

· 分析测试 ·

# 多接收器等离子体质谱仪测钆 同位素比值的质量歧视校正初探

赵志琦<sup>1</sup>, 刘丛强<sup>1</sup>, 张伟<sup>1,2</sup>, 黄荣生<sup>1</sup>

1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039

**摘要:** 利用国内首次引进的 Nu Plasma 型 MC-ICPMS, 对 Nd 同位素测试过程的质量歧视效应特征进行了研究。发现该类仪器测试过程的质量歧视效应并不完全符合指数函数, 也不符合幂函数。质量歧视引起的同位素分馏随同位素对的平均质量数变化, 但不严格遵从线性关系。只是在较小质量范围内呈近似线性关系。据此, 用双分馏系数校正法可以获得<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 的校正系数, 并用来自校正<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 值。用此方法获得的 JNdi-1 的<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 值为 0.512 107 ± 0.000 008 (2RSD), 在测量误差范围内与 TIMS 测定值完全吻合。

**关键词:** MC-ICPMS; 质量歧视; 校正方法; <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 值

多接收器等离子体质谱仪 (MC-ICPMS) 可以用来测试各类样品中放射性成因同位素 (Sr、Nd、Hf、Pb) 及非传统稳定同位素 (Li、B、Mg、Ca、Fe、Cu、Zn)<sup>[1~5]</sup>。与热电离质谱仪 (TIMS) 相比, 其最大的优点是质量歧视效应的稳定性。

质量歧视效应是指质谱测定同位素比值时由于仪器对不同质量离子的影响所致的测定比值与真实比值之间的一致性; 其结果降低了数据的准确度和精确度。MC-ICPMS 的质量歧视效应通常被认为是离子传输效率和空间电荷效应共同作用的结果, 空间电荷效应的影响最为主要。

但 MC-ICPMS 的质量歧视效应的研究尚不深入, 其特征也不十分清楚。对钆同位素分析结果的校正, 传统的方法多沿用 TIMS 方法, 即以<sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd=0.7219 为“内标”, 用指数函数进行校正<sup>[6]</sup>。Vance 和 Thirlwall<sup>[7]</sup>的研究结果表明, 上述校正方法有不足之处。本文用国内第一台 Nu Plasma 型 MC-ICPMS 初步探讨了钆同位素的质量歧视校正方法, 以求在快速测定的同时获得更高的精度和准确度。

## 1 实验研究

本研究所用的钆同位素标样为国际标样 JNdi-1

溶液, 其<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 的推荐值为 0.512 115 ± 0.000 007<sup>[8]</sup>。用 2% HNO<sub>3</sub> 稀释至 100~200 ng/mL。所用硝酸为优级纯硝酸经三次亚沸蒸馏提纯。所用水均为电阻率为 18.2 MΩ 的 Milli-Q 超纯水。

本研究所用仪器为 Nu Plasma 型 MC-ICPMS (双聚焦型质谱仪), 配备 12 个固定位置的法拉第杯和 3 个离子计数器。使用专利保护的变焦离子透镜取代接收器的移动, 大大增加了接收器阵列的可靠性。

测钆同位素时接收器的设置为: L3 = 140 (Ce), L2 = 142, L1 = 143, Ax = 144, H1 = 145, H2 = 146, H3 = 147 (Sm), H4 = 148, H5 = 150。积分时间 10 s, 累计收集数据 60 组所用时间约 13 min。炬管位置、雾化器压力、高压以及离子透镜等参数的调整以<sup>142</sup>Nd 峰进行优化以求获得最大而稳定的离子强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 用<sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 校正结果

现阶段对钆同位素测定过程的质量歧视校正, 通常以<sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd=0.7219 为内标, 用指数函数进行校正。图 1 的数据是我们运用上述方法校正结果与日本 11 个实验室用 TIMS 分析平均值的对比。

收稿日期: 2006-04-20 收到

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40273010)

第一作者简介: 赵志琦 (1971-), 男, 副研究员, 地球化学专业. E-mail: zhaozhiqi@vip.gyig.ac.cn.

很明显,我们的数据无论是精确度还是准确度都比TIMS 所测数据差一些。

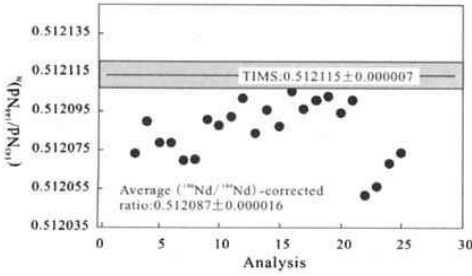


图1 用<sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd=0.7219 指数函数校正

2.2 对质量歧视效应本质的一点探讨

对于任意元素的两组同位素对比值  $R_1 = \frac{a}{b}, R_2 = \frac{c}{d}$ , 其质量歧视效应可用下式描述:

$$\left[ \frac{R_1^{meas}}{R_1^{true}} \right]^x = \left[ \frac{R_2^{meas}}{R_2^{true}} \right]^y \quad (1)$$

