

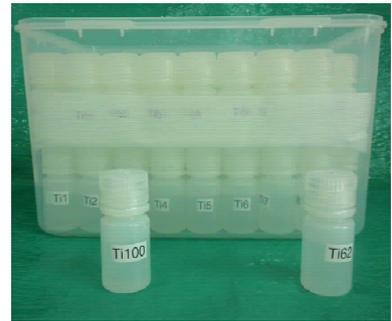
文章编号: 0254 - 5357(2013)03 - 0377 - 06

钛同位素标准溶液研制

唐索寒, 李 津, 王进辉, 潘辰旭

(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, 大陆构造与动力学国家重点实验室, 北京 100037)

摘要: 钛同位素组成可用于地球化学和宇宙化学研究中,但目前国内外缺乏钛同位素标准物质。为了满足地质样品钛同位素分析的需要,本文研制了钛同位素标准溶液,报道了钛同位素标准溶液的研制过程和定值结果,包括标准溶液的选择、均匀性和稳定性检验、定值分析及测定数据的统计性检验等。通过初步测定,确定美国 Alfa 公司生产的 Ti 单元素溶液作为备选 Ti 同位素标准溶液。将备选标准溶液分装成 150 瓶,随机抽取 15 瓶进行均匀性检验,测试结果的 F 值均小于临界值,表明备选标准溶液的 Ti 同位素组成均匀。通过 30 个月的稳定性检验,标准溶液的特征量值变化在不确定度范围内。采用独家和多家实验室相结合的方法进行定值,标准溶液的特征量值及不确定度推荐为: $\delta^{50}\text{Ti} = -2.23\text{‰} \pm 0.14\text{‰}$, $\delta^{49}\text{Ti} = -1.67\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$, $\delta^{48}\text{Ti} = -1.13\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$, $\delta^{47}\text{Ti} = -0.57\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ 。研制的标准溶液可用于钛同位素分析时校正仪器和验证质谱分析过程,有利于不同实验室的测试数据之间的对比和应用。



关键词: 钛同位素; 标准溶液; 标准值

中图分类号: O614.411; TQ421.31

文献标识码: A

铁、铜、锌、钛、钼等过渡族元素同位素地球化学是一个新的研究领域,为了保证高准确度分析过渡族元素同位素组成,必须有相应的标准物质,近年研制完成的地质样品铁、铜、锌标准物质^[1],用于地质与环境样品铜、铁、锌同位素测定中化学流程评价和验证、质谱仪的校正及整个过程的分析质量控制,在玄武岩国际地质标样^[2]、岩石圈地幔^[3]和海洋沉积物^[4]等地质样品的铁铜锌同位素研究中得到应用。钛在地质作用过程中的富集和再分配,将导致钛同位素组成的变化。近年来钛同位素方法及地质应用正逐渐被地球化学研究者关注,特别是在宇宙化学研究中显示了重要作用^[5-6]。目前国内钛同位素研究处于起步阶段,因为钛的化学分离程序繁琐,且没有统一的钛同位素标准物质,在一定程度上影响了钛同位素分析方法的建立和开展,建立确定钛同位素标准物质已经迫在眉睫。

为了便于不同实验室测试数据的对比,国际上各实验室的测试数据须归一化于同一基准点,这就是国际同位素标准物质。目前国际上尚未有出售的钛同位素标准物质,所以各实验室使用的标准也不相同,包括 NIST Ti^[7-8]、Alfa AAS Ti^[9]和由 Alfa Ti 金属丝配制的溶液及金红石标样^[10]等,由于标样的不统一导致分析结果无法比对。实际上,进行稳定同位素测定时仅有一种标准物质是不够的,在进行仪器和流程校正时至少还需另外一种标准物质。也就是说,精准的稳定同位素测定不仅需要统一测量的基点,还必须要有统一测量同位素的标尺。只有当各实验室使用同一个基准,并把标尺的刻度校正到一致时,不同实验室的数据才具有可比性^[11]。

在稳定同位素地球化学研究中,表达同位素组成的特征量值为 δ :

$$\delta^i\text{Ti} = (R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}} - 1) \times 1000\text{‰}$$

收稿日期: 2013 - 01 - 13; 接受日期: 2013 - 02 - 03

基金项目: 国土资源公益性行业科研专项经费项目(200911043 - 17)

