

热电离质谱测定钙同位素过程中双稀释剂的选择

刘芳^{1,2}, 祝红丽^{1,2}, 谭德灿^{2,3}, 刘峪菲^{1,2}, 康晋霆^{1,4},
朱建明³, 王桂琴¹, 张兆峰¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 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, 贵州 贵阳 550002;
4. 中国科学技术大学, 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 安徽 合肥 230026)

摘要:本研究从理论和实践两方面详细阐述了热电离质谱法(TIMS)测定钙同位素过程中双稀释剂种类的选择,以及样品与双稀释剂最佳稀释比的确定。结果表明:在TIMS测定中, ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂比目前常用的 ^{42}Ca - ^{48}Ca 和 ^{43}Ca - ^{48}Ca 双稀释剂更具优势。首先,尽管使用 ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂可能产生较大的误差,但其与样品存在较大的稀释比区间,即 ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂的最小误差变化更为稳定,可以允许更为宽泛的样品和稀释剂的混合比例;其次, ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂的平均质量数与目标比值 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 的平均质量数仅相差0.5,在样品量较少或者测量过程中分馏效应较大时,使用 ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂做仪器分馏校正产生的偏差最小;最后, ^{42}Ca 和 ^{43}Ca 易被同时接收且离子光学聚焦效应较小,可降低或消除仪器本身微小改变对信号不稳定性的影响,有利于保证数据精确度。综上, ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂可作为TIMS测量钙同位素的首选。

关键词:钙同位素;双稀释剂; ^{42}Ca - ^{43}Ca ;热电离质谱(TIMS)

中图分类号:O657.63 文献标志码:A 文章编号:1004-2997(2016)04-0310-09

doi:10.7538/zpxb.youxian.2016.0031

Optimization of Calcium Double-Spike on Measuring Calcium Isotopic Compositions by Thermal Ionization Mass Spectrometer (TIMS)

LIU Fang^{1,2}, ZHU Hong-li^{1,2}, TAN De-can^{2,3}, LIU Yu-fei^{1,2},
KANG Jin-ting^{1,4}, ZHU Jian-ming³, WANG Gui-qin¹, ZHANG Zhao-feng¹

(1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
4. CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Detailed investigations on how to choose the optimal double-spike and the

收稿日期:2015-08-28;修回日期:2016-03-24

基金项目:国家自然科学基金重大项目(41490632);国家自然科学基金重点项目(91328204);国家自然科学基金面上项目(41373007);同位素地球化学国家重点实验室项目(SKLIG-JY-12-01,SKLIG-JY-13-03,SKLIG-KF-13-03)资助

作者简介:刘芳(1990—),女(汉族),湖北人,博士研究生,同位素地球化学专业。E-mail: fangliu@gig.ac.cn

通信作者:张兆峰(1973—),男(汉族),江苏人,研究员,从事同位素地球化学分析研究。E-mail: zfzhang@gig.ac.cn

网络出版时间:2016-07-05;网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20160705.1218.014.html>

optimal mixture ratios of the two single spikes in the double-spike, as well as on how to determinate the optimal sample/spike ratio range during measurement of calcium isotopic compositions by thermal ionization mass spectrometer (TIMS), were carefully carried out in both theory and practices. Compared to the ^{42}Ca - ^{48}Ca and ^{43}Ca - ^{48}Ca double-spikes, which are used widely, ^{42}Ca - ^{43}Ca double-spike has its distinctive advantages. Firstly, although the error on the fractionation factor α is relatively bigger when using ^{42}Ca - ^{43}Ca double-spike, but it only fluctuates a little at a much wide range of sample/spike ratio in spiked samples than using the ^{42}Ca - ^{48}Ca or ^{43}Ca - ^{48}Ca . Secondly, the average mass of the two isotopes in ^{42}Ca - ^{43}Ca double-spike and target $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratio, only differs by 0.5 mass unit from each other, thus errors in the corrected ratio resulted from fractionation correction will be minimized, especially when a lower amount of sample was loaded and/or the large fractionation on the instrument occurred during mass determination. Finally, ^{42}Ca and ^{43}Ca can be simultaneously collected by TIMS without significant ion optic effect, which can enhance the data quality collected. In summary, ^{42}Ca - ^{43}Ca double-spike should be the optimal one to be used in the double-spike technique for precisely measuring calcium isotopic compositions by TIMS.

Key words: Ca isotopes; double-spike; ^{42}Ca - ^{43}Ca ; thermal ionization mass spectrometer (TIMS)

双稀释剂技术(double-spike technique)是一项较为成熟的分析技术,适用于分析任意含4个以上同位素的元素体系,可有效校正同位素在化学分离和质谱测定过程中发生的分馏,从而获取自然样品的真实同位素组成^[1-2],在非传统稳定同位素领域应用广泛^[3-4]。双稀释剂是由两种单稀释剂按照一定的比例混合而成,其种类不仅关系到能否准确校正分析过程中产生的分馏,而且还会影响测定结果的准确度和精密度。与样品一样,双稀释剂自身的同位素组成较难准确地直接测定,但在已知标样的同位素比值及其与真值之间的分馏系数的前提下,可通过标样与稀释剂混合溶液间接获得^[5]。

