多接收等离子质谱(MC-ICP-MS) 测定 Mg 同位素初步研究

何学贤 朱祥坤 杨 淳 唐索寒

国土资源部同位素地质重点实验室中国地质科学院地质研究所,北京,100037

摘 要 常量元素 Mg 的同位素比值,应用在地球化学上有重要意义。笔者采用"样品-标准"交叉技术,以国际标准 SRM980、Aldrich、Romil 和实验室标准 GSB 作为实验材料,探讨浓度和基质效应影响,尝试建立高精度多接收等离子质谱 (MC-ICP-MS)测定 Mg 同位素方法。相对于国际标准物质 SRM980,本研究测得的国际标准物质 Aldrich 的 δ^{26} Mg 和 δ^{25} Mg 值分别为(2.64±0.15)‰(2σ)和(1.34±0.09)‰(2σ); Romil 的 δ^{26} Mg 和 δ^{25} Mg 值分别为(2.46±0.15)‰(2σ)和(1.27±0.08)‰(2σ); 国土资源部同位素地质重点实验室的实验室标准 GSB 的 δ^{26} Mg 和 δ^{25} Mg 值分别为(4.05±0.03)‰(2σ)和(2.05±0.03)‰(2σ)。

关键词 多接收器等离子体质谱 Mg 同位素

Primary Study on High-precision Measurement of Magnesium Isotopes Using MC-ICP-MS

He Xuexian Zhu Xiangkun Yang Chun Tang Suohan Laboratory of Isotope Geology, MLR Institute of Geology, CAGS, Beijing, 100037

Abstract A method for Mg isotope measurements using MC-ICPMS has been established. Using "sample-standard" bracketing technique, we tried to analyze magnesium isotopes by MC-ICP-MS on high-precision for SRM980, Aldrich, Romil and GSB materials. We discussed concentration effect and matrix effect on Mg measurement, aim to decrease interferences as possible. Relative to SRM980, we got : Aldrich (2.64 ± 0.15)‰ (2δ) for δ^{26} Mg and (1.34 ± 0.09)‰ (2δ) for δ^{25} Mg; Romil (2.46 ± 0.15) ‰ (2δ) for δ^{26} Mg and (1.27 ± 0.08)‰ (2δ) for δ^{25} Mg ;Laboratory standard GSB (Laboratory of Isotope Geology, MLG) (4.05 ± 0.03)‰ (2δ) for δ^{26} Mg and (2.05 ± 0.03)‰ (2δ) for δ^{25} Mg.

Key words MC-ICP-MS Mg isotope

Mg有3种稳定同位素 ^{24}Mg 、 ^{25}Mg 和 ^{26}Mg 相 对丰度分别为78.99%、10.00%和11.01%。Mg 同位素在陨石上应用研究已有很长时间了,过剩 ^{26}Mg 是短寿命的 26 Al 的子体,Lee 等(1976)利用 ^{26}Mg / ^{24}Mg 与 27 Al/ ^{24}Mg 的图,解析 Allende 陨石包 裏体形成与陨石的时间间隔。由于当时技术所限, 天然 Mg 同位素变化的高精度测量非常困难,Mg 同 位素研究成果较少。直到1990年的多接收等离子 质谱仪(MC-ICPMS)的发展,适合 Mg 同位素精确 分析技术成为现实,一批研究成果出现。如 Galy (2001 2002)发现陆地 Mg 同位素组成是不均一的, 石笋的 Mg 同位素存在大约大致变化分别是 $\delta^{26}Mg$ 和 $\delta^{25}Mg$ 为4.13‰和2.14‰变化,是质谱测量不确 定性的 35 倍, Mg 同位素测量的精度是有保证的。 Chang 等(2002)也报告了初步的有孔虫 Mg 同位素 研究成果,并显示出海水和有孔虫之间有明显的 Mg 同位素差异, 有孔虫更富集较轻同位素。

在本研究中,以国际标准 SRM980、Aldrich、 Romil 和实验室标准 GSB 作为实验样品,探讨建立 高精度多接收等离子质谱 Mg 同位素分析方法。。

1 实验和结果

1.1 质谱测定

采用英国 Nu 公司的 Nu plasma HR 型离子体 质谱仪,该仪器有 12 个固定的法拉第杯和 3 个离子 计数器接收装置,测定 Mg 用其中的 3 个法拉第杯,

