

文章编号: 0254 - 5357(2011)02 - 0138 - 06

# 双稀释剂法在非传统稳定同位素测定中的应用 ——以钼同位素为例

李 津, 朱祥坤\*, 唐索寒

(中国地质科学院地质研究所国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037)

**摘要:** 仪器的质量分馏校正是提高同位素分析数据精度的关键。“同位素双稀释剂”的测定方法可实现严格的仪器质量分馏校正。文章以 Mo 同位素为例, 详细介绍了同位素双稀释剂法的原理、计算方法以及应用多接收器等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)进行 Mo 同位素组成高精度分析的方法。双稀释剂和标准样品的 $^{100}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$ 使用 Pd 溶液的 $^{104}\text{Pd}/^{102}\text{Pd}$ 标定, 其他 Mo 同位素比值通过 $^{100}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$ 标定。对 $^{100}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 、 $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 和 $^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 三组 Mo 同位素比值建立 3 个非线性方程, 组成一个非线性方程组, 在认为仪器质量分馏和自然分馏都符合指数法则的前提下, 通过 Taylor 公式将非线性方程组转换成线性方程组, 使用牛顿迭代法计算出样品的 Mo 同位素组成。在使用 MC-ICP-MS 分析过程中, 每组数据采集 20 个数据点, 最终的 $\delta^{100\text{Mo}/^{95}\text{Mo}}$ 、 $\delta^{98\text{Mo}/^{95}\text{Mo}}$ 和 $\delta^{97\text{Mo}/^{95}\text{Mo}}$ 是这 20 组数据得到的 20 组 $\delta^{100\text{Mo}/^{95}\text{Mo}}$ 、 $\delta^{98\text{Mo}/^{95}\text{Mo}}$ 和 $\delta^{97\text{Mo}/^{95}\text{Mo}}$ 的平均值。

**关键词:** 双稀释剂; 钼同位素; 多接收器等离子体质谱仪; Taylor 公式; 牛顿迭代法

**中图分类号:** O628; O657.63

**文献标识码:** A

## The Application of Double Spike in Non-Traditional Stable Isotopes —A Case Study on Mo Isotopes

LI Jin, ZHU Xiang-kun\*, TANG Suo-han

(Laboratory of Isotope Geology, Ministry of Land and Resources, Institute of Geology,  
Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

**Abstract:** The key to increasing the accuracy of isotope measurement is the proper mass fractionation of instrumental mass discrimination calibrated by double spike. This paper took Mo isotopes as an example to introduce the principle, illustrate the calculation method of high-precision measurement isotope composition with double spike, and demonstrate the analytical method with multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometer(MC-ICP-MS). The  $^{100}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$  of double spike and standard were calibrated by  $^{104}\text{Pd}/^{102}\text{Pd}$  of Pd standard solution, and other ratios of double spike and standard were calibrated by  $^{100}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$ . On the premise of that the instrument fractionation and the nature fractionation follow an exponential law, a system of nonlinear equations was converted to a system of linear equations using the Taylor formula, and the fractionation factor of the sample was calculated by the Newton iterative method.  $\delta^{100\text{Mo}/^{95}\text{Mo}}$ ,  $\delta^{98\text{Mo}/^{95}\text{Mo}}$  and  $\delta^{97\text{Mo}/^{95}\text{Mo}}$  were measured 20 times and averaged when analyzing with MC-ICP-MS.

**Key words:** double spike; Mo isotope; multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometer; Taylor formula; Newton iterative method

收稿日期: 2010-08-24; 修订日期: 2011-01-07

基金项目: 国家高技术发展计划(863 计划)项目资助(2007AA06Z125); 国家自然科学基金创新群体项目资助(40921001); 科技部基本科研业务费项目资助(J0904)

作者简介: 李津(1980-), 女, 山西阳泉市人, 助理研究员, 从事过渡族元素同位素地球化学研究。E-mail: lijn80119@hotmail.com。

通讯作者: 朱祥坤(1961-), 男, 山东沂水县人, 研究员, 从事同位素地球化学研究。E-mail: xiangkun@cags.ac.cn。

近年来,随着多接收器等离子体质谱(MC-ICP-MS)同位素测试技术的发展,非传统稳定同位素成为重要的国际地学前沿之一。MC-ICP-MS在同位素分析过程中会产生较大的质量歧视效应( $\sim 2\text{‰}$ ),仪器的质量歧视校正是使用MC-ICP-MS高精度测定同位素组成的关键。目前,非传统稳定同位素测试方法所使用的仪器质量歧视校正方法有3种:一种是元素内标法(Element Doping),该方法的前提是待测元素与内标元素的仪器质量歧视程度相同;第2种是样品-标准样品交叉法(Standard-Sample-Bracketing),即在样品测试前后分别进行标准样品测定,通过样品测试结果相对于标准样品结果的归一化进行仪器的质量歧视校正;第3种是同位素双稀释剂法(Isotope Double Spike),即在待测样品中加入已知准确同位素组成的双稀释剂,通过双稀释剂的分馏来校正仪器的质量歧视,由于稀释剂与待测元素为同一种元素,理论上的校正效果是最好的。

