

表面热电离同位素稀释质谱法的 计算及质量分馏效应校正

颜妍, 崔建勇, 张天睿, 汤书婷, 朱键铭

(核工业北京地质研究院, 北京 100029)

摘要:表面热电离同位素稀释质谱法(ID-TIMS)是国际公认的基准方法之一。本文以稀释分析锶同位素为例,详细介绍了其计算和推导过程,提出基于指数近似模式的稀释分析同位素分馏校正的方法。该方法适用于校正含有两对参考比值的元素静态多接收稀释分析同位素比值的质量分馏,与指数校正方法和对数校正方法相比,计算过程更简单。还讨论了稀释剂同位素比值准确度对稀释分析同位素比值的影响及其质量分馏的校正方法,通过数学迭代计算质量分馏系数,得到稀释剂测量的质量分馏系数和准确的同位素比值。采用建立的质量分馏校正方法稀释分析 NBS987,结果表明,在误差范围内与其参考值($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.710\,237\pm 8(1\sigma)$)一致。

关键词:表面热电离同位素稀释质谱法(ID-TIMS);质量分馏;校正

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2019)05-0492-07

doi:10.7538/zpxb.2019.0093

Calculation Methods and Mass Fractionation Correction of Spiked Isotopic Ratios with Thermal Ionization Isotope Dilution Mass Spectrometry

YAN Yan, CUI Jian-yong, ZHANG Tian-rui, TANG Shu-ting, ZHU Jian-ming

(Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029)

Abstract: Isotope dilution thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS) combined with the advantage of thermal ionization mass spectrometry in isotope measurement with isotope dilution technology is one of primary method of measurement. ID-TIMS has the following advantages: 1) high accuracy; 2) quantitative recovery of measured elements is not required in the process of experiment. Mass fractionation effect is difficult to obtain accurately and it is the main factor affecting the accurate determination of isotope composition. Taking the analysis of strontium isotope ratio as an example, the whole calculation and derivation process were introduced. The method for mass fractionation correction based on exponential approximation was proposed. It could achieve the goal of obtaining isotopic ratio and element content at the same time by weighing one sample and was suitable for isotope with two internal reference isotopic ratios in static multicol-

lector measurements mode. The exponential approximation was similar to the linear correction law formula transformed from the complex exponential correction mode, the calculation method was simple compared to those using Power law and Exponential law. In addition, the influence of isotope ratio in spike on the isotope ratio of dilution analysis was also be discussed. By changing the proportion of standard samples to spikes, a series of strontium isotope ratios in standard samples could be obtained through calculation. The results showed that with the increased of mixing $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio, the deviation between the calculated $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in standard samples and the true value increased gradually. Therefore, mass fractionation correction for the isotope ratio of spike was necessary. Theoretically, if isotope ratio of spike was true value, the formula calculated $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of standard samples should be consistent, regardless of the mixing $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio. According to this theory, several standard samples were weighed with different proportions of spike, then the mixing isotopic composition and isotopic composition of spike were measured. The quality fractionation correction factor was obtained by mathematical iteration using the “solver” function in Excel software. The isotope ratio of spike was corrected by quality fractionation correction factor. The results of spiked ratios of international standard sample NBS987 using the method of correction for mass fractionation are consistent with the reference value within error range ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.710\,237\pm 8(1\sigma)$), and the influence of mixture spiking level on the spiked ratios is getting lower.

Key words: isotope dilution thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS); mass fractionation; correction