双稀释剂的种类以及稀释剂与样品的混合比例是影响测定结果精密度和准确度的两个主要因素。选择最佳的双稀释剂组合需要综合考虑多种因素,其中最为关键的因素是由双稀释剂引起的误差一定要小^[6]。针对不同的同位素体系,选择误差最小化的标准是不同的。一般对稳定同位素体系(如Ca、Fe等)而言,样品与标样之间的分馏系数 α (即自然分馏系数 α)的误差越小越好;而对于放射性同位素体系(如Pb),则倾向于选择某些特定的同位素比值作

为考察对象(如 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值),此比值误差越小精度越高。

本工作测定的钙同位素属于稳定同位素,因此选用自然分馏系数 α 作为误差最小化的标准,从理论计算和实际测试两个方面对热电离质谱(TIMs)测定钙同位素过程中双稀释剂的选择进行讨论。通过Double-Spike Toolbox,模拟计算不同双稀释剂条件下的误差变化,从而确立最佳的双稀释剂组合,并在此基础上,计算稀释剂中最佳单稀释剂比例和对应的最佳双稀释剂与样品的混合比例。

1 Ca同位素测定的现状

Ca有6个稳定同位素,分别是 ^{40}Ca 、 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 、 ^{46}Ca 及 ^{48}Ca ,其丰度分别为96.941%、0.647%、0.135%、2.086%、0.004%和0.187%^[7-8]。Ca同位素值的表征一般用 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 表示,其计算公式如下^[9]:

$$\delta^{44/40}\text{Ca} = \left[\frac{(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{样品}}}{(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{标样}}} - 1 \right] \times 1000$$

标样多采用NIST SRM915a。钙同位素的测定方法主要有热电离质谱法和多接收电感耦合等离子体质谱法(MC-ICP-MS)。与TIMS相比,MC-ICP-MS测定钙同位素存在较

多的难点与不足。首先,同质异位素的干扰较大,如 $^{40}\text{ArH}^{2+}$ 、 $^{88}\text{Sr}^{2+}$ 、 $^{14}\text{N}_3^+$ 、 $^{40}\text{K}^+$ 和 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{2+}$ 等的干扰^[10-12];其次, ^{40}Ca 的自然丰度约为97%,而MC-ICP-MS测定采用 ^{40}Ar 作为载气,因此不能直接测试 ^{40}Ca ;再次,钙同位素在化学分离过程中存在明显的分馏现象^[13],而MC-ICP-MS测定采用的是样品标样间插法,在不使用双稀释剂的情况下无法校正该过程的分馏,所以要求回收率尽量接近100%;最后,MC-ICP-MS测试过程中不易长时间保持仪器状况稳定,这可能会影响数据的精密度和准确度。Fietzke等^[14]和Wieser等^[15]尝试在MC-ICP-MS上测定钙同位素,他们采用样品与标样尽量匹配、使用膜去溶喷雾器和提高分辨率等方法降低干扰,虽有成效但并没有从根本上解决问题。与MC-ICP-MS相比,TIMS是一个相对成熟且精度更高的测试方法,其受同质异位素的干扰极少,而且双稀释剂技术可同时校正化学分离和质谱测定过程中的同位素分馏,是钙同位素测定的首选仪器,其缺点是样品准备及单次测试时间较长,总体效率较低。

采用TIMS测定钙同位素,目前常用的高丰度稀释剂主要有 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 和 ^{48}Ca ,故存在3种双稀释剂组合,即 ^{42}Ca - ^{43}Ca 、 ^{42}Ca - ^{48}Ca 和 ^{43}Ca - ^{48}Ca 。Russell等^[7]首次使用 ^{42}Ca - ^{48}Ca 双稀释剂校正仪器分馏,获得的数据精度为 $\pm 0.5\%$ 。之后,大多数实验室采用 ^{42}Ca - ^{48}Ca ^[16-19]或 ^{43}Ca - ^{48}Ca ^[20-22]双稀释剂,而 ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂的使用较晚^[23-24]。除以上3种常见的双稀释剂外,Fletcher等^[25]曾使用 ^{43}Ca - ^{46}Ca 双稀释剂,但由于 ^{46}Ca 丰度较低,富集困难,其应用范围受到限制。

由于钙在化学分离和质谱测定过程中都存在明显的分馏现象^[26-27],因此,必须进行分馏校正才能得到样品真实的同位素比值。Russell等^[7]使用TIMS测定Ca同位素时发现,指数分馏定律比线性或平衡分馏定律更符合仪器的实际分馏情况。但是,Jungeck等^[28]发现,对于没有添加稀释剂的样品,用指数分馏 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 校正 $^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 时存在明显的偏差。Hart等^[29]认为在TIMS上Ca的分馏并不严格遵循指数分馏定律,提出了不同分馏储库的混合是造成偏差的主要原因。Fantle等^[4]认为在TIMS测

定过程中,样品点在钼带不同位置上的离子化时间不同,因此造成实际的分馏情况更为复杂。尽管以上结论有所不同,但多数情况下,在TIMS上测定Ca同位素是遵循指数分馏定律的,只是对于明显偏离指数分馏的数据点要慎重对待。

2 分析和计算方法

本实验所有分析均在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室进行,前处理在净化室完成,质谱测定在Triton TIMS上实现,具体的化学分离流程参考文献^[30]。

