

同位素双稀释剂法的原理与应用 II：应用部分

谭德灿^{1,3}, 朱建明^{2*}, 李社红¹, 任堃², 赵博^{1,3}, 王静¹, 曾理¹

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 550081;

2. 中国地质大学(北京) 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083; 3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要:为了使国内研究人员更为深入的了解双稀释剂法的原理和应用,本文以 $^{74}\text{Se}+^{77}\text{Se}$ 双稀释剂为例,详细介绍了双稀释剂法在应用过程中所涉及的双稀释剂配比优化、标定及高精度数据获取的方法和流程。并分别通过蒙特-卡洛数值优化方法和实测数据对 $^{74}\text{Se}+^{77}\text{Se}$ 双稀释剂进行了配比的优化,得到了两单稀释剂间和双稀释剂与样品间最佳的取值范围:当 $^{74}\text{Se}_{\text{spk}}/^{77}\text{Se}_{\text{spk}} \approx 1$ 时, $^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}} \approx 2$ 为最优配比值,但 $^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}}$ 在 1~4 范围内,硒同位素的分析精度不受影响。基于双稀释的优化结果,对 NIST SRM 3149、MH495、GBW(E) 080215 三种 Se 的标准溶液进行长期测定,相对于 NIST SRM 3149, $\delta^{82/76}\text{Se}$ 值分别为 $0.00\% \pm 0.10\%$ (2SD, $n=65$), $-3.44\% \pm 0.08\%$ (2SD, $n=21$) 和 $-7.90\% \pm 0.10\%$ (2SD, $n=21$)。通过与标准-样品匹配法和元素内标法获取的数据进行对比,双稀释剂法获取的数据具有更高的准确度和精密度,这为自然界微小同位素分馏过程的研究奠定了基础。

关键词: 同位素双稀释剂; 硒同位素; 双稀释剂优化; 双稀释剂标定; 分馏校正

中图分类号: P597 文章编号: 1007-2802(2017)06-0948-07 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2017.06.010

The Principle and Application of Isotopic Double Spike Technique: The Application

TAN De-can^{1,3}, ZHU Jian-ming^{2*}, LI She-hong¹, REN Kun², ZHAO Bo^{1,3}, WANG Jing¹, ZENG Li¹

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: In order to let domestic researchers to deeply understand the principle and application of the isotopic double spike technique, methods and procedures for the proportion optimization and calibration of the double spike and the high precision data acquisition, which are associated with the application of the isotopic double spike technique, have been detailedly introduced in this paper by taking the $^{74}\text{Se}+^{77}\text{Se}$ double spike as an example. On the basis of the result of the Monte Carlo numerical optimization and measured data, the proportion optimization for the $^{74}\text{Se}+^{77}\text{Se}$ double spike has been carried out. It is obtained that optimized ratios between the double spike and sample is about 2 ($^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}} \approx 2$) when the ratio between two single diluents is about 1 ($^{74}\text{Se}_{\text{spk}}/^{77}\text{Se}_{\text{spk}} \approx 1$). If the $^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}}$ ratios vary from 1 to 4, the analytical precision of Se isotopic values ($\delta^{82/76}\text{Se}$) is unaffected. Based on the accurate proportion optimization of the DS, the long-term measured $\delta^{82/76}\text{Se}$ values of the three standard solutions of NIST SRM 3149, MH495 and GBW(E) 080215 are $0.00\% \pm 0.10\%$ (2SD, $n=65$), $-3.44\% \pm 0.08\%$ (2SD, $n=21$), and $-7.88\% \pm 0.10\%$ (2SD, $n=21$), respectively. Comparing to data obtained by using the standard-sample matching method and the inside element method, the data obtained by using the double spike technique have relative high accuracy and precision. Therefore, the application of double spike can lay the foundation for studying small isotope fractionation process in nature.

Key words: Isotopic double spike; Selenium isotope; Optimization; Calibration; Fractionation correction

收稿日期: 2017-03-11 收到, 2017-04-06 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目(41473028); 国家重点基础研究发展计划项目(2014CB238903)

第一作者简介: 谭德灿(1988-), 男, 博士研究生, 研究方向: 非传统稳定同位素地球化学. E-mail: tandecan@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者简介: 朱建明(1969-), 男, 教授, 研究方向: 非传统稳定同位素与环境地球化学. E-mail: jmzhu@cugb.edu.cn.

