm 的分析精度, 为嫦娥五号月壤 Rb-Sr 和 Sm-Nd 联合定年提供了技术支撑。随后, Wu 等^[59] 对嫦娥五号月壤开展高精度年代学研究, 获得玄武岩喷发年龄为 2030 ± 4 Ma, 证明月球火山活动至少持续至约 20 亿年前, 并指出年轻月海玄武岩的形成机制仍有待进一步研究。

除嫦娥五号样品外, Yang 等^[60] 对月球玄武质陨石 NWA 16286 开展同位素年代学研究 (图 11), 获得 2201 ± 13 Ma 的结晶年龄, 为目前已知最年轻的月球陨石。其幔源具有高 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 比值 (约 2000) 和

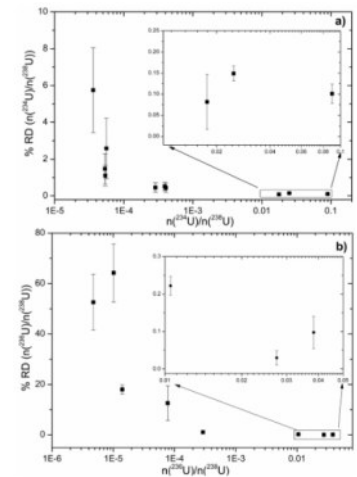


图 10 TE-TIMS 测定 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (a) 和 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ (b) 同位素比值相对于标准值的相对偏差^[51]

Fig. 10 Relative deviations of the $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ (a) and $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ (b) isotope-amount ratios from the certified values^[51]

低 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值 (-4.3)，表明源区受到显著 KREEP 组分富集，进一步延长了月球晚期火山活动持续时间约 8 亿年。与此同时，王桂琴和曾玉玲等^[28] 将 Re-Os 同位素体系应用于月球样品研究，表明 $10^{13} \Omega$ 高阻放大器可显著提高 Os 同位素分析信噪比。针对月球样品 W 同位素分析中的中子俘获效应，杨振等^[61] 优化了 W 同位素测定与校正方法，推动了 ^{182}Hf - ^{182}W 体系在月球形成与早期演化研究中的应用。

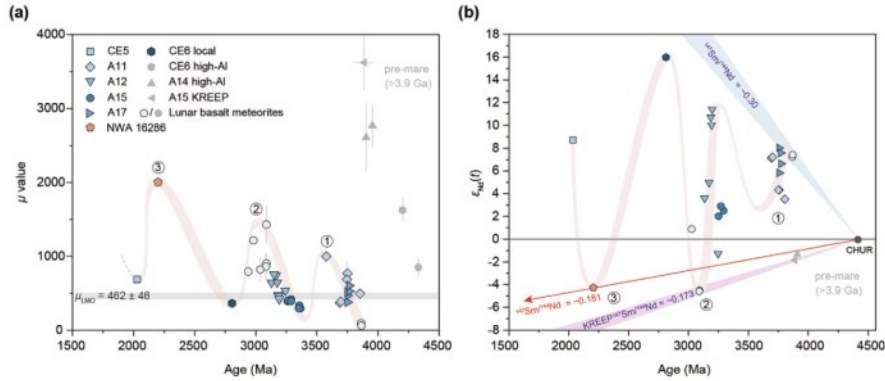


图 11 月球玄武岩幔源区 U-Pb 和 Sm-Nd 同位素演化。(a) NWA 16286 与 Apollo、嫦娥样品及月球陨石幔源区 μ 值 (1 值)，代表月球整体组成的月球岩浆洋 (LMO) μ (1) 值以浅灰色带表示。误差棒表示 2 倍标准误差。(b) NWA 16286 与 Apollo、嫦娥样品及月球陨石 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值对比^[60]。

Fig. 11 U-Pb and Sm-Nd isotopic evolution of lunar basalt mantle sources. (a) The source μ values of NWA 16286 and compiled data from Apollo, Chang'e samples, and lunar meteorites. The μ value of the LMO representing the bulk Moon is shown as a light grey band. Error bars represent 2 standard errors. (b) $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ values of NWA 16286 and compiled data from Apollo, Chang'e samples, and lunar meteorites^[60].