表面热电离同位素稀释质谱法(ID-TIMS)利用热电离质谱精密测量同位素丰度比的能力,与同位素稀释技术相结合,将对元素浓度的化学分析转化为对元素同位素的丰度测量,是国际公认的基准方法之一^[1]。其具有以下优势:1)精度高,热电离质谱法测量同位素丰度比的测量精密度优于0.01%,广泛应用于同位素地质学、同位素地球化学、核科学和核工业、同位素丰度和原子量测定;2)实验过程中不需要对被测元素做定量回收^[2]。近年来,ID-TIMS法的应用越来越广泛,涉及环境、生物、食品等领域,且对待测元素的检出限越来越低。马志邦等^[3]应用ID-TIMS法测定珊瑚礁的高精密度铀系年龄;王军等^[4-5]建立了ID-TIMS测量河泥中痕量镉和铅的方法,并准确测量了红酒中痕量铅;汤磊等^[6]对土壤样品进行了超微量锝(^{99}Tc)的定量测定,合成标准不确定度优于3%;美国国家科学基金会资助的“地时(Earthtime)项目”研究促使国际上锆石ID-TIMS铀铅年代学研究飞速发展,铅的流程本底低于 $1\text{ pg}^{[7-10]}$ 。

热电离质谱法存在系统偏差,其主要来源

于多放大器增益的差异、多接收器效率的差异、放大器非线性、同位素质量分馏效应等。对于放大器增益的校正,一般通过给予一个稳定电流得到放大器间的增益系数,有的质谱仪采用虚拟放大器技术,消除校正的不确定度^[11]。对于多接收器效率的差异,可采用同位素标准物质进行校正^[12],有的质谱仪采用新型法拉第接收杯,接收效率100%,无需校正;对于放大器非线性校正,普遍采用同位素系列标准物质技术或使用一种同位素标准物质直接检验^[13]。由于其采用热电离方式,同位素质量分馏效应是影响同位素组成准确测定的主要因素,很难得到准确的热电离质谱质量分馏效应。

常用的质量分馏校正模式包括线性校正、指数校正和对数校正^[14-16]。当质量分馏效应较小时,三种校正模式得到的结果一致^[3]。若样品元素有三种以上同位素,其中一组同位素比值是稳定、公认的,就可以将这组稳定的同位素比值作为内标,采用任意一种质量分馏校正模式进行校正。这种技术在铈或钕同位素比值测定中得到广泛应用。对于不含可做内标的稳

定、公认的同位素比值的同位素(如铀同位素),通常采用外标校正法或全蒸发法进行分馏校正^[17]。外标校正法需要严格控制样品量、灯丝电流和电离温度的一致性,使样品和标准具有相同的校正因子,分别测量样品和标准,用标准值对样品进行校正^[17-18]。外标法操作复杂、成本高,通常只用于标准物质的定值。采用全蒸发测量方式可减小质量分馏对测量结果的影响。为提高不含参考比值元素同位素测量的准确度,双稀释剂法^[19-20]得到了发展,但需进行两次测定(加稀释剂和原样),限制了该方法的广泛应用。

稀释剂的加入使同位素测量过程中的质量分馏校正更加复杂。以锶钕同位素测量为例,若不加稀释剂,可以用 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.119\ 4$ 或 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.721\ 9$ 进行内部标准化;若加入稀释剂,样品和稀释剂的混合物 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 不再是 $0.119\ 4$, $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 不再是 $0.721\ 9$ 。一些同位素分析工作者在进行稀释分析的同位素分馏校正计算时会遇到困难,有的实验室采用分样的方法进行测定^[21],即一份加稀释剂测定含量,另一份不加稀释剂测定同位素比值。Chu等^[22]对热电离质谱法和多接收器等离子体质谱法的稀释分析同位素分馏校正方法进行了详细探讨,指出含有两个内部参考同位素比值的元素可以进行稀释分析同位素测定;采用指数和对数校正模式建立了适用于静态多接收和动态多接收的稀释分析同位素分馏校正计算方法,采用数学迭代方法对稀释剂同位素的质量分馏进行校正,但指数和对数校正模式应用于稀释分析,其质量分馏系数计算公式过于复杂,需要忽略一些影响因素才可应用。

本工作以表面热电离同位素稀释质谱法测定锶同位素比值为例,详细介绍该方法的计算和推导过程。采用指数近似模式的稀释分析同位素分馏校正方法,实现称取一份样品的同时得到同位素比值和元素含量。此外,讨论稀释剂同位素比值准确度对同位素比值的影响,以及稀释剂同位素质量分馏的校正方法。

