

## 同位素双稀释剂技术三种主要算法的比较研究

谭德灿<sup>1</sup> 朱建明<sup>2\*</sup> Thomas M. Johnson<sup>3</sup> 秦海波<sup>1</sup>

1 中国科学院地球化学研究所 贵阳 550081; 2 中国地质大学(北京) 北京 100083;

3 University of Illinois at Urbana-Champaign Urbana 061801

随着多接收杯电感耦合等离子体质谱技术(MC-ICP-MS)的推广, 同位素双稀释剂法(double spike)的开发与应用已成为地球化学、环境科学等学科领域研究的关键技术。该方法能够有效的校正含有 4 个或 4 个以上同位素的元素在样品分离与纯化和质谱测定过程中因空间电荷等效效应引起的同位素分馏效应。目前, 双稀释剂法经过半个世纪的发展, 现已较为成熟, 在国际上已形成三种主流的算法, 可将其归纳为: ① Siebert 模式, 即在 Hofmann(1971)和 Johnson and Beard(1999)等的基础上, 由 Siebert 等于 2001 年给出详细的推导和迭代运算过程, 该模式是在几何的三维空间内求解线与面之间的交点来实现对质量歧视的校正<sup>[1]</sup>。② Johnson 模式, 由伊利诺伊大学 Johnson 教授于 1999 年在 N-TIMS 上开发, 其总结了 Eugster 等(1969)、Russell 等(1978)的经验, 提出经两个等式迭代剥离出稀释剂与样品的同位素组成来实现数据的分馏校正<sup>[2]</sup>。③ Rudge 模式, 早期 Gale(1969)、Hamelin 等(1985)等使用线性律外加混合模型建立由三个等式组成的方程组, 并通过解线性解方程组来实现整个过程的分馏校正, 后期随着指数分馏规律的推广与应用, Albarède and Beard(2004)、Rudge 等(2009)将其推广到了非线性的方程组, 并通过数值迭代(牛顿迭代)的方式求解<sup>[3]</sup>。

对于上述三种迭代算法所引入的误差增量大小目前尚未被有效的评估。本次研究在 Mento-Carlo 误差模型的基础上, 以  $^{77}\text{Se}$ - $^{74}\text{Se}$ 、 $^{50}\text{Cr}$ - $^{54}\text{Cr}$ 、 $^{97}\text{Mo}$ - $^{100}\text{Mo}$  等双稀释剂为例, 分别对不同模式运算下得到数据的准确度、精密度, 以及该模式的适用条件进行了比较研究, 其中 Siebert 模式、Johnson 模式和 Rudge 模式在最佳  $P$  值(spike/sample)下获得的数据的准确度和精密度基本一致, 在当前测量精度内无偏差。三种校正模式下对 NIST 3149, NIST 979, NIST 3134 等的测量模拟值进行校正后值均为:  $\delta^{82/78}\text{Se} = 0.00 \pm 0.07\%$ ,  $\delta^{53/52}\text{Cr} = 0.00 \pm 0.03\%$ ,  $\delta^{98/95}\text{Mo} = 0.00 \pm 0.05\%$ 。目前而言, Johnson 模式易受 Under spike 和 Over spike 的影响, 而 Rudge 模式计算过程复杂, Siebert 模式应用范围最广, 已经较为成熟。本次研究以期国内研究人员对双稀释剂的理解和迭代模式的选择提供指导的作用。

本文系国家 973 计划项目(2014CB238903)和国家自然科学基金项目(41473028, 41273029)的联合资助。

### 参考文献

- [1] Siebert et al. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2001, 2(7): 1032.
- [2] Johnson et al. Selenium isotope ratios as indicators of selenium sources and oxyanion reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63 (18):2775–2783.
- [3] Rudge et al. The double spike toolbox. *Chemical Geology*, 2009, 265(3-4): 1–12.