除月球样品外，高精度 TIMS 同样广泛应用于陨石及早期太阳系演化研究。Holst 等^[62] 对铁陨石、CI 球粒陨石和 CV3 球粒陨石 CAIs 开展高精度 W 同位素分析，发现 ^{183}W 异常与 ^{58}Ni 核合成异常具有相关性，为太阳系早期不同物质储库的形成提供了证据。随后，Liu 等^[63] 利用高精度同位素质谱技术研究 CM 球粒陨石黑铝钙石包体，揭示了早期太阳系 ^{26}Al 年代学及高温凝聚过程，为太阳系形成早期演化提供了重要证据。综上，TIMS 在陨石及早期太阳系样品分析中具有高精度比值测量和微量样品分析优势。

针对 CAIs 的研究进一步丰富了对太阳系早期物质演化的认识。Torrano 等^[64] 系统分析了 CV 和 CK 球粒陨石 CAIs 的 Ti 和 Cr 同位素组成，发现 $\varepsilon^{50}\text{Ti}$ 与 $\varepsilon^{54}\text{Cr}$ 不存在明显相关性，表明二者来源于不同的核合成载体，并为 NC-CC 两大同位素储库形成机制提供了新的证据。

小行星采样返回任务为研究早期太阳系物质演化提供了重要样品。Yada 等^[65] 对 Hayabusa2 返回的 Ryugu 样品开展系统分析，证实其与 CI 球粒陨石具有相似特征，为早期太阳系物质演化研究提供了重要样品基础。随后，Nakamura 等^[66] 研究了 Ryugu 颗粒矿物组成，揭示其母体经历了外太阳系形成及长期水-岩反应过程。日本宇宙航空研究开发机构启动 Ryugu 参考项目 (RRP)，建立均一化 Ryugu 参考物质，为小行星样品分析和太阳系演化研究提供了标准化基础^[67]。

与此同时，美国 NASA 实施的 OSIRIS-REx 任务成功返回约 120 g Bennu 小行星样品。研究表明，Bennu 样品富含层状硅酸盐、碳酸盐和有机物，并含有前太阳系颗粒，其矿物组成和同位素特征揭示了碳质小行星母体经历了显著的水-岩蚀变过程^[68]，进一步的矿物学研究显示，Bennu 样品富含蛇纹石和皂石等水蚀变矿物，记录了约 25 °C 条件下的水-岩相互作用过程，为认识碳质小行星的形成环境和演化历史提供了新的矿物学证据^[69]。综合来看，Bennu 样品研究主要依赖矿物学、化学组成及同位素等多技术联合表征，以综合解析小行星母体的形成与水-岩蚀变过程，但受样品量、样品异质性及不同分析技术间数据校准等因素限制，其研究结果仍需通过多方法交叉验证。

综上，TIMS 已由传统高精度年代学分析平台发展成为地外样品同位素地球化学研究的重要技术支撑。随着嫦娥后续采样、火星采样返回及更多小行星探测任务的推进，TIMS 将在月球与行星演化、太阳系早期物质形成及非传统稳定同位素研究中发挥更加重要的作用。同时，高阻放大器、新型离子源和超低本底化学分离等关键技术的发展，将进一步提升 TIMS 的测量精度和超微量样品分析能力。

3 总结与展望

TIMS 经过 70 余年的持续发展,已形成较为完善的仪器技术体系,并始终围绕提高测量精度、提升离子利用效率和拓展应用能力不断发展^[70]。随着全蒸发技术、热腔离子源、双聚焦质量分析器、多接收检测器及高阻放大器等关键技术的发展^[19-27, 31-33],显著提升了 TIMS 在测量精度、灵敏度及长期稳定性等方面的性能,进一步巩固了其作为高精度同位素分析基准技术的重要地位^[1]。