随着多接收杯电感耦合等离子质谱仪(MC-ICPMS)的出现及推广,难电离元素如Cr、Fe、Cu、Zn、Ni、Se、Mo、Cd、Hg等稳定同位素的比值测定成为了可能(Zhu *et al.*, 2000, 2008; 蒋少涌等, 2001; Siebert *et al.*, 2001; Ripperger *et al.*, 2007; Arnold *et al.*, 2010; Zink *et al.*, 2010; Mead and Johnson, 2010; Gall *et al.*, 2012; He *et al.*, 2015)但在各元素的同位素比值测定过程中会因空间电荷效应等引起较大的质量歧视效应。在中国科学院地球化学研究所Nu Plasma II型MC-ICPMS测试平台上, Sr同位素比值的质量歧视效应(Mass bias)可达18.78‰/amu, Se、Mo同位素的Mass bias也可高达: 16.67‰/amu和21.83‰/amu, 远高于自然界中 $\delta^{82/76}\text{Se}$ 和 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 的分馏幅度。因此, 研究人员需对其进行准确的校正, 特别是在自然界同位素分馏较小的过程尤为注意, 如在吸附作用中Se(IV)同位素分馏($\Delta^{82/76}\text{Se}$)可能小于0.2‰, 因此必须保证仪器的分析精度能够小于0.2‰, 才能识别该过程的分馏。

目前国际上对质量歧视校正有3种主要的算法: ①是标准样品匹配法(standard sample bracketing, SSB)(Zhu *et al.*, 2000, 2002; Rouxel *et al.*, 2002; Schoenberg and von Blanckenburg, 2005)。②是元素内标法(element doping, ED)(Maréchal *et al.*, 1999; White *et al.*, 2000, 李津等, 2011)。③是以Dodson(1963), Hamelin等(1985), Johnson等(1999), Siebert等(2001)为代表的同位素双稀释剂法(Double Spike, DS)。如Zhu等(2016), Siebert等(2001), Zhu等(2008)分别使用双稀释剂法对Ca、Mo和Se同位素的Mass bias进行校正获取了较高的精度数据, 分别为: 0.025‰/amu, 0.02‰/amu和0.017‰/amu。DS法相对于SSB和ED法而言, 其优势主要表现在: ①可获得更为稳定和可靠的分析精度。Thirlwall(2002)采用 ^{204}Pb - ^{207}Pb 双稀释剂法和Tl元素内标法对NBS981 Pb(现为NIST SRM 981)同位素标准溶液中的 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 进行长期测定, 其外精度分别为 245×10^{-6} 和 541×10^{-6} , Rouxel等(2002)采用SSB法测试Se同位素获得的外精度仅为0.042‰/amu远小于Zhu等(2008)采用双稀释剂法获得的值0.017‰/amu。②可同时校正样品分离纯化和质谱测试时所产生的同位素分馏, 避免了分离纯化中因回收问题而引起的同位素分馏, 对浓度或回收率较低的元素也能够有效测定, 方法更具广谱性。③受基体效应(Matrix effect)和仪器的稳定性影响较小, 对同质异

位素的干扰有较好的容许范围。④受浓度效应和记忆效应约束略小, 无SSB法浓度要求在10%~20%之内变化要求, 只要做到适度的浓度匹配即可。

双稀释剂方法由Dodson于1963年首次提出, 在随后的20至30年里逐渐被用于Pb、Sr等放射性成因的同位素定年计算(Hamelin *et al.*, 1985; Woodhead and Hergt, 1997)。随着新一代质谱(MC-ICP-MS)的出现, 迅速地被扩展到非传统稳定同位素领域中含有4个或4个以上元素的同位素组成分析。直到2016年, 经Coath等(2016)的改良, 将其适用性推广到如Mg, Si, K等含有3个稳定同位素的体系中。因此, 预计在今后的一段时间内, DS法在非传统稳定同位素地球化学领域将会引起新一轮关注, 本文以 $^{74}\text{Se}+^{77}\text{Se}$ 双稀释剂为例, 从实测数据出发详细地介绍了DS法在同位素测定过程中的应用及需要注意事项, 包括如何在实验室条件下进行稀释剂的配比值优化, 稀释剂的标定, 以及高精度硒同位素组成的测定, 以期为国内学者对双稀释剂法的原理与应用有更为深入的了解和认识。

1 双稀释剂优化和标定

1.1 双稀释剂配比的数值优化

双稀释剂组合选定及其使用前, 需对该双稀释剂混合液中两单稀释剂之间的比值(λ)及双稀释剂在样品-双稀释剂混合中的比例(p)有所了解, 本文以 $^{74}\text{Se}+^{77}\text{Se}$ 双稀释剂组合为例, 选定的原则和之后涉及到的双稀释剂法的基本数学原理及数值优化方法均可参考谭德灿等(2016)的文章。据Cumming(1973)指出, DS法质量歧视校正后其结果引入的误差增量是与 λ 值和 p 值成一定函数关系, 当引入的误差增量最小时, 双稀释剂法校正获得的数据最好, 因此, 可以通过“误差增量最小原则”来获取 $^{74}\text{Se}+^{77}\text{Se}$ 双稀释剂最佳配比值。具体步骤是将预设的误差模型与双稀释剂迭代公式结合, 经蒙特卡洛误差算法(John *et al.*, 2012; 谭德灿等, 2016)或线性误差增量法(Rudge *et al.*, 2009)求解一定 λ 、 p 值下的误差增量值, 对比寻找误差增量最小时所对应的 λ 、 p 值, 获得的结果如图1所示。在数值优化计算时, 假定 $^{74}\text{Se}_{\text{spk}}/^{77}\text{Se}_{\text{spk}}$ 的值(即 λ 值)为0.25、0.5、1、2、4等5组, p 值从0变化到1, 模拟计算的结果得到了多组二维的U型曲线图。图1可看出, 当 λ 值为1、2、4时, 双稀释剂法引入的误差增量一致, 即为具有重叠的二维曲线图, 而当 $\lambda=0.25$ 和0.5时误差增加, U型曲线变窄, 这一现