作者简介: 唐索寒,研究员,从事同位素地球化学研究。E-mail: tangsuohan@16.com。

式中： $R_{\text{样品}}$ 和 $R_{\text{标准}}$ 分别是样品和标样的 ${}^i\text{Ti}/{}^{46}\text{Ti}$ 测定值($i=47, 48, 49, 50$)。

钛同位素组成由多接收器电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)测定,它是通过样品的同位素丰度比与标准物质的同位素丰度比的相互比较来进行的。本文报道了钛同位素标准溶液的研制过程和结果,以NIST 3162-a作为标准,所研制标准溶液的Ti同位素比值 $\delta^i\text{Ti}$ 通过标准前后两次测量值的内差法获得,这个 $\delta^i\text{Ti}$ 就是测定钛同位素组成的尺码。标准溶液按照国家计量局一级标准物质技术规范JJF 1006—94^[12]要求,进行选择、分装、均匀性和稳定性检验、定值分析。钛同位素质谱分析方法见参考文献[13]。

1 标准溶液的来源和制备方法

1.1 钛同位素备选标准溶液的选取

由于在制备Ti单元素浓度标准溶液时,不同的环境和过程使得溶液的纯度有区别,而且不同的生产工艺导致Ti的同位素组成也会有差异。为了保证①备选标准溶液纯度高;②与地质样品的Ti同位素比值接近;③今后便于复制,本文选择北京有色金属研究总院国家有色金属及电子材料分析中心、美国Alfa Asear公司和High-Purity Standards公司生产的钛单元素浓度标准溶液,分别命名为Ti-1、Ti-2和Ti-3,对它们进行了杂质元素检测和钛同位素初步测定。表1列出了三个溶液的Ti同位素组成,溶液Ti-1和Ti-2接近岩石的Ti同位素组成,考虑到溶液纯度和便于复制,最终确定美国Alfa公司生产的Ti单元素溶液作为备选Ti同位素标准溶液。

表1 三种溶液钛同位素组成初步测定结果

Table 1 Preliminary results of Ti isotope composition for three different solutions

Ti 单元素溶液	$\delta^{50}\text{Ti}$	$\delta^{49}\text{Ti}$	$\delta^{48}\text{Ti}$	$\delta^{47}\text{Ti}$
Ti-1 (北京有色金属研究总院)	-2.11	-1.59	-1.06	-0.54
Ti-2 (美国Alfa公司)	-2.24	-1.69	-1.13	-0.55
Ti-3 (美国High-Purity Standards公司)	-1.44	-1.10	-0.74	-0.37

1.2 备选标准溶液的制备分装

将进口的高密度聚乙烯小瓶经过稀硝酸和超纯水反复清洗干净,烘干备用。将Alfa Ti单元素浓度标准溶液三瓶(同一批号),每瓶500 mL,合并充分混匀后,分装至上述洗净的瓶中,每瓶10 mL,含Ti

1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,5%硝酸和微量氢氟酸介质。瓶口密封,再装入盒中避光静置保存。

2 标准溶液的均匀性检验

标准物质的特性应该是均匀的,即在规定的细分范围内其特性保持不变。为了检验备选标准溶液是否均匀,通常随机抽取一定数量的最小包装单元,采用精密度高的试验方法,对抽出的各样品在控制同样的实验条件下进行测定,从而使各样品间的差异完全由样品的不均匀性反映出来。

按照均匀性检验要求,依随机数表抽取15个样品,每个样品取三份,以0.2 mol/L氢氟酸逐级稀释至含Ti为1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的溶液,利用MC-ICP-MS测定 δTi 。按照规范的要求,对均匀性检验的测定结果按方差分析法进行统计检验,计算F值。根据自由度(v_1, v_2)及给定的显著性水平 α ,由F表查得临界值 $F_\alpha(v_1, v_2)$ ^[14]。若 $F < F_\alpha(v_1, v_2)$,则认为样品是均匀的,均匀性检验结果列于表2。由计算结果可以看出, $\delta^{50}\text{Ti}$ 、 $\delta^{49}\text{Ti}$ 、 $\delta^{48}\text{Ti}$ 和 $\delta^{47}\text{Ti}$ 的F值均小于临界值 $F_\alpha(v_1, v_2)$,说明备选标准溶液的Ti同位素组成是均匀的。

