

唐清雨, 陈露, 田世洪, 等. 锂硼同位素 MC-ICP-MS 分析中的记忆效应研究[J]. 岩矿测试, 2024, 43(2): 201–212. DOI: [10.15898/j.ykcs.202310260167](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202310260167).

TANG Qingyu, CHEN Lu, TIAN Shihong, et al. A Study on Memory Effects in Lithium and Boron Isotope Analysis Using MC-ICP-MS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(2): 201–212. DOI: [10.15898/j.ykcs.202310260167](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202310260167).

锂硼同位素 MC-ICP-MS 分析中的记忆效应研究

唐清雨^{1,2}, 陈露^{2*}, 田世洪^{1,2}, 胡文洁², 龚迎莉³, 字艳梅^{1,2}

- (1. 东华理工大学地球科学学院, 江西 南昌 330000;
2. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330000;
3. 清华大学能源与动力工程系, 北京 100084)

摘要: 锂 (Li) 和硼 (B) 同位素是地质作用过程中良好的示踪剂, 被广泛应用于岩石起源、矿床成因和环境演化等领域。但锂、硼在 MC-ICP-MS 仪器分析中的“记忆效应”明显, 不同实验室已报道的 MC-ICP-MS 分析中锂、硼背景占信号比变化范围大 (0.01%~5%), 所采用的背景控制方法和效果也各不相同, 因此给锂、硼同位素的准确测定带来困难。为研究 MC-ICP-MS 锂、硼同位素记忆效应及其抑制方案, 提高测试的稳定性, 本文参考前人研究成果, 设计不同背景清洗方案, 并对各种国际标样 (IRMM-016、JG-2、ERM-AE121、ERM-AE122、NASS-7) 和实验室内部标准 (Alfa Li、Alfa B) 进行长期测试, 检验实验方案的长期重现性。结果表明: 仅使用 0.3% 氯化钠溶液清洗背景可以显著降低锂背景信号, 从 20mV 下降至 4mV, 并保证 ^7Li 背景值在 24h 内低于 5mV, 实验室内部标准溶液 Alfa Li 的 $\delta^7\text{Li}$ 长期测试外精度为 0.13‰ (2SD, $n=73$)。氯化钠、氨水等清洗液并不能显著降低本研究所使用仪器的硼背景, 因此选择使用灵活的空白扣除方法来保证数据稳定性。实验室内部标准溶液 Alfa B 的 $\delta^{11}\text{B}$ 长期测试外精度为 0.19‰ (2SD, $n=60$)。本文锂、硼同位素国际标样的测试结果与前人数据在误差范围内一致, 证明了实验结论的可靠性。

关键词: 记忆效应; 锂同位素; 硼同位素; MC-ICP-MS; 0.3% 氯化钠溶液; 空白扣除

要点:

- (1) MC-ICP-MS 测定锂、硼同位素组成时记忆效应明显, 导致不同批次测试的分析精度差异大, 数据重现性较差。
- (2) 使用 0.3% 氯化钠溶液清洗锂背景时, 锂同位素分析稳定性最佳; 灵活的空白扣除方法适合硼同位素的准确测定。
- (3) 使用指定的背景清洗方案, 国内外标样锂、硼同位素测试精度分别可达 0.2‰ 和 0.3‰。

中图分类号: O657.63; O614.111; O613.81

文献标识码: A

锂有 ^6Li 、 ^7Li 两个稳定同位素, 两者 16.7% 的相对质量差导致锂在自然界发生明显的同位素分馏^[1-2], 不同地质储库间的锂同位素分馏可达 60‰ 以上 ($\delta^7\text{Li}$)^[3]。硼有 ^{10}B 和 ^{11}B 两个稳定同位素, 由

于硼同位素较高的地球化学反应活性和较大的相对质量差 (9.1%), 使其在不同地质储库中的同位素组成差异可高达 70‰ ($\delta^{11}\text{B}$)^[4-5]。因此, 锂和硼同位素是良好的地球化学示踪工具, 在岩石、环境及矿床地

收稿日期: 2023-10-26; **修回日期:** 2024-03-06; **接受日期:** 2024-03-13

基金项目: 东华理工大学科研基金 (自然科学类) 项目 (DHBK2020012); 自然资源部离子型稀土资源与环境重点实验室开放基金项目 (2022IRERE102); 中国铀业有限公司-东华理工大学核资源与环境国家重点实验室联合创新基金项目 (2022NRE-LH-05); 自然资源部深地科学与探测技术实验室开放课题 (Sino Probe Lab 202217)

第一作者: 唐清雨, 硕士研究生, 主要从事同位素地球化学研究。E-mail: 1307614831@qq.com。

通信作者: 陈露, 博士, 助理研究员, 主要从事非传统稳定同位素研究。E-mail: luchennwu@163.com。

球化学领域应用广泛^[1-2,4-7],也是分析地球化学研究的重要方向^[8-18]。

通常使用热电离质谱 (TIMS)^[8-9,19] 或多接收电感耦合等离子体质谱 (MC-ICP-MS)^[10-16,19] 测定锂、硼同位素组成。TIMS 测试过程相对复杂耗时,仪器质量分馏校正复杂。而 MC-ICP-MS 分析流程相对高效,仪器分馏校正简单 (样品标样交叉法,SSB),且进样系统可灵活切换,可与激光剥蚀系统联用从而获得微区同位素组成信息^[20-23],是目前最常见的锂、硼同位素分析技术。MC-ICP-MS 对锂同位素测试精度变化范围大 (0.2‰ ~ 1.0‰)^[10-12,24-25],对硼同位素测试精度为 0.1‰ ~ 1.0‰^[13-14,16,26]。在 MC-ICP-MS 测试过程中,样品进入离子源后,锂元素易在离子源的低温区域中沉积并在后续的分析中重新释放出来,导致分析结果产生偏差^[15]。硼在稀酸溶液中以硼酸的形式存在,易挥发并易黏附在进样系统上从而导致背景持续升高。因此锂、硼在 MC-ICP-MS 分析时同位素“记忆效应”明显,影响测试稳定性。前人报道的锂背景变化范围大 (20 ~ 200mV)^[12],采用的“记忆效应”应对方案也有所不同。如蔺洁等 (2016)^[12] 在 Neptune MC-ICP-MS (美国 ThermoFisher 公司) 湿法模式测试过程中仅用稀酸清洗背景时,⁷Li 背景可高达 110mV (背景占比约 1.2%),而使用 5% 氯化钠溶液清洗 1min 后 ⁷Li 背景信号降低至 1.5 ~ 2mV,维持 3h 且可以改善锂浓度和酸浓度不匹配引起的基体效应。而使用 Nu Plasma 系列仪器的湿法模式测试锂同位素时,短期 (2min) 稀酸清洗后的背景一般在 20mV 左右 (背景占比约 0.5%),控制“记忆效应”影响的方法一般为长时间稀酸清洗和每个样品测试前扣除背景值。对于硼同位素分析,已报道的 MC-ICP-MS 分析中硼的背景值变化范围一般为 40 ~ 100mV,背景占比可高至 12%^[16,27-28]。前人应用多种方法来抑制硼元素背景的升高,包括向喷雾室充氦气,采用直接进样系统 (Direct injection nebulizer) 减少样品停留时间,增加背景清洗时间,以及改变洗液类型 (稀硝酸、盐酸、氢氟酸、氨水、甘露醇和氟化钠等)^[16,27-28]。例如,He 等 (2019)^[16] 使用 Neptune MC-ICP-MS 测试时,2% 硝酸清洗 5min 后,背景信号仍有 100mV (背景占比 12%);酸化的氟化钠溶液清洗 1min,¹¹B 信号从 1000mV 降至 3mV 左右;Cai 等 (2021)^[14] 使用 Nu Plasma II MC-ICP-MS 测试硼同位素时,背景信号约有 42mV (背景占比约 4.5%),使用稀酸空白扣除法进行数据计算来保证测试准确度。

