

用多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICPMS)测定Cu同位素

蔡俊军 朱祥坤 唐索寒 何学贤 李世珍

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 用多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)测定了Cu同位素。实验研究中MC-ICPMS测定铜同位素组成的仪器质量歧视和同位素分馏校正采用SSB方法(Sample-Standard-Bracketing)。本研究主要包括①干扰的评估;同质异位素的影响与浓度效应;② ^{65}Cu 测定的重现性。

关键词 Cu同位素 多接收电感耦合等离子体质谱 同位素分馏

The Application of Multiple-Collector Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry to the Determination of Cu Isotope Variation

CAI Junjun ZHU Xiangkun TANG Suohan HE Xuexian LI Shizhen

Laboratory of Isotope Geology, MLR, Institute of Geology, CAGS, Beijing, 100037

Abstract A method for analyzing Cu isotope compositions using multiple-collector inductively coupled plasma source mass spectrometry is presented in this paper. The instrumental mass fractionation is corrected using a "sample-standard bracketing" technique. The research includes ① the assessment of isobaric interference and effects of Cu concentration, and ② the repeatability of $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ ratio measurements.

Key words copper isotopes multiple-collector inductively coupled plasma source mass spectrometry isotope fractionation

20世纪80年代电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)出现,使它成为同位素测定的新技术(Walczyk, 2004)。然而为了这新技术,人们花费了许多年来克服等离子源的技术限制的问题,直到双聚焦磁场质量分析器和质谱高精度的增加得以解决质谱中同质异位素的干扰。由此引发多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的出现(Reed等, 1994a, 1993b; Moens等, 1995; Walczyk等, 2004)。

MC-ICP-MS首先是由Walder等引入的(Wadler等, 1993a, 1993b),它的原理在许多文献中有相关的评述(Jarvis, 1997; Turner等, 1998; Halliday等, 1998, 2000)。与通常的快速扫描的单接收电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)来说,MC-ICP-MS配置有一组法拉第杯接收器,能连续测定质量范围内相关的离子束(Halliday等, 1998, 2000),因此将ICP的离子化提高和多接收法拉第杯相结合而产生的MC-ICP-MS,使得质谱设计发生了深刻

的变化。

正是MC-ICP-MS新一代的多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)的这种发展,使得它在同位素地球化学中得到广泛的应用,进而使自然体系中过渡族元素同位素组成的高精度测定成为现实,由此引发了过渡族元素(Fe、Cu、Zn等)同位素地球化学的研究(Marechal等, 1999; Zhu等, 2000, 2002a, 2002b; 蒋少涌, 2003; Mason等, 2004a, 2004b)。

目前利用多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)测定Cu同位素主要的仪器有:英国生产的VG Axiom、Micromass IsoProbe, Nu Plasma和德国生产的Neptune。进样系统包括两种方法:湿法和干法(Mason等, 2004a)。实验研究中MC-ICPMS测定铜同位素组成的仪器质量歧视和同位素分馏校正采用SSB方法(Sample-Standard-Bracketing)和利用锌同位素 $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 来校正 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$

的方法(Zhu等,2000)。

最近本实验室新进引入的一台英国Nu Instruments生产的MC-ICPMS(Nu Plasma HR)。此次研究的主要目的就是用这台仪器,利用Cu同位素研究已有成果,尝试对Cu同位素进行测定,发展多接收电感耦合等离子体质谱仪测定Cu同位素技术,建立本实验室Cu同位素测定方法。

1 工作条件和数据采集

本实验室利用新进引入的一台英国Nu Instruments生产的MC-ICPMS(Nu Plasma HR)测定Cu同位素。该仪器用Ar气作为载气,其接收系统拥有12个固定的法拉第杯和3个离子接收器。该等离子体质谱计可以测量的最大相对质量范围达到15%,测定Cu用其中的2个法拉第杯。样品是国际标准NBS 976、Romil Cu和实验室标准GSB Cu。介质溶液为0.1 M HCl。