早在1963年,Dodson<sup>[1]</sup>就提出双稀释剂法可以对质谱仪进行严格的质量分馏校正,而最早实现这一技术的则是Compton和Oversby<sup>[2]</sup>以及Cooper等<sup>[3]</sup>。国外许多学者使用双稀释剂技术分析测试Pb同位素<sup>[4-9]</sup>。我国的一些学者也介绍了使用热电离子质谱结合双稀释剂法分析Pb同位素的方法<sup>[10-11]</sup>。近年来,MC-ICP-MS的快速发展以及非传统稳定同位素研究领域的广泛应用,双稀释剂法再一次引起广泛关注。Johnson和Beard<sup>[12]</sup>以及Siebert等<sup>[13]</sup>分别将该方法用于分析Fe同位素和Mo同位素。

双稀释剂法受到众多关注的原因是其具有其他方法所不具备的优点:首先,该方法不要求元素化学分离方法的回收率达到100%;其次,该方法还可以获得其他方法难以得到的精确的元素含量。双稀释剂法也有其局限性,那就是该方法只适用于至少有4个同位素的元素,例如Mo和Fe。而使用双稀释剂法分析非传统稳定同位素这一领域在国内尚属空白,本文以Mo同位素为例,介绍了该方法的原理及计算方法。

本测试方法基于Nu Plasma型MC-ICP-MS。

## 1 双稀释剂法的原理

通常认为仪器质量分馏和自然分馏都符合指数法则。Nd和Os的同位素工作证明仪器质量分馏符合指数法则<sup>[14-15]</sup>;常规稳定同位素证明自然分馏符合指数法则。在此前提下,以下内容介绍使用双稀释剂法校正仪器质量分馏的数学原理。

$\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}$ 为双稀释剂在混合物中所占摩尔分数, $-\beta_{\text{sple}}$ 为样品的自然分馏系数, $\beta_{\text{mix}}$ 为仪器的质量分馏系数。 $R_i^{\text{sp}}$ 、 $R_i^{\text{sple}}$ 和 $R_i^{\text{mix}}$ 分别指双稀释剂(sp)、样品(sple)、标准(std)和混合溶液(mix)同位素的真实比值。 $r_i^{\text{sple}}$ 和 $r_i^{\text{mix}}$ 指样品(sple)和混合溶液(mix)仪器分析的比值。

由同位素质量守恒即可得到公式(1):

$$\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}} \cdot R_i^{\text{sp}} + (1 - \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}) \cdot R_i^{\text{sple}} = R_i^{\text{mix}} \quad (1)$$

由仪器质量分馏和自然分馏符合指数法则即可得到公式(2)和公式(3):

$$r_i^{\text{mix}} = R_i^{\text{mix}} \left( \frac{M_i}{M_{\text{ref}}} \right)^{\beta_{\text{mix}}} \quad (2)$$

$$R_i^{\text{sple}} = R_i^{\text{std}} \left( \frac{M_i}{M_{\text{ref}}} \right)^{-\beta_{\text{sple}}} \quad (3)$$

将公式(2)和公式(3)代入公式(1),可得公式(4):

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}} \cdot R_i^{\text{sp}} + (1 - \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}) \cdot R_i^{\text{std}} \left( \frac{M_{\text{ref}}}{M_i} \right)^{\beta_{\text{sple}}} \\ = r_i^{\text{mix}} \cdot \left( \frac{M_{\text{ref}}}{M_i} \right)^{\beta_{\text{mix}}} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\text{令: } f(\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}, \beta_{\text{sple}}, \beta_{\text{mix}}) = \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}} \cdot R_i^{\text{sp}} + (1 - \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}) \cdot$$

$$R_i^{\text{std}} \left( \frac{M_{\text{ref}}}{M_i} \right)^{\beta_{\text{sple}}} - r_i^{\text{mix}} \cdot \left( \frac{M_{\text{ref}}}{M_i} \right)^{\beta_{\text{mix}}} \quad (5)$$

公式(5)有3个未知数 $\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}$ 、 $\beta_{\text{sple}}$ 和 $\beta_{\text{mix}}$ ,当元素有3组独立的同位素比值也就是方程有3组独立系数时即可得到方程的解。这也是双稀释剂法需要元素有4个以上同位素才适用的原因。

## 2 双稀释剂法在钼同位素组成分析中的应用

Mo在自然界中有7个稳定同位素,分别是<sup>92</sup>Mo(14.836%)、<sup>94</sup>Mo(9.247%)、<sup>95</sup>Mo(15.920%)、<sup>96</sup>Mo(16.676%)、<sup>97</sup>Mo(9.555%)、<sup>98</sup>Mo(24.133%)和<sup>100</sup>Mo(9.633%)。