综上所述,不同类型的 MC-ICP-MS,包括 Nu Plasma 系列仪器和 ThermoFisher 公司的 Neptune (Plus) 仪器,它们在进样系统、离子源和接口的设计上差异大,导致锂、硼灵敏度和背景差异大。已发表的锂、硼背景清洗方法 (氯化钠和氟化钠等) 能否在 Nu Plasma 系列仪器上实现应用,是否需要优化实验方案以获得高质量数据,是值得探索的问题。本文研究了 Nu Sapphire (Nu Plasma 公司) MC-ICP-MS 仪器测试锂、硼同位素的记忆效应,并设计不同的背景抑制实验和空白扣除方案,以建立高精度和高重现性的锂、硼同位素测试方法。针对锂使用不同浓度的氯化钠溶液作为清洗液,检验了其对于 ⁷Li 背景的控制效果及对测试精度的影响;对于硼同位素,对比了使用氨水、氯化钠溶液和稀酸作为清洗液的效果,结合灵活的空白扣除方法,选择最佳的稳定的测试方案,通过计算国际标样测试数据的长期重现性 (2SD) 说明实验方案的可靠性。

1 实验部分

1.1 仪器

本实验在东华理工大学核资源与环境国家重点实验室完成。测试使用的仪器为 Nu Sapphire MC-ICP-MS;进样系统和源区包括 ESI2DX 自动进样器、雾化器 (玻璃材质和 PFA 材质)、玻璃冷却雾室、石英炬管和镍锥。Nu Sapphire 在传输区域设计有“高能量”通道,与 Nu Plasma III 相似,加速电压为 6000V;“低能量”通道加设偏转透镜,改变离子束路径进入六极杆碰撞反应池,加速电压为 4000V。仪器配备 16 个法拉第杯、1 个离子计数器 (SEM) 和 1 个戴利检测器 (Daly)。测试采用静态 (Static) 分析模式,锂同位素测试时使用法拉第杯 L6 和 H9 (10¹¹Ω) 接收 ⁷Li 和 ⁶Li;硼同位素测试时采用法拉第杯 L6 和 H6 (10¹²Ω) 同时接收 ¹⁰B 和 ¹¹B。Nu Sapphire MC-ICP-MS 仪器基本配置见表 1。

进样方式采用湿法 (Wet plasma)。通过测定 2% (V/V) 硝酸中锂和硼信号进行空白扣除。对于锂、硼同位素分析,1 个测试序列 (Cycle) 包括 30 个测试点,每个点测试时间为 5s,样品信号采集总时间 150s。

锂、硼同位素组成以相对于标准物质的 δ 值表示,表达方式如下:

$$\delta^7\text{Li} = [({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{sample}} / ({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{standard}} - 1] \times 1000\text{‰}$$

式中: $({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{sample}}$ 代表样品 ⁷Li/⁶Li 比值的测定值; $({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{standard}}$ 表示与样品相邻的前后两次标准样品

表 1 Nu Sapphire MC-ICP-MS 仪器基本配置

Table 1 Basic configuration of the Nu Sapphire MC-ICP-MS instrument.

工作参数	实验条件	工作参数	实验条件
射频功率	1300W	炬管	石英炬管
加速电压	6000V, 高能模式	雾化器气体 (Ar) 压力	~ 30psi
冷却气 (Ar) 流速	13L/min	锥	镍锥, 湿锥
辅助气 (Ar) 流速	0.9 ~ 1.0L/min	接收器设置	H6- ¹¹ B; L6- ¹⁰ B
雾化器及流速	玻璃雾化器, PFA 雾化器, 100/50μL/min	分辨率	H9- ⁶ Li; L6- ⁷ Li
			低分辨

⁷Li/⁶Li 比值测定值的平均值。锂同位素标准物质为碳酸锂 NIST L-SVEC。

$$\delta^{11}\text{B}=[(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{sample}}/(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{standard}}-1]\times 1000\text{‰}$$

式中: (¹¹B/¹⁰B)_{sample} 代表样品 ¹¹B/¹⁰B 比值的测定值; (¹¹B/¹⁰B)_{standard} 表示与样品相邻的前后两次标准样品 ¹¹B/¹⁰B 比值测定值的平均值。硼同位素标准物质为硼酸 NIST SRM951。

仪器质量分馏通过 SSB 法校正。100ng/g 锂同位素标准溶液测试内精度通常优于 0.05‰(RSE), ^{δ7}Li 外精度一般优于 0.2‰; 80ng/g 硼同位素标准溶液测试内精度通常优于 0.08‰(RSE), ^{δ11}B 测试外精度一般优于 0.3‰。锂同位素灵敏度为 ~ 20V/(μg/g), 硼同位素灵敏度为 ~ 8V/(μg/g)。

1.2 标准物质和主要试剂

国际上常用的锂同位素标准物质: NIST L-SVEC (NIST SRM8545) 和 IRMM-016。L-SVEC(碳酸锂) 作为外标, 推荐值为 ⁷Li/⁶Li=12.0192±0.0289^[29]; IRMM-016 作为监控标样。标液制备: 将大约 50mg 的 L-SVEC 粉末溶解在 2mL 浓硝酸中, 蒸发至干, 并用 2%(V/V) 硝酸稀释, 产生约 20μg/g 储备溶液, 上机前用 2% 硝酸匹配到合适浓度。使用相同的方法制备 20μg/g IRMM-016 原液。本实验中用到锂同位素内部标液还包括 USTC-Li(中国科学技术大学实验室内部标准溶液, 参考值 ^{δ7}Li_{L-SVEC}=-19.3‰); 阿法埃莎 (中国) 化学有限公司光谱纯等离子体标准溶液 Alfa Li。使用 2% 硝酸将 USTC-Li、Alfa Li(1000μg/g) 稀释, 形成 100ng/g 溶液。此外, 选择岩石粉末国际标样 JG-2(花岗岩) 作为方法验证标样。以上标准物质参考值见表 2。

国际上常用硼同位素标准物质: 硼酸粉末 NIST SRM951(NIST951a 代替)、硼酸溶液 ERM-AE121 和 ERM-AE122。NIST SRM951 作为外标, 推荐值为 ¹⁰B/¹¹B=0.2473; ERM-AE121 和 ERM-AE122 作为监控标样。标准溶液制备: 称取约 50mg 的 NIST951a

表 2 标准物质锂同位素组成测定值与参考值

Table 2 The measured and reported ^{δ7}Li_{L-SVEC} values of standards.

标准物质	^{δ7} Li _{L-SVEC} 参考值 (‰)	^{δ7} Li _{L-SVEC} 测试值 (‰)	2SD (‰)	n
IRMM-016	-0.17 ~ 0.40 ^a	0.12	0.07	50
USTC-Li	-19.30 ^b	-19.37	0.12	56
Alfa Li	-	13.71	0.13	73
JG-2	0.15 ~ 0.32 ^c	0.13	0.11	12

注: “-”表示无参考值。Alfa Li 为实验室内部标准溶液, 无参考值。

a. IRMM-016 的 ^{δ7}Li_{L-SVEC} 参考值来源于 GeoReM(Geological and Environmental Reference Materials) 数据库及对应参考文献, 仅统计 MC-ICP-MS 测试结果。b. USTC-Li 的 ^{δ7}Li_{L-SVEC} 参考值由中国科技大学肖益林教授提供。c. JG-2 的 ^{δ7}Li_{L-SVEC} 参考值来源于 Bouman 等 (2004)^[30]、Jeffcoate 等 (2004)^[15]、Li 等 (2019)^[31]、Lin 等 (2016)^[32] 和 Zhu 等 (2020)^[33]。

Note: “-” indicates the absence of a reference value. Alfa Li serves as the internal standard solution in the laboratory, and no reference value is available. a. The ^{δ7}Li_{L-SVEC} reference value of IRMM-016 is derived from the Geological and Environmental Reference Materials (GeoReM) database and corresponding references, considering only the MC-ICP-MS test results. b. The ^{δ7}Li_{L-SVEC} reference value of USTC-Li is provided by Professor Xiao Yilin from the University of Science and Technology of China. c. The ^{δ7}Li_{L-SVEC} reference values of JG-2 are derived from Bouman et al. (2004)^[30], Jeffcoate et al. (2004)^[15], Li et al. (2019)^[31], Lin et al. (2016)^[32] and Zhu et al. (2020)^[33].