依托关键技术的发展, TIMS 已广泛应用于地球科学、核科学和天体化学等领域。在地球科学中, CA-ID-TIMS 仍是国际公认的 U-Pb 高精度定年“金标准”,并应用于包括 Sr、Nd、Hf、W 在内的多种同位素体系研究^[3-5, 10, 27, 37-49];在核科学领域, ID-TIMS 和 TE-TIMS 已成为核材料分析、核保障及核取证的重要手段^[1, 12-13, 17, 51-58];随着深空探测任务的发展, TIMS 在月球样品、陨石及小行星返回样品研究中的作用日益突出^[9, 59-70]。近年来,我国在国产 TIMS 仪器研制、关键部件自主化及高精度分析方法建立等方面取得了重要进展,为国产高端 TIMS 的发展奠定了基础^[3-5, 19-31, 34-46]。

尽管 TIMS 仍是高精度同位素分析的重要基准技术,但在热电离效率、分析通量、自动化水平及关键核心部件自主化等方面仍有进一步提升空间^[9, 16-31, 34-36]。未来 TIMS 的发展将主要围绕高灵敏度、智能化和国产化方向推进。在超微量分析方面,应通过发展新型电离增强材料、优化低本底样品制备流程以及提高离子传输和检测效率,进一步提升微量样品利用率;在仪器智能化方面,可结合自动调谐算法、离子光学参数优化及运行状态监测技术,提高仪器稳定性和分析效率;在国产化方面,应重点突破高性能离子源、双聚焦质量分析器、高稳定电源及多接收检测模块等关键部件,实现核心技术自主可控。同时,可借鉴生物气溶胶监测等领域的超灵敏检测思路^[71],探索 TIMS 在单颗粒、单分子水平上的分析潜力。

综上,依托出众的同位素比值测试精度、优异的长期运行稳定性以及完备的计量校准体系, TIMS 在未来较长一段时期内仍将稳固其高精度同位素分析基准技术的核心地位。伴随各项关键核心技术持续攻关、国产高端质谱仪器迭代升级, TIMS 将持续赋能地球科学、核科学、天体化学等多领域前沿研究;同时该技术体系也将朝着更高测量精度、更低检出限与全流程高度智能化的方向不断演进。

参考文献:

- [1] Aggarwal S K. *Analytical Methods*, **2016**, 8 (5): 942-957.
- [2] Wieser M E, Schwieters J B. *Int. J. Mass Spectrom*, **2005**, 242 (2): 97-115.
- [3] Li X H, Li W X, He B. *Bull. Mineral. Petrol. Geochem.* (李献华, 李武显, 何斌. 矿物岩石地球化学通报), **2012**, 31 (6): 543-559.
- [4] Zhai M G. *Acta Petrol. Sin.* (翟明国. 岩石学报), **2013**, 29 (5): 1759-1773.
- [5] Li S G, Li Q L, Hou Z H, Yang W, Wang Y. *Acta Petrol. Sin.* (李曙光, 李秋立, 侯振辉, 杨蔚, 王莹. 岩石学报), **2005**, 19 (4): 1117-1124.
- [6] Szymanowski D, Wotzlaw J F, Ovtcharova M, Schoene B, Schaltegger U. *Geochronology*, **2025**, 7 (3): 409-425.
- [7] Markovic S, Wotzlaw J F, Szymanowski D, Reuteler J, Zeng P, Chelle-Michou C. *Geochronology*, **2024**, 6 (4): 621-638.
- [8] Burgess S D, Heaman L M, Bowring S A. *Chemical Geology*, **2023**, 616: 121187.
- [9] Xu Y-M, Wang G-Q, Yang Z, Zeng Y-L, & Guo F. *J. Anal. At. Spectrom*, **2024**, 39 (1): 86-98.
- [10] Zhu X K, Wang Y, Yan B, Li J, Dong A G, Li Z H, Sun J. *Bull. Mineral. Petrol. Geochem.* (朱祥坤, 王跃, 闫斌, 李津, 董爱国, 李志红, 孙剑. 矿物岩石地球化学通报), **2013**, 32 (6): 651-688.
- [11] Zheng K H, Li Q, Zhu G Y, Gao H T, Li S, Zhang J Z, Chen H Z, Liu J Y. *Geol. Rev.* (郑凯航, 李茜, 朱光有, 高和婷, 李生, 张杰志, 陈泓州, 刘健勇. 地质论评), **2025**, 71 (5): 1741-1760.
- [12] Chen Y, Shen Y, Chang Z Y, Zhao Y G, Cui J Y. *At. Energy Sci. Technol.* (陈彦, 沈彦, 常志远, 赵永刚, 崔建勇. 原子能科学技术), **2011**, 45 (9): 1031-1033.
- [13] Du J, Wang L P, Xiong P H. *Nucl. Electron. Detect. Technol.* (杜杰, 王丽萍, 熊鹏辉. 核电子学与探测技术), **2017**, 37 (3): 335-342.
- [14] de Groot P A, edit. *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*. Amsterdam: Elsevier, **2009**: 743-879.
- [15] Basak A, Bhatia R K, Yadav V K, Ravisankar E, Saha T K, Nataraju V, Gadkari S C. *Int. J. Mass Spectrom*, **2017**, 423: 33-38.
- [16] Reimink J, Carlson R, Mock, J. *Anal. At. SpectromT.*, **2020**, 35 (10): 2337-2350.