### 2.1 双稀释剂的选择

目前国际上通常选择<sup>97</sup>Mo和<sup>100</sup>Mo作为双稀释剂,主要有以下3个原因:①<sup>97</sup>Mo和<sup>100</sup>Mo在元素Mo中的含量相对较低,分别为9.55%和9.63%<sup>[16]</sup>,并且这两个同位素的含量较为一致,在数学计算的过程中产生误差较小。②<sup>97</sup>Mo没有同质异位素干扰,<sup>100</sup>Ru为<sup>100</sup>Mo的同质异位素干扰,但可以通过对<sup>99</sup>Ru的监测扣除<sup>100</sup>Ru的干扰。③可以购买到高度富集的<sup>97</sup>Mo(94.2%)和<sup>100</sup>Mo(97.2%)稀释剂(Oak Ridge National Laboratory)。

### 2.2 双稀释剂和标准样品的同位素比值标定

双稀释剂和标准样品的同位素比值标定过程分为两步。

(1)  $^{100}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$  的标定

目前国际上通常使用 Pd 溶液中  $^{104}\text{Pd}/^{102}\text{Pd}$  来标定  $^{100}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$ 。为了保证标定结果的误差最小,混合溶液中的  $^{104}\text{Pd}$ 、 $^{102}\text{Pd}$ 、 $^{100}\text{Mo}$  和  $^{97}\text{Mo}$  的浓度应该保持是同一数量级。将 Pd 元素溶液加入标准样品和双稀释剂中,通过仪器质量分馏校正的  $^{100}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$  比值是基于  $^{104}\text{Pd}/^{102}\text{Pd}$  比值为 10.922 确定的<sup>[16]</sup>。

$$f = \frac{\ln\left(\frac{^{104}\text{Pd}/^{102}\text{Pd}_{\text{true}}}{^{104}\text{Pd}/^{102}\text{Pd}_{\text{measure}}}\right)}{\ln\left(\frac{\text{mass}^{104}\text{Pd}}{\text{mass}^{102}\text{Pd}}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{10.922}{^{104}\text{Pd}/^{102}\text{Pd}_{\text{measure}}}\right)}{\ln\left(\frac{103.90403}{101.90561}\right)} \quad (6)$$

其中  $^{104}\text{Pd}/^{102}\text{Pd}_{\text{measure}}$  通过仪器分析可知,那么  $f$  就是已知的。

$$\begin{aligned} \frac{^{100}\text{Mo}}{^{97}\text{Mo}_{\text{ture}}} &= \frac{^{100}\text{Mo}}{^{97}\text{Mo}_{\text{measure}}} \cdot \left(\frac{\text{mass}^{100}\text{Mo}}{\text{mass}^{97}\text{Mo}}\right)^f \\ &= \frac{^{100}\text{Mo}}{^{97}\text{Mo}_{\text{measure}}} \cdot \left(\frac{99.907477}{96.906025}\right)^f \end{aligned} \quad (7)$$

式中,  $^{100}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}_{\text{measure}}$  通过仪器分析可知,  $f$  已知,就可以得到  $^{100}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}_{\text{ture}}$ 。

这里需要强调的是:经过校正的 Mo 同位素比值并不是真值,其原因有两点:① Pd 和 Mo 的仪器质量分馏系数可能是不一致的。Longerich 等<sup>[17]</sup>认为,相对原子质量相近的元素的仪器质量分馏系数相似;一些学者的研究<sup>[18-19]</sup>发现 MC-ICP-MS 分析的仪器质量分馏系数与质量呈线性关系;而何学贤等<sup>[20]</sup>的研究发现仪器的质量分馏系数与质量不呈线性关系。不同同位素比值的仪器质量分馏系数不一样,质量分馏校正的前提受到质疑。② 所使用的 Pd 溶液  $^{104}\text{Pd}/^{102}\text{Pd}$  不一定是精确的 10.922<sup>[16]</sup>。

稀释剂和标准样品绝对的  $^{100}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$  标定结果,取决于所使用的  $^{104}\text{Pd}/^{102}\text{Pd}$  比值的准确度以及不同同位素比值的仪器质量分馏系数是否一致;但是已标定的稀释剂的  $^{100}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$  相对于标准样品的  $^{100}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$  是精确的。这也就是说,经过校正的 Mo 同位素比值  $^{100}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 、 $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 、 $^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$  并不是真值,但样品与标准样品间的同位素分馏是准确的。这也就是在使用双稀释剂校正 MC-ICP-MS 仪器质量分馏测定 Mo 同位素分析过程中需要标准样品的原因。

(2) 其他 Mo 同位素比值的标定

标定其他的 Mo 同位素比值使用没有添加 Pd 的标准样品和稀释剂,通过根据  $^{104}\text{Pd}/^{102}\text{Pd}$  标定得到的  $^{100}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$  来确定其他同位素的比值。

所有比值的标定结果见表 1(这里使用英国 Open University 的标定结果<sup>[21]</sup>)。国际上目前通用的 Mo 同位素组成均是以  $^{95}\text{Mo}$  为分母,所以将表 1 中的结果转化为以  $^{95}\text{Mo}$  为分母的比值,见表 2。

表 1  $^{100}\text{Mo}-^{97}\text{Mo}$  双稀释剂和 Fischer 标准样品同位素比值的标定结果<sup>[21]</sup>