硼酸粉末, 溶解在超纯水中, 制成约 100μg/g 储备溶液, 用 2% 硝酸进行稀释, 匹配到上机浓度, 一般为 80ng/g。ERM-AE121、ERM-AE122、阿法埃莎 (中国) 化学有限公司光谱纯等离子体标准溶液 Alfa B 使用同一批 2% 硝酸稀释到 80ng/g 备用。本实验用到硼同位素内部标液还包括 Alfa B 等离子体标准溶液 1000μg/g。此外, 选择海水标样 NASS-7 作为方法验证标样。以上标准物质参考值见表 3。

试剂: 25℃ 时电阻率为 18.2MΩ·cm 的高纯水, 由纯水机 Milli-Q® EQ7000 超纯水系统 (法国 Millipore 公司) 制得。高纯度硝酸, 由优级纯硝酸经

表 3 标准物质硼同位素组成测定值与参考值

Table 3 The determined values and reference values of the B isotope composition in the reference materials.

标准物质	$\delta^{11}\text{B}_{\text{NIST951}}$ 参考值 (‰)	$\delta^{11}\text{B}_{\text{NIST951a}}$ 测试值 (‰)	2SD (‰)	<i>n</i>
ERM-AE121	19.54 ~ 20.33 ^a	19.78	0.31	64
ERM-AE122	39.3 ~ 39.74 ^a	39.54	0.33	36
Alfa B	—	-4.66	0.19	60
海水标样 NASS-7	—	40.03	0.33	35
天然海水	39.98±0.35 ^b	—	—	—
天然海水	39.45 ~ 40.26 ^b	—	—	—
海水标样 NASS-2	39.63 ~ 39.90 ^c	—	—	—
海水标样 NASS-5	39.40 ~ 39.89 ^c	—	—	—
海水标样 NASS-6	39.41 ~ 39.81 ^c	—	—	—

注：“—”表示无参考值。Alfa B 为实验室内部标准溶液，无参考值。a. ERM-AE121 和 ERM-AE122 的 $\delta^{11}\text{B}_{\text{NIST951}}$ 参考值来自 GeoReM 数据库及对应参考文献。数据包括了样品相对于 NIST SRM951 和 NIST SRM951a 的参考值。b. 天然海水 $\delta^{11}\text{B}_{\text{NIST951}}$ 参考值引自 Chen 等 (2019) [27] 及其中参考文献。c. NASS 系列海水 $\delta^{11}\text{B}_{\text{NIST951}}$ 参考值引自 GeoReM 数据库及对应参考文献。

Note: “—” indicates the absence of a reference value. Alfa B is a laboratory standard solution without a designated reference value. a. The $\delta^{11}\text{B}_{\text{NIST951}}$ reference values of ERM-AE121 and ERM-AE122 are from the GeoReM database and corresponding references. The data include reference values of the sample with respect to NIST SRM951 and NIST SRM951a. b. The reference value of $\delta^{11}\text{B}_{\text{NIST951}}$ in natural seawater is cited from Chen et al. (2019) [27] and other references. c. The reference value of $\delta^{11}\text{B}_{\text{NIST951}}$ for NASS series seawater is sourced from the GeoReM database and corresponding references.

Savillex TMDST-1000 亚沸蒸馏系统 (美国 Savillex 公司) 二次蒸馏制得。其他试剂包括 29% 高纯度氨水, 购自上海傲班科技有限公司 (G3 级, 单元素浓度最高不超过 1ng/g); 优级纯氯化钠粉末; 优级纯氟化钠粉末。

实验过程中使用的 PFA 容器均经过高纯硝酸、盐酸、王水、超纯水反复加热浸泡清洗; 高密度聚乙烯(HDPE)试剂瓶、移液枪头等一次性容器则使用稀硝酸反复加热浸泡清洗。实验中所有酸和标准样品均在千级清洁实验室的百级通风橱内制备, 为最大限度地减少锂、硼空白污染以及交叉污染所带来的影响。

1.3 实验方法

为控制仪器测试时锂、硼同位素记忆效应对测试准确度的影响, 本研究分别设计以下实验流程, 以便于观察不同的背景控制方法对应的测试结果。

1.3.1 锂同位素记忆效应实验

(1) 每个样品测试前扣除 2% 硝酸空白

一个 $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 数据的测试序列, 包括 2×60s 的 2% 硝酸 (清洗液)—80s 的 2% 硝酸 (空白提升)—30s 的 2% 硝酸 (空白测试)—2×60s 的 2% 硝酸 (清洗液)—80s 的样品提升—150s 的样品测试, 总时间为 580s。每个样品前增加空白测试实验, 也相当于增加背景清洗时间 (350s), 为正常酸洗的时间 (120s) 的三倍。记录锂同位素的背景变化, 计算标准溶液测试的 $\delta^7\text{Li}$ 值和外精度 (2SD)。

(2) 氯化钠洗液降低锂背景

称量适量优级纯氯化钠粉末溶于 2% 硝酸中, 配制成 0.1%、0.3%、2.5% 和 5% 氯化钠溶液; 在锂同位素测试序列开始前, 使用以上浓度氯化钠溶液进样 60s; 观察短时间内锂同位素比值的内精度 (SE) 变化, 记录 24h 内 ^7Li 元素背景值的变化, 计算标准溶液测试的 $\delta^7\text{Li}$ 值及其外精度 (2SD)。

(3) 标准物质测定

根据以上观测结果, 选择合适的空白扣除方式, 测试国际标样 $\delta^7\text{Li}$ 值及其长期测试重现性 (2SD)。

1.3.2 硼同位素记忆效应实验

(1) 每个样品测试前扣除稀酸空白

与锂同位素比值测试相同, 一个 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 的测定总时间 580s。记录硼同位素的背景变化, 计算标准溶液测试的 $\delta^{11}\text{B}$ 值及其外精度 (2SD)。

(2) 改变背景清洗液类型

正常清洗液为 2% 硝酸, 本实验分别尝试将洗液更换为纯水、1% 硝酸、酸化的 0.06mg/g 氟化钠溶液、0.1% 氨水几种方案, 观察 ^{11}B 背景信号的变化。

(3) 标准物质测定

根据以上观测结果, 选择合适的空白扣除方式, 测试并计算国际标样 $\delta^{11}\text{B}$ 值及长期重现性 (2SD)。

2 结果与讨论

2.1 锂同位素背景清洗方案的确定

对于其他金属 (如镁、锌、铜) 稳定同位素, 使

用2% 硝酸清洗 120s(60s+60s), 背景值能迅速降低到几个毫伏 ($\sim 0.1\text{ng/g}$)^[34-35]。使用 Neptune MC-ICP-MS 测试锂同位素时 ^7Li 背景信号高达 30~110mV, 质谱仪背景会随着进样 (正常运行) 逐渐增加 (1mV/h), 清洗 3~5min 也很难完全干净^[12]。本研究使用的 Nu Sapphire 仪器测试中, ^7Li 背景随着测试开始从几个毫伏逐渐上升到 10~20mV(图 1), 且随着测试的进行背景会累积增大。前人研究发现 Li 背景中同位素比值与样品同位素比值差异大, 高背景时的稀酸空白扣除 (on-peak-zero) 会带来新的误差^[15]。因此需要保证在 Li 的低空白水平测试。

