

多接收器等离子体质谱仪 Zn 同位素测定方法研究

李世珍 朱祥坤 唐索寒 蔡俊军 何学贤

国土资源部同位素重点实验室 中国地质科学院地质所 北京 100037

摘 要 该研究建立了 Zn 同位素比值的 MC-ICPMS 高精度测定方法。研究内容包括 对干扰信号、介质影响、基质效应和仪器稳定性的评估等方面。重复性测定中, $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 、 $^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 、 $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 外精度分别为 0.1‰(2SD)、0.23‰(2SD) 和 0.22‰(2SD), 达到国际先进水平。

关键词 多接收器等离子体质谱 Zn 同位素 基质效应

High-Precision Measurement of Zn Isotope Ratios Using MC-ICP-MS

LI Shizhen ZHU Xiangkun TANG Suohan CAI Junjun HE Xuexian

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

Abstract A method for high-precision measurement of Zn isotope ratios has been established. The processes include assessments of isobaric inference and effects of media and matrixes. Long-term repeatability for $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$, $^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ and $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ ratio measurements is 0.1‰(2SD), 0.23‰(2SD) and 0.22‰(2SD), respectively, coming up to the 2nd standard deviation level.

Key words MC-ICPMS Zn isotope matrix effect

过渡族元素同位素研究是新兴的研究领域和国际研究前沿,是同位素地球化学新的生长点。对该方面的研究表明过渡族元素同位素体系在地球化学、天体化学、环境科学和生物科学等方面有着广泛的应用前景(Maréchal 等,1999;Gale 等,1999;Pichat 等,2003;Zhu 等,2000;OHNO 等,2005)。该研究利用实验室新近引进的多接收器等离子体质谱仪(MC-ICPMS),建立了 Zn 同位素比值的高精度测试方法。

1 工作条件与数据采集

实验所用仪器为英国 Nu Instruments 公司的 Nu plasma HR 型离子体质谱仪,其接收系统拥有 12 个固定的法拉第杯和 3 个离子接收器。

实验以高纯度 Ar 气作为进样和等离子体载体。样品溶入 0.1 mol/L HCl 或 0.15 mol/L HNO₃ 介质中,通过自动进样器和膜去溶 DSN-100 进入等离子体火炬离子化。样品浓度为(100~200)×10⁻⁹,样品之间用 HCl 或 HNO₃ 清洗 5 min,以避免样品间的交叉污染。

Zn 有 5 个同位素,分别为⁶⁴Zn(48.89%)、⁶⁶Zn

(27.81%)、⁶⁷Zn(4.11%)、⁶⁸Zn(18.56%)和⁷⁰Zn(0.62%)等(Rosman 等,1972)。前 4 个同位素信号以静态方式用法拉第杯同时接收。

数据采用牛津大学地球科学系 Nick S. Belshaw 博士提供的操作系统自动进行,每组数据采集 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。实验所用的 H₂O 经 Milli-Q 系统纯化,电阻率为 18.2 MΩ;HCl 和 HNO₃ 经亚沸蒸馏纯化。

1.1 质量歧视校正与数据表达

MC-ICPMS 同位素分析可以生成较大的质量歧视。在所用实验条件下,Zn 同位素质量范围的仪器质量歧视为 3‰amu⁻¹。由于目前没有 Zn 同位素标准物质,故估计是通过测定 Cu 同位素标准物质 NBS986 获得的。原则上,用 MC-ICPMS 进行同位素比值测定时仪器的质量歧视可以通过加其他元素为内标法、SSB 法或双稀释剂法进行校正。笔者采用 SSB 法进行 Zn 同位素测定的仪器质量歧视校正。该方法假定在 MC-ICPMS 同位素比值测定过程中,仪器的质量歧视对标样和样品是相同的。所获结果表示为:

$$\delta^x\text{Zn} = \left[\frac{(^x\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}}{(^x\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000$$

($x = 66, 67, 68$)