象说明两稀释剂的最佳配比范围可取 1 到 4 之间的任何值,且替换过程中,不会带入过多的误差,但当 $\lambda < 0.5$ 时,引入的误差增量有所增加。因此,综合数值优化的结果和后期数据处理与实验的方便,一般采取 $\lambda = 1$ 作为两单稀释剂之间的最优配比值。若选定 $\lambda = 1$, p 值在靠近 0 或 1 值时所引入的误差增量最大(图 1),而在 0.25 与 0.6 之间某一点上可获取最小的误差增量值。获取的方法是作一条平行于横坐标的直线使与 U 型误差曲线相切于一点,这一点对应的横坐标值即为最佳的 p 值。在实际操作中,考虑后期迭代计算和实验的易操作性, p 值均取整数或带小数点的整数,如 0.5、0.6 等。图 1 所示, p 值从 0.3 到 0.55,误差曲线平缓的变化,在这一区间,双稀释剂法引入的误差增量值几乎不变,因此该段可作为 p 值的最佳取值范围。当 p 值为 0.5 时, α 的误差最小,这一点即为 p 值最优取值,为了更为直观地观察误差曲线随着双稀释剂与样品配比值的变化,可将横坐标变为 $^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}}$ 的值,如图 2 所示,当 $^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}}$ 的值趋向于 2 时, α 的误差最小,可取 $^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}}$ 作为稀释剂与样品的最优配比值。

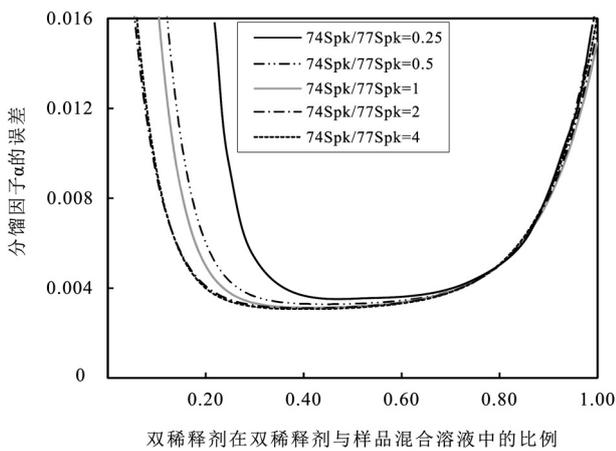


图 1 $^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ 双稀释剂配比值优化结果图

Fig.1 Numerical optimization results of λ and p values for the $^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ double spike

1.2 双稀释剂组分标定

在 $^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ 双稀释剂实测应用前,均需对其组分进行准确的标定,以确保得到高准确度和精密度的数据。由于商家提供稀释剂的同位素组成并不是完全准确的,同时标定过程中也要考虑到双稀释剂和标准样品(NIST SRM3149)的组成能否恰当的匹配,以期减少标定过程中冗杂的计算步骤。因此,需要建立某一方法来关联双稀释剂与标准样品的标定流程。谭德灿等(2016)指出,双稀释剂标定

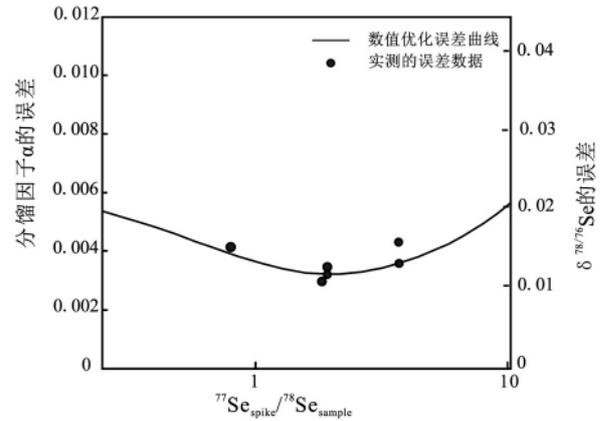


图 2 不同测试时间段 NIST SRM3149 的同位素组成

Fig.2 Selenium isotopic compositions of the NIST SRM3149 measured in various measurement sessions