对于逐一扣空白的方式, 其背景清洗和空白测试时间过长 (350s), 会降低仪器测试效率和增大 SSB 分校正误差, 在仪器或环境条件不稳定时尤为

严重。Lin 等 (2016)^[32] 在 Neptune MC-ICP-MS 测试锂同位素过程中发现, 使用 5% 氯化钠溶液清洗背景 60s, ^7Li 背景值从 30~110mV 显著降低到 1.5~2mV, 背景占信号比从 1.2% 下降至 0.02%, 并且没有发现锂同位素比值的明显漂移, 同时可减轻基体效应等带来的影响。Nu Sapphire MC-ICP-MS 灵敏度相对较低, 正常稀酸清洗 120s 后的背景也偏低 (10~20mV), ^7Li 背景占信号比约为 0.3%。如图 2 在本仪器上使用 5% 氯化钠溶液清洗背景 60s 后, ^7Li 背景能在 10h 内控制在 5mV 左右, 清洗后的 2h 内灵敏度显著下降 (下降率最大 22%), $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值测试内精度 (SE) 变差 (最高 $\sim 1\%$)。因此, 高浓度的氯化钠溶液对锂同位素测试有一定的负面影响, 也可能使进样系统污染, 增加维护成本, 需要选择合适浓度的氯化钠溶液清洗 Li 背景。

使用不同浓度氯化钠溶液作为背景清洗液时可以发现: 当氯化钠浓度过低时 (0.1%) 对背景清洗效果相对较差 ($\sim 6\text{mV}$), 背景信号恢复过快, 在 8h 后开始迅速回升; 使用 2.5% 氯化钠溶液, 高浓度 Na 离子对 Li 的电离产生较明显的基体效应, Li 背景显著下降的同时灵敏度下降 $\sim 12\%$, $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值内精度 (SE) 变差, 从 0.04% 上升至 0.1% 以上, 约 1.5h 后恢复正常; 而选择在测试前进行 60s 的 0.3% 氯化钠溶液清洗, Li 背景在 24h 内稳定在 4mV 左右, 同时 Na 离子对 Li 灵敏度和测试内精度的影响时间和程度可控制至最低。一般灵敏度短期下降在 10% 以内, $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值内精度从 0.04% 上升至 0.08% 左右, 1h 内的内精度恢复至 0.05% 以内。且较低浓度氯化钠清洗液进样还能避免对进样系统和采样锥的污染, 因

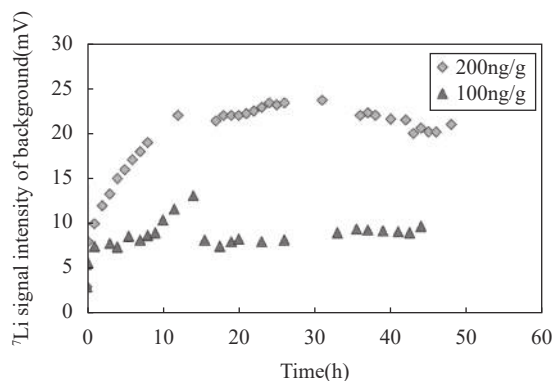


图1 2% 硝酸清洗条件下, ^7Li 背景信号随着仪器连续测试时间的增长而逐渐升高

Fig. 1 The background signal of ^7Li gradually increased with the continuous testing time when using 2% HNO_3 rinse solution.

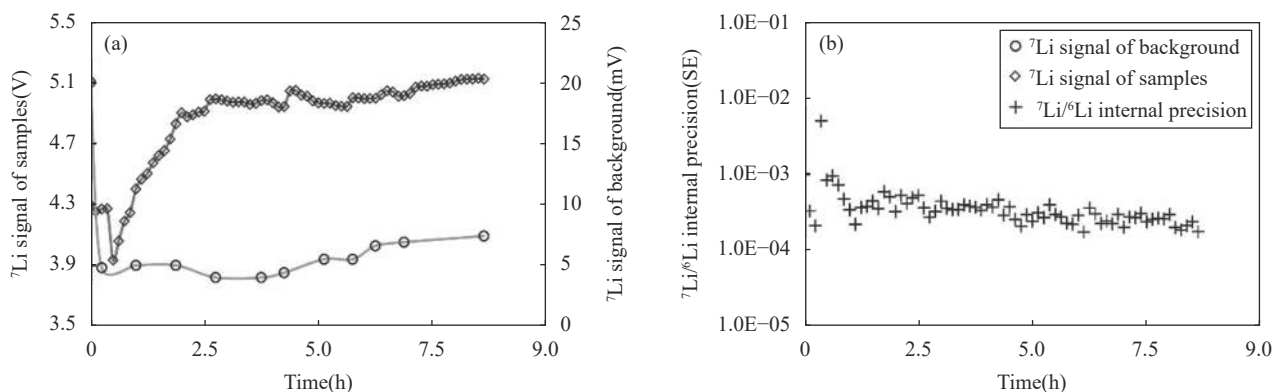


图2 5% 氯化钠溶液清洗背景 60s 后, 在正常测试过程中样品 ^7Li 灵敏度 (200ng/g)、 ^7Li 背景 (a) 和 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 测试内精度 (SE)(b) 的变化

Fig. 2 The ^7Li signal intensity of samples (200ng/g) and background (a), and internal precision (SE) of $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ (b) during normal testing after cleaning the background with a 5% NaCl solution for 60s.

此在锂同位素测试过程中选择 0.3% 氯化钠溶液清洗背景 (图 3)。

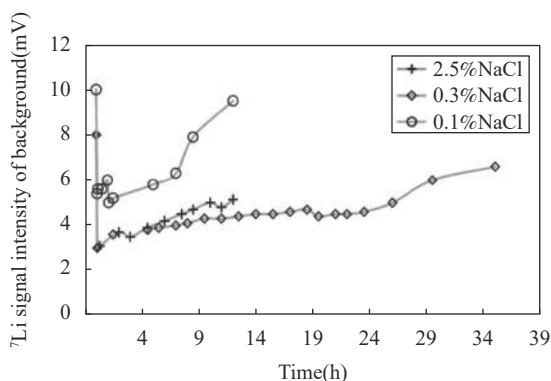


图3 2.5%、0.3%和0.1%氯化钠溶液清洗背景60s后,在样品正常测试过程中 ^7Li 背景值的变化

Fig. 3 The ^7Li signal intensity of background after using 2.5%, 0.3%, and 0.1% NaCl rinse solutions for 60s.