铜有两个稳定同位素: ^{63}Cu 和 ^{65}Cu ,其自然界的丰度分别为69.2%和30.8%。实验研究中MC-ICPMS测定铜同位素组成的仪器质量歧视和同位素分馏校正采用SSB方法,其结果表示为:

$$\epsilon^{65}\text{Cu} = (2 \times R_{\text{样品}} / (R_{\text{标准}} + R'_{\text{标准}}) - 1) \times 10^4$$

因此,在进行质谱测定时是样品与标准交替进行的。

测定时,标准溶液和样品溶液在0.1 M HCl介质中由英国生产的DSN-100进样系统进入,即为“Dry Plasma”进样方法。DSN-100的进样速度在50~100 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。

每次数据采集前后都采用10%的HCl和1% HCl溶液分别清洗3 min,直至 ^{63}Cu 信号低于 $5 \times 10^{-5}\text{V}$ 工作背景后进行下次样品的测定。

数据采用牛津大学地球科学系Nick S. Belshaw操作系统自动采集,每组数据采集为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。

实验所用的 H_2O 经Milli-Q系统纯化,电阻率为18.2 $\text{M}\Omega$;HCl经亚沸蒸馏纯化。

2 干扰的评估与浓度效应

Cu同位素测定中可能存在同质异位素的干扰如($^{27}\text{Al}^{26}\text{Mg}$) $^+$ 、($^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}$) $^+$ 、($^{23}\text{Na}_2^{16}\text{O}^{1}\text{H}$) $^+$ 对 ^{63}Cu 、($^{25}\text{Mg}^{40}\text{Ar}$) $^+$ 、($^{64}\text{Zn}^{1}\text{H}$) $^+$ 对 ^{65}Cu 等。在试剂样品测量之前,这些潜在的干扰元素可通过化学分离于纯化予以解决。本实验只涉及到标准物质的测定,在进行Cu同位素比值测定之前,对所用标准物

质和试剂的相关元素进行了测定,并对所用试剂进行了质量数为63和65的信号测量,结果表明所用标准物质和试剂对Cu同位素的同质异位素干扰可以忽略。

因为Cu由两个同位素组成,而 ^{63}Cu 的组成大约是 ^{65}Cu 的两倍,因此精确地测定对 ^{63}Cu 的影响至关重要。为此,笔者通过理论模拟和Cu同位素的实际测定两方面的工作对该问题进行进一步评估。参照以前的经验(Zhu等,2002),运用K和f参数进行讨论。这里K为样品中的Cu浓度与标准溶液中Cu浓度的比值,f为在一定Cu浓度的标准溶液中干扰信号相对于 ^{63}Cu 真实信号的分数的。为简化起见,假定样品与标准的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 都具有一致的真值,则在mass为63时干扰信号贡献 10^{-4} 时的计算模型如图1所示。该图说明:①如果样品与标准中Cu的浓度相同时,无论在质量为63时干扰信号多大,都可获得 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 的真值;②如果K值小于1,即使在质量为63处的干扰很小,对 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 的影响也可能很大;③样品中Cu的浓度相对于标样中Cu浓度的变化范围,将取决于干扰信号的强度(f)和分析精度。

在上述思想的指导下,测定了不同的Cu浓度(10×10^{-9} 、 20×10^{-9} 、 30×10^{-9} ……)NBS 976 Cu“样品”相对于 100×10^{-9} NBS 976 Cu标准的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 值,结果如图2所示。

图2所示的实测结果与图1的模拟结果明显不同。如图1所示,当K小于1,即样品中的Cu浓度小于标样时,由于质量数为63的干扰信号对样品的贡献比对标样大,测定的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 为负值;当K大于1时,即样品中的Cu浓度大于标样时,由于质量数为

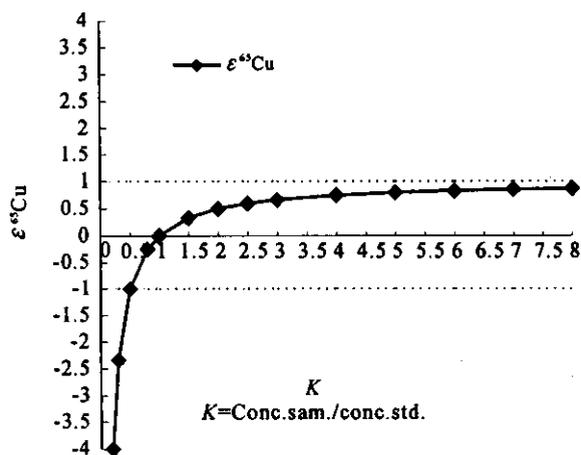


图1 评价干扰信号对 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 的影响

Fig. 1 Assessment of the effects of interfering signals on measured $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ ratio