的方法目前有 3 种,分别为标准样品交叉法,元素外标法和同位素双稀释剂自校正法。对于 $^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ 双稀释剂而言,可往双稀释剂和 SRM3149 溶液中加入 Sr 标准(SRM/NBS 987),并通过假设 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.378599$ 来对双稀释剂和 SRM 3149 的值进行标定。由于目前的 MC-ICPMS 不可能在静态模式下进行 Sr-Se 体系的测定,需通过动态模式才能完成,另外双稀释剂自校正法也较为复杂,因此本文中采用标准样品交叉法对 $^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ 双稀释剂进行标定。对 SRM3149 的处理方法,与 Siebert 等(2001)、Gueguen 等(2013)对 $^{97}\text{Mo}+^{100}\text{Mo}$ 、 $^{61}\text{Ni}+^{62}\text{Ni}$ 双稀释剂标定的方法一致。后者中,假设 $^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni}$ 为一个固定值,即 $^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni} = 0.385199$,通过这个值计算出仪器的分馏因子 α ,再利用 α 校正得到 $^{61}\text{Ni}/^{58}\text{Ni}$ 、 $^{62}\text{Ni}/^{58}\text{Ni}$ 的值。在研究中,假定 SRM 3149 中 $^{78}\text{Se}/^{76}\text{Se} = 2.538117$ (自然丰度值),计算出仪器的分馏因子 α 及标准中 $^{74}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ 和 $^{77}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ 的值,并在两标准之间内插双稀释剂,经取 $\alpha_{\text{spike}} = (\alpha_{\text{sd1}} + \alpha_{\text{sd2}}) / 2$ 对双稀释剂的组成进行校正。在使用标准样品交叉法对双稀释剂值进行标定时,要注意记忆效应、浓度效应、同质异位素和氩聚合物干扰的影响,这些都应在测试时一并扣除,并要在后台再次进行调试。测试完稀释剂之后务必要清洗干净所有使用的管路和器皿,以免后期造成数据测试的异常。

1.3 配比值的实测数据验证

利用双稀释剂法测试同位素比值时,溶液配制的 λ 和 p 值无法保证与最优点重合,其值应在最优值附近波动,特别在基体效应较重的样品中,浓度测试可能会出现较大的偏差,从而导致所配制的溶液 p 值波动范围较大。因此,从配比值实测数据的

验证过程中,需提取以下两个信息: ①查看数值优化结果是否与实测数据得到的取值范围一致; ②根据数值优化的结果合理地配制溶液,证实 p 值在多大范围内变化时,双稀释剂法质量偏差校正引入的误差是可以容忍的。虽然这一误差容忍度能在数值优化的二维误差曲线(图 1)上简单的规划,但由于双稀释剂 λ 和 p 值的数值优化中所涉及的误差模型只包含电阻器噪声(resistor noise or Johnson Noise)、散粒效应(shot noise),而离子束强度不规则的波动(random fluctuations in ion beam intensity)带入的误差因难以实现具体公式的刻画而被舍弃,数值优化结果给出的误差增量应小于实测值(Rudge *et al.*, 2009; John *et al.*, 2012),因此,由数值优化二维误差曲线规划的优化范围需重新准确评估,而此评估可在配比值的实测数据验证这一步骤中得到很好的解决。

在 $^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ 双稀释剂数值优化的结果($^{74}\text{Se}_{\text{spike}}/^{77}\text{Se}_{\text{spike}} = 1$)的指导下,配制不同比例下的 $^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ 双稀释剂与 NIST 3149 Se 标准混合液,如本次研究配制的比例分别为: 0.8、1.5、1.8、2、4.11 等,即固定 $^{74}\text{Se}_{\text{spike}}/^{77}\text{Se}_{\text{spike}} = 1$,而 $^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}}$ 的值分别取 0.8、1.5、1.8、2、4.11 等,并对不同比例混合的混合液(DS+SRM 3149)进行多批次的测试,求出每组混合样品多次测量值($\delta^{78/76}\text{Se}$)的 2 倍标准偏差,将其与蒙特卡洛-鸟巢迭代法的数值优化结果相比较,同时投入到同一张误差增量二维曲线图上,如图 2 所示。需要注意的是,在质谱测试过程中,要尽量保证每一组混合溶液测定的仪器条件基本维持一致,特别是载气 Ar 的流速保持不变。硒同位素的长期数据监测表明, $\delta^{78/76}\text{Se}$ 极易受 Ar 气流的影响。Ar 气流变化时, $\delta^{78/76}\text{Se}$ 值会出现较大的偏差,为了避免引入不必要的误差,MC-ICP-MS 稳定后建议不要随意调动相关的仪器参数。从图 2 可看出,实测的数据与模拟优化的结果一致,均在 $^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}} = 2$ 左右到达最佳的 p 值,这验证了我们数值优化结果的可靠性。目前,国际上 $^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ 双稀释剂法同位素比值测定获得的外精度最好可达 0.016‰/amu (Zhu *et al.*, 2008),在表 1 中, $^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}} = 0.8$ 时,外精度为 0.038‰/amu 已经超出容忍的误差范围(0.025‰/amu),而 $^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}} = 4.11$ 时, $^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}} = 0.023‰/amu$,已趋近于最大误差容忍的边缘,因此结合数值优化的结果综合判断,将 $^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}}$ 的值准确地定位到 1 至 4,即 p 值修正到 0.3 至 0.6。

表 1 在不同 p 值下, $^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ 双稀释剂法质量偏差校正引入的误差增量值

Table 1 Error propagation of mass bias correction by the $^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ double spike at different values of p