1 表面热电离同位素稀释质谱法的计算

1.1 样品中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 及Sr含量的计算

采用高富集度的 ^{84}Sr 作为稀释剂,其浓度及

同位素组成已知。将稀释剂加入样品中,消解至同位素平衡,所得混合样品的同位素比值为:

$$\left(\frac{84}{86}\right)_{\text{mixT}} = \frac{(84)_{\text{N}} + (84)_{\text{S}}}{(86)_{\text{N}} + (86)_{\text{S}}} \quad (1)$$

式中,N为样品,S为稀释剂,mixT为样品和稀释剂的校正混合比值。式(1)可转化为式(2):

$$\left(\frac{84}{86}\right)_{\text{mixT}} = \frac{C_{\text{N}}^{86} \times M_{\text{N}} \times \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{N}} + C_{\text{S}}^{84} \times M_{\text{S}}}{C_{\text{N}}^{86} \times M_{\text{N}} + C_{\text{S}}^{84} \times M_{\text{S}} \times \left(\frac{86}{84}\right)_{\text{S}}} \quad (2)$$

式中, C_{N}^{86} 为样品中 ^{86}Sr 含量($\mu\text{mol/g}$); C_{S}^{84} 为稀释剂溶液中 ^{84}Sr 含量($\mu\text{mol/g}$); M_{N} 为样品的称样量(g); M_{S} 为稀释剂溶液的加入量(g)。

同理,得式(3)、(4):

$$\left(\frac{88}{86}\right)_{\text{mixT}} = \frac{C_{\text{N}}^{86} \times M_{\text{N}} \times \left(\frac{88}{86}\right)_{\text{N}} + C_{\text{S}}^{84} \times M_{\text{S}} \times \left(\frac{88}{84}\right)_{\text{S}}}{C_{\text{N}}^{86} \times M_{\text{N}} + C_{\text{S}}^{84} \times M_{\text{S}} \times \left(\frac{86}{84}\right)_{\text{S}}} \quad (3)$$

$$\left(\frac{87}{86}\right)_{\text{mixT}} = \frac{C_{\text{N}}^{86} \times M_{\text{N}} \times \left(\frac{87}{86}\right)_{\text{N}} + C_{\text{S}}^{84} \times M_{\text{S}} \times \left(\frac{87}{84}\right)_{\text{S}}}{C_{\text{N}}^{86} \times M_{\text{N}} + C_{\text{S}}^{84} \times M_{\text{S}} \times \left(\frac{86}{84}\right)_{\text{S}}} \quad (4)$$

将式(2)、(3)和(4)展开,合并同类项,分别得到:

$$\left[\left(\frac{84}{86}\right)_{\text{mixT}} - \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{N}}\right] \times \left[C_{\text{N}}^{86} \times M_{\text{N}} \times \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{S}}\right] = \left[\left(\frac{84}{86}\right)_{\text{S}} - \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{mixT}}\right] \times (C_{\text{S}}^{84} \times M_{\text{S}}) \quad (5)$$

$$\left[\left(\frac{88}{86}\right)_{\text{mixT}} - \left(\frac{88}{86}\right)_{\text{N}}\right] \times \left[C_{\text{N}}^{86} \times M_{\text{N}} \times \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{S}}\right] = \left[\left(\frac{88}{86}\right)_{\text{S}} - \left(\frac{88}{86}\right)_{\text{mixT}}\right] \times (C_{\text{S}}^{84} \times M_{\text{S}}) \quad (6)$$

$$\left[\left(\frac{87}{86}\right)_{\text{mixT}} - \left(\frac{87}{86}\right)_{\text{N}}\right] \times \left[C_{\text{N}}^{86} \times M_{\text{N}} \times \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{S}}\right] = \left[\left(\frac{87}{86}\right)_{\text{S}} - \left(\frac{87}{86}\right)_{\text{mixT}}\right] \times (C_{\text{S}}^{84} \times M_{\text{S}}) \quad (7)$$