Table 1 Calibration results of isotopic ratios of  $^{100}\text{Mo}-^{97}\text{Mo}$  double spike and Mo standard solution

| 试剂   | $^{100}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$ | $^{98}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$ | $^{96}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$ | $^{95}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$ | $^{94}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$ |
|------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 双稀释剂 | 1.041072<br>$\pm 0.000264$       | 0.064311<br>$\pm 0.000004$      | 0.029087<br>$\pm 0.000003$      | 0.019288<br>$\pm 0.000002$      | 0.010366<br>$\pm 0.000002$      |
| 标准样品 | 1.004707<br>$\pm 0.000068$       | 2.524531<br>$\pm 0.000113$      | 1.747554<br>$\pm 0.000035$      | 1.670359<br>$\pm 0.000085$      | 0.971157<br>$\pm 0.000060$      |

表 2 以  $^{95}\text{Mo}$  为分母的同位素比值

Table 2 Mo isotopic ratio with denominator  $^{95}\text{Mo}$

| 试剂   | $^{100}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ | $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ | $^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ |
|------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 双稀释剂 | 53.975114                        | 3.33424                         | 51.845707                       |
| 标准样品 | 0.601492                         | 1.511370                        | 0.598674                        |

2.3 计算方法

目前国际上通常使用  $^{100}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 、 $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$  和  $^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$  这 3 组比值。因此可以建立 3 个非线性方程,组成一个非线性方程组:

$$\begin{cases} f_1(\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}, \beta_{\text{sple}}, \beta_{\text{mix}}) = \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}} \cdot R_{100}^{\text{sp}} + (1 - \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}) \cdot R_{100}^{\text{std}} \\ \quad \left(\frac{^{95}\text{Mo}}{^{100}\text{Mo}}\right)^{\beta_{\text{sple}}} - r_{100}^{\text{mix}} \cdot \left(\frac{^{95}\text{Mo}}{^{100}\text{Mo}}\right)^{\beta_{\text{mix}}} = 0 \\ f_2(\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}, \beta_{\text{sple}}, \beta_{\text{mix}}) = \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}} \cdot R_{98}^{\text{sp}} + (1 - \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}) \cdot R_{98}^{\text{std}} \\ \quad \left(\frac{^{95}\text{Mo}}{^{98}\text{Mo}}\right)^{\beta_{\text{sple}}} - r_{98}^{\text{mix}} \cdot \left(\frac{^{95}\text{Mo}}{^{98}\text{Mo}}\right)^{\beta_{\text{mix}}} = 0 \\ f_3(\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}, \beta_{\text{sple}}, \beta_{\text{mix}}) = \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}} \cdot R_{97}^{\text{sp}} + (1 - \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}) \cdot R_{97}^{\text{std}} \\ \quad \left(\frac{^{95}\text{Mo}}{^{97}\text{Mo}}\right)^{\beta_{\text{sple}}} - r_{97}^{\text{mix}} \cdot \left(\frac{^{95}\text{Mo}}{^{97}\text{Mo}}\right)^{\beta_{\text{mix}}} = 0 \end{cases} \quad (8)$$

式中,  $R_{100}^{\text{sp}}$ 、 $R_{98}^{\text{sp}}$ 、 $R_{97}^{\text{sp}}$  和  $R_{100}^{\text{std}}$ 、 $R_{98}^{\text{std}}$ 、 $R_{97}^{\text{std}}$  是标定结果,  $r_{100}^{\text{mix}}$ 、 $r_{98}^{\text{mix}}$ 、 $r_{97}^{\text{mix}}$  为仪器分析结果。

本文认为仪器质量分馏和自然分馏都符合指数法则的前提下,对以上非线性方程组通过 Taylor 公式转换为线性方程组,使用牛顿迭代法求解计算出样品的 Mo 同位素组成。

Taylor 公式最典型的应用就是求任意函数的近似值。如果函数  $f(x)$  在含有  $x_0$  的某个区间  $(a, b)$  内具

有直到 $(n+1)$ 阶的导数,则当 $x$ 在 $(a,b)$ 内时, $f(x)$ 可以表示为 $(x-x_0)$ 的一个 $n$ 次多项式与一个余项 $R_n(x)$ 之和。

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x-x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x-x_0)^2 + \cdots + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!}(x-x_0)^n + R_n(x)$$

此式就称为 $f(x)$ 在点 $x_0$ 的 $n$ 阶 Taylor 展式。式中

$$R_n(x) = \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!}(x-x_0)^{n+1}, \xi \text{ 在 } x_0 \text{ 与 } x \text{ 之间。}$$