表2 均匀性检验方差分析结果

Table 2 Variance analysis for homogeneity inspection of reference sample

δ	Q_2	ν_2	s_2^2	Q_1	ν_1	s_1^2	F	$F_\alpha(v_1, v_2)$
$\delta^{50}\text{Ti}$	0.118		0.00392	0.069		0.00496	1.26	
$\delta^{49}\text{Ti}$	0.070	30	0.00234	0.035	14	0.00253	1.08	2.02
$\delta^{48}\text{Ti}$	0.044		0.00145	0.018		0.00130	0.89	
$\delta^{47}\text{Ti}$	0.041		0.00135	0.012		0.00082	0.61	

3 标准溶液的稳定性检验

标准物质的稳定性包括长期稳定性和短期稳定性。对于短期稳定性,检测了夏冬两季和标样经过搬运(飞机、火车运输)前后的Ti同位素比值,它们没有变化。

长期稳定性的研究是在不同时间积累的特征量值测量数据,在将近三年(30个月)的研制期间对溶液进行了多次测定,按照累计统计结果列于表3。

将表3中的数据,以x代表时间,以y代表标准物质的特征量值,拟合成一条直线,则有斜率 b_1 和截距 b_0 ,直线的标准偏差s及斜率的不确定度 $s(b_1)$ 列于表4。 $|b_1| < t_{0.95,4} \times s(b_1)$,斜率是不显著的,因而未观测到不稳定性。有效期 $t=30$ 个月的长期稳定性的不确定度贡献即为: $s_t = s_b \times t$ 。

表3 标准溶液在30个月内特性量值的测定数据

Table 3 Measurement data of δTi in 30 months

时长/月	$\delta^{50}\text{Ti}/\text{‰}$	$\delta^{49}\text{Ti}/\text{‰}$	$\delta^{48}\text{Ti}/\text{‰}$	$\delta^{47}\text{Ti}/\text{‰}$
4	-2.20	-1.67	-1.11	-0.54
8	-2.24	-1.69	-1.13	-0.57
12	-2.18	-1.65	-1.11	-0.56
20	-2.19	-1.66	-1.11	-0.56
22	-2.21	-1.67	-1.12	-0.56
30	-2.19	-1.65	-1.11	-0.56

由于Ti同位素标准溶液,是5%硝酸和微量氢氟酸介质,由于酸的挥发,长期存放可能会使Ti的浓度发生变化,但这不会影响Ti同位素比值,稳定性检验结果(见表4)也证实了这一点。

表4 标准溶液稳定性检验结果

Table 4 The stability test of reference sample

特征量值	b_1	b_0	s	$s(b_1)$	$t_{0.95,4} \times s(b_1)$	s_t
$\delta^{50}\text{Ti}$	0.000949	-2.22	0.02293	0.001056	0.00293	0.032
$\delta^{49}\text{Ti}$	0.000777	-1.68	0.01297	0.000597	0.00166	0.018
$\delta^{48}\text{Ti}$	0.000299	-1.12	0.00946	0.000436	0.00121	0.013
$\delta^{47}\text{Ti}$	0.000307	-0.56	0.01424	0.000655	0.00182	0.020

4 标准溶液的定值分析

4.1 定值方法及分析数据

由于同位素标准物质的特殊性、使用要求和分析实验室条件限制,同位素标准物质定值通常采用独家定值和实验室比对的方法^[15-17],钛同位素标准溶液

定值以JJF 1343—2012文件^[18]为指导,采用文件6.1.2中“a)独家定值”和“c)多家实验室合作定值”结合的方式。为了减少重复和节省工作量,独家定值利用均匀性检验的分析数据进行统计处理,见表5。

不同实验室多家定值是由以下三个测试单位完成:①厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室;②国家海洋局第一海洋研究所海洋环境测试中心;③中国地质科学院地质研究所同位素实验室。其中第③家实验室由两个分析者在不同时间独立完成备选溶液的配制和测试工作,以四个分析单位统计。按规范要求,随机抽取溶液12份分装样品单元,每个实验室(人)分析三份样品,每个样品平行分析三次。由样品均匀性检查表明,所有样品分装单元不存在明显差异,每个实验室提供的全部数据都可以认为是同一水平样品重复测定结果,见表6。

4.2 定值数据的统计处理

4.2.1 测试数据离群值的检验

独家均匀性检验15个样品的45个独立分析数据的统计结果,按平均值一致性检验—— t 检验法,第1号(编号2)的数据超过临界值予以剔除,其余14组数据符合正态分布,参加定值统计。