将式(5)分别与式(6)、(7)相比,得到同位素稀释法同位素比值关系方程:

$$\frac{\left(\frac{84}{86}\right)_{\text{mixT}} - \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{S}}}{\left(\frac{84}{86}\right)_{\text{N}} - \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{mixT}}} = \frac{\left(\frac{88}{86}\right)_{\text{mixT}} - \left(\frac{88}{86}\right)_{\text{S}}}{\left(\frac{88}{86}\right)_{\text{N}} - \left(\frac{88}{86}\right)_{\text{mixT}}} \quad (8)$$

$$\frac{\left(\frac{84}{86}\right)_{\text{mixT}} - \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{S}}}{\left(\frac{84}{86}\right)_{\text{N}} - \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{mixT}}} = \frac{\left(\frac{87}{86}\right)_{\text{mixT}} - \left(\frac{87}{86}\right)_{\text{S}}}{\left(\frac{87}{86}\right)_{\text{N}} - \left(\frac{87}{86}\right)_{\text{mixT}}} \quad (9)$$

依据式(5)可得出稀释分析样品中的 ^{86}Sr 含量($\mu\text{mol/g}$):

$$C_{\text{N}}^{86} = \frac{\left[\left(\frac{84}{86}\right)_{\text{S}} - \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{mixT}}\right] \times C_{\text{S}}^{84} \times M_{\text{S}}}{\left[\left(\frac{84}{86}\right)_{\text{mixT}} - \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{N}}\right] \times M_{\text{N}} \times \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{S}}} \quad (10)$$

由式(5)进一步计算,得到样品 Sr 含量($\mu\text{g/g}$):

$$W(\text{Sr}) = \frac{\left[\left(\frac{84}{86}\right)_{\text{S}} - \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{mixT}}\right] \times C_{\text{S}}^{84} \times M_{\text{S}}}{\left[\left(\frac{84}{86}\right)_{\text{mixT}} - \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{N}}\right] \times M_{\text{N}} \times \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{S}}} \times \left[1 + \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{N}} + \left(\frac{87}{86}\right)_{\text{N}} + \left(\frac{88}{86}\right)_{\text{N}}\right] \times Ar_{\text{Sr}} \quad (11)$$

式中, Ar_{Sr} 为 Sr 的相对原子质量。

依据式(9)可得稀释分析样品中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的计算公式:

$$\left(\frac{87}{86}\right)_{\text{N}} = \left(\frac{87}{86}\right)_{\text{mixT}} + \left[\left(\frac{87}{86}\right)_{\text{mixT}} - \left(\frac{87}{86}\right)_{\text{S}}\right] \times \frac{\left(\frac{84}{86}\right)_{\text{N}} - \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{mixT}}}{\left(\frac{84}{86}\right)_{\text{mixT}} - \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{S}}} \quad (12)$$

1.2 稀释分析同位素质量分馏校正

热电离质谱测定同位素比值的不确定度主要是由同位素分析过程中的质量分馏导致的。样品蒸发过程中轻质量数同位素优先蒸发,导致轻、重质量同位素的蒸发比例随测量时间发生变化,从而造成测量同位素比值变化。对于

$$f = \frac{\left(\frac{88}{86}\right)_{\text{N}} \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{S}} - \left(\frac{88}{86}\right)_{\text{S}} \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{N}} - \left(\frac{88}{86}\right)_{\text{m}} \left[\left(\frac{84}{86}\right)_{\text{S}} - \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{N}}\right] + \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{m}} \left[\left(\frac{88}{86}\right)_{\text{S}} - \left(\frac{88}{86}\right)_{\text{N}}\right]}{\left(\frac{88}{86}\right)_{\text{m}} \left[\left(\frac{84}{86}\right)_{\text{S}} - \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{N}}\right] \left(\frac{\Delta m_{88-86} - (\Delta m_{88-86})^2}{2m_{86}}\right) - \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{m}} \left[\left(\frac{88}{86}\right)_{\text{S}} - \left(\frac{88}{86}\right)_{\text{N}}\right] \left(\frac{\Delta m_{84-86} - (\Delta m_{84-86})^2}{2m_{86}}\right)} \quad (17)$$