公式(8)中的3个非线性方程分别对 $\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}, \beta_{\text{sple}}$ 和 $\beta_{\text{mix}}$ 这3个未知数求偏导得到:

$$\frac{\partial f_1(\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}, \beta_{\text{sple}}, \beta_{\text{mix}})}{\partial \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}} = R_{100}^{\text{sp}} - R_{100}^{\text{std}} \left( \frac{95}{100} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}} \quad (9)$$

$$\frac{\partial f_1(\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}, \beta_{\text{sple}}, \beta_{\text{mix}})}{\partial \beta_{\text{sple}}} = \ln \left( \frac{95}{100} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right) (1 - \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}) R_{100}^{\text{std}} \left( \frac{95}{100} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}} \quad (10)$$

$$\frac{\partial f_1(\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}, \beta_{\text{sple}}, \beta_{\text{mix}})}{\partial \beta_{\text{mix}}} = -\ln \left( \frac{95}{100} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right) r_{100}^{\text{mix}} \left( \frac{95}{100} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{mix}}} \quad (11)$$

$$\frac{\partial f_2(\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}, \beta_{\text{sple}}, \beta_{\text{mix}})}{\partial \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}} = R_{98}^{\text{sp}} - R_{98}^{\text{std}} \left( \frac{95}{98} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}} \quad (12)$$

$$\frac{\partial f_2(\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}, \beta_{\text{sple}}, \beta_{\text{mix}})}{\partial \beta_{\text{sple}}} = \ln \left( \frac{95}{98} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right) (1 - \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}) R_{98}^{\text{std}} \left( \frac{95}{98} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}} \quad (13)$$

$$\frac{\partial f_2(\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}, \beta_{\text{sple}}, \beta_{\text{mix}})}{\partial \beta_{\text{mix}}} = -\ln \left( \frac{95}{98} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right) r_{98}^{\text{mix}} \left( \frac{95}{98} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{mix}}} \quad (14)$$

$$\frac{\partial f_3(\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}, \beta_{\text{sple}}, \beta_{\text{mix}})}{\partial \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}} = R_{97}^{\text{sp}} - R_{97}^{\text{std}} \left( \frac{95}{97} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}} \quad (15)$$

$$\frac{\partial f_3(\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}, \beta_{\text{sple}}, \beta_{\text{mix}})}{\partial \beta_{\text{sple}}} = \ln \left( \frac{95}{97} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right) (1 - \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}) R_{97}^{\text{std}} \left( \frac{95}{97} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}} \quad (16)$$

$$\frac{\partial f_3(\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}, \beta_{\text{sple}}, \beta_{\text{mix}})}{\partial \beta_{\text{mix}}} = -\ln \left( \frac{95}{97} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right) r_{97}^{\text{mix}} \left( \frac{95}{97} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{mix}}} \quad (17)$$

利用泰勒公式将公式(8)中的3个方程在 $(\varphi^0, \beta_{\text{sple}}^0, \beta_{\text{mix}}^0)$ 附近展开,并取线性部分得到线性方程组:

$$\begin{cases} R_{100}^{\text{sp}} - R_{100}^{\text{std}} \left( \frac{95}{100} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}^0} (\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}} - \varphi^0) + \ln \left( \frac{95}{100} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right) (1 - \varphi^0) R_{100}^{\text{std}} \left( \frac{95}{100} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}^0} (\beta_{\text{sple}} - \beta_{\text{sple}}^0) \\ - \ln \left( \frac{95}{100} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right) r_{100}^{\text{mix}} \left( \frac{95}{100} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{mix}}^0} (\beta_{\text{mix}} - \beta_{\text{mix}}^0) = -\varphi^0 \cdot R_{100}^{\text{sp}} - (1 - \varphi^0) \cdot R_{100}^{\text{std}} \left( \frac{95}{100} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}^0} + r_{100}^{\text{mix}} \cdot \left( \frac{95}{100} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{mix}}^0} \\ R_{98}^{\text{sp}} - R_{98}^{\text{std}} \left( \frac{95}{98} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}^0} (\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}} - \varphi^0) + \ln \left( \frac{95}{98} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right) (1 - \varphi^0) R_{98}^{\text{std}} \left( \frac{95}{98} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}^0} (\beta_{\text{sple}} - \beta_{\text{sple}}^0) \\ - \ln \left( \frac{95}{98} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right) r_{98}^{\text{mix}} \left( \frac{95}{98} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{mix}}^0} (\beta_{\text{mix}} - \beta_{\text{mix}}^0) = -\varphi^0 \cdot R_{98}^{\text{sp}} - (1 - \varphi^0) \cdot R_{98}^{\text{std}} \left( \frac{95}{98} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}^0} + r_{98}^{\text{mix}} \cdot \left( \frac{95}{98} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{mix}}^0} \\ R_{97}^{\text{sp}} - R_{97}^{\text{std}} \left( \frac{95}{97} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}^0} (\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}} - \varphi^0) + \ln \left( \frac{95}{97} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right) (1 - \varphi^0) R_{97}^{\text{std}} \left( \frac{95}{97} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}^0} (\beta_{\text{sple}} - \beta_{\text{sple}}^0) \\ - \ln \left( \frac{95}{97} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right) r_{97}^{\text{mix}} \left( \frac{95}{97} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{mix}}^0} (\beta_{\text{mix}} - \beta_{\text{mix}}^0) = -\varphi^0 \cdot R_{97}^{\text{sp}} - (1 - \varphi^0) \cdot R_{97}^{\text{std}} \left( \frac{95}{97} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}^0} + r_{97}^{\text{mix}} \cdot \left( \frac{95}{97} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{mix}}^0} \end{cases} \quad (18)$$

