

同位素双稀释剂计算软件(DS_CAL) 的开发及其地球化学应用

赵严¹⁾, 温汉捷²⁾, 周正兵¹⁾, 万建军¹⁾

1) 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 江西南昌, 330013;

2) 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州贵阳, 550002

内容提要:二十一世纪以来,随着多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)和热电离质谱仪(TIMs)的发展和广泛应用,多种非传统稳定同位素体系(Li、B、Mg、Ca、Mo、Cd、Fe和Zn等)的分析方法得到了快速发展,而仪器的质量分馏校正是进行准确同位素分析的关键因素之一。双稀释剂法被认为是最理想的仪器质量分馏校正方案,能够获得高精度的同位素比值。然而,复杂的计算推导和数据处理在一定程度上限制了双稀释剂法的使用和推广。在前人双稀释剂理论研究的基础上,本研究自主开发了双稀释剂数据处理平台(DS_CAL,基于Microsoft Excel VBA)。该平台集合了测试数据的批量导入、目标元素参数的添加与修改、数据批量计算等操作,能够同时处理稳定同位素和放射性成因同位素体系的双稀释剂法数据计算,且不同实验室也能够根据所使用稀释剂的组成自主修改计算参数。本文还通过Mo同位素测试和计算实例,不仅显示出双稀释剂法具有高的测试精度,还展示了DS_CAL在双稀释剂法数据处理计算中的便捷性与高效性。DS_CAL能够应用于所有适用双稀释剂法计算的同位素体系,该平台的开发将有助于同位素双稀释剂技术的推广和发展。

关键词: 仪器质量分馏;双稀释剂法校正;双稀释剂计算;数据处理平台;地球化学应用

同位素携带着天然和环境物质形成时代、起源和演化的重要信息,被广泛应用于地球和环境科学等领域。本世纪以来,随着MC-ICP-MS和TIMs的发展与广泛应用,同位素的分析精度有了明显提升,多种新型同位素体系(Li、B、Mg、Ca、Mo、Cd、Fe和Zn等)的测试方法和分馏理论得到了发展与完善(Albarède et al., 2004; Huang Fang, 2011; Zhu Xiangkui et al., 2013; Teng Fangzhen et al., 2017)。高精度的同位素比值测量是同位素应用的前提,而大量的理论和实验研究表明,同位素在质谱测试过程中会发生显著的质量分馏,使得质谱测得的同位素比值偏离实际值。仪器造成的质量分馏主要由于(Albarède et al., 2004):①轻、重同位素化学键能的不同导致电离难易程度的差异;②空间电荷效应造成轻同位素的相对离轴。因此,准确的仪器质量分馏校正是进行高精度同位素测试的关键

环节。

目前,关于仪器同位素质量分馏校正的方法主要包括元素内标法(Element Doping,包括使用待测元素的一对稳定同位素或其他质量数相当元素的一对稳定同位素)、标准样品间插法(Standard-Sample Bracketing, SSB)和双稀释剂法(Double Spike)等(Albarède et al., 2004; Yang Lu et al., 2018)。其中,双稀释剂校正法是在样品和标准样品中加入人为富集两个同位素的双稀释剂,通过测试混合溶液的同位素组成,由三个未知量和三组方程求解获得样品真实同位素比值的方法(Dodson, 1970)。相比其他方法,双稀释剂法具有如下优点:①该方法不仅能实现实时的仪器分馏监控,还能降低浓度不匹配(SSB法的主要误差来源之一)带来的误差;②能够同时获得同位素比值和元素含量的信息;③如果双稀释剂在溶样前添加到样品,则该方

注:本文为核资源与环境国家重点实验室自主基金项目(编号Z1918)、中国科学院矿物学与成矿学重点实验室开放基金项目(编号KLMM20190202)、东华理工大学博士科研启动基金项目(编号DHBK2018032)资助成果。

收稿日期:2020-10-21;改回日期:2021-01-19;网络发表日期:2021-03-06;责任编辑:范宏瑞;责任编辑:周健。

作者简介:赵严,男,1990年生。博士,讲师,主要从事岩石与矿床地球化学研究。E-mail: zhaoyan@ecut.edu.cn。

引用本文:赵严,温汉捷,周正兵,万建军. 2021. 同位素双稀释剂计算软件(DS_CAL)的开发及其地球化学应用. 地质学报, 95(5):1644~1653. doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.20211134.

Zhao Yan, Wen Hanjie, Zhou Zhengbin, Wan Jianjun. 2021. A new data reduction platform (DS_CAL) for double-spike technique and its application in geochemistry. Acta Geologica Sinica, 95(5):1644~1653.

法可同时校正仪器和化学处理过程造成的质量分馏。因此,双稀释剂法能够获得高精度的同位素测试结果(Rudge et al., 2009)。理论上,双稀释剂法适用于所有含有四个或四个以上同位素的元素体系。目前双稀释剂法主要应用于稳定同位素的质量分馏校正(Yang Lu, 2009),随着非传统稳定同位素研究成为新的热点,该方法显示出巨大的应用前景。然而,在实际应用双稀释剂法测试过程中,还存在较多因素制约着该方法的使用,如双稀释剂的选择、配比优化、同位素组成标定、复杂的数据处理和计算推导等。

近年来,不同学者在双稀释剂选择和配比优化等方面取得了一系列新进展(Rudge et al., 2009; Zhang Le et al., 2018; Zhu Jianming et al., 2018),但复杂的矩阵计算和迭代过程使得双稀释剂数据的处理依然较为繁琐。基于双稀释剂法不同的计算求解方法,国内外实验室针对一种或几种同位素体系开发了不同的表格计算程序,但处理的同位素体系有限或批量化计算较为繁琐。一些学者基于 MATLAB 开展矩阵计算和迭代过程,实现了多种同位素体系的双稀释剂法数据处理(Rudge et al., 2009; Zhang Le et al., 2015)。Zhang Le et al. (2015)开发了桌面程序 IsotopeMaker,该软件通过读取外部 Excel 数据文件,实现了双稀释剂法数据的批量计算(预设了 19 种元素),其中新添加元素的信息和双稀释剂计算参数需由外部文件读取。一方面,随着国际形势的严峻, MATLAB 在国内的使用可能会受到进一步的限制;另一方面,随着高效计算和源数据-计算结果便捷交互操作的日益需求,亟待构建一个集测试数据批量导入和双稀释剂法数据批量计算为一体的综合操作平台。本文在综述前人理论研究的基础上,自主开发了基于 Microsoft Excel VBA 的一款集数据批量导入、双稀释剂法数据批量计算和数据便捷交互操作平台(DS_CAL,可由链接 https://github.com/ziyuanzhaoyan/DS_CAL/archive/main.zip 获取)。该平台集成了元素周期表所有元素的信息(包括同位素质量数、自然丰度等),能够计算所有适用于双稀释剂法测量的同位素体系。此外,本研究以 Mo 同位素为例,详细展示了 DS_CAL 的实际应用。