2 稀释剂校正

从式(11)、(12)和(17)可以看出,表面热电离同位素稀释质谱法测定铯同位素时,铯稀释剂同位素比值会影响样品铯同位素比值和含量测定的准确性。通过改变标准溶液与稀释剂的

含有同位素参考比值的元素,可利用测量比值和参考比值计算质量分馏校正因子,再用于其他同位素比值的校正。

Russell 等^[15]将复杂的指数校正模式经过转化形成类似线性校正定律模式的指数近似模式公式:

$$R\left(\frac{i}{j}\right) = R\left(\frac{i}{j}\right)_{\text{m}} \times \left(1 + \frac{\Delta m_{i-j} - (\Delta m_{i-j})^2}{2m_j} f\right) \quad (13)$$

式中, i, j 表示某元素的两种同位素; $R\left(\frac{i}{j}\right)$ 表示

i, j 同位素的比值; $R\left(\frac{i}{j}\right)_{\text{m}}$ 表示 i, j 同位素比值的测量值; Δm_{i-j} 表示 i, j 同位素的质量数之差; m_j 表示 j 同位素的质量数; f 表示质量分馏校正系数。

样品-稀释剂混合物中 $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的质量分馏校正按以下公式计算:

$$\left(\frac{84}{86}\right)_{\text{mixT}} = \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{mixM}} \times \left(1 + \frac{\Delta m_{84-86} - (\Delta m_{84-86})^2}{2m_{86}} f\right) \quad (14)$$

$$\left(\frac{88}{86}\right)_{\text{mixT}} = \left(\frac{88}{86}\right)_{\text{mixM}} \times \left(1 + \frac{\Delta m_{88-86} - (\Delta m_{88-86})^2}{2m_{86}} f\right) \quad (15)$$

$$\left(\frac{87}{86}\right)_{\text{mixT}} = \left(\frac{87}{86}\right)_{\text{mixM}} \times \left(1 + \frac{\Delta m_{87-86} - (\Delta m_{87-86})^2}{2m_{86}} f\right) \quad (16)$$

将式(14)和式(15)代入式(8),得到稀释分析同位素质量分馏校正系数 f 的计算公式(17),将 f 代入式(16),即完成对样品 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的分馏校正。

比例,可以得到标准的一系列铯同位素比值,随着混合稀释比逐渐增大,计算得到标准的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与正确值偏离也逐渐增大,示于图1。表明结果误差来源于稀释剂中铯同位素比值的偏离,因此,有必要对稀释剂的同位素比值进行质量分馏校正^[2]。

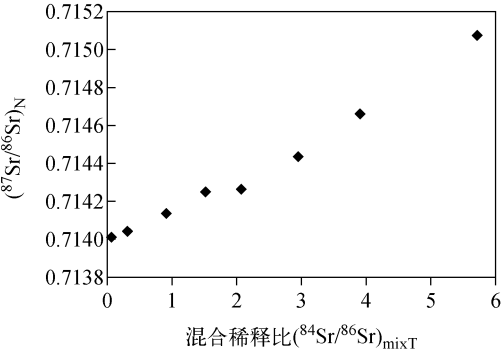


图 1 不同混合稀释比下，
稀释分析锶同位素比值结果

Fig. 1 Results of Sr isotope ratio
of analysis with different mixture ratios

3 稀释剂质量分馏校正方法

可以利用参考比值 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.119\ 4$ 对非稀释法测定样品中锶同位素进行质量分馏校正;但若加入稀释剂,样品和稀释剂的混合物 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 不再等于 $0.119\ 4$,无法利用参考比值进行分馏校正。同位素比值的质量分馏校正通常采用外标法,即由同位素标准样品得到的质量分馏系数对稀释剂进行校正,由于稀释剂和标准样品的各测量参数不同,质量分馏效应不同,很难准确地进行质量分馏校正,因此,需要采用新方法对其进行校正。张天睿等^[24]利用指数近似模式,使用 Excel 软件中规划求解函数进行数学迭代,求出测量过程中 ^{84}Sr 稀释剂的质量分馏因子,并对稀释剂的质量分馏进行校正。