公式(18)的矩阵方程为:

$$\begin{pmatrix} R_{100}^{\text{sp}} - R_{100}^{\text{std}} \left( \frac{95}{100} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}^0} \\ R_{98}^{\text{sp}} - R_{98}^{\text{std}} \left( \frac{95}{98} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}^0} \\ R_{97}^{\text{sp}} - R_{97}^{\text{std}} \left( \frac{95}{97} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}^0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ln \left( \frac{95}{100} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right) (1 - \varphi^0) R_{100}^{\text{std}} \left( \frac{95}{100} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}^0} \\ \ln \left( \frac{95}{98} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right) (1 - \varphi^0) R_{98}^{\text{std}} \left( \frac{95}{98} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}^0} \\ \ln \left( \frac{95}{97} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right) (1 - \varphi^0) R_{97}^{\text{std}} \left( \frac{95}{97} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}^0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\ln \left( \frac{95}{100} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right) r_{100}^{\text{mix}} \left( \frac{95}{100} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{mix}}^0} \\ -\ln \left( \frac{95}{98} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right) r_{98}^{\text{mix}} \left( \frac{95}{98} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{mix}}^0} \\ -\ln \left( \frac{95}{97} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right) r_{97}^{\text{mix}} \left( \frac{95}{97} \frac{\text{Mo}}{\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{mix}}^0} \end{pmatrix}$$

$$\cdot \begin{pmatrix} \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}} - \varphi^0 \\ \beta_{\text{sple}} - \beta_{\text{sple}}^0 \\ \beta_{\text{mix}} - \beta_{\text{mix}}^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varphi^0 \cdot R_{100}^{\text{sp}} - (1 - \varphi^0) \cdot R_{100}^{\text{std}} \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{100}\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}^0} + r_{100}^{\text{mix}} \cdot \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{100}\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{mix}}^0} \\ -\varphi^0 \cdot R_{98}^{\text{sp}} - (1 - \varphi^0) \cdot R_{98}^{\text{std}} \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{98}\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}^0} + r_{98}^{\text{mix}} \cdot \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{98}\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{mix}}^0} \\ -\varphi^0 \cdot R_{97}^{\text{sp}} - (1 - \varphi^0) \cdot R_{97}^{\text{std}} \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{97}\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{sple}}^0} + r_{97}^{\text{mix}} \cdot \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{97}\text{Mo}} \right)^{\beta_{\text{mix}}^0} \end{pmatrix} \quad (19)$$

$\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}$  的范围为 0 ~ 1, 通常认为  $\beta_{\text{sple}}$  的范围为 -1 ~ 1, Nu Plasma 的  $\beta_{\text{mix}} = 2$ , 这里令初值  $\varphi^0 = 0.5$ ,  $\beta_{\text{sple}}^0 = 0.5$ ,  $\beta_{\text{mix}}^0 = 2$ , 那么:

$$\begin{pmatrix} R_{100}^{\text{sp}} - R_{100}^{\text{std}} \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{100}\text{Mo}} \right)^{0.5} & 0.5 \ln \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{100}\text{Mo}} \right) R_{100}^{\text{std}} \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{100}\text{Mo}} \right)^{0.5} & -\ln \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{100}\text{Mo}} \right) r_{100}^{\text{mix}} \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{100}\text{Mo}} \right)^2 \\ R_{98}^{\text{sp}} - R_{98}^{\text{std}} \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{98}\text{Mo}} \right)^{0.5} & 0.5 \ln \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{98}\text{Mo}} \right) R_{98}^{\text{std}} \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{98}\text{Mo}} \right)^{0.5} & -\ln \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{98}\text{Mo}} \right) r_{98}^{\text{mix}} \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{98}\text{Mo}} \right)^2 \\ R_{97}^{\text{sp}} - R_{97}^{\text{std}} \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{97}\text{Mo}} \right)^{0.5} & 0.5 \ln \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{97}\text{Mo}} \right) R_{97}^{\text{std}} \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{97}\text{Mo}} \right)^{0.5} & -\ln \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{97}\text{Mo}} \right) r_{97}^{\text{mix}} \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{97}\text{Mo}} \right)^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}} - 0.5 \\ \beta_{\text{sple}} - 0.5 \\ \beta_{\text{mix}} - 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0.5 R_{100}^{\text{sp}} - 0.5 R_{100}^{\text{std}} \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{100}\text{Mo}} \right)^{0.5} + r_{100}^{\text{mix}} \cdot \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{100}\text{Mo}} \right)^2 \\ -0.5 R_{98}^{\text{sp}} - 0.5 R_{98}^{\text{std}} \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{98}\text{Mo}} \right)^{0.5} + r_{98}^{\text{mix}} \cdot \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{98}\text{Mo}} \right)^2 \\ -0.5 R_{97}^{\text{sp}} - 0.5 R_{97}^{\text{std}} \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{97}\text{Mo}} \right)^{0.5} + r_{97}^{\text{mix}} \cdot \left( \frac{^{95}\text{Mo}}{^{97}\text{Mo}} \right)^2 \end{pmatrix} \quad (20)$$