以三家实验室四位分析人员的12组36个数据统计,按照格拉布斯(Grubbs)检验法,对每个测量值进行检验,数据无一界外值,均值 t 检验也无显著差异,都符合正态分布,全部可以参加定值统计。

表5 钛同位素标准溶液的多次测量数据(单一实验室)

Table 5 Multiple measurement data of Ti isotope composition for reference samples (unique laboratory)

序号	编号	第1次测定				第2次测定				第3次测定				平均值			
		$\delta^{50}\text{Ti}$	$\delta^{49}\text{Ti}$	$\delta^{48}\text{Ti}$	$\delta^{47}\text{Ti}$												
1	2	-2.14	-1.66	-1.11	-0.59	-2.15	-1.62	-1.12	-0.62	-2.12	-1.62	-1.05	-0.50	-2.14	-1.63	-1.09	-0.57
2	9	-2.27	-1.71	-1.18	-0.60	-2.32	-1.73	-1.10	-0.53	-2.12	-1.62	-1.05	-0.54	-2.24	-1.69	-1.11	-0.56
3	13	-2.27	-1.70	-1.16	-0.60	-2.18	-1.65	-1.11	-0.58	-2.20	-1.72	-1.09	-0.51	-2.22	-1.69	-1.12	-0.56
4	15	-2.25	-1.69	-1.12	-0.54	-2.19	-1.68	-1.13	-0.60	-2.24	-1.68	-1.14	-0.57	-2.23	-1.68	-1.13	-0.57
5	32	-2.25	-1.68	-1.12	-0.58	-2.16	-1.61	-1.11	-0.60	-2.30	-1.70	-1.15	-0.63	-2.24	-1.66	-1.13	-0.60
6	42	-2.29	-1.76	-1.18	-0.60	-2.26	-1.72	-1.16	-0.62	-2.28	-1.77	-1.16	-0.62	-2.28	-1.75	-1.17	-0.61
7	44	-2.20	-1.66	-1.11	-0.56	-2.26	-1.67	-1.15	-0.57	-2.29	-1.75	-1.16	-0.63	-2.25	-1.69	-1.14	-0.59
8	51	-2.25	-1.70	-1.16	-0.56	-2.27	-1.70	-1.17	-0.62	-2.22	-1.70	-1.13	-0.58	-2.25	-1.70	-1.15	-0.59
9	54	-2.31	-1.77	-1.18	-0.58	-2.19	-1.61	-1.10	-0.58	-2.27	-1.66	-1.15	-0.54	-2.26	-1.68	-1.14	-0.57
10	57	-2.24	-1.66	-1.12	-0.56	-2.20	-1.68	-1.11	-0.55	-2.34	-1.70	-1.19	-0.63	-2.26	-1.68	-1.14	-0.58
11	60	-2.29	-1.74	-1.18	-0.61	-2.16	-1.63	-1.10	-0.54	-2.32	-1.78	-1.20	-0.62	-2.26	-1.72	-1.16	-0.59
12	66	-2.29	-1.76	-1.18	-0.58	-2.23	-1.66	-1.10	-0.52	-2.36	-1.71	-1.14	-0.57	-2.29	-1.71	-1.14	-0.56
13	79	-2.35	-1.76	-1.19	-0.64	-2.21	-1.70	-1.11	-0.54	-2.37	-1.75	-1.17	-0.59	-2.31	-1.74	-1.16	-0.59
14	86	-2.30	-1.74	-1.18	-0.58	-2.25	-1.71	-1.16	-0.58	-2.19	-1.65	-1.09	-0.60	-2.25	-1.70	-1.14	-0.59
15	96	-2.32	-1.71	-1.18	-0.61	-2.35	-1.80	-1.19	-0.60	-2.21	-1.65	-1.13	-0.56	-2.29	-1.72	-1.17	-0.59