1 双稀释剂法原理

1.1 同位素质量分馏模型

如前所述,同位素化学前处理和质谱测试过程

中存在多种因素导致同位素质量分馏,因此用特定的质量分馏模型准确表征分馏系数与质量数的关系较为困难,多数情况下通过大量的实验经验性地选择分馏模型。自 20 世纪 60 年代以来,多种质量分馏模型被提出,包括线性分馏(Linear Law)、幂分馏(Power Law)、指数分馏(Exponential Law)和 Russell 指数分馏(Exponential Law of Russell)等模型(Albarède et al., 2004)。Russell 指数分馏模型是 Russell 等学者在利用 TIMS 研究 Ca 同位素分馏时提出的(Russell et al., 1978),并被大量实验证实能够较好地描述 MC-ICP-MS 的质量分馏,因此被广泛使用(Yang Lu et al., 2018)。Russell 指数分馏模型可用如下数学表达式表示:

$$R_n = R_N \times \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^f \quad (1)$$

式中: R_n 和 R_N 分别表示样品同位素比值的测试值和实际值, M_i 和 M_j 表示同位素比值中两种同位素的质量数, f 表示同位素分馏系数。

1.2 同位素双稀释剂法原理

在 Russell 指数分馏模型的基础上,可利用含多个参数的数学表达式来描述双稀释剂法的实验和计算过程。通常情况下,同位素双稀释剂法需要测量两组溶液的同位素比值,即天然样品(R_n)和该样品与已知组成双稀释剂的混合溶液(R_m)。假定天然样品和混合溶液的真实同位素比值分别为 R_N 和 R_M ,双稀释剂的同位素组成为 R_{SP} ,天然样品在仪器测试过程中的质量分馏系数为 α ,样品与双稀释剂混合溶液在仪器测试过程中的质量分馏系数为 β ,则有如下数学方程:

$$R_n^i = R_N^i \times \left(\frac{M_i}{M_0} \right)^\alpha \quad (2)$$

$$R_m^i = R_M^i \times \left(\frac{M_i}{M_0} \right)^\beta \quad (3)$$

$$R_M^i = p \times R_N^i + (1-p) \times R_{SP}^i \quad (4)$$

式中: p 为混合溶液中由样品贡献的分母同位素比例; $i=1,2,3$,表示三组同位素比值中第 i 个同位素; M_i 为第 i 个同位素的质量数, M_0 为三组同位素比值中作为分母的同位素质量数。

联立方程(2)、(3)和(4)则有:

$$p \times R_n^i \times \left(\frac{M_i}{M_0} \right)^{-\alpha} + (1-p) \times R_{SP}^i - R_m^i \times \left(\frac{M_i}{M_0} \right)^{-\beta} = 0 \quad (5)$$

式中: R_n^i 和 R_m^i 为测试值, R_{SP}^i 和 $\frac{M_i}{M_0}$ 为已知数,方程

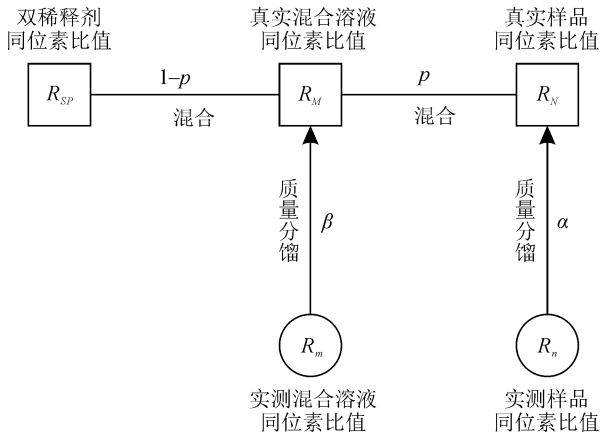


图1 双稀释剂校正法原理图(修改自 Rudge et al., 2009)
Fig. 1 A schematic diagram of the double-spike technique
(modified after Rudge et al., 2009)

式中有三个未知量,即 p 、 α 和 β 。令: $F_i(p, \alpha, \beta) = p \times R_n^i \times \left(\frac{M_i}{M_0}\right)^{-\alpha} + (1-p) \times R_{SP}^i - R_m^i \times \left(\frac{M_i}{M_0}\right)^{-\beta}$, 则有:

$$F_i(p, \alpha, \beta) = 0 \quad (6)$$

由三组同位素比值 ($i=1, 2, 3$) 联立为三元一次非线性方程组:

$$\begin{cases} F_1(p, \alpha, \beta) = 0 \\ F_2(p, \alpha, \beta) = 0 \\ F_3(p, \alpha, \beta) = 0 \end{cases} \quad (7)$$

求解该方程组后,可计算出天然样品和混合溶液的真实同位素比值。

由双稀释剂法原理可知,应用该方法时需同时测试未添加稀释剂样品的同位素比值 (R_n) 和添加稀释剂后混合溶液的同位素比值 (R_m)。当同位素体系仅发生质量分馏时(不含放射性成因同位素的体系),可以省略测试样品的同位素比值,仅需测试添加稀释剂后混合溶液的同位素比值。这是因为,如果仅发生同位素质量分馏,天然样品的真实同位素组成可表示为由标准物质经质量分馏而来(Rudge et al., 2009),即公式中 R_n 为标准物质的同位素比值。但当同位素体系中存在放射性或放射性成因同位素,或者同位素体系发生了非质量分馏时,必须要同时测试未添加稀释剂样品的同位素比值。