将  $R_{100}^{\text{sp}}$ 、 $R_{98}^{\text{sp}}$ 、 $R_{97}^{\text{sp}}$ 、 $R_{100}^{\text{std}}$ 、 $R_{98}^{\text{std}}$ 、 $R_{97}^{\text{std}}$  以及  $\frac{^{95}\text{Mo}}{^{100}\text{Mo}}$ 、 $\frac{^{95}\text{Mo}}{^{98}\text{Mo}}$ 、 $\frac{^{95}\text{Mo}}{^{97}\text{Mo}}$  (见表3) 代入公式(20)中得到:

$$\begin{pmatrix} 53.3888715 & -0.0150545 & 0.0463456 \cdot r_{100}^{\text{mix}} \\ 1.8462113 & -0.0231513 & 0.0292391 \cdot r_{98}^{\text{mix}} \\ 51.2532437 & -0.0061783 & 0.0200043 \cdot r_{97}^{\text{mix}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}} - 0.5 \\ \beta_{\text{sple}} - 0.5 \\ \beta_{\text{mix}} - 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 27.2806783 - 0.9023809 \cdot r_{100}^{\text{mix}} \\ 2.4111433 - 0.9396639 \cdot r_{98}^{\text{mix}} \\ 26.2190852 - 0.9591452 \cdot r_{97}^{\text{mix}} \end{pmatrix} \quad (21)$$

假设 MC-ICP-MS 的分析结果为  $r_{100}^{\text{mix}} = 0.83866852$ ,  $r_{98}^{\text{mix}} = 1.628762881$ ,  $r_{97}^{\text{mix}} = 0.773076736$ , 代入公式(21)中得到:

$$\begin{pmatrix} 53.3888715 & -0.0150545 & 0.0388686 \\ 1.8462113 & -0.0231513 & 0.0476236 \\ 51.2532437 & -0.0061783 & 0.0154649 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}} - 0.5 \\ \beta_{\text{sple}} - 0.5 \\ \beta_{\text{mix}} - 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 26.5238799 \\ 0.8806536 \\ 25.4775924 \end{pmatrix} \quad (22)$$

表3 Mo 同位素相对原子质量比值

Table 3 Atomic weight ratio of Mo isotopes

| 同位素比                             | 相对原子质量比值  |
|----------------------------------|-----------|
| $^{95}\text{Mo}/^{100}\text{Mo}$ | 0.9499373 |
| $^{95}\text{Mo}/^{98}\text{Mo}$  | 0.9693626 |
| $^{95}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$  | 0.9793596 |

经计算即可得出:  $\varphi^1 = 0.002697998$ ,  $\beta_{\text{sple}}^1 = -0.559409466$ ,  $\beta_{\text{mix}}^1 = 2.271795812$ ; 将  $\varphi^1$ 、 $\beta_{\text{sple}}^1$ 、 $\beta_{\text{mix}}^1$  代入公式(22), 即可得出:  $\varphi^2 = 0.002697298$ ,  $\beta_{\text{sple}}^2 = -0.021293635$ ,  $\beta_{\text{mix}}^2 = 2.282975609$ 。以此类推得出:  $\varphi^3 = 0.002699112$ ,  $\beta_{\text{sple}}^3 = -0.042583593$ ,  $\beta_{\text{mix}}^3 = 2.257211737$ ;  $\varphi^4 = 0.00269911$ ,  $\beta_{\text{sple}}^4 = -0.042544505$ ,  $\beta_{\text{mix}}^4 = 2.257254033$ ;  $\varphi^5 = 0.00269911$ ,  $\beta_{\text{sple}}^5 = -0.042544505$ ,  $\beta_{\text{mix}}^5 = 2.257254033$ 。可以看出  $\varphi^4 =$

$\varphi^5$ ,  $\beta_{\text{sple}}^4 = \beta_{\text{sple}}^5$ ,  $\beta_{\text{mix}}^4 = \beta_{\text{mix}}^5$ , 即可得到  $\varphi_{\text{ref}}^{\text{sp}}$ 、 $\beta_{\text{sple}}$  和  $\beta_{\text{mix}}$  的解为  $\varphi^5$ 、 $\beta_{\text{sple}}^5$  和  $\beta_{\text{mix}}^5$ 。

同时也可以通过  $R_i^{\text{sple}} = R_i^{\text{std}} \left( \frac{M_i}{M_{\text{ref}}} \right)^{-\beta_{\text{sple}}}$  得到校正后的样品的同位素比值分别为:  $R_{100}^{\text{sple}} = 0.602807385$ 、 $R_{98}^{\text{sple}} = 1.513372443$  和  $R_{97}^{\text{sple}} = 0.599205152$ 。

通过  $\delta^i = 1000 \left( \frac{R_i^{\text{sple}}}{R_i^{\text{std}}} - 1 \right) = 1000 \left( \frac{M_i}{M_{\text{ref}}} - 1 \right) = -1000\beta \ln \frac{M_i}{M_{\text{ref}}}$ , 即可得到  $\delta^{^{100}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}} = 2.1874439$ ,  $\delta^{^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}} = 1.3247139$  和  $\delta^{^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}} = 0.887719$ 。