2.1 自然分馏系数 α 的误差模拟计算以及样品与稀释剂混合区间的计算

本实验的误差利用Double-Spike Toolbox (www.johnrudge.com/doublespike),在Matlab语言环境中进行模拟计算^[31]。计算过程需要4个同位素,其中有2个作为稀释剂。例如,针对 ^{42}Ca - ^{48}Ca 双稀释剂,可选用 ^{40}Ca 、 ^{42}Ca 、 ^{44}Ca 和 ^{48}Ca 共4个同位素进行误差模拟计算。Ca有6个稳定同位素,4个同位素的组合有15种,再从中选择2个作为双稀释剂的可能性有6种,因此一共有90种可能的组合,但其中自然分馏系数 α 的误差小于 2×10^{-4} u的只有31种^[31]。

目前常用的3种双稀释剂组合为 ^{42}Ca - ^{48}Ca 、 ^{43}Ca - ^{48}Ca 和 ^{42}Ca - ^{43}Ca ,涉及的3种高纯单稀释剂 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 和 ^{48}Ca 纯度分别为96.8% (^{42}Ca)、90.0% (^{43}Ca)和97.8% (^{48}Ca),由Isoflex公司提供。通过模拟计算发现, ^{42}Ca - ^{48}Ca 双稀释剂测定 ^{40}Ca 、 ^{42}Ca 、 ^{44}Ca 和 ^{48}Ca 四种同位素误差最小; ^{43}Ca - ^{48}Ca 双稀释剂测定 ^{40}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 和 ^{48}Ca 四种同位素误差最小;而 ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂测定 ^{40}Ca 、 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 和 ^{44}Ca 四种同位素误差最小。据此,针对这3种双稀释剂组合,分别进行误差模拟计算,并从理论上计算自然分馏系数 α 的误差,由此大致确定最佳的单稀释剂比例以及双稀释剂与样品的混合比例区间。

2.2 实际样品检测

本实验所用的高纯 ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂是Isoflex公司的碳酸盐固体粉末。分别称取约50 mg ^{42}Ca 碳酸盐和约10 mg ^{43}Ca 碳酸盐,将稀释剂粉末一起溶解于750 mL 5% HNO_3 溶液中,配制成 ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂。为了确定稀

释剂与样品的最佳比例,并对理论计算的区间范围进行检测,称取多份等量的 NIST SRM915a 标样于 7 mL 聚四氟乙烯杯中,依次添加不同质量的双稀释剂,混合均匀并蒸干。将含有 5 μg Ca 的样品点到已去气的钽单带上,用 10% H_3PO_4 溶液作为激发剂,每个样品的测量时间为 1~2 h(包括升温时间)。

2.3 数据校正的分馏定律

TIMS 测定 Ca 同位素过程中存在明显的分馏现象^[32-33],因此必须对原始数据进行分馏校正。本实验计算样品的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 时,采用指数分馏进行校正计算,具体的迭代计算方法参见文献[20],这里简要介绍如下:

在一个三维坐标系中,假设 x, y, z 三个坐标轴分别由 $^{43}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$, $^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$, $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ 同位素值表示。如果不存在同位素分馏,实际样品、稀释剂和混合物的 Ca 同位素组成应该落在同一条直线上,而实际测得的混合物结果却落在直线之外,说明存在分馏现象。用 β 表示实际样品的真实结果与仪器测试结果之间的分馏系数, Q 表示样品与稀释剂中 ^{42}Ca 的比值,即 $Q = ^{42}\text{Ca}_{\text{样品}} / ^{42}\text{Ca}_{\text{稀释剂}}$,根据简单的数学几何关系,得到:

$$Q_{42(40)} = \frac{[(^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{测定值}} - (^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{稀释剂}}]}{[(^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{样品}} - (^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{测定值}}]} \quad (1)$$

$$Q_{42(44)} = \frac{[(^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{测定值}} - (^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{稀释剂}}]}{[(^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{样品}} - (^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{测定值}}]} \quad (2)$$

如果 $|(1) - (2)| < 10^{-6}$ 不成立,则令 $Q = (Q_{42(40)} + Q_{42(44)})/2$,得到 $(^{43}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{计算}} = [(^{43}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{稀释剂}} + Q(^{43}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{样品}}]/(1 + Q)$,令 $\beta_{\text{初始值}} = \log[(^{43}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{计算}} / (^{43}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{测定值}}] / \log(43/42)$,开始迭代计算;当 $|(1) - (2)| < 10^{-6}$ 成立,则停止迭代计算,从而得到混合物的同位素比值,扣除已知的稀释剂组成,即可得到样品的真实 Ca 同位素组成,详细的流程图可参考文献[20]。