	$^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}}$	p	$\delta^{82/76}\text{Se}$ 的误差 (2SD, ‰)	2SD (‰/amu)	N
本次研究	0.8	0.28	0.23	0.038	5
	1.52	0.42	0.12	0.020	92
	1.82	0.46	0.11	0.018	26
	1.93	0.48	0.10	0.017	68
	4.11	0.66	0.14	0.023	5
Zhu 等 (2008)	2	0.32~0.59	0.15	0.025	

注: p 为双稀释剂在稀释剂与样品混合溶液中的比例, N 为测试次数, $\lambda = 1$ 。

2 高精度硒同位素组成的测定

2.1 试剂与质谱

HCl、NaOH 和 NaBH_4 (98%) 均购买自美国 Fisher 公司,其中 HCl 为微量元素级、NaOH 和 NaBH_4 (98%) 为分析纯。 ^{74}Se (99.1%) 和 ^{77}Se (99.2%) 的单稀释剂购自美国 ISOFLEX 公司。硒同位素标准溶液采用美国国家技术研究所的 SRM3149、美国伊利诺伊大学地质系 Johnson 教授研究小组的实验室内标准 MH495 和中国国家硒的水样标准,编号为 GBW (E) 080215。实验用水是 Milli-Q 超纯水,电阻为 18.2 Ω , N_2 为 (99.9999%) 高纯氮气,购自贵州申建公司。硒还原时使用的 30 mL 玻璃质比色管在使用前均通过 8 mol/L HNO_3 和 Milli-Q 水热浴,热浴后两者均在亚沸状态保持 30 min,空干备用。

测试时,样品的盐酸浓度严格控制在(2±0.1) mol/L。NaOH 和 NaBH_4 作为还原剂在其混合液中各占 0.3%。进样方式为外联的自制氢化物发生系统, $5/6 \times 10^{-9}$ Se(IV) + 2M HCl 溶液与 NaOH- NaBH_4 混合液反应产生 H_2Se 气体, H_2Se 由 Ar 载流进入质谱仪。相对于膜去溶进样系统而言,气态的 H_2Se 极大程度上提高了硒的电离效率,增加了硒检测的灵敏度。 6×10^{-9} 硒溶液 ^{78}Se 的信号强度一般为 1.5~2.2V。硒同位素测试所使用的仪器是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新安装的 Nu Plasma II 型 MC-ICPMS,其配有 16 个法拉第杯和 5 个离子计数器。硒同位素测定所对应的法拉第接收杯排布如表 2 所示,其中 H9、H7、H4、L4、IC2 分别对应 ^{83}Kr 、 ^{81}Br 、 ^{79}Br 、 ^{75}As 、

^{73}Ge , 这些同位素均用来监控 $^{78}\text{Kr}^+$ 、 $^{80}\text{Kr}^+$ 、 $^{82}\text{BrH}^+$ 、 $^{80}\text{BrH}^+$ 、 $^{76}\text{AsH}^+$ 、 $^{77}\text{GeH}^+$ 、 $^{74}\text{Ge}^+$ 等离子的干扰。对于硒而言, 最大的干扰来自于 Ar-Ar 组合的多原子分子干扰, 为了排除这些多原子分子的干扰, 我们采用 On Peak Zero 的空白校正模式, 其是基于测定空白酸介质中 Ar 多原子分子信号来扣除与之相邻样品中 Ar-Ar 信号的干扰, 其干扰扣除的效果直接与仪器的稳定性有关 (Zhu *et al.*, 2014; 朱建明等, 2015)。而 ^{74}Ge 对 ^{74}Se 的干扰常用 $^{73}\text{Ge}_{\text{measure}}$ 经公式 $^{74}\text{Se}_{\text{true}} = ^{74}\text{Se}_{\text{measure}} - 4.657639 ^{73}\text{Ge}_{\text{measure}}$ 来校正, 其中 4.657639 为 $^{74}\text{Ge}/^{73}\text{Ge}$ 的自然丰度比, As 的干扰需通过测定 As 的标准溶液, 并获取 AsH^+ 的生成与 As^+ 的关系来对 AsH^+ 在 ^{76}Se 中的干扰校正。 $^{81}\text{BrH}^+$ 对 ^{82}Se 的干扰均来自 HCl 介质中溶解的 HBr, 可经 On Peak Zero 的空白校正可以部分扣除 (朱建明等, 2015)。MC-ICPMS 测试的仪器参数如表 3 所示。测样所用的积分时间为 5 s, 含有 3 个 block, 每个 block 采集 10 个点, 硒测试时不建议采集过多的点, 因为对 MC-ICPMS 而言, 有时采集越多的点并不意味着精密度就越高, 时间跨度越长, MC-ICPMS 稳定性发生变化的概率越大。

表 2 仪器条件和测定时的相关参数

Table 2 Typical instrument settings and relevant parameters of Collector array for analyzing Se isotope ratio on the Nu Plasma MC-ICPMS

RF 功率	1300W
Coolant	13.1 L/min
Aux	0.8 L/min
Mix gas	1.20~1.35 L/min(每次测试需优化)
Mix gas2	0.12~0.30 L/min(每次测试需优化)
HV、Source 电压和矩管位置	调节直至灵敏度最高
锥	541B 和 540 锥, 镍材质
质量分析室压力	4.2×10^{-9} mBar
蠕动泵的转速	13.2 rpm
H9 H8 H7 H6 H5 H4 H3 H2 H1 Ax L1 L2 L3 L4 IC0 L5 IC1 IC2	
83 82 81 80 — 79 — 78 — 77 — 76 — 75 — 74 — 73	