通常在使用 MC-ICP-MS 分析过程中, 每组数据采集 20 个数据点, 最终的  $^{100}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 、 $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$  和  $^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$  是这 20 组  $^{100}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 、 $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$  和  $^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$  的平均值。

### 3 结语

综上所述,双稀释剂和标准样品的 $^{100}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$ 使用Pd溶液的 $^{104}\text{Pd}/^{102}\text{Pd}$ 标定,其他Mo同位素比值通过 $^{100}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$ 标定。在认为仪器质量分馏和自然分馏都符合指数法则的前提下,通过Taylor公式将非线性方程组转换成线性方程组,使用牛顿迭代法计算出样品的Mo同位素组成。总之,MC-ICP-MS分析结合双稀释剂技术可以得到高精度Mo同位素组成数据。随着研究和应用工作的进一步深入,Mo同位素势必成为地球化学与环境科学研究的一种重要手段。

### 4 参考文献

- [1] Dodson M H. A theoretical study of the use of internal standards for precise isotopic analysis by the surface ionization technique. Part I. General first order algebraic solutions [J]. *Journal of Scientific Instruments*, 1963, 40: 289–295.
- [2] Compston W, Oversby V M. Lead isotopic analysis using a double spike [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1969, 74(17): 4338–4348.
- [3] Cooper J A, Reynolds P H, Richards J H. Double spike calibration of the Broken Hill standard lead [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1969, 6: 467–478.
- [4] Galer S J G. Optimal double and triple spiking for high precision lead isotopic measurement [J]. *Chemical Geology*, 1999, 157: 255–274.
- [5] Hamelin B, Manhès G, Albarède F, Allègre C J. Precise lead isotope measurements by the double spike technique: A reconsideration [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49: 173–182.
- [6] Powell R, Woodhead J, Hergt J. Uncertainties on lead isotope analyses: Deconvolution in the double spike method [J]. *Chemical Geology*, 1998, 148: 95–104.
- [7] Thirlwall M F. Multicollector ICP-MS analysis of Pb isotopes using a  $^{207}\text{Pb}$ - $^{204}\text{Pb}$  double spike demonstrates up to 4000 ppm/amu systematic errors in Tl-normalization [J]. *Chemical Geology*, 2002, 184: 255–279.
- [8] Baker J, Peate D, Waight T, Meyzen C. Pb isotopic analysis of standards and samples using a  $^{207}\text{Pb}$ - $^{204}\text{Pb}$  double spike and thallium to correct for mass bias with a double-focusing MC-ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2004, 211: 275–303.
- [9] Cumming G L. Propagation of experimental errors in Lead isotope ratio measurements using the double spike method [J]. *Chemical Geology*, 1973, 11: 157–165.
- [10] 常向阳. 铅同位素研究新进展“双稀释剂”测定方法和“AGSO-CSIRO”模式年龄[J]. *地质地球化学*, 1999, 27(2): 93–98.
- [11] 王林森, 张利. 用双稀释法测定地质样品中的铅同位素组成[J]. *矿物岩石*, 2003, 23(2): 44–48.
- [12] Johnson C M, Beard B L. Correction of instrumentally produced mass fractionation during isotopic analysis of Fe by thermal ionisation mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 1999, 193: 87–99.
- [13] Siebert C, Nögler T F, Kramers J D. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2001, 2: 2000GC000124.
- [14] Schoenberg R, Nögler T F, Kramers D. Precise Os isotope ratio and Re-Os isotope dilution measurements down to the picogram level using multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, 197: 85–94.
- [15] von Blankenburg F, Nögler T F. Weathering versus circulation-controlled changes in radiogenic isotope tracer composition of Labrador Sea and North Atlantic deep water [J]. *Paleoceanography*, 2001, 16(4): 424–434.
- [16] Parrington J R, Knox H D, Brenemann S L, Baum E M, Feiner F. Nuclides and isotopes, chart of the nuclides [M]. Lockheed Martin, Schenectady, New York: KAPL Inc, 1996: 64.
- [17] Longerich H P, Fryer B J, Strong D F. Determination of lead isotope ratios by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) [J]. *Spectrochimica Acta*, 1987, 42B: 39–48.
- [18] Hirata T. Lead isotopic analysis of NIST standard reference materials using multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with modified external correction method for mass discrimination effect [J]. *Analyst*, 1996, 112: 1407–1411.
- [19] 梁细荣, 韦刚健, 李献华, 刘颖. 多收集器等离子体质谱快速精确测定钽同位素比值[J]. *岩矿测试*, 2002, 21(4): 247–251.
- [20] 何学贤, 唐索寒, 朱祥坤, 王进辉. 多接收器等离子体质谱(MC-ICPMS)高精度测定Nd同位素方法[J]. *地球学报*, 2007, 28(4): 405–410.
- [21] Pearce C R, Cohen A S, Parkinson I J. Quantitative separation of molybdenum and rhenium from geological materials for isotopic determination by MC-ICPMS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2009, 33: 219–229.