# MC-ICP-MS 高精度测定 Pb 同位素比值

谢烈文 杨进辉 杨岳衡 吴福元

中国科学院地质与地球物理研究所,北京,100029

**摘 要** 热电离质谱(TIMS)在测定 Sr, Nd 等同位素组成时,一般用同一元素中一对稳定同位素进行质量分校正馏。而测定铅的同位素组成时无法应用这种方法进行校正,因为其中只有$^{204}$Pb 一个非放射性成因同位素,目前通常采用两种校正方法:①外部标准校正,这种方法假定样品与金属标准之间的质量分馏是一致的;②双稀释剂或三稀释剂法,这种方法与前者相比可以提高测定精度,但是该技术耗时耗力。

多接收等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的 ICP 离子源的温度为 7 000~10 000 K,几乎能将周期表中所有元素同时电离,因此在同位素组成测定中,特别是难熔元素(如:Cu, Zn 和 Hf 等),与 TIMS 相比具有明显的优势,在地学研究中具有很好的应用前景。测定铅同位素组成,将铅的测试溶液与铊的标准溶液按一定比例混合,用$^{205}$Tl 与$^{203}$Tl 的比值来校正 Pb 的质量分馏,可以得到高精度的分析结果。由于 MC-ICP-MS 技术在测定同位素组成上的优势,近几年越来越多的科研工作者应用该技术测定铅同位素组成,并已发表了大量的分析结果。然而,在目前的研究中尚缺乏对质量分馏的详细研究,主要表现在以下几个方面:①由于铊和铅是两个不同的元素,二者的质量分馏系数之间的差别毫无疑问是存在的,但是这方面的研究较少;②铊和铅的分馏系数之间的关系在测定过程中是否稳定;③该质量分馏校正技术还依赖$^{205}$Tl 与$^{203}$Tl 比值的准确性,而 NIST SRM997 铊标准给出的参考值为 2.3871±10,难于满足校正技术的要求。本文利用中国科学院地质与地球物理研究所的 Neptune MC-ICP-MS 对 NIST SRM981 Pb 和 SRM997 Tl 的混合标准溶液进行试验,重点对以上问题进行研究。

本实验均采用同一份 NBS SRM981 Pb 和 NBS SRM997 Tl 的混合标准溶液,由实验室储存的高浓度 NBS SRM981 Pb 和 NBS SRM997 Tl 溶液配制而成,其中约含 Pb 和 Tl 分别为 $200\times10^{-9}$和 $50\times10^{-9}$,介质为 3% 的 $HNO_3$,配制过程中使用 Milli-Q $H_2O$ 和二次纯化的 $HNO_3$。用 Neptune MC-ICP-MS 对混合标准溶液进行 28 个月的跟踪测定。

由于在等离子体所用的氩气中存在微量的 Hg,因此在测量$^{204}$Pb 时需要对$^{204}$Hg 进行同量异位素干扰校正。为此用 L3 号接收器来监测$^{202}$Hg,校正时假设$^{204}$Hg/$^{202}$Hg 的比值为 0.229866。在 28 个月的监测中发现,$^{204}$Hg/($^{204}$Pb+$^{204}$Hg)比值的变化范围比较大,绝大部分的比值均在 0.00005~0.00002 之间。说明氩气中的 Hg 含量是不稳定的。

对影响质量分馏的 3 个仪器参数:载气流量、离子提取电压和取样深度进行了条件实验,结果说明 3 个参数的变化都会对 Pb 和 Tl 的质量分馏产生影响,但是二者分馏系数之间关系保持不变。利用线性拟合方法得出$^{205}$Tl/$^{203}$Tl 为 2.388095,$f_{Pb}$为 0.9995$f_{Tl}$,并以此进行质量分馏校正。NIST SRM981 Pb 校正后的测定结果:$^{207}$Pb/$^{206}$Pb、$^{207}$Pb/$^{206}$Pb、$^{206}$Pb/$^{204}$Pb、$^{207}$Pb/$^{204}$Pb 和$^{208}$Pb/$^{204}$Pb 分别为 2.16704±2、0.914730±5、16.9381±2、15.4938±2 和 36.7056±7。与其他学者用 TIMS 测定、双稀释法(或三稀释法)校正的结果在误差范围内一致,精度有显著提高。

**关键词** MC-ICP-MS 铅同位素 高精度测定

## High-Precision Analysis of Pb Isotope Ratios Using MC-ICP-MS

XIE Liewen YANG Jinhui YANG Yueheng WU Fuyuan

*Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing*, 100029

**Abstract** The method for isotopic high-precision analysis of Pb by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry is reported in this paper. Mass fractionation was corrected by thallium as an internal isotopic standard. The results show that the fractionation coefficients ($f$) of Pb and Tl are different and the $f_{Pb}/f_{Tl}$ ratios are constant with changing operating parameters such as nebulizer gas, extraction potential and sampling depth. However, the is not equal to with =0.9995. The $^{205}$Tl/$^{203}$Tl ratio obtained is 2.388095 by regression. The data of NIST SRM981 Pb are $^{208}$Pb/$^{206}$Pb=2.16704±2, $^{207}$Pb/$^{206}$Pb=0.914730±5, $^{206}$Pb/$^{204}$Pb=16.9381±2, $^{207}$Pb/$^{204}$Pb=15.4938±2 and $^{208}$Pb/$^{204}$Pb=36.7056±7, which are consistent with the reference values measured by TIMS. The $^{208}$Pb/$^{206}$Pb ratio, however, is a bit lower. The precision of the analyses made by the authors seem to be 4~11 factors better than those from TIMS by Baker et al. (2004).

**Key words** MC-ICP-MS lead isotopes correction of mass fractionation

第一作者:谢烈文,1966 年生,工程师,地球化学专业;E-mail:xieliewen@mail.igcas.ac.cn。

万方数据