- [17] Seo J H, Kumar A, Barpaga D, Makovsky K A, Sinnwell M A, Krogstad E J, McHugh K. *Anal. Chem.*, **2025**, 97 (19): 10200–10207.
- [18] Yang X, Gao S, Wang D, Li X, Liu F, Wang W, Zhao Z, Zhang Z. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2026**, 41 (1): 372–384.
- [19] Yuan X L, Shen X P, Liu L B, Li F T, Jiang L L, Zhai L H, Deng H, Yan L X, Li Z M. *International Journal of Mass Spectrometry*, **2025**, 510: 117408.
- [20] Zhai L H, Deng H, Wei G Y, Li Z M, Wang C H, Li X S, Zhou G Q, Su Y Y, Zhang Z B. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2011**, 305 (1): 45–49.
- [21] Wang Z Q, Fang Y T, Liu Q W, Ma J, Zhao Y F, Hou L D, Chen Y, Qin Y Q. *Chem. Anal. Metrol.* (王志强, 房映彤, 刘权卫, 马敬, 赵宇菲, 侯留东, 陈勇, 秦永泉. 化学分析计量), **2024**, 33 (6): 110–116.
- [22] Israel C, Chauvel C, Luu T H, Inglis E C, Roberts D. *Chem. Geol.*, **2025**, 680: 122686.
- [23] Yuan X L, Shen X P, Zhai L H, Li F T, Deng H, Xu J, Feng L, Li Z M. *J. Chin. Mass Spectrom. Soc.* (袁祥龙, 沈小攀, 翟利华, 李飞腾, 邓虎, 徐江, 冯磊, 李志明. 质谱学报), **2024**, 45 (5): 600–608.
- [24] Li H Y, Yuan X J, Miao K, Yang S H, Li H Y, Yu C Y, Tang Y T, Huang B. *Mod. Appl. Phys.* (李皓云, 袁晓纪, 苗凯, 杨少华, 李昊勇, 余长益, 唐雅婷, 黄波. 现代应用物理), **2023**, 14 (2): 62–66.
- [25] Guo D F, Li B P, Tang S T, Liu G F, Tan J, Xiang B, Wei Z Y, Qiao L Y, Zhang Z, Wang R M, Xiong C, Li L, Wu L, Dong S Z, Dai G C, Li M Q. *World Nucl. Geosci.* (郭冬发, 李伯平, 汤书婷, 刘桂方, 谭靖, 向波, 韦梓渝, 乔麓伊, 张泽, 王若鸣, 熊超, 李黎, 吴磊, 董守智, 戴光钊, 李梦清. 世界核地质科学), **2024**, 41 (4): 633–649.
- [26] Xie S K, Tan J, Liu G F, Fan Z W, Cui J Y, Dong C, Guo D F. *J. Chin. Mass Spectrom. Soc.* (谢胜凯, 谭靖, 刘桂方, 范增伟, 崔建勇, 董晨, 郭冬发. 质谱学报), **2015**, 36 (5): 460–466.
- [27] Wang G Q, Yang Z, Xu Y M, Zeng Y L, Xu J F. *Talanta*, **2026**, 297 (B): 128684.
- [28] Wang G Q, Zeng Y L. *Abstracts of the 17th Annual Meeting of the Chinese Society for Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Hangzhou: Chinese Society for Mineralogy, Petrology and Geochemistry* (王桂琴, 曾玉玲. 中国矿物岩石地球化学学会第17届学术年会论文摘要集. 杭州: 中国矿物岩石地球化学学会), **2019**: 1240.
- [29] Szymanowski D, Schoene B. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2020**, 35 (6): 1207–1216.
- [30] Reinhard A A, Inglis J D, Singleton M J, Kara A H, Steiner R E, LaMont S P. *Analytical Chemistry*, **2024**, 96 (19): 7585–7593.