2.2 硼同位素清洗方案的确定

硼同位素在 MC-ICP-MS 上的记忆效应比 Li 更严重。80ng/g 硼同位素溶液上机测试时,采用 120s 稀酸清洗背景,2h 后 ^{11}B 背景信号高达 40mV,灵敏度占比约 4.5%(图 4)。测试序列的前 3h 内,每个 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值测试仅扣除同一背景值, $\delta^{11}\text{B}$ 测试偏差高达 1‰。

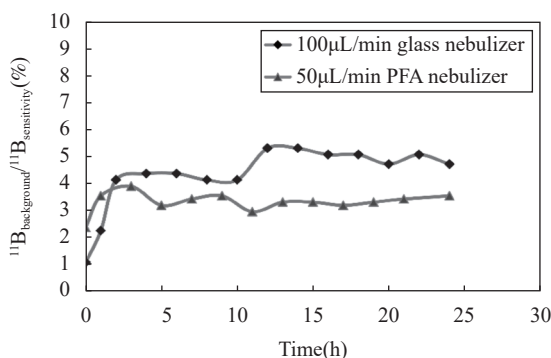
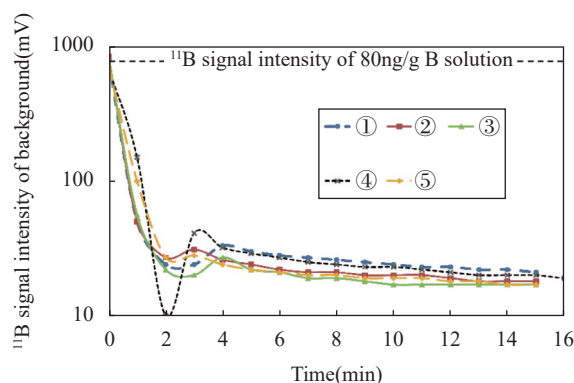


图4 2%硝酸清洗条件下, ^{11}B 背景占信号比随着仪器连续测试时间的增长而逐渐升高

Fig. 4 The ratio of $^{11}\text{B}_{\text{background}}/^{11}\text{B}_{\text{sensitivity}}$ increased during the continuous test when using the 2% HNO_3 rinse solution.

以每个测试前后都扣除背景的方式获得一个 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 数据的测试时间约为 10min,会影响 SSB 法校正效果,导致分析外精度变差,且测试效率不高。如图 5 所示,结果表明将背景清洗液更换为纯水、酸化氟化钠、氨水与稀硝酸组合时,均无法有效地降低

^{11}B 背景值。稀氨水短时间内可降低 ^{11}B 背景,但 2% 硝酸进液时 ^{11}B 背景迅速恢复,说明稀氨水只具有短暂的信号抑制作用,并不能快速清洗进样管道中残留的硼元素。虽然 He 等 (2019)^[16]在 Neptune MC-ICP-MS 测试硼同位素组成时发现 1% 硝酸酸化的氟化钠溶液 (0.6mg/g) 可在短时间内有效地降低 ^{11}B 背景值,且不影响仪器稳定性。但是两台仪器的进样系统和灵敏度不同,记忆效应也不同。并且氟离子可能破坏 Nu Plasma 系列 MC-ICP-MS 仪器的进样系统 (玻璃雾化器和雾室),因此不适合作为背景清洗液。



① PFA 雾化器, 1% 硝酸酸化 NaF 溶液清洗 1min, 随后 2% 硝酸继续清洗; ② PFA 雾化器, 纯水清洗 1min 后 2% 硝酸继续清洗; ③ PFA 雾化器, 纯水清洗 2min 后 2% 硝酸继续清洗; ④ 玻璃雾化器, 0.1% 氨水清洗 1min 后 2% 硝酸继续清洗; ⑤ 玻璃雾化器, 纯水清洗 1min 后 2% 硝酸继续清洗。

①100μL/min PFA nebulizer was used. The B background was rinsed by 0.6mg/g NaF in 1% HNO_3 solution for 1min before a normal cleaning by 2% HNO_3 solution; ②100μL/min PFA nebulizer was used. The B background was rinsed by water for 1min before a normal cleaning by 2% HNO_3 solution; ③100μL/min PFA nebulizer was used. The B background was rinsed by water for 2min before a normal cleaning by 2% HNO_3 solution; ④100μL/min glass nebulizer was used. The B background was rinsed by 0.1% (V/V) ammonia for 1min before a normal cleaning by 2% HNO_3 solution; ⑤100μL/min glass nebulizer was used. The B background was rinsed by water for 1min before a normal cleaning by 2% HNO_3 solution.

图5 在不同类型洗液组合下 ^{11}B 背景信号随时间的变化

Fig. 5 The variations in ^{11}B background signal over time under various combinations of lotions.

2.3 锂硼同位素测试结果与长期稳定性

2.3.1 标准样品锂同位素测试结果与长期稳定性

为保证测试精度和准确度,结合背景扣除和背景清洗方法,选择在首次实验前进行 60s 的 0.3% 氯化钠溶液清洗背景,再继续使用 2% 硝酸清洗背景 120s 后开始正常的仪器调试和测试实验。实验过程

中每获得 9 个 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值测试一次背景值。在此策略下一般能保持优于 0.2‰ 的测试外精度 (2SD)。经过长达半年的标准样品测定, 获得包括 IRMM-016、USTC-Li、Alfa Li 和 JG-2 相对于 L-SVEC 的 $\delta^7\text{Li}$ 值, 分别为 $0.12\text{‰}\pm 0.07\text{‰}$ ($n=50$)、 $-19.37\text{‰}\pm 0.12\text{‰}$ ($n=56$)、 $13.71\text{‰}\pm 0.13\text{‰}$ ($n=73$)、 $0.13\text{‰}\pm 0.11\text{‰}$ ($n=12$) (图 6)。其中 JG-2 (花岗岩) 岩石粉末锂同位素纯化流程根据 Li 等 (2019)^[31] 改进, 测试结果与参考值在误差范围内一致 (图 6, 表 2), 表明测试方法的准确性。

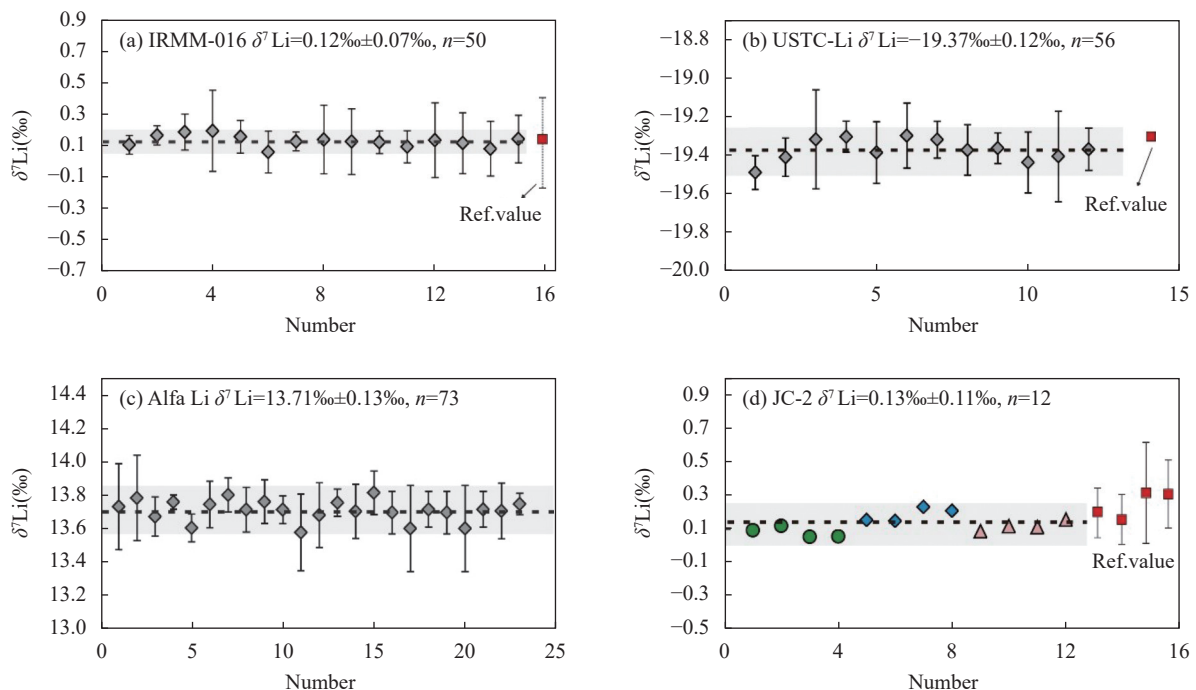
2.3.2 标准样品硼同位素测试结果与长期稳定性

为保证测试精度和准确度, 灵活选择背景扣除方式, 即选择在硼同位素测试序列的前 3h 内, 进行每个比值扣一次空白, 获得一个 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值的流程包括 $2\times 60\text{s}$ 的 2% 硝酸 (清洗液)—80s 的 2% 硝酸 (空白提升)—30s 的 2% 硝酸 (空白测试)— $2\times 60\text{s}$ 的 2% 硝酸 (清洗液)—80s 的样品提升—150s 的样品测试, 总时间为 580s。背景稳定后, 在测试开始前进行一次空白背景值 (即 230s 背景测试), 随后每获得 9 个 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值再测定一次空白背景值。在此策略下一般能保持优于 0.35‰ 的测试外精度 (2SD)。经过长达半年的标准物质测定, ERM-AE121、ERM-