1.3 双稀释剂法研究进展

双稀释剂法同位素测试过程中,双稀释剂的种类、组成的准确标定以及双稀释剂与样品的配比均对测试结果的精度和准确度产生较大影响(Rudge

et al., 2009; Zhang Le et al., 2018)。部分学者开展了一系列优化实验和计算:Rudge et al. (2009)基于 MATLAB 开发了双稀释剂优化工具包,对元素周期表中 33 个元素(均有 4 个或超过 4 个的同位素)进行了双稀释剂优化计算和误差估算,获得了误差变化曲线,为开展精确的双稀释剂法测量提供了优化工具;Zhu Jianming et al. (2018)和 Tan Decan et al. (2016, 2017)利用蒙特-卡洛数值优化方法并结合实验测试实例对双稀释剂的选择和稀释剂与样品间的最优混合比例等问题进行了探讨,并成功应用到 Se、Mo 和 Cr 等同位素体系的精确测量中;Zhang Le et al. (2018)通过不同双稀释剂与样品比例条件下的实验揭示了双稀释剂比例对 Zn、Mo、Cd 和 Sn 4 个同位素体系测试的影响。这些工作均有力推动了双稀释剂法的应用和发展。

双稀释剂法计算的优化和高效数据处理也是双稀释剂法研究的重要方向。实验部分完成之后,则需求解非线性方程组,以获得准确的同位素质量分馏系数。通常情况下,求解三元一次非线性方程组较为繁琐,且无法求出准确的值,只能在误差范围内无限逼近真实值。现今求解的方法主要有空间几何向量法(Galer, 1999)、鸟巢迭代法(Johnson and Beard, 1999)、几何迭代法(Siebert et al., 2001)和牛顿迭代法(Albarède et al., 2004)。Galer(1999)在 Pb 同位素双稀释剂法测量过程中使用了空间几何向量法求解,该方法是在样品-混合溶液-稀释剂三维关系图解基础之上引入三个未知参数构建两个向量,并通过它们之间的关系式和矩阵运算求解参数,进而获得天然样品的同位素比值。鸟巢迭代法通过两组关系式实现天然样品中双稀释剂的剥离并求得真实的质量分馏系数,之后由该分馏系数计算出天然样品的同位素比值(Johnson and Beard, 1999)。几何迭代法的原理为利用解析几何算法在三维空间内求解面与线的交点来获得混合样品和天然样品的真实同位素比值(Siebert et al., 2001)。牛顿迭代法则利用牛顿迭代算法,通过近似解逐渐收敛,求解三元一次非线性方程组(Rudge et al., 2009)。以上方法均能求解出近似的方程解,其中牛顿迭代法因较容易被计算机程序实现而得到广泛应用。

2 同位素双稀释剂计算软件的开发与功能特点

2.1 设计思路与软件概况

DS_CAL 基于 Microsoft Excel VBA 开发,以

Excel 加载宏的形式实现了便捷的数据显示与计算操作(图 2)。该软件包含两个功能模块:① 数据批量导入模块,用于测试数据的批量导入;② 元素添加、元素管理与批量计算模块,用于不同双稀释剂法数据的批量计算处理。

2.2 操作步骤

2.2.1 步骤 1

数据批量导入。MC-ICP-MS 通常自带数据处理程序,如 Neptune Plus (Thermo Fisher Scientific)自带的“Evolution”数据处理程序,该程序能够将测试数据导出为 ASCII 格式。通常情况下,测试完成后需逐一拷贝和汇总数据,在测试样品较多的情况下该过程则较为繁琐。DS_CAL 通过“数据批量导入模块”(图 2),在数据文件夹下逐一读取 ASCII 格式的数据文件,之后提取每一数据文件中的数据标题和同位素组成的平均值(所有 cycle),实现同位素

测试数据批量导入到 Excel 表格中。

2.2.2 步骤 2

元素添加与参数设置。元素周期表中同位素数量为 4 或超过 4 个的元素均可以被添加到计算序列中(图 3)。DS_CAL 自带元素周期表各元素同位素的质量数和自然丰度库(Holden et al., 2018),选择元素后 DS_CAL 自动调取该元素的信息,手动输入本实验室的稀释剂和标准的同位素组成,以完成元素添加。

以下以 Mo 同位素测试为例,阐述具体的实施步骤:① 单击主界面“Add”按钮,进入元素选择界面,选择元素(图 3);② 单击“Next”按钮进入双稀释剂参数界面(图 4)。依据实验室测试条件,设置同位素比值的形式,即选择一个同位素作为分母、三个同位素作为分子,本示例中选择⁹⁵Mo 作为分母、⁹⁷Mo、⁹⁸Mo 和¹⁰⁰Mo 作为分子;③ 单击“Confirm”按