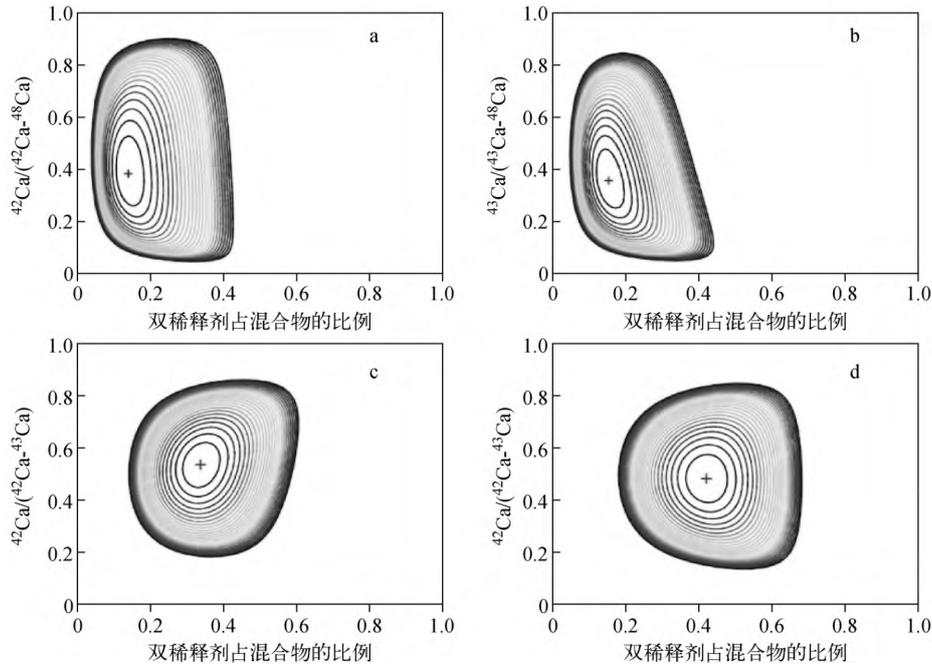
3 结果与讨论

双稀释剂的选择需要综合考虑多种因素,如稀释剂的丰度、成本、对结果精度的影响、是否便于仪器测量、离子光学效应的影响等。从自然丰度的角度考虑,最好选用 ^{43}Ca 和 ^{46}Ca ,但由于 ^{46}Ca 丰度较低,富集难度高,因此并不实

用。下面仅针对目前常用的 ^{42}Ca - ^{48}Ca 、 ^{43}Ca - ^{48}Ca 和 ^{42}Ca - ^{43}Ca 三种双稀释剂组合,从理论计算和样品的实际检测结果两方面进行探讨。

3.1 双稀释剂与误差的理论模拟计算

由 2.1 节的模拟计算结果可得到双稀释剂和稀释剂与样品混合比例的误差等值线图,示于图 1,以及双稀释剂比例与自然分馏系数 α 的误差之间的相关关系图,示于图 2。图 1a 中,对于 ^{42}Ca - ^{48}Ca 双稀释剂,最佳的单稀释剂比例 $^{42}\text{Ca} : ^{48}\text{Ca} = 37.5\% : 60.0\% \approx 5 : 8$,最佳的双稀释剂与样品比值为 $14.1\% : 85.9\%$;图 1b 中,对于 ^{43}Ca - ^{48}Ca 双稀释剂,最佳的单稀释剂比例 $^{43}\text{Ca} : ^{48}\text{Ca} = 32.6\% : 62.4\% \approx 1 : 2$,最佳的双稀释剂与样品比值为 $15.3\% : 84.7\%$;图 1c 中,对于 ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂,最佳的单稀释剂比例 $^{42}\text{Ca} : ^{43}\text{Ca} = 51.5\% : 42.3\% \approx 1 : 1$,最佳的双稀释剂与样品比值为 $33.4\% : 66.6\%$;图 1d 中,使用的是 ^{42}Ca 和 ^{43}Ca 纯稀释剂,计算得到的最佳单稀释剂组成分别是 $48.3\% ^{42}\text{Ca}$ 和 $51.7\% ^{43}\text{Ca}$,接近于 $1 : 1$,最佳的双稀释剂与样品比值为 $42.5\% : 57.5\%$ 。可见,100% 纯稀释剂与高纯稀释剂相比,最佳的单稀释剂比值都接近于 1,纯度越高的稀释剂,双稀释剂占混合物的最佳比例越高,但对最终测定结果的校正不会有明显影响。从图 2 可以看出, ^{42}Ca - ^{43}Ca 的理论最低误差相对较大,约为 ^{42}Ca - ^{48}Ca 和 ^{43}Ca - ^{48}Ca 的理论最低误差的 2 倍;但在误差一定的条件下, ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂具有更宽的样品-稀释剂混合区间,即 ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂的最小误差变化更为稳定,可以允许更为宽泛的样品和稀释剂的混合比例。对于 ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂,理论上 ^{42}Ca 和 ^{43}Ca 最佳的单稀释剂比接近 $1 : 1$,但当单稀释剂比增大至 $5 : 1$ 时,误差变化不大,示于图 2c。另外,从图 2c、2d 中可以看出,在自然分馏系数 α 的误差小于 4% 的条件下,稀释剂与样品的比值可以在 $0.12 : 0.88 \sim 0.76 : 0.24$ (即 $1 : 7 \sim 1 : 0.32$) 之间变化。因 ^{43}Ca 的价格比 ^{42}Ca 高出 1 个数量级以上,因此,在不影响数据精密度和准确度的前提下,可将 ^{42}Ca 和 ^{43}Ca 最佳单稀释剂比提高至 $5 : 1$,此时,最佳的稀释剂与样品混合比例是 $33.4\% : 66.6\%$,约为 $1 : 2$,可满足误差小于 4% 的要求。



注: a. ^{42}Ca - ^{48}Ca 双稀释剂测定 ^{40}Ca 、 ^{42}Ca 、 ^{44}Ca 和 ^{48}Ca 四种同位素的误差; b. ^{43}Ca - ^{48}Ca 双稀释剂测定 ^{40}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 和 ^{48}Ca 四种同位素的误差; c. ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂测定 ^{40}Ca 、 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 和 ^{44}Ca 四种同位素的误差; d. 纯 ^{42}Ca 和 ^{43}Ca 单稀释剂测定 ^{40}Ca 、 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 和 ^{44}Ca 四种同位素的误差; 误差等值线的间隔是1%, 最大为25%, 中间的字表示最小的误差点, 即最佳的比例值