式中上标“meas”和“true”分别指未经校正的实测值和真实值。如果符合指数函数,则

$$x = \ln(m_c/m_d), y = \ln(m_a/m_b);$$

若符合幂函数,则

$$x = m_d - m_c, y = m_b - m_a。$$

将(1)式两边求导简化可得

$$\ln(R_1^m) = \frac{y}{x} \ln(R_2^m) + C \quad (2)$$

式中  $C$  为常数项,其余各变量同(1)式。(2)式表明  $\ln(R_1^m)$  与  $\ln(R_2^m)$  呈线性关系,其斜率仅与  $x, y$  有关。

以 <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 为例,推荐值为 0.512 115,当符

合指数函数时,  $(^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{raw}} - (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{raw}}$  理论斜率( $S_E$ ,下同)为  $-0.505$ ;若为幂函数则斜率( $S_P$ ,下同)为  $-0.499$ ;数据拟合的斜率( $S_N$ ,下同)为  $-0.502$ 。

$(^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{raw}} - (^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{raw}}$  的  $S_E = -1.014; S_P = -1.000; S_N = -1.003$ 。

$(^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{raw}} - (^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{raw}}$  的  $S_E = 0.502; S_P = 0.500; S_N = 0.501$ 。

$(^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{raw}} - (^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{raw}}$  的  $S_E = 2.960; S_P = 3.001; S_N = 2.991$ 。

由上述结果可以看出,  $(^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{raw}}$  与  $(^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{raw}}, (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{raw}}$  和  $(^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{raw}}$  及  $(^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{raw}}$  均成线性关系。但本次研究所有拟合结果的斜率( $S_N$ )既不同于幂函数的理论斜率( $S_P$ ),也与指数函数的理论斜率( $S_E$ )有差异。这说明该仪器的质量歧视效应并不完全遵从简单的指数函数或幂函数,对其物理特征尚需进一步深入研究。

为了进一步研究上述现象,我们来观察质量歧视效应的另外一种描述形式,质量分馏系数  $\beta$  (or  $F$ )<sup>[9]</sup>。其表达式如下:

$$\beta(\text{or } F) = \ln \left[ \frac{R_{\text{true}}}{R_{\text{meas}}} \right] / \ln \left[ \frac{m_a}{m_b} \right] \quad (3)$$

式中  $R_{\text{true}}$  及  $R_{\text{meas}}$  分别指  $a/b$  值的真实值及实测值。(3)式表明如果质量歧视效应是质量数的简单指数函数,那么  $\beta$  值应该是与质量数无关的常数。本次研究中实际求得  $(^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}), (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}), (^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}), (^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})$  及  $(^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})$  的  $\beta$  值(图2中表示为  $F$ ),结果表明,在钕同位素的质量

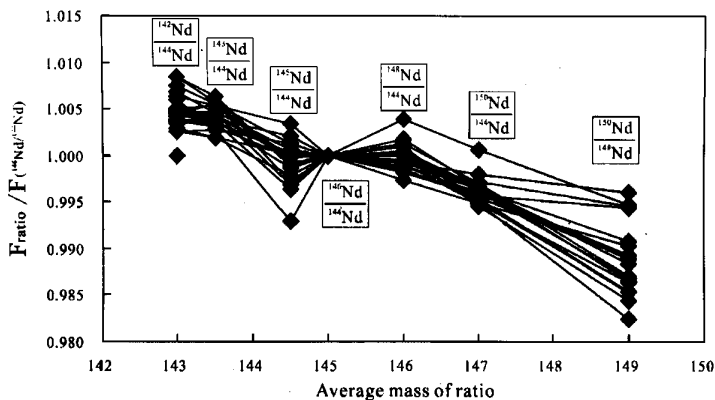


图2 钕同位素测定中  $F$  值与  $Mm$  的关系

范围内,  $\beta$  值并不是预期的常数, 而是随同位素对平均质量数呈有规律的变化(图 2)。该变化特征又不像前人研究的结果<sup>[10,11]</sup>那样呈绝对的线性关系。

上述结果表明, 双聚焦型 MC-ICPMS 的质量歧视效应与质量数有关, 但并不遵从简单的线性关系。

### 2.3 质量歧视校正方法的探索

Vance 和 Thirlwall<sup>[7]</sup> 指出, 测定  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  值时, 最好用  $^{145}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$  (指数函数法) 进行校正, 因为二者的平均质量数相等。研究表明,  $\ln(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{raw}} - \ln(^{145}\text{Nd}/^{142}\text{Nd})_{\text{raw}}$  的拟合斜率 ( $S_N$ ) = 0.3319, 根据指数函数和幂函数计算可知  $S_E = -0.3333$ ,  $S_p = -0.3333$ 。如简单地用经验方法校正也有较大的不确定性。用  $^{145}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$  对 JNdi-1 校正获得的  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  平均值为  $0.512073 \pm 0.00152$  (2RSD)。显然, 这一结果的准确度和精确度太差了。