- [31] Li N, Liu L, Li J, Yun X T, Liu H L, Liu B Y, Wu S L, Hu W B. *Chin. J. Vac. Sci. Technol.* (李娜, 刘利, 李洁, 新团, 刘虎林, 刘碧野, 吴胜利, 胡文波. 真空科学与技术学报), **2024**, 44 (12): 1033–1039.
- [32] Wang H L. *Proceedings of the 22nd Vacuum Electronics Academic Conference. Guangzhou: Chinese Institute of Electronics* (王焕磊. 第二十二届真空电子学学术年会论文集. 广州: 中国电子学会), **2024**: 388–390.
- [33] Zhang B T, Liu S L, Yan B J, Wei W L, Peng H X. *Nucl. Sci. Tech.* (张斌婷, 刘术林, 闫保军, 韦雯露, 彭华兴. 核技术), **2023**, 46 (10): 33–39.
- [34] Qiao L Y. *Performance optimization of Daly detector in thermal ionization mass spectrometer and determination of low-abundance uranium isotopes. Beijing: Nuclear Industry Beijing Geological Research Institute* (乔麓伊. 热电离质谱仪Daly检测器性能优化与低丰度铀同位素测定. 北京: 核工业北京地质研究院), **2025**.
- [35] Qiao L Y, Guo D F, Li B P, Liu G F, Xiang B, Wei Z Y, Tang S T, Tan J, Zhang Z, Wang R M, Li L, Dong S Z, Wu L, Dai G C, Li M Q. *World Nucl. Geosci.* (乔麓伊, 郭冬发, 李伯平, 刘桂方, 向波, 韦梓渝, 汤书婷, 谭靖, 张泽, 王若鸣, 李黎, 董守智, 吴磊, 戴光钊, 李梦清. 世界核地质科学), **2025**, 42 (2): 423–435.
- [36] Mattinson J M. *Chem. Geol.*, **2005**, 220 (1): 47–66.
- [37] Chu Z Y, Xu J J, Ling X X, Zhang P, Cheng H, Guo J H, Zhou X H. *Acta Petrol. Sin.* (储著银, 许俊杰, 凌潇潇, 张普, 程海, 郭敬辉, 周新华. 岩石学报), **2022**, 38 (12): 3695–3702.
- [38] Chu Z Y, Xu J J, Chen Z, Li C F, Li X H, He H Y, Li X H, Guo J H. *Sci. Bull.* (储著银, 许俊杰, 陈知, 李潮峰, 李向辉, 贺怀宇, 李献华, 郭敬辉. 科学通报), **2016**, 61 (10): 1121–1129.
- [39] Wu Q. *High-precision U-Pb geochronology of volcanic ash zircons from Permian strata in China and North America. Hefei: University of Science and Technology of China* (吴琼. 中国和北美二叠纪高精度火山灰锆石U-Pb年代学研究. 合肥: 中国科学技术大学), **2020**.
- [40] Wu Y B, Zheng Y F. *Sci. Bull.* (吴元保, 郑永飞. 科学通报), **2004**, (16): 1589–1604.
- [41] Edwards R L, Chen J H, Wasserburg G J. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1987**, 81 (2–3): 175–192.
- [42] Ma Z B, Xia M, Zhang C H, Peng Z C, Wang Z R, Sun W D. *Acta Geosci. Sin.* (马志邦, 夏明, 张承蕙, 彭子成, 王兆荣, 孙卫东. 地球学报), **1997**, 17: 256–258.
- [43] Cheng H, Zhang H W, Zhao J Y, Li H Y, Ning Y F, Kathayat G. *Sci. China Earth Sci.* (程海, 张海伟, 赵景耀, 李瀚瑛, 宁有丰, KATHAYAT G. 中国科学: 地球科学), **2019**, 49 (10): 1565–1589.
- [44] Wasserburg G J, Jacobsen S B, DePaolo D J, McCulloch M T, Wen T. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1981**, 45 (12): 2311–2323.
- [45] Wang J S, Peng L N, Xu Y W. *Phys. Test. Chem. Anal.* (王家松, 彭丽娜, 许雅雯. 理化检验 (化学分册)), **2014**, 50 (10): 1206–1212.