表6 钛同位素标准溶液的定值分析数据

Table 6 The analytical data of Ti isotope composition for reference samples

实验室 编号	编号	第1次测定				第2次测定				第3次测定				平均值			
		$\delta^{50}\text{Ti}$	$\delta^{49}\text{Ti}$	$\delta^{48}\text{Ti}$	$\delta^{47}\text{Ti}$												
①	2	-2.25	-1.68	-1.12	-0.58	-2.16	-1.61	-1.11	-0.60	-2.30	-1.70	-1.15	-0.63	-2.24	-1.66	-1.13	-0.60
	42	-2.29	-1.76	-1.18	-0.6	-2.26	-1.72	-1.16	-0.62	-2.28	-1.77	-1.16	-0.62	-2.28	-1.75	-1.17	-0.61
	66	-2.20	-1.68	-1.11	-0.56	-2.26	-1.67	-1.15	-0.57	-2.29	-1.75	-1.16	-0.61	-2.25	-1.70	-1.14	-0.58
②	15	-2.23	-1.64	-1.15	-0.53	-1.97	-1.51	-1.07	-0.52	-2.29	-1.71	-1.17	-0.56	-2.16	-1.62	-1.13	-0.53
	54	-2.05	-1.61	-1.09	-0.51	-2.07	-1.57	-1.11	-0.53	-2.24	-1.63	-1.16	-0.58	-2.12	-1.60	-1.12	-0.54
	86	-2.24	-1.70	-1.13	-0.58	-2.08	-1.63	-1.08	-0.55	-2.35	-1.75	-1.21	-0.61	-2.22	-1.70	-1.14	-0.58
③-1	32	-2.32	-1.75	-1.15	-0.58	-2.44	-1.80	-1.20	-0.63	-2.25	-1.65	-1.14	-0.55	-2.33	-1.73	-1.17	-0.59
	44	-2.44	-1.81	-1.22	-0.61	-2.32	-1.71	-1.15	-0.57	-2.41	-1.75	-1.20	-0.61	-2.39	-1.76	-1.19	-0.59
	79	-2.47	-1.84	-1.23	-0.64	-2.27	-1.62	-1.10	-0.55	-2.46	-1.81	-1.22	-0.61	-2.40	-1.76	-1.18	-0.60
③-2	9	-2.13	-1.6	-1.06	-0.54	-1.99	-1.52	-0.99	-0.49	-2.32	-1.76	-1.18	-0.61	-2.15	-1.63	-1.08	-0.55
	57	-2.20	-1.63	-1.11	-0.63	-1.94	-1.44	-0.98	-0.52	-2.22	-1.64	-1.09	-0.56	-2.12	-1.57	-1.06	-0.57
	96	-2.07	-1.56	-1.05	-0.53	-2.10	-1.56	-1.05	-0.54	-2.26	-1.65	-1.09	-0.53	-2.14	-1.59	-1.06	-0.53

4.2.2 标准值及不确定度

标准值采用单因素方差分析方法进行统计,单一实验室的14组平均值求得总平均值及不确定度。多家实验室,每个实验室给出的每个样品的平均值作为特征量值的测量数据,即以12组平均值计算总平均值和不确定度。表7为单一实验室和多家实验室定值的钛同位素组成的标准值及不确定度。

由此可见,独家实验室定值结果与多家实验室定值结果在误差范围内一致,考虑实验室间差异、数据的代表性和同位素标样使用需求,以多家实验室结果作为钛标准溶液推荐值并计算总不确定度。

表7 标准物质定值数据的不确定度

Table 7 Certified values and uncertainty from certified values for reference samples

定值实验室	项目	$\delta^{50}\text{Ti}/\text{‰}$	$\delta^{49}\text{Ti}/\text{‰}$	$\delta^{48}\text{Ti}/\text{‰}$	$\delta^{47}\text{Ti}/\text{‰}$
单一实验室	标准值(\bar{x})	-2.26	-1.70	-1.14	-0.58
	标准偏差(s)	0.027	0.024	0.017	0.017
	不确定度(U_{char})	0.03	0.02	0.024	0.014
	测量组数(N)	14	14	14	14
多家实验室	标准值(\bar{x})	-2.23	-1.67	-1.13	-0.57
	标准偏差(s)	0.101	0.069	0.045	0.029
	不确定度(U_{char})	0.053	0.034	0.02	0.02
	测量组数(N)	12	12	12	12

4.3 总不确定度

标准物质推荐值的不确定度估计有多种方法^[19-21],本研究按照 GB/T 15000.3—2008/ISO Guid35:2006 估计不确定度。标准溶液的 Ti 同位素特征值的总不确定度由均匀性不确定度 U_{bb} (由均匀性检验的组间均方与组内均方的差值计算)、稳定性不确定度 U_{ls} (见表4中 s_t) 和定值不确定度