图1 自然分馏系数 α 的误差等值曲线图

Fig. 1 Contour plots of error in α for the Ca double-spike

3.2 双稀释剂的选择

通过对 ^{42}Ca - ^{48}Ca 、 ^{43}Ca - ^{48}Ca 和 ^{42}Ca - ^{43}Ca 三种双稀释剂进行理论误差计算,发现 ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂与另外两种双稀释剂相比,稀释剂与样品的混合比例变化范围更大,这有利于实验操作。下面从实验方面讨论 ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂的优点,并确定样品与稀释剂的最佳比值。

3.2.1 双稀释剂平均质量数与目标比值平均质量数差值的影响 Wasserburg等^[34]假设真实的分馏定律是指数分馏定律,对 $^{150}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$ 校正发现,当平均质量差为0时,分馏校正结果无偏差;当平均质量差为3时,偏差较大;即目标比值平均质量数和双稀释剂的平均质量数越接近,偏差越小;当两者差异超过2时,校正引起的偏差不容忽视。类似现象在Vance等^[35]的Nd同位素研究工作中也有发现,值得注意的是,Gopalan等^[36]证实了钙同位素测定过程中也存在这个规律。 ^{42}Ca - ^{43}Ca 、 ^{42}Ca - ^{48}Ca 和 ^{43}Ca - ^{48}Ca 双稀释剂的平均质量数分别是42.5、45和45.5,而目标比值 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 的平均质量

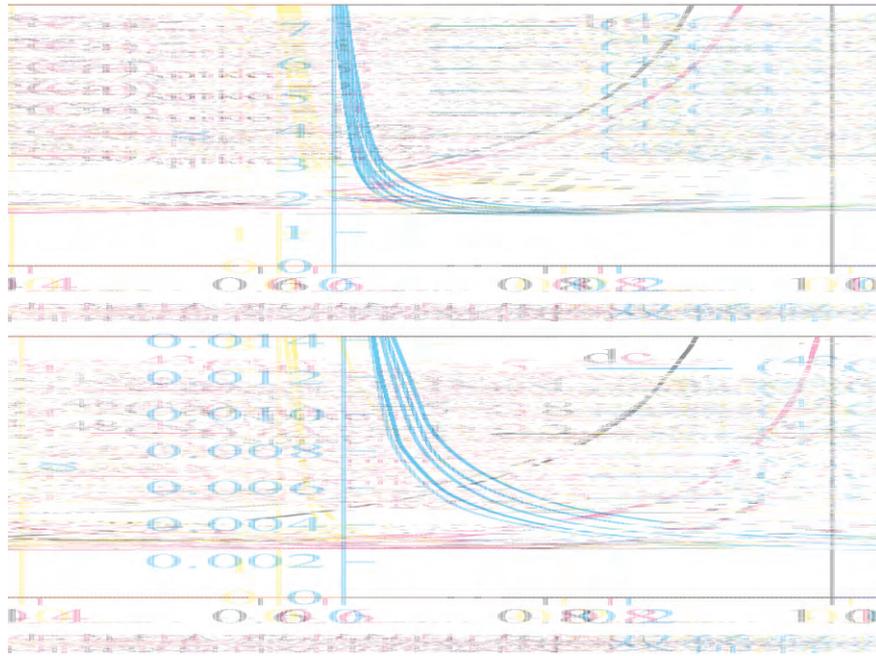
数是42,与 ^{42}Ca - ^{43}Ca 平均质量数仅相差0.5。因此,理论上可认为用 ^{42}Ca - ^{43}Ca 作为双稀释剂最有利于分馏校正。

3.2.2 信号同时接收与非同时接收的差异

采用TIMS测定钙同位素过程中,由于受仪器本身条件的限制,一般不建议或很难实现 ^{40}Ca ~ ^{48}Ca 的同时接收,因此需要设置2个测定系列。通常情况下,将 ^{40}Ca ~ ^{44}Ca 设置在第一系列, ^{44}Ca ~ ^{48}Ca 设置在第二系列。本实验在法拉第杯的设置上分为两个系列:第一系列为 ^{40}Ca 、 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 和 ^{44}Ca ,第二系列为 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 和 ^{48}Ca 。如果TIMS在同一个系列上同时测定所有的Ca同位素,那么 ^{40}Ca 或 ^{48}Ca 的边缘杯效应可能比较明显,且离子光学聚焦效应也需要引起注意^[37],这都会影响数据的可靠性。因此,利用两个系列测试Ca同位素时需要考虑两个问题:一是各个接收杯的离子光学聚焦效应是否可以接受;二是双稀释剂在两个不同系列上的信号是否稳定。在法拉第杯设置时,由于 ^{42}Ca 与 ^{43}Ca 质量数相差较小,接收杯相邻而

置, ^{42}Ca 与 ^{43}Ca 的信号较易被同时接收, 且离子光学效应小。不同接收模式对 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 测定结果校正的影响示于图 3。可以看出, 当信号没有被同时接收时, 利用指数分馏校正得到的结果波动幅度较大; 而当信号被同时接受时, 校正得到的结果很稳定。从这个角度考虑, ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂较其他两种组合更具优势。