设稀释剂同位素比值测量的质量分馏校正因子为 f_s ,按指数近似模式计算得到:

$$\left(\frac{84}{86}\right)_{\text{mixT}} = \left(\frac{84}{86}\right)_{\text{mixM}} \times \left(1 + \frac{\Delta m_{84-86} - (\Delta m_{84-86})^2}{2m_{86}} f_s\right) \quad (18)$$

$$\left(\frac{88}{86}\right)_{\text{mixT}} = \left(\frac{88}{86}\right)_{\text{mixM}} \times \left(1 + \frac{\Delta m_{88-86} - (\Delta m_{88-86})^2}{2m_{86}} f_s\right) \quad (19)$$

$$\left(\frac{87}{86}\right)_{\text{mixT}} = \left(\frac{87}{86}\right)_{\text{mixM}} \times \left(1 + \frac{\Delta m_{87-86} - (\Delta m_{87-86})^2}{2m_{86}} f_s\right) \quad (20)$$

稀释剂质量分馏校正的关键是校正因子

f_s 。若已知 f_s ,按式(18)、(19)、(20)可计算得到稀释剂的同位素比值,将该比值结果应用于式(17),求得混合物测量的分馏因子 f ,将 f 应用于式(14)、(15)、(16)中,求得混合物校正后的同位素比值。最后,使用式(12)求得样品中锶同位素比值。理论上,如果稀释剂同位素的比值接近真值,经上述公式计算得到的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_N$ 应保持一致,不受稀释比大小的影响。根据这一理论,取 8 份标准样品,加入混合稀释比 $(^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{mixT}}$ 分别为 0.05、0.3、0.6、1、1.5、2、3、4、5 不同比例的稀释剂,测定混合后和稀释剂的同位素组成,使用 Excel 软件中规划求解函数进行数学迭代。在 Excel 规划求解中,设置 f_s 为可变量,8 次测量得到的 $\sum \delta_i = \sum |(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{Ni} - (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{参考值}}|$ 为目标量,设置目标为最小值。规划求解得出的 f_s 值即为稀释剂质量分馏校正因子,然后按式(18)、(19)、(20)计算稀释剂同位素比值。

4 结果验证

为验证上述方法的正确性和适用性,将 NBS987 锶同位素标准物质与 ^{84}Sr 稀释剂溶液按不同稀释比混合,达到同位素平衡后,测定混合物的锶同位素比值,并按上述方法计算 NBS987 锶同位素标准物质的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$,结果示于图 2。结果表明,NBS987 锶同位素标准物质的测量值在误差范围内与参考值一致,且计算结果受混合稀释比的影响较小。

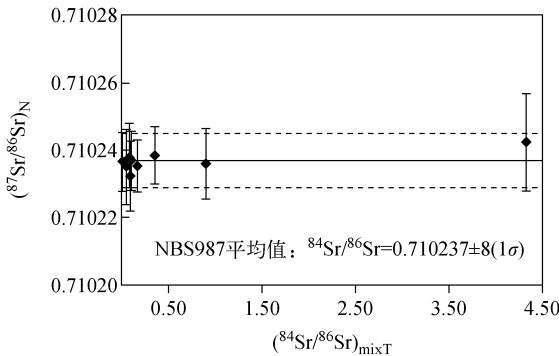


图 2 不同混合稀释比下,稀释分析
NBS987 锶同位素标准的重复性
Fig. 2 Reproducibility of spiked analysis
of NBS987 with different mixture ratios

5 结语

本研究以表面热电离同位素稀释质谱法测定锶同位素比值为例,详细介绍了计算和推导过程。采用外标法对稀释剂同位素进行质量分馏校正存在一定的偏差,随着混合稀释比的增大,样品同位素比值计算结果偏离增大,且二者呈线性关系。采用指数近似模式对稀释剂的同位素比值测定的质量分馏进行校正,通过数学迭代过程,计算稀释剂同位素比值测量过程的质量分馏因子,进而求得稀释剂同位素比值的校正值。该方法提高了稀释剂同位素比值测量的准确度,减小了稀释法测量中稀释剂同位素比值不确定度的影响,提高了稀释法同位素比值的测定准确度。采用稀释法测定 NBS987 锶同位素比值,不同混合稀释比的计算结果有较好的重现性,在误差范围内与其参考值是一致的。