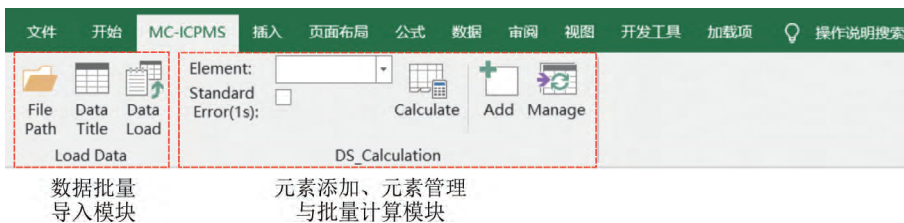


图 2 DS_CAL 主功能菜单

Fig. 2 The main function menu of DS_CAL

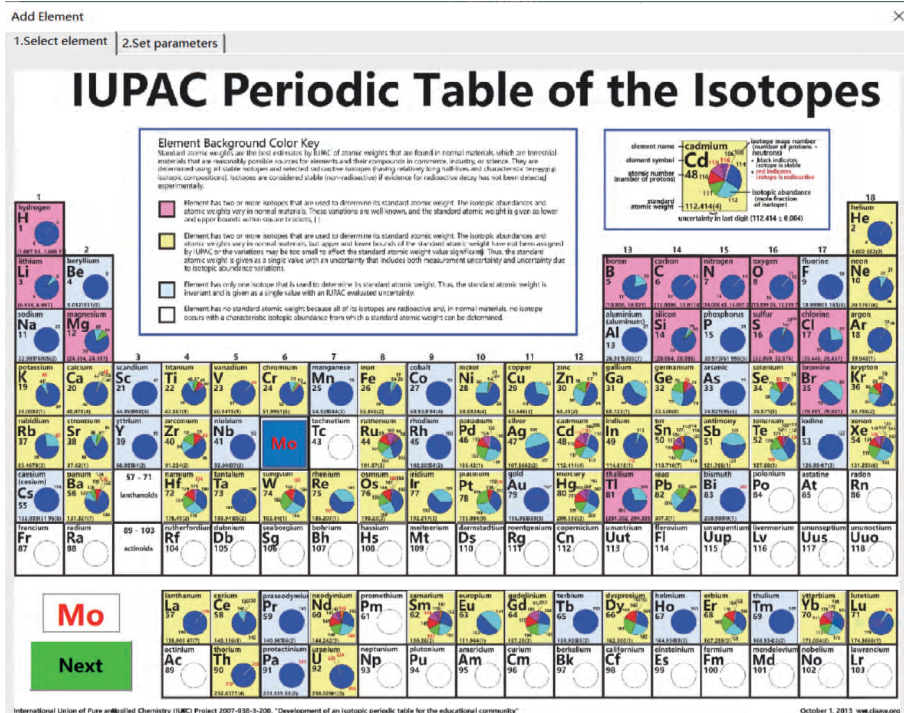


图 3 元素显示和选择界面(元素周期表引自 Holden et al., 2018)

Fig. 3 Element display and selection interface (periodic table of elements from Holden et al., 2018)

钮,在“Parameter”子区选择同位素体系的种类(Isotope systems),即稳定同位素体系(Stable Isotope)和放射性成因同位素(Radiogenic isotope)体系;④ 设置所使用稀释剂和标准的同位素组成参数。参数随各实验室所使用稀释剂和标准组成的不同而变化,本示例的设置如图 4。之后单击“Save”按钮保存,完成元素的添加。通过该步骤,能够完成其他双稀释剂法同位素体系的添加和参数设置。

2.2.3 步骤 3

元素选择与双稀释剂计算。在主功能区元素列表选择需要计算的同位素体系(图 2),单击“Calculate”按钮,依据提示选择数据列表,可选择多行数据进行批量数据计算,输出结果在原始数据区域相邻的右侧区域。如需计算每组数据结果的标准误差,则勾选“Standard Error(1s)”,DS_CAL 通过对每组数据中各 cycle 数据的迭代计算,求得所有 cycle 计算结果的标准误差。计算过程具体为根据双稀释剂计算参数和实测同位素比值来求解三元一次非线性方程组,具体求解步骤如下:

$$\text{令 } x = \begin{pmatrix} p \\ \alpha \\ \beta \end{pmatrix}, F = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix}, \text{方程(7)则可表示为:}$$

$$F(x) = 0 \tag{8}$$

给定 p 、 α 和 β 的初始值(例如 0.5、0 和 0),令 $x_0 =$

$\begin{pmatrix} p_0 \\ \alpha_0 \\ \beta_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$,则可将方程(8)在 x_0 处使用泰勒公式(Taylor Formula)展开,并取其线性部分,可表示为:

$$F(x) \approx F(x_0) + F'(x_0) \times (x - x_0) \tag{9}$$

其中 $F'(x_0)$ 为 $F(x)$ 的雅克比(Jacobian)矩阵, $F'(x)$ 在 x_0 处的值,

$$F'(x) = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1(x)}{\partial p} & \frac{\partial F_1(x)}{\partial \alpha} & \frac{\partial F_1(x)}{\partial \beta} \\ \frac{\partial F_2(x)}{\partial p} & \frac{\partial F_2(x)}{\partial \alpha} & \frac{\partial F_2(x)}{\partial \beta} \\ \frac{\partial F_3(x)}{\partial p} & \frac{\partial F_3(x)}{\partial \alpha} & \frac{\partial F_3(x)}{\partial \beta} \end{pmatrix} \tag{10}$$

令方程(9)右侧为零,则:

$$F'(x_0) \times (x - x_0) = -F(x_0) \tag{11}$$

方程式(11)为线性方程组,求解该线性方程组,可得方程的解,记为 x_1 。将 x_1 带回方程式(9)~(11),可得方程的解 x_2 ,依次类推,迭代计算求得解 $x_3 \dots x_k, x_{k+1}$ 。由于无法获得准确的方程解,取前后两个线性方程组解相对偏差小于 10^{-8} 时(即同时满足 $\frac{p_{k+1} - p_k}{p_k} < 10^{-8}$ 、 $\frac{\alpha_{k+1} - \alpha_k}{\alpha_k} < 10^{-8}$ 和 $\frac{\beta_{k+1} - \beta_k}{\beta_k} < 10^{-8}$)的解作为迭代结果。以上迭代过程可得非线性方程组的近似解,将上述近似解代入方程(2)~(4),即可