2.2 高精度数据的获取

以双稀释剂的优化结果为指导, 配制了 3 组 $^{74}\text{Se}_{\text{spike}}/^{77}\text{Se}_{\text{spike}} = 1$, $^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}} = 2$ 的 SRM 3149+DS、MH495+DS、GBW+DS 标准溶液, 并将这 3 组混合的标准溶液进行长达 12 个月的测定, 时间从 2014 年 12 月至 2015 年 11 月, 上机测定的标准溶液均用 2 mol/L 的 HCl 稀释到 6×10^{-9} 左右。对于 SRM 3149 而言, 若仪器较为稳定, 每个阶段的

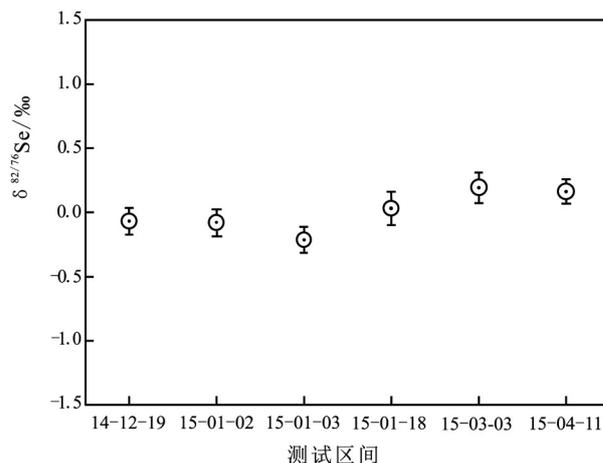


图 3 数值优化的结果与实测值之间的对比图, 假设 $^{74}\text{Se}_{\text{spike}}/^{77}\text{Se}_{\text{spike}} = 1$

Fig.3 A plot of comparison between the numerical optimization result and the measured data for the $^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ double spike with an assumed $^{74}\text{Se}_{\text{spike}}/^{77}\text{Se}_{\text{spike}}$ value of 1

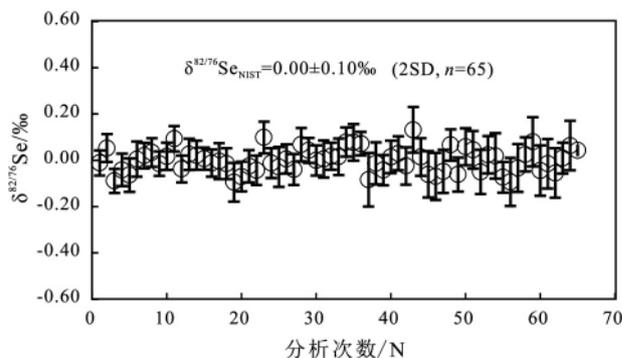


图 4 NIST SRM 3149 标准溶液中硒同位素组成的长期重现性
Fig.4 The long-term reproducibility of selenium isotope compositions for the NIST SRM 3149 standard with a period of 1 year

数据测试值 ($\delta^{82/76}\text{Se}$) 均会趋于 0, 但如图 3 所示, 在不同测试阶段, MC-ICP-MS 测试的值出现一定的偏差, 造成这些偏差可能是由仪器测试的条件差异而造成。如果要统计硒同位素长期的重现性, 则需将这些差异消除, 具体的做法如 Siebert 等 (2001) 的 Mo 同位素数据的处理, 所测数据均采用了批次性的归一化, 即为同一时间段的 (一般 1 天) 测试数据经均值统一归一化, 1 天的标准是依据仪器的稳定性而判定的, 根据中国科学院地球化学研究所 MC-ICPMS 平台长期的测试的经验认为质谱的稳定性一般 1 天。而在对 MH49 和 GBW 不同测试时间内的漂移, 可经内插 SRM3149 标准进行归一化, 并认为 MH49 和 GBW 偏移量与其相邻 SRM 3149 的偏移量大约一致 (Zhu *et al.*, 2014)。通过