AE122、Alfa B 和 NASS-7, 其 $\delta^{11}\text{B}$ 测定值分别为 $19.78\text{‰}\pm 0.31\text{‰}$ ($n=64$)、 $39.54\text{‰}\pm 0.33\text{‰}$ ($n=36$)、 $-4.66\text{‰}\pm 0.19\text{‰}$ ($n=60$)、 $40.03\text{‰}\pm 0.33\text{‰}$ ($n=35$) (图 7)。其中 NASS-7 海水标样的硼同位素纯化流程参考 Cai 等 (2021)^[14], 结果为 5 批次纯化后 8 次测试结果的平均值。标准物质测试结果在误差内与参考值一致 (表 3), 表明测试方法的准确性。

3 结论

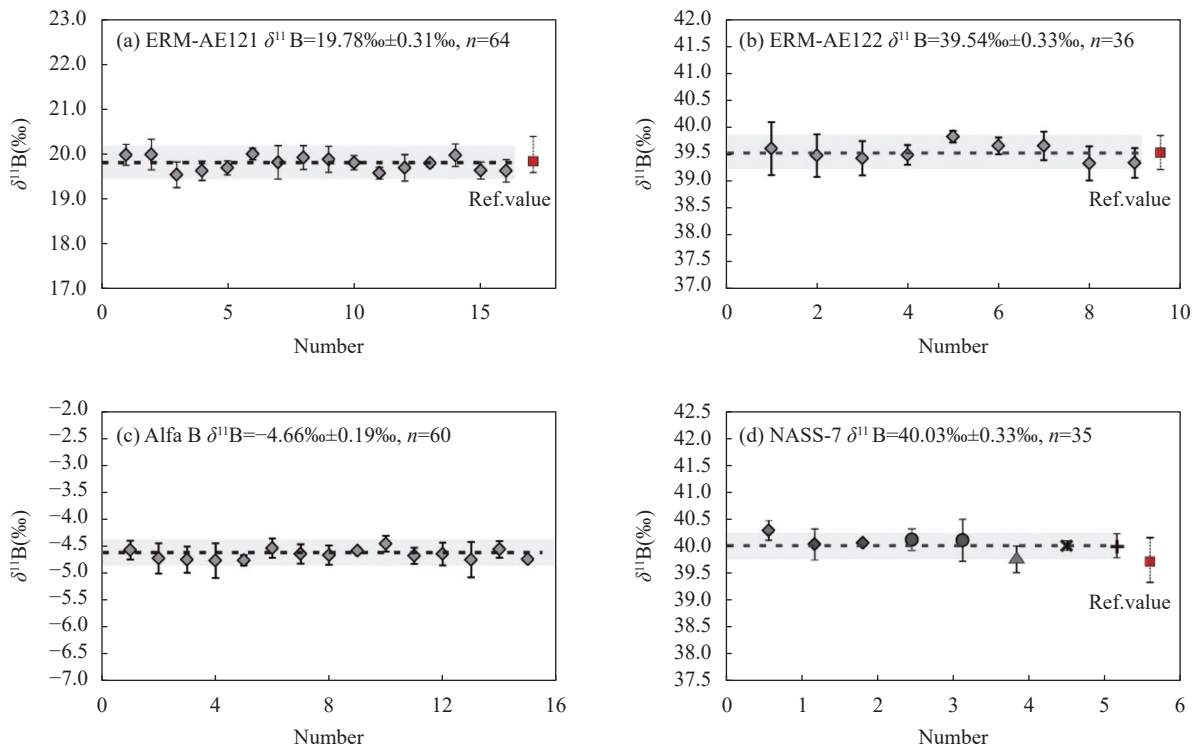
主要研究了 Nu Sapphire MC-ICP-MS 在锂、硼同位素测试过程中的记忆效应。实验结果表明, 选择在首次实验前进行 60s 的 0.3% 氯化钠进行锂背景清洗, 再使用 2% 硝酸清洗背景 120s 后开始正常的仪器调试和测试实验, 能显著降低锂同位素记忆效应的影响, 并保证后续分析的灵敏度和分析内精度的稳定性, 溶液标准物质 $\delta^7\text{Li}$ 值外精度优于 0.2‰。对于硼同位素测定, 常见清洗液 (包括氟化钠和氨水) 并不能明显降低 Nu Sapphire MC-ICP-MS 的硼背景信号。而选择灵活的空白扣除方法, 一般能保持 $\delta^{11}\text{B}$ 优于 0.35‰ 的测试外精度。锂、硼同位素标准物质的长期测试结果与参考值在误差范围内一致,



红色方框及其误差限表示参考值和参考值变化范围或其测试外精度 (2SD)。样品误差表示单次测试的外精度 (2SD)。

图6 标准样品 IRMM-016(a)、USTC-Li(b)、Alfa Li(c) 和 JG-2(d) 相对于 L-SVEC 的 $\delta^7\text{Li}$ 测定值及其参考值

Fig. 6 The measured $\delta^7\text{Li}_{\text{L-SVEC}}$ of the standards and their reference values. The red box and its errors bars represent the reference value and the range of variation of the values or their external precisions (2SD). The sample error bars represent external precisions (2SD) of individual tests.



红色方框及其误差限表示参考值平均值和参考值变化范围。样品误差限表示单次测试的外精度 (2SD)。

图7 标准样品 ERM-AE 121(a)、ERM-AE 122(b)、Alfa B(c) 和 NASS-7(d) 相对于 NIST951a 的 $\delta^{11}\text{B}$ 测定值及其参考值

Fig. 7 The measured $\delta^{11}\text{B}_{\text{NIST951a}}$ of the standards and the reference values. The red box and its errors bars represent the reference value and the range of variation of the values or their external precisions (2SD). The sample error bars represent external precisions (2SD) of individual tests.

证明了实验方案的可靠性。

虽然本文针对锂、硼同位素测定制定了可靠的分析方案,但是锂、硼同位素在不同仪器上的记忆效应机理仍待研究。尤其是硼同位素在天然样品测试中,硼酸的特殊化学性质可能导致复杂络合物产生,导致背景变化不稳定。此外,硼同位素上机测试的空白扣除方式还需要考虑样品前处理流程空白。

因此,进一步探索背景清洗方案仍是获得高精度硼同位素数据最直接的方法。

致谢: 中国科学技术大学肖益林教授提供了 USTC-Li 标准溶液及其 $\delta^7\text{Li}_{\text{L-SVEC}}$ 参考值,中国科学院地球环境研究所邓丽博士提供了标准溶液 ERMAE121 和 ERMAE122,在此一致表示衷心感谢。

A Study on Memory Effects in Lithium and Boron Isotope Analysis Using MC-ICP-MS

TANG Qingyu^{1,2}, CHEN Lu^{2*}, TIAN Shihong^{1,2}, HU Wenjie², GONG Yingli³, ZI Yanmei^{1,2}

(1. School of Earth Sciences, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

2. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

3. Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The memory effects of Li and B in MC-ICP-MS are obvious, which results in a poor data reproducibility among different measurement batches.
- (2) When the Li background is rinsed with 0.3% NaCl solution, the stability of Li isotope analysis is the best. The flexible blank deduction method is suitable for accurate determination of B isotopes.
- (3) After using the suggested background cleaning method, the detection accuracy of international standards of Li and B isotopes can reach 0.2‰ and 0.3‰, respectively.