- [46] Wang X W, Zhu Y D, Wang C N, Dai Y P, Yang G Y, Yu X L. *Sediment. Geol. Tethyan Geol.* (王欣薇, 朱玉娣, 王昌南, 代堰铭, 杨光源, 余祥龙. 沉积与特提斯地质), **2026**, 46 (2): 391-401.
- [47] Zhang L G, Li K, Shang S C, Du K, Zhang L, Xie X H, Liu F, Qiu X F, Zou Y Y, Yang W W. *Rock Miner. Anal.* 张利国, 李堃, 尚世超, 杜凯, 张柳, 谢晓洪, 刘飞, 邱啸飞, 邹耀遥, 杨文武. 岩矿测试), **2026**, <https://link.cnki.net/doi/10.15898/j.ykes.202601210016>
- [48] Tang M Y, Yang M, Ma Q, Wu T, Liu W G, Zhang X Y, Liu H Y, Hong Y D. *J. Earth Sci.* **2026**, <https://link.cnki.net/urlid/42.1788.p.20250814.1401.002>.
- [49] Li C F, Chu Z Y, Wang X C, Guo J H, Wilde S A. *Talanta*, **2021**, 233: 122537.
- [50] Mathew K J. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2025**, 40 (8): 1879-1901.
- [51] Mathew K J, O'Connor G, Hasozbek A, Kraiem M. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2013**, 28 (6): 866-876.
- [52] Mialle S, Richter S, Hennessy C, Truyens J, Jacobsson U, Aregbe Y. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2015**, 305 (1): 255-266.
- [53] ASTM C1625-24. Standard Test Method for Uranium and Plutonium Concentrations and Isotopic Abundances by Thermal Ionization Mass Spectrometry. ASTM International. (用热电离质谱法测定铀和钚浓度及同位素丰度的标准试验方法. 美国材料与试验协会).
- [54] Yan L M, Liu X X, Xu X M. *He BiaoZhun JiLiang Yu ZhiLiang*. (闫黎明, 刘晓霞, 许小明. 核标准计量与质量), **2025**, 4: 18-24.
- [55] Bürger S, Riciputi L R, Turgeon S, Bostick D, McBay E, Lavelle M. *J. Alloys Compd.*, **2006**, 444 (C): 660-662.
- [56] Park J H. *Mass Spectrom. Lett.*, **2025**, 16 (4): 118-122.
- [57] Kavasi N, Sahoo S K, Arae H, Aono T, Palacz Z. *Sci. Rep.*, **2019**, 9 (1): 16532.
- [58] Dunne J A, Richards D A, Chen H W. *Talanta*, **2017**, 174: 347-356.
- [59] Wu F Y, Li Q L, Chen Y, Hu S, Yue Z Y, Zhou Q, Wang H, Yang W, Tian H C, Zhang C, Li J H, Li L X, Hui H J, Li C L, Lin Y T, Li X H, Delano J W. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **2024**, 52 (1): 159-194.
- [60] Yang M H, Zhang Q L, Li Q L, Mitchell R N, Carlson R W, Chu Z Y, Liu Y, Chen Y, Guo S, Xue D S, Su B, Tang X, Yuan J Y, Li X H. *Sci. Bull.*, **2025**, 70 (19): 3265-3271.