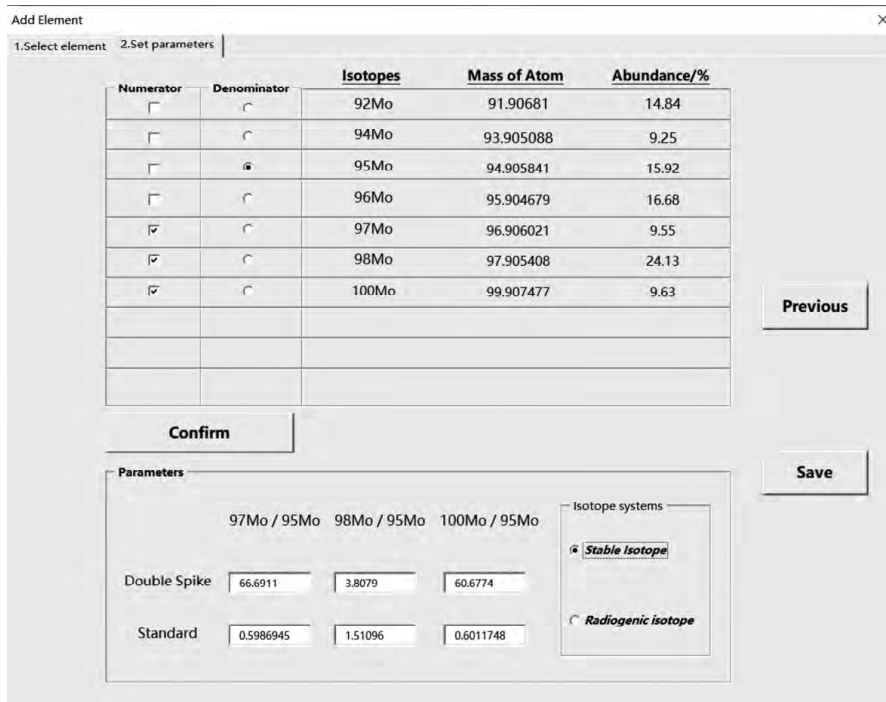


图 4 双稀释剂参数设置界面
Fig 4 Parameter setting interface

计算出天然样品和混合溶液的同位素比值,具体计算流程如图 5 所示。

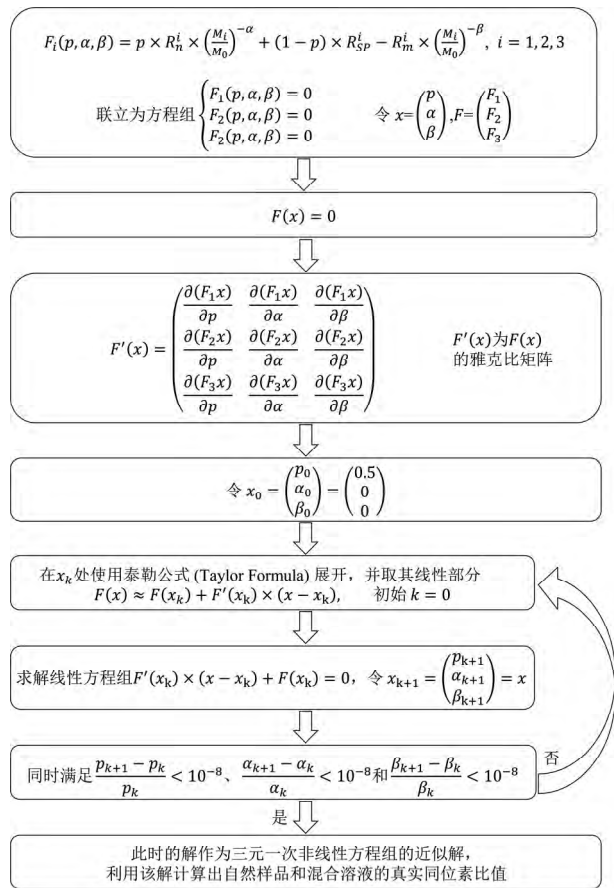


图 5 DS_CAL 迭代计算流程

Fig. 5 A flow chart of iterative methods for double spike

2.2.4 步骤 4

计算参数的修改。如果元素计算参数有变化,单击主功能区“Manage”,进入元素参数管理(修改或删除)界面(图 6),对已添加元素进行参数修改或删除。

2.3 特点与功能

DS_CAL 实现了同位素测试数据的批量导入和同位素双稀释剂的批量计算,所有操作均在 Excel 表格里完成,实现了源数据和计算结果的便捷交互操作。主要功能如下:① 测试数据(ASCII 文件)的批量导入;② 计算所有适用于双稀释剂法测试的同位素体系,包括稳定同位素和放射性成因同位素体系;③ 目标元素的添加和计算参数的设置;④ 目标元素的管理和计算参数的修改;⑤ 双稀释剂数据的批量计算。

3 地球化学应用实例

DS_CAL 以其便捷性和高效性特点,将有助于双稀释剂法在地球化学分析中的推广应用。近年

来,随着多种同位素体系的双稀释剂被开发,同位素双稀释剂法在非传统稳定同位素测试中显示出较大的应用前景。本文以稳定 Mo 同位素为例,通过双稀释剂法测试国际标样 SGR-1b(USGS 页岩标准物质)和 BCR-2(USGS 玄武岩标准物质)的 Mo 同位素组成,展示双稀释剂法的优势和 DS_CAL 在双稀释剂计算中的应用。

3.1 Mo 的地球化学性质

Mo 在自然界中有 7 个稳定同位素,分别是 ^{92}Mo (14.836%)、 ^{94}Mo (9.247%)、 ^{95}Mo (15.920%)、 ^{96}Mo (16.676%)、 ^{97}Mo (9.555%)、 ^{98}Mo (24.133%)和 ^{100}Mo (9.633%)。Mo 同位素不仅成为重建古海洋和大气环境的良好工具(Anbar, 2004; Wen Hanjie et al., 2010, 2011; Kendall et al., 2017),还对低温成岩成矿环境具有重要指示意义(Wang Zhibing et al., 2020)。Mo 同位素质量分馏校正主要采用 SSB 法和双稀释剂法,其中双稀释剂法不仅能够获得更高精度的 Mo 同位素数据,还能够开展低 Mo 含量样品的同位素测量(Liu Jie et al., 2016; Fan Jingjing et al., 2020),近年来被国内外实验室广泛采用(Li Jie et al., 2014; Li Jin et al., 2016; Liang et al., 2017; Zhu Jianming et al., 2018)。

3.2 双稀释剂的选择与样品前处理

本实验选择双稀释剂的原则为:① 选择的同位素相比其他同位素具有较低的含量,以减小在数学计算过程中产生的误差;② 选择的同位素无或易监控同质异位素的干扰。对于 Mo 的同位素(Siebert et al., 2001), ^{97}Mo 和 ^{100}Mo 的含量相对较低,分别为 9.555% 和 9.633%, ^{97}Mo 无同质异位素的干扰,且能通过监控 ^{99}Ru 扣除 ^{100}Ru 对 ^{100}Mo 的干扰。因此,实验选择 ^{97}Mo 和 ^{100}Mo 作为双稀释剂的同位素。与国内外多数实验室一致(Li Jie et al., 2014; Skierszkan et al., 2015),实验使用的双稀释剂中 ^{97}Mo 和 ^{100}Mo 的比例接近 1:1,准确的稀释剂组成由 Liu Jie et al. (2016) 标定。