归一化之后的 SRM 3149 值如图 4 所示, $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{NIST}} = (0.00\text{‰} \pm 0.10\text{‰}) (2\text{SD})$, 即 12 个月内硒同位素组成的长期重现性(外精度)为 0.1‰, 在单个稳定测试区间内 $^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ 双稀释剂硒同位素测定外精度甚至可达 0.05‰, 图 3 中 14-01-02 所对应的值。0.1‰的外精度与 Zhu 等(2008) 在美国伊利诺伊大学香槟分校第一代 Nu Plasma MC-ICP-MS 平台上的 $^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ 双稀释剂法校正获得的值(0.10‰) 相当。同时, 高于 Rouxel 等(2002) 在法国岩石地球物理与地球化学研究中心(CRPG, The Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques) 的 Micromass Isoprobe 型 MC-ICP-MS 平台上使用 SSB 法对 Merck 单元素标准校正获得外精度(0.25‰) 及 Elwaer 和 Hintelmann(2007) 在 Neptune MC-ICPMS 平台上使用 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 对 SRM 3149 硒同位素分馏进行校正时获得的外精度(0.47‰)。在对美国伊利诺伊大学香槟分校 Johnson 教授课题组内的实验室标准 MH495 和中国硒的水样标准 GBW 进行测定时, 获得的值如表 3 所示, 分别为 $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{MH495}} = -3.44\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$, $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{GBW}} = -7.90\text{‰} \pm 0.10\text{‰}$ 。MH495 的值与 Zhu 等(2008) 年测定的值一致, 但与 Crignan 和 Wen(2007) 的值 $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{MH495}} = -3.04\text{‰} \pm 0.50\text{‰}$ 存在约 0.40‰的偏差。这一偏差可能与 SSB 法的分析精度或干扰校正有关, Crignan 和 Wen(2007) 所测定值的外精度为 0.50‰, 其中 $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{MH495}}$ 的最大值可能达到 -3.54‰, 笔者测定的值在这一范围之内。对于 GBW 的同位素组成是第一次给出, 其将作为中国科学院地球化学研究所硒同位素的实验室内标准。

3 结论

在质谱的质量偏差校正过程中, 同位素双稀释剂法具有独特的优势, 可获得高准确和高精密度的数据, 如硒同位测定过程中, $\delta^{82/76}\text{Se}$ 的长期重现性可达 0.10‰(2SD), 在一个较短的时间区间内, 仪器的分析精度甚至可小至 0.05‰。因此, 较 SSB 法(分析精度: 0.25‰)(Rouxel *et al.*, 2002) 和 ED 法校正(分析精度: 0.47‰)(Elwaer and Hintelmann, 2007) 而言, 更适用于微小同位素分馏的研究。目前, 同位素双稀释剂使用的难点在于难以准确的确定两单稀释剂间(λ) 和双稀释与样品之间(p) 的配比, 然而随着双稀释剂数值优化方法如线性误差增量法和蒙特卡洛误差增量法的提出, 这一问题已被解决, 甚至双稀释剂法已经突破“需 4 个同位素”

表 3 硒同位素标准的同位素组成
Table 3 Isotopic compositions of selenium reference materials

参考标准	数据来源	$\delta^{82/76}\text{Se}$ (‰)	2SD	N	校正方法
NIST 3149	本次研究	0.00	0.10	65	$^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ DS
	Zhu 等(2008, 2014)	0.00	0.10	42	$^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ DS
	Elwaer and Hintelmann(2007)	0.00	0.47	—	Sr ED
MH495	本次研究	-3.44	0.08	21	$^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ DS
	Zhu 等(2008, 2014)	-3.44	0.10	—	$^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ DS
	Crignan 和 Wen(2007)	-3.04	0.50	—	SSB
GBW(E) 080215	本次研究	-7.90	0.10	21	$^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ DS
Merck	Rouxel 等(2002)	—	0.25	—	SSB

注: N 为测试次数。

的限制, 推广到含 3 个稳定同位素的元素如 Si、Mg 等的研究。同时, 多接收杯 TIMS 和 ICPMS 的推广, 使质谱的质量偏差校正成为分析人员获取准确同位素比值所需面临的第一个问题, 而在 TIMS 分析过程中仅双稀释剂法适用于准确的质量歧视校正。因此, 综上所述, 双稀释剂法将在今后的一段时间内, 在非传统稳定同位素地球化学领域内占有举足轻重的地位。如何掌握双稀释剂法的使用步骤和需要注意的问题已越来越受到更多相关领域研究者的关注。本文以硒同位素为例, 详细叙述了 $^{74}\text{Se}-^{77}\text{Se}$ 双稀释剂的使用过程, 希望可以为国内学者对双稀释剂法的原理与应用有更为深入的了解和认识。

致谢: 本论文的撰写和学术思想得益于美国伊利诺伊大学香槟-厄巴纳分校地质系 Johnson 教授鼓励与讨论, 谨此致谢!

参考文献 (References):

Arnold T, Schönbacher M, Rehkämper M, Dong S, Zhao F J, Kirk G J D, Coles B J, Weiss D J. 2010. Measurement of zinc stable isotope ratios in biogeochemical matrices by double-spike MC-ICPMS and determination of the isotope ratio pool available for plants from soil. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398(7-8): 3115-3125

Crignan J, Wen H J. 2007. Scaling NIST SRM 3149 for Se isotope analysis and isotopic variations of natural samples. *Chemistry Geology*, 242(3-4): 347-350