3.2.3 样品与稀释剂最佳比例的确定 在一系列 $50\ \mu\text{g}$ NIST SRM915a 等量标样中混合不同质量的稀释剂, 分别对其进行测定, 结果表明, 当 NIST SRM915a 的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值可接受误差为 ± 0.1 时, 稀释剂与样品的最佳比例约为 $1:6$, 稀释剂的量有较大的变化范围 ($(0.3 \pm 0.05)\ \text{g}$ 双稀释剂或 $(8.3 \pm 1.4)\ \mu\text{g}$ 钙), 这与



注: a. ^{42}Ca - ^{48}Ca 双稀释剂的最小理论误差是 1.5% ; b. ^{43}Ca - ^{48}Ca 双稀释剂的最小理论误差是 1.7% ; c. ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂的最小理论误差是 3.3% ; d. 3 种双稀释剂在最佳单稀释剂条件下的误差结果

图 2 双稀释剂比例与自然分馏系数 α 的误差之间的相关关系

Fig. 2 Plots of error in α against proportion of double spike in double-spike sample mixture



注: a. 非同时接收, 绿色数据是用 $^{42}\text{Ca}/^{43}\text{Ca}$ 校正的结果, 蓝色数据是用 $^{43}\text{Ca}/^{48}\text{Ca}$ 校正的结果, 红色数据是用 $^{42}\text{Ca}/^{48}\text{Ca}$ 校正的结果, 数据波动较大; b. 同时接收, 绿色数据是用 $^{42}\text{Ca}/^{43}\text{Ca}$ 校正的结果, 蓝色数据是用 $^{43}\text{Ca}/^{48}\text{Ca}$ 校正的结果, 红色数据是用 $^{43}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 校正的结果, 数据波动较小;

括号中(1)和(2)分别表示第一系列和第二系列的数据

图 3 不同接收模式对 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 测定结果校正的影响

Fig. 3 Variation of measured $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratios normalized to different ratios under different collection modes

理论计算结果一致。相应地,在此比例下, ^{40}Ca 与 ^{42}Ca 的最佳比值约为7,与文献值相当^[7,23]。

3.3 ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂的测定精度与部分标样的测定结果

在文献^[5]的基础上,将本实验与最新的文献报告测试精度和标样测试结果一同列入表1。可以看出,早期主要使用的双稀释剂是 ^{43}Ca - ^{48}Ca 或 ^{42}Ca - ^{48}Ca , ^{42}Ca - ^{43}Ca 的使用相对较晚;在当前质谱测定技术条件下, ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂与 ^{43}Ca - ^{48}Ca

和 ^{42}Ca - ^{48}Ca 双稀释剂的测定精度相差不大,实验数据精度均在 $\pm 0.1\%$ 以内,但多接收(MC)模式的精度明显高于单接收(SC)模式。

本实验使用 ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂对国际标样 NIST SRM915a、IAPSO 海水和 BHVO-2 进行测试,其测定结果与文献值的对比情况列于表2。可见,二者在误差范围内基本一致,这说明本实验选择的双稀释剂以及稀释剂与样品的比例是可行的。

表1 不同实验室测得的 $\delta^{44}\text{Ca}$ 外精度比较

Table 1 Comparison of external precisions of $\delta^{44}\text{Ca}$ with different labs

实验室名称	$\delta^{44}\text{Ca}$ ($\pm 2\text{SE}$)	amu/ $\%$ ($\pm 2\text{SE}$)	仪器	测试技术	双稀释剂	参考文献
SKLIG	0.04~0.10	~0.018	TIMS, Triton	MC	^{42}Ca - ^{43}Ca	本实验
Saskatchewan	0.04~0.10	~0.018	TIMS, Triton	MC	^{42}Ca - ^{43}Ca	Holmden 等(2010) ^[23]
MaxPlanck	0.02~0.1	~0.015	TIMS, Triton	MC	^{42}Ca - ^{43}Ca	Heuser 等(2011) ^[24]
Jacobsen	0.02~0.17	~0.025	TIMS, IsoProbe-T	MC	^{43}Ca - ^{48}Ca	Huang 等(2010,2011) ^[21-22]
Saskatchewan	0.1	0.025	TIMS, Triton	MC	^{42}Ca - ^{43}Ca	Holmden(2005) ^[5]
Bristol	0.1	0.025	TIMS, Triton	MC	^{43}Ca - ^{48}Ca	Kasemann 等(2005) ^[38]
Caltech	0.12	0.03	TIMS, Lunatic	SC	^{42}Ca - ^{48}Ca	Lemarchand 等(2004) ^[17]
Strasbourg	0.2	0.05	TIMS, VG	—	^{43}Ca - ^{48}Ca	Schmitt 等(2003) ^[39]
GEOMAR	0.5	0.125	TIMS, 262	MC	^{43}Ca - ^{48}Ca	Heuser 等(2002) ^[20]
Scripps	0.23	0.0575	TIMS, VG54E	SC	^{42}Ca - ^{48}Ca	Zhu 等(1998) ^[16]
Curtain	0.4	0.1	TIMS, VG354	MC	^{43}Ca - ^{46}Ca	Fletcher 等(1997) ^[25]
Berkley	0.1~0.2	~0.0375	TIMS, VG355	SC	^{42}Ca - ^{48}Ca	Skulan 等(1997) ^[40]
Caltech	0.5	0.125	TIMS, Lunatic	SC	^{42}Ca - ^{48}Ca	Russell 等(1978) ^[7]