本文由国家自然科学基金重点项目(编号:40331005)和国家自然科学基金面上项目(编号:40473039)资助。

第一作者,**河学璘以耜**, 1964年生,副研究员,从事同位素地球化学研究,E-mail:hexuexian@cags.net.cn。

可以同时测量的最大相对质量范围达到 15%。24 Mg 与 26 Mg的相对质量约为8%,可以同时测量 24 Mg、 ²⁵Mg和²⁶Mg。

用 MC-ICP-MS 测定 Mg 同位素,尽管不能用 内标进行仪器的质量分馏校正,但可以如同 〇、〇和 N 等气体同位素一样的 用已知的参考标准物质来 测量样品的 Mg 同位素 δ 值。

∂值的定义如下:

16

$$\delta^{26} Mg = \left[\frac{\left(\frac{\delta^{26} Mg}{\delta^{26} Mg} \right)_{sample}}{\left(\frac{\delta^{26} Mg}{\delta^{26} Mg} \right)_{standard}} - 1 \right] \times 1000$$

$$\delta^{25} Mg = \left[\frac{\left(\frac{\delta^{25} Mg}{\delta^{26} Mg} \right)_{sample}}{\left(\frac{\delta^{25} Mg}{\delta^{26} Mg} \right)_{standard}} - 1 \right] \times 1000$$

式中,下标 sample 和 standard 分别为样品和标 准的 MC-ICPMS 测量值。

测量得到的样品的 Mg 同位素比值都被表达为 相对 SRM980 这个 Mg 国际同位素标准。SRM980 的证书值为²⁶ Mg/²⁴ Mg 等于 0. 1393178 +0.0002621 和²⁵ Mg/²⁴ Mg 等于 0. 1266280 +0.0001255(Catanzaro 等, 1966)。但这个国际标准 并不均一(朱祥坤等,2005),此次研究所用的 SRM980 是来自牛津大学实验室的原始溶液。

采用"样品-标准"交叉技术。标准与样品之 间,用10%的亚沸蒸馏HNO3清洗进样系统3min, 再用1%的亚沸蒸馏 HNO。清洗进样系统3 min 防 止样品与标准相互污染。

质谱每组(block)数据采集 20 个数据点,每点 的积分时间为 20 s,每组数据采集之前进行 20 s的 背景测定。

Mg 溶解在 1%的 HNO₃ 的溶液中,通过 DSN-100 型膜去溶(nebuliser) 引入质谱仪 膜去溶内部温 度在 105 ℃左右,该装置能去除样品中的挥发性组 分 提高仪器灵敏度。

调整 Nu plasma HR 型离子体质谱仪的狭缝,可 以实现高、中和低 3 种分辨率测量。测量 Mg 同位 素时 ,为了减少 Mg 的同质异位素干扰 ,采用高分辨 率方式 用最窄的狭缝。通常用大约 3×10⁻⁶左右 Mg 溶液测试 ,会产生 2~3V 的²⁴Mg 离子流。

1.2 溶液的 Mg 浓度影响

保持样品和标准的 Mg 浓度相同非常重要。浓 度变化在一定程度上影响了等离子体的工作条件, 从而引起了测量过程中样品与标样间的质量歧视的 差异 这种现象可以被认为是测量过程中基质效应 的一种特殊形式。样品和标准之间的 Mg 浓度差异 对 Mg 同位素比值测量的影响(图1),在样品与标 准之浓度比在 0.5~2 之间 对 Mg 同位素比值测量 几乎没有影响,超过范围有影响。

在测定实际样品的 Mg 同位素前,需要草测一 下溶液的 Mg 浓度。使得样品和标准之间的 Mg 浓 度保持一致。

1.3 基质效应

笔者在 GSB 溶液中 加入了一定比例的 Na、Ca 等基质元素 进行了一些基质效应实验。这里仅举 Na 基质例子,说明基质效应的严重性。以没有基质 的 GSB做标准,测定加了含不同浓度Na基质的



GSB 样品的 δ^{26} Mg 值,结果显示在图 2。当[Na] [Mg]小于等于 1 δ^{26} Mg 值在 0 附近,说明基质效应 的几乎没有或很小;当[Na](Mg]大于 1 δ^{26} Mg 明 显偏负,且随基质浓度增大而偏差越大,基质效应越 来越强,带来的 δ^{26} Mg 变化甚至可以超过 Mg 在自 然界的同位素分馏。基质效应在 MC-ICP-MS 测量 时需要足够重视。

1.4 标准物质的测量结果

用于本研究的 Aldrich 溶液、Romil 溶液和国际 标准 SRM980 溶液都来自英国牛津大学实验室。 本实验室购买的 GSB 是中国的 Mg 元素标准,为 $MgCl_2$ 溶液,上质谱前,先蒸干,然后转变为 Mg (NO₃)。在 2 a 时间内,这些标准的 δMg 值测定结 果见表 1。