U_{char} (见表7)合成确定为不确定度 U_{CRM} ,再计算扩展不确定度 U_c 。计算方法及不确定度统计结果汇于表8。

其中,均匀性不确定度:

$$U_{\text{bb}} = \sqrt{\frac{\text{MS}_{\text{among}} - \text{MS}_{\text{within}}}{n}}$$

MS_{among} 和 $\text{MS}_{\text{within}}$ 分别代表组间和组内均方差。

长期稳定性不确定度: $U_{\text{ls}} = s_t$

$$U_{\text{CRM}} = \sqrt{U_{\text{bb}}^2 + U_{\text{ls}}^2 + U_{\text{char}}^2}$$

$$U_c = k \times U_{\text{CRM}} \quad (\text{取 } k = 2)$$

表8 标准溶液的不确定度

Table 8 The uncertainty of reference samples

不确定度	$\delta^{50}\text{Ti}/\text{‰}$	$\delta^{49}\text{Ti}/\text{‰}$	$\delta^{48}\text{Ti}/\text{‰}$	$\delta^{47}\text{Ti}/\text{‰}$
U_{bb}	0.032	0.014	0.011	0.0084
U_{ls}	0.032	0.018	0.013	0.020
U_{char}	0.0534	0.0340	0.0239	0.0137
U_{CRM}	0.070	0.041	0.029	0.026
U_c	0.140	0.082	0.058	0.051

4.4 特征量值的推荐值

钛同位素标准溶液的钛同位素标准值和和在95%置信度水平的不确定度为:

$$\delta^{50}\text{Ti} = -2.23\text{‰} \pm 0.14\text{‰}$$

$$\delta^{49}\text{Ti} = -1.67\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$$

$$\delta^{48}\text{Ti} = -1.13\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$$

$$\delta^{47}\text{Ti} = -0.57\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$$

5 结语

本文报道了国内外首个钛同位素标准溶液的研制过程,按照 GB 15000 系列标准样品工作导则和技

术规范(JJG 1006—94和JJF 1343—2012)要求,通过钛同位素标准溶液的均匀性检验和稳定性评估,均匀性和稳定性均符合要求,通过定值分析获得标准物质特征量(钛同位素比值 $\delta^{50}\text{Ti}$ 、 $\delta^{49}\text{Ti}$ 、 $\delta^{48}\text{Ti}$ 、 $\delta^{47}\text{Ti}$)的标准值及95%置信度水平的不确定度。钛同位素组成(比值)接近自然界岩石样品,可用于钛同位素分析过程中仪器状态的监控和测试数据的监测,为开展钛同位素地球化学研究提供了基础保障。

由于我国可开展钛同位素分析的实验室较少,较多实验室的定值难于实现。但是依据三年研制期间获得的大量数据,标准溶液的特征量值基本稳定,实验室内不同实验人员测定的数据相同,实验室之间测定的数据一致,说明标准溶液的钛同位素定值结果是可靠的,作为实验室工作标准和用于实验室之间的相互比对是完全可行的。当前我国能够进行新同位素体系研究的实验室稀少,一方面想开展新方法的实验室迫切需要标准物质,另一方面在研制新的标准物质进行定值时缺少定值单位和数据,与国外合作存在时间和经费问题,所以只能将标样研制和方法建立同时进行。同样,对于本次研制的钛同位素标准溶液,在条件具备时需要补充数据完善标准物质研制,进而达到国家一级标准物质要求。

致谢:向参加定值的厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室王德利研究员和张凡工程师、国家海洋局第一海洋研究所海洋环境测试中心刘季花研究员和张俊工程师表示衷心感谢。真诚感谢中国地质科学院地质研究所朱祥坤研究员和金彪工程师提供的支持和帮助。