Mo 的化学前处理和上机测试均在东华理工大学核资源与环境国家重点实验室完成。样品的消解和化学分离提纯过程在超净化学前处理实验室(配有优于百级的超净工作台)完成,将 SGR-1b 和 BCR-2 样品分别称量五份,独立进行样品的前处理,试剂的选择和前处理流程与 Liu Jie et al. (2016) 的步骤一致。对于每份样品,准确称量粉末 0.1~2 g 后,将适量的双稀释剂加入装有该样品的

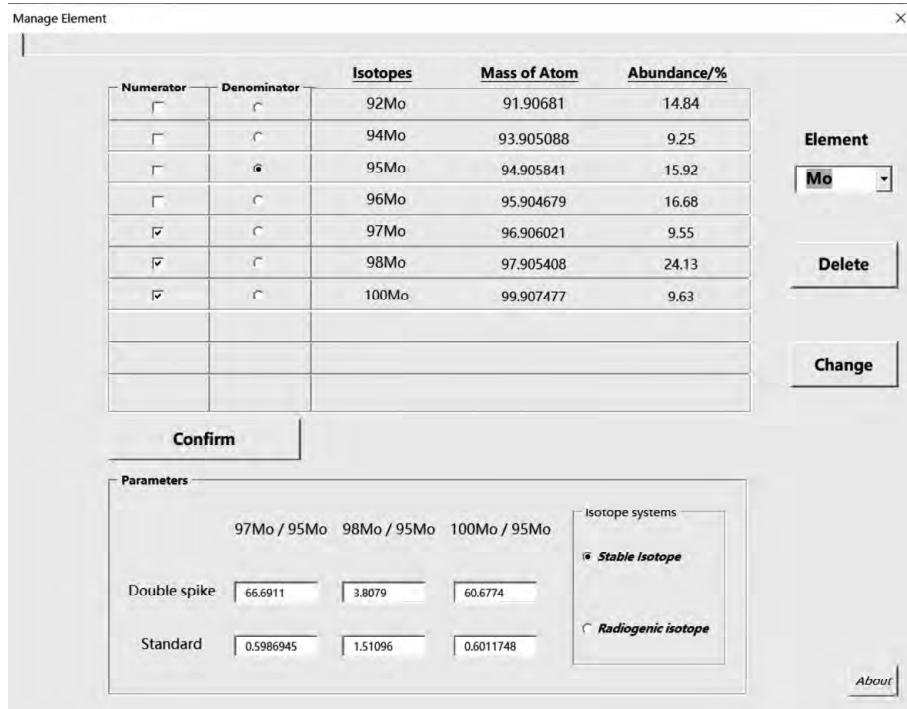


图 6 元素参数管理(修改或删除)界面

Fig. 6 Parameter management (modification or deletion) interface

溶样杯;对于标准溶液(NIST SRM 3134),在上机测试前在该溶液中 1 : 1 添加双稀释剂。

3.3 仪器与分析条件

Mo 同位素的测试在 MC-ICP-MS 上完成,仪器型号为 Thermo Fisher Scientific 公司的 Neptune Plus。该仪器配有 8 个可移动的法拉第杯、一个固定的中心通道(可在法拉第杯和二次电子倍增器之间切换)和一个固定在可移动法拉第杯外侧的接收杯(用于测试 Li 等质量色散较大的元素)。详细的 Mo 同位素测试条件和多接收杯结构如表 1 所示。

表 1 Mo 同位素测试条件和多接收杯结构

Table 1 MC-ICP-MS operating conditions and Faraday collector configurations for Mo isotope

测试条件	具体参数
射频功率	1200 W
Ar 冷却气	16 L/min
Ar 辅助气	0.8 L/min
样品载气	1.10 L/min
质量分辨模式	~400 (Low)
取样锥	NiH cone
截取锥	NiH cone
积分时间	~1.194 s

多接收杯结构								
L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
⁹¹ Zr	⁹² Mo	⁹⁴ Mo	⁹⁵ Mo	⁹⁶ Mo	⁹⁷ Mo	⁹⁸ Mo	⁹⁹ Ru	¹⁰⁰ Mo

将添加稀释剂的标准溶液和纯化后的样品稀释至 ~100 × 10⁻⁹, 通过 ESI 公司生产的 PFA 雾化器 (~50 μL/min) 和 Thermo Fisher Scientific 公司生产的石英雾化室引入质谱仪。每组测试采集 40 个数据点, 每个数据点的积分时间为 ~1.194 s。40 个数据点中剔除平均值上下两倍标准差之外的数据, 之后取平均值作为每组测试的最终结果。两组标准溶液测试之间重复测试三次样品, 以三组测试结果标准差的两倍 (±2σ) 评估样品测试的误差。此外, 样品与标准溶液测试前后分别测试空白样 (2% HNO₃) 以监控背景信号, 每组测试后均使用 2% HNO₃ 清洗约 5 min。实验结果以 NIST SRM 3134 为同位素参照标准, 其 δ 定义为:

$$\delta^{98/95} \text{Mo}_{\text{样品}} (\text{‰}) = \left[\frac{\left(\frac{^{98}\text{Mo}}{^{95}\text{Mo}} \right)_{\text{样品}}}{\left(\frac{^{98}\text{Mo}}{^{95}\text{Mo}} \right)_{\text{NIST SRM 3134}}} - 1 \right] \times 1000$$

3.4 双稀释剂计算结果与评估

为监测实验室 MC-ICP-MS 测试的稳定性, 利用 DS_CAL 对实验室已开展的 NIST SRM 3134 标准溶液测试结果进行了批量处理(半年近 200 余次测试)。结果显示(图 7), NIST SRM 3134 的 δ^{98/95}Mo 长期精度优于 0.06‰ (0.00 ± 0.06‰), 指示本实验室 MC-ICP-MS 具有较稳定的长期重

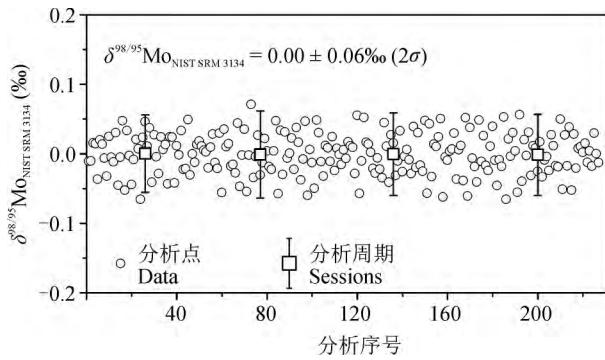


图 7 MC-ICP-MS 的长期重现性结果
Fig. 7 Typical long-term reproducibility measured by MC-ICP-MS