ABSTRACT: Lithium (Li) and boron (B) isotopes are excellent tracers in geological processes. In order to study and eliminate the memory effects of lithium and boron element in isotopic measurements using MC-ICP-MS, different background rinsing protocols were designed with reference to previous research. The $\delta^7\text{Li}$ and $\delta^{11}\text{B}$ values of different types of reference materials were tested to evaluate the long-term reproducibility of the measurements using designated rinsing protocols for at least six months. The results show that using only 0.3% NaCl solution to clean the background for 60s can significantly reduce the lithium background signal and ensure the ^7Li background signal is less than 5mV within 24h. The long-term external precision of $\delta^7\text{Li}$ values for Alfa Li, an in-house standard, was 0.13‰ (2SD, $n=73$). Rinsing solutions, such as NAF and $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ could not significantly reduce the boron background of the instrument. However, the flexible blank subtracting method was used for precise determination of $\delta^{11}\text{B}$ values. The long-term external precision of $\delta^{11}\text{B}$ values for Alfa B was 0.19‰ (2SD, $n=60$). The average $\delta^7\text{Li}$ and $\delta^{11}\text{B}$ values of different types of reference materials were tested using these rinsing protocols, and the results were well consistent with reported data, supporting the applicability of the conclusions. The BRIEF REPORT is available for this paper at <http://www.ykes.ac.cn/en/article/doi/10.15898/j.ykes.202310260167>.

KEY WORDS: memory effect; lithium; boron; MC-ICP-MS; 0.3% NaCl solution; blank deduction

BRIEF REPORT

Significance: MC-ICP-MS is commonly used to determine the composition of lithium and boron isotopes. However, data quality is often limited due to significant memory effects caused by deposition or adhesion of Li and B into the instrument. The rinsing solutions, including NaCl solution for Li and ammonia or NaF solutions for B, were tried, to eliminate memory effects by previous work^[12,16,27-28,32]. However, the sensitivity and background of Li and B elements in different instruments are different, such as in Neptune or Nu MC-ICP-MS, the memory reduction method should be retested in a new instrument. In this paper attention to the Li and B memory effects and their reduction method in the isotopic measurements using Nu Sapphire MC-ICP-MS was given. The results show that using only 0.3% NaCl solution to clean the background can significantly reduce the lithium background signal, and ensure that the ^7Li background value is less than 5mV within 24h. The flexible blank deduction technique can be

used for precise determination of $\delta^{11}\text{B}$ values.

Methods: 0.1%(V/V) NaCl, 0.3% NaCl, 2.5% NaCl and 5% NaCl solutions were introduced for 1min to rinse the background of Li before a daily batch run. The background of Li after a normal 2% HNO_3 rinsing sequence and the internal precision (SE) of $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ when testing 200ng/g Li sample solutions were recorded for several hours. For B isotopes measurement, water, 0.1% ammonia and 0.06mg/g NaF solutions were introduced for 1min or 2min to control the B memory effects. The background of B after a normal 2% HNO_3 rinsing sequence were recorded when testing an 80ng/g B sample solution. The blank subtraction method with different frequencies was also used to control the memory effects of B. The $\delta^7\text{Li}$ and $\delta^{11}\text{B}$ values of standard materials and their external precisions (2SD) were calculated to ensure the accuracy and long-term stability of the measurements using a different memory reduction method.

Data and Results: The fluctuation of sensitivity of ^7Li and internal precision (SE) of $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ caused by Na were limited when 0.3% NaCl solution was introduced for 60s. In the meanwhile, the ^7Li background signal decreased from 20mV to 4mV and remained a low level within 24h. Thus, a washing process included the following steps: 0.3% NaCl solution was introduced for 60s at intervals of about 24h, the background intensity determined (zero test) using 2% HNO_3 blank was subtracted before a daily batch run and 2% HNO_3 (2min) was used to rinse the background between each standard and samples. The $\delta^7\text{Li}$ values of reference materials and their external precisions (2SD) were obtained in six months to ensure the accuracy and long-term stability of the data. The $\delta^7\text{Li}$ values of IRMM-016, USTC-Li, Alfa Li and JG-2 with respect to L-SVEC were $0.12\text{‰}\pm 0.07\text{‰}$ ($n=50$), $-19.3\text{‰}\pm 0.12\text{‰}$ ($n=56$), $13.7\text{‰}\pm 0.13\text{‰}$ ($n=73$), $0.13\text{‰}\pm 0.11\text{‰}$ ($n=12$), respectively.

The ^{11}B background signal could not be effectively reduced when the background rinsing solution was replaced with pure water, acidified NaF, ammonia and dilute nitric acid. To ensure the accuracy of the test, the background deduction method is flexibly selected, that is, each blank is deducted once between each standard and samples within the first 3h of the B isotope test sequence. Typical washing and testing process included the following steps: 120s 2% HNO_3 wash–60s wash solution uptake–30s 2% HNO_3 zero test–120s 2% HNO_3 wash–60s sample uptake–150s sample or standard measurement. The zero-testing process could be lessened to once every nine samples testing after 3h of the batch run. After six months of reference materials testing, the $\delta^{11}\text{B}$ values of ERM-AE121, ERM-AE122, Alfa B and NASS-7 were $19.78\text{‰}\pm 0.31\text{‰}$ ($n=64$), $39.54\text{‰}\pm 0.33\text{‰}$ ($n=36$), $-4.66\text{‰}\pm 0.19\text{‰}$ ($n=60$) and $40.03\text{‰}\pm 0.33\text{‰}$ ($n=35$), respectively. The results were in good agreement with reported data, which indicates that excellent accuracy and precision can be achieved for Li and B isotope measurements using these designated rinsing protocols.

参考文献

- [1] 万红琼, 孙贺, 刘海洋, 等. 俯冲带锂同位素地球化学: 回顾与展望[J]. *地学前缘*, 2015, 22(5): 29–43.
Wan H Q, Sun H, Liu H Y, et al. Li isotope geochemistry in subduction zones: Review and prospect[J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 29–43.
- [2] 陆一敢, 肖益林, 王洋洋, 等. 锂同位素在矿床学中的应用: 现状与展望[J]. *地球科学*, 2021, 46(12): 4346–4365.
Lu Y G, Xiao Y L, Wang Y Y, et al. Exploration of Li isotope in application of ore deposits[J]. *Earth Science*, 2021, 46(12): 4346–4365.
- [3] Penniston-Dorland S, Liu X M, Rudnick R L. Lithium isotope geochemistry[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82(1): 165–217.
- [4] 郭顺. 俯冲-碰撞带硼循环[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2021, 40(5): 1049–1060, 997.
Guo S. Boron cycling in subduction-collision zones[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2021, 40(5): 1049–1060, 997.
- [5] 李银川, 董戈, 雷昉, 等. 硼同位素分馏的实验理论认识和矿床地球化学研究进展[J]. *地学前缘*, 2020, 27(3): 14–28.
Li Y C, Dong G, Lei F, et al. Experimental and theoretical understanding of boron isotope fractionation and advances in ore deposit geochemistry study[J]. *Earth Science Frontiers*, 2020, 27(3): 14–28.
- [6] 张艳灵, 肖应凯, 马云麒, 等. 鹿角珊瑚硼同位素组成