6 参考文献

- [1] 唐索寒,朱祥坤,李津,闫斌.地质样品铜、铁、锌同位素标准物质的研制[J].岩石矿物学杂志,2008,27(4):279-284.
- [2] 唐索寒,闫斌,朱祥坤,李津,李世珍.玄武岩标准样品铁铜锌同位素组成[J].岩矿测试,2012,31(2):218-224.
- [3] Zhao X M, Zhang H F, Zhu X K, Tang S H, Yan B. Iron isotope evidence for multistage melt-peridotite interactions in the lithospheric mantle of eastern China [J]. *Chemical Geology*, 2012, 292-293: 127-139.
- [4] 祁昌实,朱祥坤,戴民汉,唐索寒,吴曼,李志红,李世珍,李津.海洋沉积物的铁和锌同位素测定[J].地球化学,2012,41(3):197-206.
- [5] Warren P H. Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: A subordinate role for carbonaceous chondrites [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 311: 93-100.
- [6] Zhang J J, Dauphas N, Davis A M, Leya I, Fedkin A. The proto-Earth as a significant source of Lunar material [J]. *Nature Geoscience*, 2012, 5: 251-255.
- [7] Zhu X K, Makishima A, Guo Y L, Belshawa N S, O'Nions R K. High precision measurement of titanium isotope ratios by plasma source mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2002, 220: 21-29.
- [8] Makishima A, Zhu X K, Belshaw N S, O'Nions R K. Separation of titanium from silicates for isotopic ratio determination using multiple collector ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17: 1290-1294.
- [9] Leya I, Schönbacher M, Wiechert U, Krähenbühl U, Halliday A N. High precision titanium isotope measurements on geological samples by high resolution MC-ICPMS [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 262: 247-255.
- [10] Zhang J J, Dauphas N, Davis A M, Pourmand A. A new method for MC-ICPMS measurement of titanium isotopic composition: Identification of correlated isotope anomalies in meteorites [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26: 2197-2205.
- [11] 丁梯平. 稳定同位素测试技术与参考物质研究现状及发展趋势[J]. 岩矿测试, 2002, 21(4): 291-300.
- [12] JJF 1006—94, 一级标准物质技术规范[S].
- [13] 唐索寒,朱祥坤,赵新苗,李津,闫斌. 钛的离子交换分离和MC-ICP-MS高精度同位素组成分析方法[J]. 分析化学, 2011, 39(12): 1830-1835.
- [14] 全浩,韩永志. 标准物质及其应用技术[M]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [15] 万德方,李延河,宋鹤彬,刘志坚. 硅同位素标准物质的研制[J]. 地球学报, 1997, 18(3): 330-335.
- [16] 杨红梅,段桂玲,凌文黎. La-Ce法岩石标准物质和Ce同位素标准溶液研制[J]. 地球化学, 2009, 38(2): 179-186.
- [17] Craddock P R, Dauphas N. Iron isotopic compositions of geological reference materials and chondrites [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2010, 35: 101-123.
- [18] JJF 1343—2012, 标准物质定值的通用原则及统计学原理[S].
- [19] 韩永志. 标准物质的定值[J]. 化学分析计量, 2001, 10(5): 38-39.

- [20] 王根荣. 标准物质的制备、定值和数据处理[J]. 上海
计量测试, 2002, 29(4): 43-45.
- [21] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度
的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.

Preparation and Certification of A Titanium Isotopic Standard Solution

TANG Suo-han, LI Jin, WANG Jin-hui, PAN Chen-xu

(Key Laboratory of Isotopic Geology, Ministry of Land and Resources; State Key Laboratory of Continental
Tectonics and Dynamics; Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Titanium isotopic compositions have been used to elucidate geochemical and cosmochemical processes. Until now, no Ti isotopic reference material has been reported worldwide, which imposes restriction upon analytical method establishment and laboratory quality control. In this paper, a newly prepared Ti isotopic standard solution is introduced. Ti element standard solution offered by the Alfa Company from U. S. A. was chosen as the starting material, based on the comparison of Ti isotopic measurement results of 3 commercially available Ti element standard solutions. The preparation of the new standard solution was strictly followed using the stipulation on reference material of the metrological technical standard of state, including homogeneity and stability tests, and certification analyses. 150 bottles of the solution were prepared, among which 15 bottles were selected randomly for homogeneity test and no detectable heterogeneity was found by F test. The stability inspection through 30 months indicated no significant changes on δTi values. The certified values and uncertainty at the 95% confidence level were shown to be: $\delta^{50}\text{Ti} = -2.23\text{‰} \pm 0.14\text{‰}$, $\delta^{49}\text{Ti} = -1.67\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$, $\delta^{48}\text{Ti} = -1.13\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$ and $\delta^{47}\text{Ti} = -0.57\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$. This newly certified standard solution can be used to calibrate instruments and verify analytical quality in Ti isotope measurements, and compare inter-laboratory data.

Key words: titanium isotopes; standard solution; certified value