参考文献:

- [1] 周涛,李金英,赵墨田. 质谱的无机痕量分析进展[J]. 分析测试学报,2004,23(2):110-115.
ZHOU Tao, LI Jinying, ZHAO Motian. Recent progress of inorganic trace analysis by mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2004, 23(2): 110-115(in Chinese).
- [2] 王晓明,崔建勇,刘宇昂,裴玲云. 锶稀释剂同位素比值质量分馏效应的校正方法初探[J]. 世界核地质科学,2014,31(1):48-52.
WANG Xiaoming, CUI Jianyong, LIU Yuang, PEI Lingyun. Dissolution of correction method for fractionation effect of strontium spike isotopic ratios[J]. World Nuclear Geoscience, 2014, 31(1): 48-52(in Chinese).
- [3] 马志邦,夏明,张承蕙,王兆荣,彭子成,孙卫东. Barbados 岛珊瑚礁高精度铀系年龄及讨论[J]. 地质科学,1999,34(1):119-125.
MA Zhibang, XIA Ming, ZHANG Chenghui, WANG Zhaorong, PENG Zicheng, SUN Weidong. High precision dating and discussion of coral reefs from Barbados with U series method [J]. Scientia Geologica Sinica, 1999, 34(1): 119-125(in Chinese).
- [4] 王军,赵墨田. 热表面电离同位素稀释质谱法用于河泥中痕量镉和铅的准确测量[J]. 环境化学, 2004,(1):111-112.

WANG Jun, ZHAO Motian. Accurate measurement of trace cadmium and lead by IDTIMS[J]. Environmental Chemistry, 2004, (1): 111-112 (in Chinese).

- [5] 王军,赵墨田. 热表面电离同位素稀释质谱法测定红酒中痕量铅[J]. 质谱学报,2003,24(4): 501-504.
WANG Jun, ZHAO Motian. Measurement of trace Pb in red wine with thermal ionization isotope dilution mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2003, 24(4): 501-504(in Chinese).
- [6] 汤磊,王丽雄,刘雪梅,龙开明,杨通在,熊宗华,龚建. 同位素稀释-负热表面电离质谱法分析土壤样品中的超微量 ^{99}Tc [J]. 核化学与放射化学,2012,34(5):310-315.
TANG Lei, WANG Lixiong, LIU Xuemei, LONG Kaiming, YANG Tongzai, XIONG Zonghua, GONG Jian. Determination of trace technetium-99 in soil samples by isotope dilution/negative thermal ionization mass spectrometry[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2012, 34(5): 310-315(in Chinese).
- [7] MCLEAN N M, CONDON D J, SCHOENE B, BOWRING S A. Evaluating uncertainties in the calibration of isotopic reference materials and multi-element isotopic tracers (EARTHTIME Tracer Calibration Part II) [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 164: 481-501.
- [8] CONDON D J, SCHOENE B, MCLEAN N M, BOWRING S A, PARRISH R R. Metrology and traceability of U-Pb isotope dilution geochronology (EARTHTIME Tracer Calibration Part I) [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 164: 464-480.
- [9] SCHALTEGGER U, SCHMITT A K, HORSTWOOD M S A. U-Th-Pb zircon geochronology by ID-TIMS, SIMS, and laser ablation ICP-MS: Recipes, interpretations, and opportunities[J]. Chemical Geology, 2015, 402: 89-110.
- [10] 储著银,许俊杰,陈知,李潮峰,李向辉,贺怀宇,李献华,郭敬辉. 超低本底单颗粒锆石 CA-ID-TIMS U-Pb 高精度定年方法[J]. 科学通报, 2016,61(10):1 121-1 129.
CHU ZhuYin, XU Junjie, CHEN Zhi, LI Chaofeng, LI Xianghui, HE Huaiyu, LI Xianhua, GUO Jinghui. Ultra-low blank analytical proce-