1.2 同质异位素干扰

进行 MC-ICPMS Zn 同位素比值时可能存在的同质异位素干扰有 $^{64}\text{Ni}^+$ 、 $[\ ^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}]^+$ 、 $[\ ^{50}\text{Cr}^{14}\text{N}]^+$ 、 $[\ ^{50}\text{Ti}^{14}\text{N}]^+$ 、 $[\ ^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}]^+$ 等对 $^{64}\text{Zn}^+$ 、 $[\ ^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{40}\text{Ar}]^+$ 、 $[\ ^{54}\text{Fe}^{12}\text{C}]^+$ 、 $[\ ^{52}\text{Cr}^{14}\text{N}]^+$ 等对 $^{66}\text{Zn}^+$ 、 $[\ ^{55}\text{Mn}^{12}\text{C}]^+$ 、 $[\ ^{59}\text{Co}^{18}\text{O}]^+$ 、 $^{134}\text{Ba}^{2+}$ 等对 $^{67}\text{Zn}^+$ 、 $[\ ^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{40}\text{Ar}]^+$ 、 $[\ ^{56}\text{Fe}^{12}\text{C}]^+$ 、 $^{136}\text{Ba}^{2+}$ 等对 $^{68}\text{Zn}^+$ 。在实际样品测量之前,这些潜在的干扰元素可通过化学分离与纯化予以解决。本实验只涉及到标准物质的测定,在进行 Zn 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 64、66、67 和 68 的信号测量。结果表明,在 HCl 介质中所用标准物质和试剂对 Zn 同位素的同质异位素干扰可以忽略不计,在 HNO_3 介质中存在微小的质量数位 68 的干扰信号,可能为 $[\ ^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{40}\text{Ar}]^+$ 。该信号对 $^{68}\text{Zn}^+$ 的干扰,可以通过标样与样品的浓度匹配予以消除。

1.3 介质的影响

本研究对 Romil 和 GSB Zn 标准溶液分别在 HCl 和 HNO_3 介质条件下进行了同位素比值测定。测定结果表明,在两种介质条件下,GSB Zn 标准试剂相对于 Romil Zn 标准试剂的同位素成分偏差在误差范围内一致,说明 HNO_3 和 HCl 介质对于测定 Zn 同位素比值没有差别。由于样品中的 Zn 最终是

用 HNO_3 从离子交换树脂上洗提,因此实验选用 0.1% HNO_3 为介质进行 Zn 同位素组成的测定。

1.4 基质效应

如果样品和标样的基质成分不同,可能会导致同位素比值测定过程中仪器质量歧视的变化,从而带来仪器质量歧视校正的偏差,这就是所谓的基质效应。由于在多数地质样品中 Fe 的含量比 Zn 高几个数量级,致使化学分离后的 Zn 组分中含有少量 Fe。为了考察 Fe 对 Zn 同位素比值测定的影响,配制了 Fe:Zn 质量比 0.05、0.1、0.2、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0 的合成溶液。以这些合成溶液为样品,以纯 Zn 溶液为标样,进行了 Zn 同位素比值测定。结果表明,当溶液中 Fe:Zn 质量比小于 0.5 时,Fe 对 Zn 同位素比值测定无影响。本实验室所建立的 Zn 的化学分离方法,可以使纯化后的样品中 Fe 的含量降低 4 个数量级,对于多数地质样品达到质谱测定的要求。对于 Fe:Zn 特高的样品,可以通过 Fe:Zn 质量比 2 此过柱纯化予以解决。

1.5 Zn 同位素测定的稳定性

以标准 Zn 溶液 GSB 为“样品”,Romil 为标准,在介质溶液为 0.1 M HCl 和 0.15 M HNO_3 的条件下,多次测量了 GSB“样品”相对与 Romil 的 Zn 同位素成分。7 个月的重现性研究结果为: $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 $(6.96 \pm 0.1)\text{‰}$ (2SD), $\delta^{67}\text{Zn}$ 为 $(10.4 \pm 0.23)\text{‰}$ (2SD), $\delta^{68}\text{Zn}$ 为 $(13.8 \pm 0.22)\text{‰}$ (2SD;图 1)。这些长期重现性结果,给出了 Zn 同位素测定的外部精