在mass为63时,干扰信号贡献 $f=10^{-4}$ 时的计算模型,图中虚线为2sd

63 的干扰信号对样品的贡献比对标样小,测定的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 为正值。但实际测试结果(图 2)表明,当 K 小于 0.5 或大于 5.5 时,所获得的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 均为正值。

试剂测定结果与理论模拟的差异表明,当样品中 Cu 的浓度相对于标样变化时, $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 测试值的变化既不可能是由于干扰信号对质量数为 63 的影响,也不可能是干扰信号对质量数为 65 的影响。也就是说在所用实验条件下 ($^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}$)⁺ 对 ^{63}Cu 的影响的确可以忽略不计。认为,在实际测定过程中 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 值随样品浓度变化的情况,可能是由于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。这种现象可以认为是同位素测定过程中基质效应的一种特殊形式,类似现象在 Ti 同位素测定过程中也有发现(Zhu 等, 2002b)。

实际测定结果还表明,当 K 值为 0.5~4 时,亦即样品中 Cu 的浓度是标样中 Cu 的浓度的 0.5~4 倍时,测试获得的样品的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 值在误差范围内与其真值一致。

3 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 测定的重现性

以标准铜溶液 Romil 为“样品”,NBS 976 为标准,介质溶液为 0.1 M HCl,测定了浓度为 50×10^{-9} 至 400×10^{-9} 的 Romil“样品”相对与 NBS 976

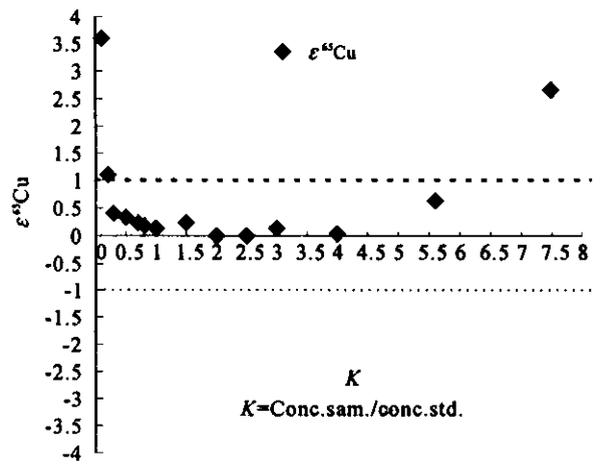


图 2 不同 Cu 浓度 (10×10^{-9} 、 20×10^{-9} ……)NBS 976 Cu“样品”对 100×10^{-9} NBS 976 Cu 标准的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ Fig.2 Measurement of $\epsilon^{65}\text{Cu}$ in NBS 976 Cu“sample”Cu solutions with concentration ranging from $(10 \sim 750) \times 10^{-9}$, relative to NBS 976“Standard”Cu solution at 100×10^{-9}
 $K = \text{Cu sample}/\text{Cu standard} = 0.1, 1, 2, \dots$ (图中虚线为 2sd)

铜标准的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 。如图 3 所示,10 个月的重现性研究结果为 $\epsilon^{65}\text{Cu} = 3.5 \pm 1.0$ (2SD)。在误差允许范围内,该测定值与文献报道的值一致的(Zhu 等, 2000)。