由图 2 可以看出, 虽然在钕同位素的质量范围内质量分馏系数发生了较大的变化, 而且与平均质量数间并不成线性关系。但在平均质量数 143~145 范围内, 呈近似线性关系, 我们最关心的  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  正好位于该范围内。因此, 可以运用此近似线性关系, 根据  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  与  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  的分馏系数, 获得  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  的分馏系数, 并用来自校正  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  的质量歧视。我们称之为“双分馏系数校正法”。计算方法见文献<sup>[11]</sup>。用此方法对 JNdi-1 校正获得的  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_N$  平均值为  $0.512107 \pm 0.000008$  (图 3), 这一结果在误差范围内, 与其推荐值 ( $0.512115 \pm 0.000007$ ) 及南京大学<sup>[12]</sup> Triton 测定的结果 ( $0.512104 \pm 0.000006$ ) 完全吻合, 与中国科学院广州地球化学研究所<sup>[11]</sup> Micromass Isoprobe<sup>TM</sup> 测定的结果 ( $0.512120 \pm 0.000012$ ) 相比, 本方法的精确度更高。

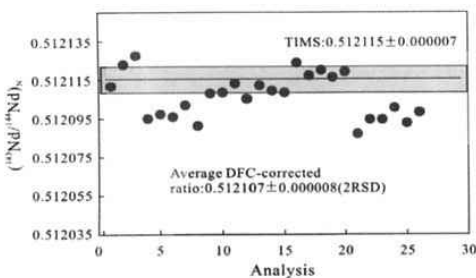


图 3 DFC 校正法获得的 JNdi-1 的  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  结果

馏系数, 并用来自校正  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  的质量歧视, 其准确度与由  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  和  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  计算并校正的结果完全吻合, 但精确度略有下降。因此, 本文用  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  和  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  计算并校正  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  的质量歧视。

### 3 结 论

通过对 Nu Plasma 型 MC-ICPMS 测钕同位素过程质量歧视特征的研究, 发现该仪器的质量歧视并不完全符合指数函数, 也不符合幂函数, 并随同位素对平均质量数的变化, 质量歧视所致的分馏程度也不同, 但在相对较小的质量 (143~145) 范围内, 分馏程度与平均质量数成近似线性关系。据此, 可以用  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  和  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  计算  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  的质量歧视分馏系数。

用上述方法获得的  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  的分馏系数校正质量歧视, 获得 JNdi-1 的平均  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  为  $0.512107 \pm 8$ 。这一结果无论是准确度还是精确度均与国内外 TIMS 所测数据能够吻合。

### 参考文献:

- [1] Belshaw N S, Freedman P A, O'Nions R K, *et al.* A new variable dispersion double-focussing plasma source mass spectrometry with performance illustrated for Pb isotopes[J]. *Int. J. Mass Spectrom.*, 1998, 181: 51-58.
- [2] Galy A, Belshaw N S, O'Nions R K. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2003, 208: 89-98.
- [3] Belshaw N S, Zhu X K, Guo Y, O'Nions R K. High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry [J]. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2000, 197: 191-195.
- [4] Maréchal C, Télouk P, Albareda F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. *Chem. Geol.*, 1999, 156: 251-273.
- [5] Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, Belshaw N S, *et al.* Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: Implications for use as a geochemical tracer[J]. *Chem. Geol.*, 2000, 163: 139-149.
- [6] O'Nions R K, Hamilton P J, Evenson N M. Variations in the  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios in oceanic basalts[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1977, 34: 13-22.
- [7] Vance D, Thirlwall M. An assessment of mass discrimination in MC-ICPMS using Nd isotopes[J]. *Chem. Geol.*, 2002, 185: 227-240.
- [8] Tanaka T, Togashi S, Kamioka H, *et al.* JNdi-1: A neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium [J]. *Chem. Geol.*, 2000, 168: 279-281.

作者曾经分别用  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  与  $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  和  $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  的分馏系数计算了  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  的分

- [9] Luais B, Telouk P, Albarede F. Precise and accurate neodymium isotopic measurements by plasma-source mass spectrometry [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61: 4847-4854.
- [10] Palacz Z, Turner P, Meffan-Main S. Ultra-high Nd isotope ratio precision - The limit of exponential mass fractionation correction [J]. *J. Conf. Abs.*, 2000, 5: 991.
- [11] 梁细荣, 韦刚健, 李献华, 刘颖. 利用 MC-ICPMS 精确测定 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  和 Sm/Nd 比值[J]. *地球化学*, 2003, 32(1): 91-96.
- [12] 濮巍, 赵葵东, 凌洪飞, 蒋少涌. 新一代高精度高灵敏度的表面热电质谱仪 (Triton TI) 的 Nd 同位素测定[J]. *地球学报*, 2004, 25(2): 271-274.