注:MC表示多杯同时接收;SC表示单杯跳峰接收

表2 部分国际标样测试结果对比

Table 2 Comparison of $\delta^{44}\text{Ca}$ of international standards

标样	$\delta^{44/40}\text{Ca}$	
	本实验	文献值
NIST SRM915a	$-0.01 \pm 0.10\%$ (2SD, $n=37$)	$0.04 \pm 0.13\%$ (2SD, $n=45$) (Huang 等, 2010) ^[21]
IAPSO 海水	$1.82 \pm 0.10\%$ (2SD, $n=20$)	$1.90 \pm 0.03\%$ (2SE, $n=19$) (Huang 等, 2011) ^[22]
		$1.82 \pm 0.03\%$ (2SE, $n=135$) (Amini 等, 2009) ^[41]
		$1.86 \pm 0.20\%$ (2SE, $n=5$) (Farkaš 等, 2007) ^[42]
		$1.86 \pm 0.05\%$ (2SE, $n=13$) (Holmden 等, 2010) ^[23]
BHVO-2	$0.76 \pm 0.08\%$ (2SD, $n=17$)	$0.75 \pm 0.05\%$ (2SE, $n=20$) (Amini 等, 2009) ^[41]

4 结论

本实验针对目前常用的 ^{42}Ca - ^{48}Ca 、 ^{43}Ca - ^{48}Ca 和 ^{42}Ca - ^{43}Ca 3种双稀释剂,从理论计算和样品的实际检测结果两方面进行探讨。结果表明, ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂比其他两种双稀释剂具有更多的优势:首先,使用 ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂时,样品与稀释剂的混合比例有更宽泛的区间,而且尽管 ^{42}Ca 与 ^{43}Ca 的最佳单稀释剂比例的理论值为1:1,但将其提高至5:1时,理论计

算的自然分馏系数 α 的误差仍然在4‰以下;其次, ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂的平均质量数只与目标比值 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 的平均质量数相差0.5,指数分馏校正时产生的偏差最小;最后,与另外两种双稀释剂相比,在TIMS测定时, ^{42}Ca 和 ^{43}Ca 可被同时接收,离子光学聚焦效应最小,可降低或消除仪器本身微小改变对信号不稳定的影响。综上, ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂是TIMS测定钙同位素的首选。

致谢:感谢张丽鹏博士,刘颖、李欣、孙胜玲和马金龙等老师在实验中给予的帮助。

参考文献:

- [1] DODSON M. 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 [J]. *Journal of Scientific Instruments*, 1963, 40(6): 289.
- [2] GALER S J G. Optimal double and triple spiking for high precision lead isotopic measurement [J]. *Chem Geol*, 1999, 157(3/4): 255-274.
- [3] ALBAREDE F, BEARD B. Analytical methods for nontraditional isotopes[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2004, 55(1): 113-152.
- [4] FANTLE M S, BULLEN T D. Essentials of iron, chromium, and calcium isotope analysis of natural materials by thermal ionization mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 2009, 258(1/2): 50-64.
- [5] HOLMDEN C. Measurement of $\delta^{44}\text{Ca}$ using a ^{43}Ca - ^{42}Ca double spike TIMS technique[J]. *Summary of Investigations*, 2005.
- [6] CUMMING G L. Propagation of experimental errors in lead isotope ratio measurements using the double spike method[J]. *Chemical Geology*, 1973, 11(3): 157-165.
- [7] RUSSELL W A, PAPANASTASSIOU D A, TOMBRELLO T A. Ca isotope fractionation on the earth and other solar system materials[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978, 42(8): 1 075-1 090.
- [8] COPLEN T B, BÖHLKE J K, de BIEVRE P, et al. Isotope-abundance variations of selected elements (IUPAC technical report)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2002, 74(10): 1 987-2 017.
- [9] HIPPLER D, SCHMITT A D, GUSSONE N, et al. Calcium isotopic composition of various reference materials and seawater[J]. *Geostandard Newslett*, 2003, 27(1): 13-19.
- [10] MORGAN J L L, GORDON G W, ARRUA R C, et al. High-precision measurement of variations in calcium isotope ratios in urine by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(18): 6 956-6 962.
- [11] FANTLE M S, TIPPER E T. Calcium isotopes in the global biogeochemical Ca cycle: Implications for development of a Ca isotope proxy[J]. *Earth Science Reviews*, 2014, 129(129): 148-177.
- [12] 祝红丽,张兆峰,刘峪菲,等. 钙同位素地球化学综述[J]. *地学前缘*, 2015, 22(5): 44-53.
- ZHU Hongli, ZHANG Zhaofeng, LIU Yufei, et al. Calcium isotope geochemistry review[J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 44-53(in Chinese).
- [13] RUSSELL W A, PAPANASTASSIOU D A. Calcium isotope fractionation in ion-exchange chromatography[J]. *Analytical Chemistry*, 1978, 50(8): 1 151-1 154.
- [14] FIETZKE J, EISENHAUER A, GUSSONE N, et al. Direct measurement of $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratios by MC-ICP-MS using the cool plasma technique[J]. *Chem Geol*, 2004, 206(1/2): 11-20.
- [15] WIESER M E, BUHL D, BOUMAN C, et al. High precision calcium isotope ratio measurements using a magnetic sector multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(7): 844-851.
- [16] ZHU P, MACDOUGALL J D. Calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62(10): 1 691-1 698.
- [17] LEMARCHAND D, WASSERBURG G J, PAPANASTASSIOU D A. Rate-controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68(22): 4 665-4 678.
- [18] NIELSEN L C, DEPAOLO D J. Ca isotope fractionation in a high-alkalinity lake system: Mono Lake, California[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 118(10): 276-294.
- [19] JOST A B, MUNDIL R, HE B, et al. Constraining the cause of the end-Guadalupian extinction with coupled records of carbon and calcium isotopes[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2014, 396(12): 201-212.
- [20] HEUSER A, EISENHAUER A, GUSSONE N, et al. Measurement of calcium isotopes (ja; math) using a multicollector TIMS technique[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2002, 220(3): 385-397.
- [21] HUANG S C, FARKAS J, JACOBSEN S B. Calcium isotopic fractionation between clinopyroxene and orthopyroxene from mantle peridotites [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2010, 292(3/4): 337-344.