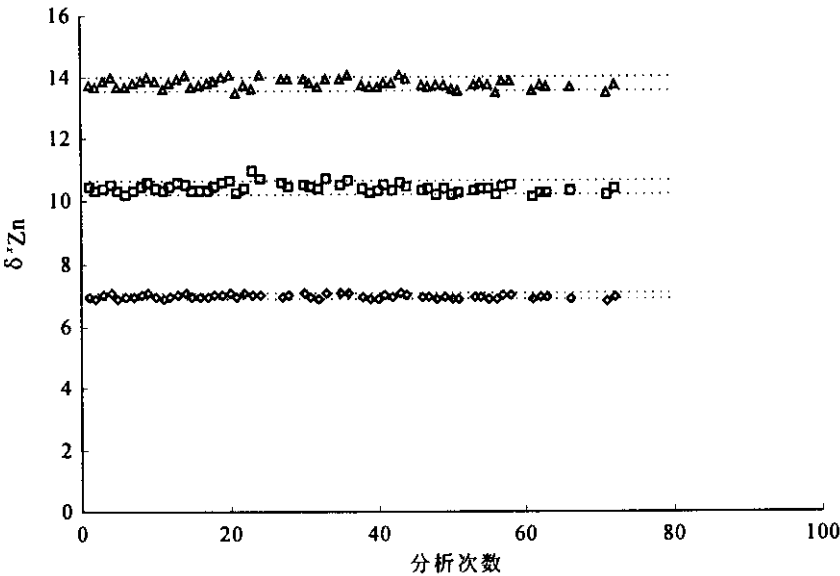


图 1 7 个月时间 Zn 同位素测定的重复性

Fig. 1 Repeatability of Zn isotope ratio measurements

万方数据 Romil 和 GSB Zn 为样品 $\delta^{66}\text{Zn} = (6.96 \pm 0.1)\text{‰}$ (2SD) $\delta^{67}\text{Zn} = (10.4 \pm 0.23)\text{‰}$ (2SD) $\delta^{68}\text{Zn} = (13.8 \pm 0.22)\text{‰}$ (2SD)

度。并且 ,测试结果符合质量分馏原理 ,表明测试过程中没有同质异位素干扰。

2 结 论

Zn 同位素体系在环境、生物、天体化学、成矿作用等研究方面有着巨大的潜力。该研究所建立的 Cu 同位素高精度测定方法 ,为我国开展 Zn 同位素的示踪研究奠定了基础。

参考文献

Gale N H , Woodhead A P , Stos-Gale et al. 1999. Natural variations detected in the isotopic composition of copper : possible applications to archaeology and geochemistry , *Int. J. Mass Spectrom.* , 184 :1 ~9.

Maréchal Chloé Nadia , Télouk Philippe , Albarède Francis. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotope composition by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* , 6 :251 ~273.

OHNO Takeshi , Shinohara Atshuko , Chiba Momoko et al. 2005. Precise Zn isotopic ratio measurements of human red bloods cell and hair samples by multiple Collector-ICP-MS spectrometry , *Analytical Sciences* , 21(4) :524 ~428.

Rosman K J R. 1972b. A survey of the isotope and elemental abundances of zinc , *Geochim. Cosmochim. Acta* , 36 :801 ~819.

S Pichat , C Douchet , F Albarède. 2003. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial pacific over the last 175 ka. *Earth and Planetary Science letters* , 210 :167 ~178.

Zhu X K , O' Nions R K , Guo Y. 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry implications for use as geochemical traces. *Chemical Geology* , 163 :139 ~149.