- ture for high precision CA-ID-TIMS U_Pb dating of single grain zircons[J]. Chinese Science Bulletin, 2016, 61(10): 1 121-1 129(in Chinese).
- [11] CHU Z Y, YANG Y H, QIAO G S. A calculation method to eliminate gain effect on isotopic measurement using the virtual amplifier multi-collector mass spectrometer[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2006, 253(1): 130-135.
- [12] 颜妍, 汤书婷, 王小明, 朱健铭, 闫峻, 崔建勇. 多接收热电离质谱仪法拉第杯检测器稳定性评价和检测效率的计算[J]. 世界核地质科学, 2018, 35(3): 168-172.
- YAN Yan, TANG Shuting, WANG Xiaoming, ZHU Jianming, YAN Jun, CUI Jianyong. Performance evaluation and efficiency calculation of Faraday cups for multiple collector thermal ionization mass spectrometer[J]. World Nuclear Geoscience, 2018, 35(3): 168-172(in Chinese).
- [13] 魏兴俭, 邓大超, 廖俊生, 余春荣, 袁莉. 热电离质谱计信号放大器非线性校正技术[J]. 质谱学报, 2009, 30(4): 239-243.
- WEI Xingjian, DENG Dachao, LIAO Junsheng, YU Chunrong, YUAN Li. Calibration technique of nonlinearity of the single amplifiers of tims [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2009, 30(4): 239-243(in Chinese).
- [14] BOELRIJK N A I M. A general formula for "double" isotope dilution analysis[J]. Chem Geol, 1968, 3: 323-325.
- [15] RUSSELL W A, PAPANASTASSIOU D A, TOMBRELLO T A. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1978, 42(8): 1 075-1 090.
- [16] PIMENTEL G. The Sm-Nd isotopic method in the geochronology laboratory of the university of Brasília[J]. Academia Brasileira de Ciencias Anais, 2000, 72(2): 219-245.
- [17] OLIVEIRA O P, DEBOLLE W, RICHTER S, ALONSO A, KÜHN H, SARKIS J E S, WEL-LUM R. Evaluation of $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ isotope ratios measurements in a set of uranium samples by thermal ionization mass spectrometry[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2005, 246: 35-42.
- [18] ABRAMS S A, WEN J P. Methodologies for using stable isotopes to assess magnesium absorption and secretion in children[J]. Journal of the American College of Nutrition, 1999, 18(1): 30-35.
- [19] BEARD B L, JOHNSON C M. High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(11/12): 1 653-1 660.
- [20] RUDGE J F, REYNOLDS B C, BOURDON B. The double spike toolbox[J]. Chemical Geology, 2009, 265(3/4): 420-431.
- [21] DZ/T 0184. 6-1997 钐钕同位素地质年龄和钐同位素比值测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [22] CHU Z Y, YANG Y H, GUO J H, QIAO G S. Calculation methods for direct internal mass fractionation correction of spiked isotopic ratios from multi-collector mass spectrometric measurements [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2010, 299(2): 87-93.
- [23] GOPALAN K. Direct correction for mass fractionation of spiked isotopic ratios from dynamic multicollector measurements[J]. Geochemical Journal, 2002, 36: 83-89.
- [24] 张天睿, 曾远, 颜妍, 汤书婷, 朱健铭. ^{84}Sr 稀释剂中铈同位素组成的准确测定[J]. 世界核地质科学, 2019, 36(2): 119-124.
- ZHANG Tianrui, ZENG Yuan, YAN Yan, TANG Shuting, ZHU Jianming. Accurate determination of strontium isotope composition in ^{84}Sr spike[J]. World Nuclear Geoscience, 2019, 36(2): 119-124(in Chinese).
- [25] JOHNSON C M, BEARD B L. Correction of instrumentally produced mass fractionation during isotopic analysis of Fe by thermal ionization mass spectrometry[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 1999, 193(1): 87-99.