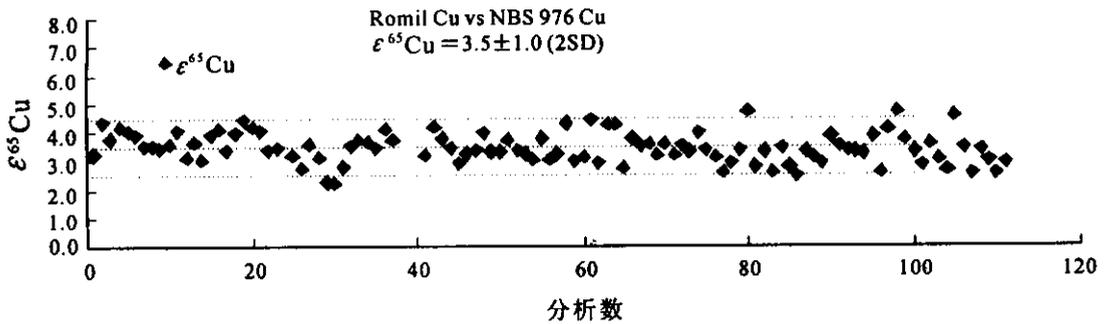


图 3 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 测定的重现性
Fig.3 Repeatability of $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ ratio measurements
10 个月的重现性研究结果表明在 2sd 时,外部精度好于 1 ϵ

4 结论

Cu 在自然界广泛分布于各种矿物、岩石、流体和生物体中,并广泛参与地质和生命活动过程,特别是在生物和低温无机化学反应中特别活跃,因此,对其同位素组成变化研究有望揭示这些复杂的地质和生命活动过程。该研究所建立的 Cu 同位素高精度测定方法,为我国开展 Cu 同位素的示踪研究奠定了基础。万方数据

参考文献

蒋少涌. 2003. 过渡族金属元素同位素分析方法及其地质应用. 地球科学前沿, 10(2): 269~278.
Halliday A N, Christensen J N, Lee D C et al. 2000. Multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometer. MC-ICP-MS In: Barshik C. M., Duckworth D. C., Smith D. H. (Eds), Inorganic Mass Spectrometry, Fundamentals and Applications. Marcel Dekker, New York, 291~328.
Halliday A N, Lee D C, Stirling C. 1998. Applications of multiple col-

- lector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62 :919~940.
- Jarvis K E, Gray A L, Houk R S. 1997. Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometer. Blackie Academic & Professional, London.
- Marechal C N, Telouk P, Albaredo F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156 :251~273
- Mason F D T, Weiss J D, Horstwood M et al. 2004a. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry Part 1. Spectral Interferences and Their Correction, 19 :209~217.
- Mason F D T, Weiss J D, Horstwood M et al. 2004b. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry : part 2 correction for mass discrimination effects. *J, Anal. At. Spectrom.*, 19 :218~226.
- Moens L, Vanhaecke F, Riondato J et al. 1995. Some figures of merit of a new double focusing inductively coupled plasma mass spectrometer. *J. Anal. At. Spectrom.*, 9 :569~574.
- Reed N M, Cairns R O, Hutton R C et al. 1994. Characterization of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry using a high resolution mass spectrometry. *J Anal. At. Spectrom.*, 8 :881~896.
- Turner P, Mills D, Schroder E et al. 1998. Instrument for low-and high-resolution ICPMS. Montaser S. (Ed), *Inductively coupled plasma mass spectrometer*. VCH, New York, 421~502.
- Walczyk T. 2004. TIMS versus multicollector-ICP-MS : coexistence or struggle for survival? *Anal. Bioanal. Chem.*, 378 :229~231.
- Wadler A J, Koller D, Reed N M. 1993a. Isotopic ratio measurement by inductively coupled plasma multiple collector mass spectrometer. *J. Anal. At. Spectrom.*, 8 :1037~1041.
- Walder A J, Platzner I, Freedman P A. 1993b. Isotopic ratio measurement of lead, neodymium and neodymium-samarium mixtures, Hafnium and Hafnium-Lutetium mixtures with a double focusing multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer. *J. Anal. At. Spectrom.*, 8 :19~23.
- Zhu X K, Guo Y, Williams R J P et al. 2002a. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters.*, 200 :47~62.
- Zhu X K, O' Nions R K, Guo Y et al. 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry : implications for use as geochemical tracers. *Chemical Geology*, 163 :139~149.
- Zhu X K, Makishima A, Guo Y et al. 2002b. High precision measurement of titanium isotope ratios by plasma source mass spectrometry. *Inter. J. of Mass Spectrom.*, 220 :21~29.