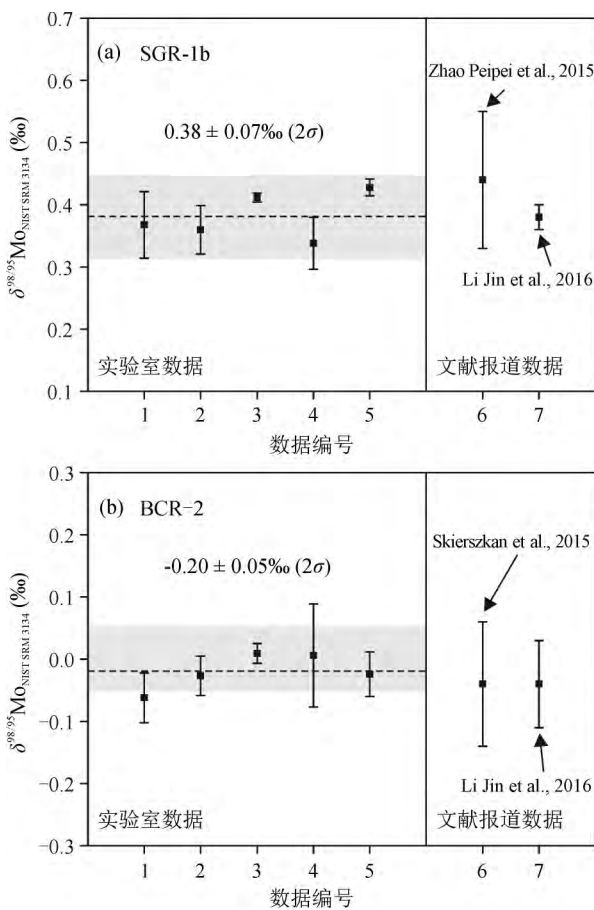


图 8 实验室测试 SGR-2b (a) 和 BCR-2 (b) 的 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 结果
(以 NIST SRM 3134 的 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 值为 0 对文献报道数据进行了标准化处理)

Fig. 8 Mo isotopic results of SGR-2b (a) and BCR-2 (b) (data reported are normalized using 0 as $\delta^{98/95}\text{Mo}$ value of NIST SRM 3134)

现性。

五组 SGR-1b 和 BCR-2 测试完成之后,利用 DS_CAL 批量完成数据的导入和双稀释剂计算。通过双稀释剂法计算,获得 SGR-1b 和 BCR-2 的

$\delta^{98/95}\text{Mo}$ 值,通过三组重复测试值计算出 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 的误差 (2σ),结果与文献已报道数据在误差范围内一致(图 8)。在对本实验室 NIST SRM 3134 标准溶液长期测试结果和对国际标样(SGR-1b 和 BCR-2)测试结果的处理过程中,DS_CAL 不仅保证了准确的计算,同时通过批量数据处理的方式极大地提高了工作效率。

4 结论与应用展望

对于同位素测试过程中仪器造成的质量分馏,双稀释剂法是最理想的校正方案,且理论推导和演算方法已较为成熟。随着非传统稳定同位素领域的迅速发展和低含量、高精度测试的广泛需求,该方法在同位素研究中将起到越来越重要的促进作用。DS_CAL 能够应用于所有适用双稀释剂计算的元素体系,提供了稳定同位素和放射性成因同位素体系两种计算模式,而且使用者能够自由设置双稀释剂法涉及的各项计算参数;此外,双稀释剂法数据批量导入和计算将极大地提高同位素数据的处理效率。因此,DS_CAL 将有效推动同位素双稀释剂法在非传统稳定同位素领域的应用。

致谢:感谢两位匿名评审人在论文评审过程中给本文提出的宝贵意见。

References

Albarède F, Telouk P, Blichert-Toft J, Boyet M, Agranier A, Nelson B. 2004. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 2725~2744.

Anbar A D. 2004. Molybdenum stable isotopes: observations, interpretations and directions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55: 429~454.

Dodson M. 1970. Simplified equations for double-spiked isotopic analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34: 1241~1244.

Fan Jingjing, Li Jie, Wang Qiang, Zhang Le, Zhang Jing, Zeng Xianglan, Ma Lin, Wang Zilong. 2020. High-precision molybdenum isotope analysis of low-Mo igneous rock samples by MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 545: 119648.

Galer S J G. 1999. Optimal double and triple spiking for high precision lead isotopic measurement. *Chemical Geology*, 157: 255~274.

Holden N E, Coplen T B, Böhlke J K, Tarbox L V, Benefield J, de Laeter J R, Mahaffy P G, O'Connor G, Roth E, Tepper D H, Walczyk T, Wieser M E, Yoneda S. 2018. IUPAC periodic table of the elements and isotopes (IPTEDI) for the education community (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 90: 1833~2092.

Huang Fang. 2011. Non-traditional stable isotope fractionation at high temperatures. *Acta Petrologica Sinica*, 27: 365~382 (in Chinese with English abstract).

Johnson C M, Beard B L. 1999. Correction of instrumentally produced mass fractionation during isotopic analysis of Fe by thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 193: 87~99.