- 与海水表面 pH 值的相关性研究[J]. *分析化学*, 2019, 47(1): 138–146.
- Zang Y L, Xiao Y K, Ma Y Q, et al. Study on the correlation between boron isotope composition of *Acropora staghorn* and water surface pH value[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(1): 138–146.
- [7] 刘明亮, 正安婷, 尚建波, 等. 高温地热流体中硼的地球化学研究进展[J]. *地球科学*, 2023, 48(3): 878–893.
- Liu M L, Zheng A T, Shang J B, et al. Research progress of boron geochemistry in high-temperature geothermal fluids[J]. *Earth Science*, 2023, 48(3): 878–893.
- [8] 李慧芳, 马云麒, 李丽娟, 等. 热电离质谱法测定锂同位素的研究进展[J]. *盐湖研究*, 2014, 22(4): 50–56.
- Li H F, Ma Y Q, Li L J, et al. Research progress of lithium isotope determination by thermoelectric ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2014, 22(4): 50–56.
- [9] 韦刚健, Graham Mortimer, Malcolm McCulloch. 珊瑚高精度硼同位素组成分析: PTIMS 与 NTIMS 方法的对比研究[J]. *地球化学*, 2009, 38(2): 114–122.
- Wei G J, Mortimer G, McCulloch M. Measurement of high-precision boron isotopic compositions in coral samples: Comparison between PTIMS and NTIMS methods[J]. *Geochimica*, 2009, 38(2): 114–122.
- [10] 赵悦, 侯可军, 田世洪, 等. 常用锂同位素地质标准物质的多接收器电感耦合等离子体质谱分析研究[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(1): 28–39.
- Zhao Y, Hou K J, Tian S H, et al. Study on measurements of lithium isotopic compositions for common standard reference materials using multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(1): 28–39.
- [11] 张俊文, 孟俊伦, 赵志琦, 等. 多接收电感耦合等离子体质谱法准确测定天然地质样品中的锂同位素组成[J]. *分析化学*, 2019, 47(3): 415–422.
- Zhang J W, Meng J L, Zhao Z Q, et al. Multireceiver inductively coupled plasma mass spectrometry for accurate determination of lithium isotope composition in natural geological samples[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(3): 415–422.
- [12] 蔺洁, 刘勇胜, 胡兆初, 等. MC-ICP-MS 准确测定地质样品中锂同位素组成[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2016, 35(3): 458–464.
- Lin J, Liu Y S, Hu Z C, et al. Accurate analysis of lithium isotopic composition of geological samples by MC-ICP-MS[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2016, 35(3): 458–464.
- [13] 李子夏, 逯海. 一步离子交换-多接收电感耦合等离子体质谱法测定高钙生物样品的硼同位素组成[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(3): 417–424.
- Li Z X, Lu H. Determination of boron isotope composition in high calcium biological samples by one-step ion exchange and multiple reception inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(3): 417–424.
- [14] Cai Y, Rasbury E T, Wootton K M, et al. Rapid boron isotope and concentration measurements of silicate geological reference materials dissolved through sodium peroxide sintering[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36: 2153–2163.
- [15] Jeffcoate A B, Elliott T, Thomas A, et al. Precise/small sample size determinations of lithium isotopic compositions of geological reference materials and modern seawater by MC-ICP-MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004, 28: 161–172.
- [16] He M Y, Deng L, Lu H, et al. Elimination of the boron memory effect for rapid and accurate boron isotope analysis by MC-ICP-MS using NaF[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34: 1026–1032.
- [17] 冯林秀, 李正辉, 曹秋香, 等. 硼同位素分析测试技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(1): 16–38.
- Feng L X, Li Z H, Chao Q X, et al. A review on the development of boron isotope analytical techniques[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(1): 16–38.
- [18] 李超, 王登红, 屈文俊, 等. 关键金属元素分析测试技术方法应用进展[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(5): 658–669.
- Li C, Wang D H, Qu W J, et al. A review and perspective on analytical methods of critical metal elements[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(5): 658–669.
- [19] Foster G L, Marschall H R, Palmer M R. Boron isotopes: The fifth element[M]. Switzerland: Springer Cham, 2018: 13–31.
- [20] 徐洁, 张贵宾, 李楠, 等. LA-MC-ICPMS 电气石及白云母原位硼同位素测试方法及应用[J]. *岩石矿物学杂志*, 2020, 39(3): 323–334.
- Xu J, Zhang G B, Li N, et al. *In situ* boron isotope analysis method for tourmaline and muscovite by LA-MC-ICPMS and its applications[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2020, 39(3): 323–334.
- [21] 蒋少涌, 陈唯, 赵葵东, 等. 基于 LA-(MC)-ICP-MS 的矿物原位微区同位素分析技术及其应用[J]. *质谱学报*, 2021, 42(5): 623–640.
- Jiang S Y, Chen W, Zhao K D, et al. *In situ* micro-

- analysis of isotopic compositions of solid minerals using LA-(MC)-ICP-MS methods and their applications[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2021, 42(5): 623–640.
- [22] Steinmann L K, Oeser M, Horn I, et al. *In situ* high-precision lithium isotope analyses at low concentration levels with femtosecond-LA-MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(7): 1447–1458.
- [23] Evans D, Gerdes A, Coenen D, et al. Accurate correction for the matrix interference on laser ablation MC-ICPMS boron isotope measurements in CaCO_3 and silicate matrices[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(8): 1607–1617.
- [24] 刘纯瑶, 苟龙飞, 邓丽, 等. 离子交换过程中锂同位素分馏对锂同位素测试准确度的影响[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(1): 35–44.
- Liu C Y, Gou L F, Deng L, et al. Effects of Li isotopic fractionation during ion exchange on the measurement accuracy of Li isotopes[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(1): 35–44.
- [25] 苏媛娜, 田世洪, 李真真, 等. MC-ICP-MS 高精度测定锂同位素分析方法[J]. *地学前缘*, 2011, 18(2): 304–314.
- Su A N, Tian S H, Li Z Z, et al. High-precision measurement of lithium isotopes using MC-ICP-MS[J]. *Earth Science Frontiers*, 2011, 18(2): 304–314.
- [26] Paul A N, Stewart J A, Agostini S, et al. Refining boron isotopic measurements of silicate samples by multi-collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry (MC-ICP-MS)[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2024, 48(1): 91–108.
- [27] Chen X Y, Teng F Z, Catling D C. Fast and precise boron isotopic analysis of carbonates and seawater using Nu Plasma II multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry and a simple sample introduction system[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2019, 33: 1169–1178.
- [28] Buisson M, Louvat P, Thaler C, et al. High precision MC-ICP-MS measurements of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratios from ng amounts of boron in carbonate samples using microsublimation and direct injection (μ -dDIHEN)[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36: 2116–2131.
- [29] Flesch G D, Anderson Jr, A R, et al. A secondary isotopic standard for $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ determinations[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1973, 12(3): 265–272.
- [30] Bouman C, Elliott T, Vroon P Z. Lithium inputs to subduction zones[J]. *Chemical Geology*, 2004, 212: 59–79.
- [31] Li W, Liu X M, Godfrey L V. Optimisation of lithium chromatography for isotopic analysis in geological reference materials by MC-ICP-MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2019, 43: 261–276.
- [32] Lin J, Liu Y, Hu Z, et al. Accurate determination of lithium isotope ratios by MC-ICP-MS without strict matrix-matching by using a novel washing method[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31: 390–397.
- [33] Zhu G, Ma J, Wei G, et al. A rapid and simple method for lithium purification and isotopic analysis of geological reference materials by MC-ICP-MS[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 557489.
- [34] Bao Z, Huang K, Huang T, et al. Precise magnesium isotope analyses of high-K and low-Mg rocks by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34: 940–953.
- [35] Druce M, Stirling C H, Rolison J M. High-precision zinc isotopic measurement of certified reference materials relevant to the environmental, Earth, planetary and biomedical sciences[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2020, 44: 711–732.