- [61] Yang Z, Wang G Q, Xu Y M, Zeng Y L. *Proceedings of the 2021 Annual Meeting of the Chinese Geophysical Union (II) —Symposium 4: Astrochemistry and Planetary Science, Symposium 5: Martian Surface Physical Field, Symposium 6: Earth and Planetary Internal Structure and Dynamics. Beijing: Beijing Botong Electronic Press* (杨振, 王桂琴, 徐玉明, 曾玉玲. 2021年中国地球科学联合学术年会论文集(二)—专题四 天体化学与行星科学、专题五 火星表面物理场、专题六 地球与行星内部结构及其动力学. 北京: 北京伯通电子出版社), **2021**: 5-6.
- [62] Holst J C, Paton C, Wielandt D, Bizzarro M. *Meteorit. Planet. Sci.*, **2015**, 50 (9): 1643-1660.
- [63] Liu M C, McKeegan K D, Goswami J N, Marhas K K, Sahijpal S, Ireland T R, Davis A M. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2009**, 73 (17): 5051-5079.
- [64] Torrano Z A, Brennecka G A, Mercer C M, Romaniello S J, Rai V K, Hines R R, Wadhwa M. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2023**, 348: 309-322.
- [65] Yada T, Abe M, Okada T, Nakato A, Yogata K, Miyazaki A. *Nat. Astron.*, **2021**, 6: 214-220.
- [66] Nakamura T, Matsumoto M, Amano K, Enokido Y, Zolensky M E, Mikouchi T. *Science*, **2023**, 379: abn8671.
- [67] Yokoyama T, Avice G, Busemann H, Dauphas N, Glavin D P, King A J, Kleine T, Lodders K, Moynier F, Schönbächler M, Takano Y, Wang K, Yabuta H, Enokido Y, Fukai R, Tachibana S, Usui T. *Meteorit. Planet. Sci.*, **2026**, 61 (5): 819-848.
- [68] Lauretta D S, Connolly H C, Aebersold J E, Alexander C M O D, Ballouz R L, Barnes. *Meteorit. Planet. Sci.*, **2024**, 59 (9): 2453-2486.
- [69] Zega T J, McCoy T J, Russell S S, Keller L P, Gainsforth Z, Singerling S A, Manga V R, Harrison C, Libourel G, Prince B S, Thomas-Keptra K, King A, Portail M, Guigoz V, Tu V, Le L, Thompson M, Benner M C, Kerrison N A, Lauretta D S. *Nat. Geosci.*, **2025**, 18 (9): 832-839.
- [70] Carlson R W. *TREATISE ON GEOCHEMISTRY*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, **2014**: 337-354.
- [71] Liu L, Zhang B B, Wang W Z, Xie B R, Guo X Y, Ma Q, Li M. *Chin. J. Anal. Lab.* (刘蕾, 张蓓蓓, 王文卓, 解滨瑞, 郭鑫扬, 马强, 李明. 分析实验室), **2026**, <https://link.cnki.net/urlid/11.2017.TF.20260511.1701.030>.

(责任编辑:)