Kendall B, Dahl T W, Anbar A D. 2017. The stable isotope

- geochemistry of molybdenum. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82: 683~732.
- Li Jie, Liang Xirong, Zhong Lifeng, Wang Xuance, Ren Zhongyuan, Sun Shengling, Zhang Zhaofeng, Xu Jifeng. 2014. Measurement of the isotopic composition of molybdenum in geological samples by MC-ICP-MS using a novel chromatographic extraction technique. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38: 345~354.
- Li Jin, Zhu Xiangkun, Tang Suohan, Zhang Kan. 2016. High-precision measurement of molybdenum isotopic compositions of selected geochemical reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40: 405~415.
- Liang Y H., Halliday A N., Siebert C., Fitton J G., Burton K W., Wang K L., Harvey J. 2017. Molybdenum isotope fractionation in the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 199: 91~111.
- Liu Jie, Wen Hanjie, Zhang Yuxu, Fan Haifeng, Zhu Chuanwei. 2016. Precise Mo isotope ratio measurements of low-Mo (ng/g) geological samples using MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31: 1287~1297.
- Rudge J F., Reynolds B C., Bourdon B. 2009. The double spike toolbox. *Chemical Geology*, 265: 420~431.
- Russell W A., Papanastassiou D A., Tombrello T A. 1978. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42: 1075~1090.
- 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: 1032.
- Skierszkan E., Amini M., Weis D. 2015. A practical guide for the design and implementation of the double-spike technique for precise determination of molybdenum isotope compositions of environmental samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407: 1925~1935.
- Tan Decan, Zhu Jianming, Wang Jing, Tao Faxiang, Zeng Li. 2016. The principle and application of isotopic double spike technique I: principle. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35: 138~145 (in Chinese with English abstract).
- Tan Decan, Zhu Jianming, Li Shehong, Ren Kun, Zhao Bo, Wang Jing, Zeng Li. 2017. The principle and application of isotopic double spike technique II: The application. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 36: 948~954 (in Chinese with English abstract).
- Teng Fangzhen, Dauphas N., Watkins J M. 2017. Non-traditional stable isotopes: retrospective and prospective. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82: 1~26.
- Wang Zhibing, Ma Jinlong, Li Jie, Zeng Ti, Zhang Zhuoying, He Xinyue, Zhang Le, Wei Gangjian. 2020. Effect of Fe-Ti oxides on Mo isotopic variations in lateritic weathering profiles of basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 286: 380~403.
- Wen Hanjie, Zhang Yuxu, Fan Haifeng, Hu Ruizhong. 2010. Mo isotopes in the Lower Cambrian formation of southern China and its implications on paleo-ocean environment. *Chinese Science Bulletin*, 55: 176~181 (in Chinese with English abstract).
- Wen Hanjie, Carignan J., Cloquet C., Zhu Xiangkun, Zhang Yuxu. 2010. Isotopic delta values of molybdenum standard reference and prepared solutions measured by MC-ICP-MS: proposition for delta zero and secondary references. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25: 716~721.
- Wen Hanjie, Carignan J., Zhang Yuxu, Fan Haifeng, Cloquet C., Liu Shirong. 2011. Molybdenum isotopic records across the Precambrian-Cambrian boundary. *Geology*, 39: 775~778.
- Yang Lu. 2009. Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS: a review. *Mass Spectrom Rev.*, 28: 990~1011.
- Yang Lu, Tong Shuoyun, Zhou Lian, Hu Zhaochu, Mester Z., Meija J. 2018. A critical review on isotopic fractionation correction methods for accurate isotope amount ratio measurements by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33: 1849~1861.
- Zhang Le, Ren Zhongyuan, Xia Xiaoping, Li Jie, Zhang Zhaofeng. 2015. Isotope maker: a Matlab program for isotopic data reduction. *International Journal of Mass Spectrometry*, 392: 118~124.
- Zhang Le, Li Jie, Xu Yigang, Ren Zhongyuan. 2018. The influence of the double spike proportion effect on stable isotope (Zn, Mo, Cd, and Sn) measurements by multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry (MC-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33: 555~562.
- Zhao Peipei, Li Jie, Zhang Le, Wang Zhibing, Kong Dexin, Ma Jinlong, Wei Gangjian, Xu Jifeng. 2016. Molybdenum mass fractions and isotopic compositions of international geological reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40: 217~226.
- Zhu Jianming, Tan Decan, Wang Jing. 2018. The numerical optimization of isotope double spike and its applications. *Acta Petrologica Sinica*, 34: 251~260 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Xiangkui, Wang Yue, Yan Bin, Li Jin, Dong Aiguo, Li Zhihong, Sun Jian. 2013. Developments of non-traditional stable isotope geochemistry. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 36: 651~688 (in Chinese with English abstract).

参 考 文 献

- 黄方. 2011. 高温下非传统稳定同位素分馏. *岩石学报*, 27: 365~382.
- 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: 138~145.
- 谭德灿, 朱建明, 李社红, 任堃, 赵博, 王静, 曾理. 2017. 同位素双稀释剂法的原理与应用 II: 应用部分. *矿物岩石地球化学通报*, 36: 948~954.
- 温汉捷, 张羽旭, 樊海峰, 胡瑞忠. 2010. 华南下寒武统地层的 Mo 同位素组成特征及其古海洋环境意义. *科学通报*, 55: 176~181.
- 朱建明, 谭德灿, 王静. 2018. 同位素双稀释剂技术的数值模拟与应用. *岩石学报*, 34: 251~260.
- 朱祥坤, 王跃, 闫斌, 李津, 董爱国, 李志红, 孙剑. 2013. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展. *矿物岩石地球化学通报*, 32: 651~688.

A new data reduction platform (DS_CAL) for double-spike technique and its application in geochemistry

ZHAO Yan^{*1)}, WEN Hanjie²⁾, ZHOU Zhengbin¹⁾, WAN Jianjun¹⁾

1) *State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang, Jiangxi 330013, China;*

2) *State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550002, China*

** Corresponding author: zhaoyan@ecut.edu.cn*

Abstract

This century has witnessed the improvement of multi-collector-inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) and thermal ionization mass spectrometry (TIMS), which led to the breakthrough in analytical methods for many non-traditional stable isotopes (e. g. , Li, B, Mg, Ca, Mo, Cd, Fe and Zn). Accuracy of isotope measurement is dependent on proper correction methods for instrumental mass fractionation. The double-spike technique has been proposed as one of the most suitable correction methods for the precise and accurate measurement. However, complex mathematical calculations impede the application of this technique. This study designed a Microsoft Excel VBA based data reduction platform named “DS_CAL” for processing of double-spike technique data. The platform can conduct batch data input, element addition and parameter modification, and batch calculation for data obtained with the double-spike technique. The platform also provides two calculation models for stable and radiogenic isotopes. In addition, the calculation parameters (including the double spike composition) of DS_CAL can be flexibly modified. This study also shows an example of Mo isotope for the application of DS_CAL. This technique can be applied to all isotope systems that are suitable for double-spike technique which will promote its extensive application to isotopic analysis.

Key words: mass dependent fractionation; double-spike technique; mathematical calculations; data reduction platform; geochemical application