- [22] HUANG S C, FARKAS J, JACOBSEN S B. Stable calcium isotopic compositions of Hawaiian shield lavas: Evidence for recycling of ancient marine carbonates into the mantle[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75(17): 4 987-4 997.
- [23] HOLMDEN C, BÉLANGER N. Ca isotope cycling in a forested ecosystem[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74(3): 995-1 015.
- [24] HEUSER A, TÜTKEN T, GUSSONE N, et al. Calcium isotopes in fossil bones and teeth—Diagenetic versus biogenic origin [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75(12): 3 419-3 433.
- [25] FLETCHER I R, MCNAUGHTON N J, PIDGEON R T, et al. Sequential closure of K-Ca and Rb-Sr isotopic systems in Archaean micas[J]. *Chemical Geology*, 1997, 138(3/4): 289-301.
- [26] OHNO T, HIRATA T. Simultaneous determination of mass-dependent isotopic fractionation and radiogenic isotope variation of strontium in geochemical samples by multiple collector-ICP-mass spectrometry[J]. *Analytical Sciences*, 2007, 23(11): 1 275-1 280.
- [27] WAKAKI S, TANAKA T. Stable isotope analysis of Nd by double spike thermal ionization mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2012, 323/324(11): 45-54.
- [28] JUNGCK M H A, SHIMAMURA T, LUGMAIR G W. Ca isotope variations in Allende[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48 (12): 2 651-2 658.
- [29] HART S R, ZINDLER A. Isotope fractionation laws: A test using calcium [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1989, 89(2/3): 287-301.
- [30] 刘峪菲, 祝红丽, 刘芳, 等. 钙同位素分离方法研究[J]. *地球化学*, 2015, 44(5): 469-476.
LIU Yufei, ZHU Hongli, LIU Fang, et al. Methodological study of chemical separation of calcium isotopes [J]. *Geochemica*, 2015, 44(5): 469-476(in Chinese).
- [31] RUDGE J F, REYNOLDS B C, BOURDON B. The double spike toolbox[J]. *Chemical Geology*, 2009, 265(3): 420-431.
- [32] HABFAST K. Fractionation correction and multiple collectors in thermal ionization isotope ratio mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 1998, 176(1/2): 133-148.
- [33] YOUNG E D, GALY A, NAGAHARA H. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66(6): 1 095-1 104.
- [34] WASSERBURG G J, JACOBSEN S B, DEPAOLO D J, et al. Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1981, 45(12): 2 311-2 323.
- [35] VANCE D, THIRLWALL M. An assessment of mass discrimination in MC-ICPMS using Nd isotopes[J]. *Chemical Geology*, 2002, 185 (3/4): 227-240.
- [36] GOPALAN K, MACDOUGALL D, MACISAAC C. Evaluation of a ^{42}Ca - ^{43}Ca double-spike for high precision Ca isotope analysis[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2006, 248(1/2): 9-16.
- [37] DEPAOLO D J. Calcium isotopic variations produced by biological, kinetic, radiogenic and nucleosynthetic processes[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55(1): 255-288.
- [38] KASEMANN S A, HAWKESWORTH C J, PRAVE A R, et al. Boron and calcium isotope composition in Neoproterozoic carbonate rocks from Namibia: Evidence for extreme environmental change[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2005, 231(s1/2): 73-86.
- [39] SCHMITT A D, STILLE P, VENNEMANN T. Variations of the $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratio in seawater during the past 24 million years: Evidence from $\delta^{44}\text{Ca}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of Miocene phosphates[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2003, 67 (14): 2 607-2 614.
- [40] SKULAN J, DEPAOLO D J, OWENS T L. Biological control of calcium isotopic abundances in the global calcium cycle[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(12): 2 505-2 510.
- [41] AMINI M, EISENHAEUER A, BÖHM F, et al. Calcium isotopes ($\delta^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$) in MPI-DING reference glasses, USGS rock powders and various rocks: Evidence for Ca isotope fractionation in terrestrial silicates[J]. *Geostandards & Geoanalytical Research*, 2009, 33(2 009): 231-247.
- [42] FARKAŠ J, BÖHM F, WALLMANN K, et al. Calcium isotope record of Phanerozoic oceans: Implications for chemical evolution of seawater and its causative mechanisms[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(21): 5 117-5 134.