Coath C D, Elliott T, Hin R C. 2016. Double-spike inversion for three-i-

- isotope systems. *Chemical Geology*, 2017, 451: 78–89, doi: 10.1016/j.chemgeo.2016.12.025
- Cumming G L. 1973. Propagation of experimental errors in lead isotope ratio measurements using the double spike method. *Chemical Geology*, 11(3): 157–165
- Dodson M H. 1963. A theoretical study of the use of internal standards for precise isotopic analysis by the surface ionization technique: Part I—general first-order algebraic solutions. *Journal of Scientific Instruments*, 40(6): 289–295
- Elwaer N, Hintelmann H. 2007. Comparative performance study of different sample introduction techniques for rapid and precise selenium isotope ratio determination using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP/MS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389(6): 1889–1899
- Gall L, Williams H, Siebert C, Hallida A. 2012. Determination of mass-dependent variations in nickel isotope compositions using double spiking and MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(1): 137–145
- Gueguen B, Rouxel O, Ponzevera E, Bekker A, Fouquet Y. 2013. Nickel isotope variations in terrestrial silicate rocks and geological reference materials measured by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(3): 297–317
- Hamelin B, Manhès G, Albarède F, Allègre C J. 1985. Precise lead isotope measurements by the double spike technique: A reconsideration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(1): 173–182.
- He Y S, Ke S, Teng F Z, Wang T T, Wu H J, Lu Y H, Li S G. 2015. High-precision iron isotope analysis of geological reference materials by high-resolution MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(3): 341–356
- John S G. 2012. Optimizing sample and spike concentrations for isotopic analysis by double-spike ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(12): 2123–2131
- Johnson T M, Herbel M J, Bullen T D, Zawislanski P T. 1999. Selenium isotope ratios as indicators of selenium sources and oxyanion reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(18): 2775–2783
- Maréchal C, Télouk P, Albarède F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156(1–4): 251–273
- Mead C, Johnson T M. 2010. Hg stable isotope analysis by the double-spike method. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397(4): 1529–1538
- Ripperger S, Rehkämper M, Porcelli D, Halliday A N. 2007. Cadmium isotope fractionation in seawater—a signature of biological activity. *Earth and Planetary Science Letters*, 261(3–4): 670–684
- Rouxel O, Ludden J, Carignan J, Marin L, Fouquet Y. 2002. Natural variations of Se isotopic composition determined by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(18): 3191–3199
- Rudge J F, Reynolds B C, Bourdon B. 2009. The double spike toolbox. *Chemical Geology*, 265(3–4): 420–431
- Schoenberg R, von Blanckenburg F. 2005. An assessment of the accuracy of stable Fe isotope ratio measurements on samples with organic and inorganic matrices by high-resolution multicollector ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 242(2–3): 257–272
- Siebert C, Nägler T F, Kramers J D. 2001. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(7): 1032
- Thirlwall M F. 2002. Multicollector ICP-MS analysis of Pb isotopes using a $^{207}\text{Pb} - ^{204}\text{Pb}$ double spike demonstrates up to $400 \times 10^{-6}/\text{AMU}$ systematic errors in Tl-normalization. *Chemical Geology*, 184(3–4): 255–279
- White W M, Albarède F, Télouk P. 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 167(3–4): 257–270
- Woodhead J D, Hergt J M. 1997. Application of the ‘double spike’ technique to Pb-isotope geochronology. *Chemical Geology*, 138(3–4): 311–321
- Zhu H L, Zhang Z F, Wang G Q, Liu Y H, Liu F, Li X, Sun W D. 2016. Calcium isotopic fractionation during ion-exchange column chemistry and thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) determination. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(2): 185–194
- Zhu J M, Johnson T M, Clark S K, Zhu X K. 2008. High precision measurement of selenium isotopic composition by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry with a $^{74}\text{Se} - ^{77}\text{Se}$ double spike. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 36(10): 1385–1390
- Zhu J M, Johnson T M, Clark S K, Zhu X K, Wang X L. 2014. Selenium redox cycling during weathering of Se-rich shales: A selenium isotope study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 228–249
- Zhu X K, O’Nions R K, Guo Y, Belshaw N S, Rickard D. 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: Implications for use as geochemical tracers. *Chemical Geology*, 163(1–4): 139–149
- Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, O’Nions R K, Matthews A, Belshaw N S, Canters G W, de Waal E C, Weser U, Burgess B K, Salvato B. 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 200(1–2): 47–62
- Zink S, Schoenberg R, Staubwasser M. 2010. Isotopic fractionation and reaction kinetics between Cr(III) and Cr(VI) in aqueous media. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20): 5729–5745
- 蒋少涌, 陆建军, 顾连兴, 华仁民, 姜耀辉. 2001. 多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICPMS)测量铜、锌、铁的同位素组成及其地质意义. *矿物岩石地球化学通报*, 20(4): 431–433
- 李津, 朱祥坤, 唐索寒. 2011. 双稀释剂法在非传统稳定同位素测定中的应用—以钼同位素为例. *岩矿测试*, 30(2): 138–143
- 谭德灿, 朱建明, 王静, 陶发祥, 曾理. 2016. 同位素双稀释剂法的原理与应用 I: 原理部分. *矿物岩石地球化学通报*, 35(1): 138–145
- 朱建明, 谭德灿, 王静, 曾理. 2015. 硒同位素地球化学研究进展与应用. *地学前缘*, 22(5): 102–114

(本文责任编辑: 刘莹 英文审校: 张兴春)