从表 1 可以看出,笔者测定的 SRM980、 Aldrich、Romil 结果与牛津大学实验室测定结果一 致。将 SRM980、Aldrich、Romil 和 GSB 的测定结果



图 2 溶液中 Na 基质对 δ^{26} Mg 的影响 Fig 2 Effects of Na concentration on δ^{26} Mg values

放在²⁶Mg/²⁴Mg 对²⁵Mg/²⁴Mg 比值图上(图 3),所 有样品看上去都位于质量分馏线上,线性拟合得到 斜率约为 0.5,方程为 δ^{25} Mg 为 $0.5095\delta^{26}$ Mg。斜率 为 0.5意味着 Mg 同位素测量结果没有干扰信号的 影响。

表 1 测定的 SRM980、Aldrich、Romil 结果

Table 1	Mg isotope results of	of Romil ,Aldrich	Mg and GSB	reference materials	relative to SRM980
---------	-----------------------	-------------------	------------	---------------------	--------------------

样品	分析实验室	δ^{26} Mg/‰	$\pm 2\sigma$	δ^{25} Mg/‰	$\pm 2\sigma$	统计数
SRM980	本实验室	0.06	0.08	0.03	0.04	30
Aldrich	本实验室	2.64	0.18	1.34	0.09	18
Romil	本实验室	2.46	0.18	1.27	0.08	18
GSB	本实验室	4.05	0.03	2.05	0.03	35



图 3 Mg 的三同位素比值图

Fig.3 A three-isotope plot of Mg illustrating the mass-dependent fractionation of Mg isotopes 万方数据 揭示本研究的 4 种标准的 Mg 同位素测量结果 样品沿斜率约为 0.5 的质量依靠分馏线分布



图 4 实验室工作标准 GSB 的²⁶Mg/²⁴Mg 和²⁵Mg/²⁴Mg 测量的重现性 Fig. 4 Repeatability of ²⁶Mg/²⁴Mg 和²⁵Mg/²⁴Mg ratio measurements

1.5 MC-ICP-MS 分析 Mg 同位素的重现性

MC-ICP-MS 分析 Mg 同位素的效果通过长期 反复测量本实验室的工作标准 GSB 相对于国际标 准 SRM980 来估计。超过 18 个月的结果显示在图 4。获得的 GSB 的 Mg 同位素平均值为 : ∂^{26} Mg 为 (4.05 ± 0.2)‰(2SD); ∂^{25} Mg 为(2.05 ± 0.1)‰ (2SD)。本研究的长期重现性即外精度,在 95% 的 置信区间(2 σ)内为 0.2‰(对于²⁶Mg/²⁴Mg)和0.1‰ (对于²⁵Mg/²⁴Mg)。

2 结论

利用国土资源部同位素地质重点实验室引进的 Nu plasma HR 型的等离子体质谱仪, 对 Mg 质谱分 析进行初步研究。Mg 同位素测量的外精度可达 0.2‰(对于²⁶ Mg/²⁴ Mg)和 0.1‰(对于²⁵ Mg/ ²⁴Mg),基本实现 Mg 同位素高精度测定。测得国土 资源部同位素地质重点实验室的实验室标准 GSB 的 δ^{26} Mg和 δ^{25} Mg 值分别为 4.05‰和 2.05‰。该

方法的建立对于我国 Mg 同位素在地球化学和环境 等方面的应用研究有重要意义。

参考文献

- 朱祥坤,何学贤 杨淳. 2005. Mg 同位素标准参考物质 SRM980 的 同位素不均一性研究.地球学报,26(增刊):1~3.
- Catanzaro E J , Murphy T J. 1966. Magnesium isotope ratios in natural samples. J. Geophys. Res. ,71:1271~1274.
- Chang VTC, Belshaw NS, Makishima A et al. 2002. Mg and Ca isotope fractionation during CaCO₃ biomineralisation. Geochim. Cosmochim. Acta, 66/S1:A129.
- Galy A , Belshaw NB , Halicz L et al. 2001. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. Int. J. Mass Spec. , $208 \div 89 \sim 98$.
- Galy A , Nar-Matthews M , Halicz L et al. 2002. Mg isotopic composition of carbonate : insight from speleothem formation. Earth Pla net. Sci. Lett. 200 :105~115.
- Lee T , Papanastassiou D A , Wasserburg G J. 1976. Demonstration of ^{26}Mg excess in Allende and evidence for 26 Al. Geophys. Res. Lett. ,(3):41~44.