

多接收器等离子体质谱法 Zn 同位素比值的高精度测定

李世珍, 朱祥坤, 唐索寒, 何学贤, 蔡俊军

(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:详细报道了 Zn 同位素比值的多接收器等离子体质谱(MC-ICP-MS)高精度测定方法,包括:MC-ICP-MS Zn 同位素测量过程中的质量歧视校正、同质异位素干扰评估、基质效应调查和同位素测量的长期重现性检验。研究表明,在测定条件下,运用标样-样品交叉法能有效地进行仪器质量歧视校正。同质异位素干扰的评估通过 3 种方式进行,即在高分辨状态下同质异位数干扰信号的直接测定,低分辨状态下 Zn 同位素原始数据间相关关系的检验和低分辨下浓度梯度效应研究。结果表明,在低分辨模式下,尽管 ^{66}Zn 、 ^{67}Zn 、 ^{68}Zn 的同质异位素干扰信号很小,但的确存在,要获得准确同位素比值,必须使标样和样品的浓度在合适的范围内匹配。在基质效应方面,主要考察 Fe 对 Zn 同位素比值测定的影响。结果表明,当溶液中 Fe/Zn(质量比)不大于 0.2 时,Fe 对 Zn 同位素比值测定无影响。重复性测定中 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{GSB-Romil}} = 6.96\% \pm 0.11\% (2\text{sd})$, $\delta^{67}\text{Zn}_{\text{GSB-Romil}} = 10.4\% \pm 0.20\% (2\text{sd})$, $\delta^{68}\text{Zn}_{\text{GSB-Romil}} = 13.8\% \pm 0.22\% (2\text{sd})$ 达到国际同类实验室先进水准。运用所建立的方法,对地质岩石成分分析国家标准物质 GBW 07270(闪锌矿)进行了 Zn 同位素平均成分测定为 $\delta^{66}\text{Zn} = 6.71\% \pm 0.03\% (2\sigma)$, $\delta^{67}\text{Zn} = 10.08\% \pm 0.05\% (2\sigma)$, $\delta^{68}\text{Zn} = 13.37\% \pm 0.07\% (2\sigma)$ 。

关键词:多接收器等离子体质谱; Zn 同位素; 基质效应; 闪锌矿

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)04-0273-06

The application of MC-ICP-MS to high-precision measurement of Zn isotope ratios

LI Shi-zhen, ZHU Xiang-kun, TANG Suo-han, HE Xue-xian and CAI Jun-jun

(Laboratory of Isotope Geology, Ministry of Land and Resources, Institute of Geology, CAGS, Beijing 100037, China)

Abstract: A method for high-precision measurement of Zn isotope composition has been established, which includes correction of instrumental mass discrimination, assessment of isobaric interferences, investigation of matrix effect, and examination of long-term repeatability. It has been shown that the instrumental mass discrimination can be corrected with the standard-sample-bracketing method. The assessment of isobaric interferences was carried out using three approaches, i. e., ① the direct measurement of the interference signals in the high-resolution mode; ② the examination of correlation between Zn isotope ratios of the raw data in a low-resolution mode; ③ the investigation of the deviation of the measured Zn isotope values relative to the "real value". The matrix effect was examined by using the mixed solution of Fe and Zn relative to pure Zn solution. It is found that the content of Fe has no detectable effect on the measured values of Zn isotope when the Fe/Zn ratio is lower than or equal to 0.2. The repeatability assessed over a period of 7 months is better than 0.06‰ (2sd) per amu. The Zn isotope composition of a national standard reference material of sphalerite (GBW 07270) was analyzed with the techniques established, and the results are $\delta^{66}\text{Zn} = 6.71\% \pm 0.03\% (2\sigma)$, $\delta^{67}\text{Zn} = 10.08\% \pm 0.05\% (2\sigma)$, and $\delta^{68}\text{Zn} = 13.37\% \pm 0.07\% (2\sigma)$.

Key words: MC-ICP-MS; Zn isotopes; matrix effect; sphalerite

收稿日期: 2008-04-10; 修订日期: 2008-05-12

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40331005)、国家自然科学基金杰出青年基金项目(40325008)、基本科研业务费(J0801)

作者简介: 李世珍(1977-), 女, 助理研究员, 地球化学专业, E-mail: blueoceain@yahoo.com.cn; 通讯作者: 朱祥坤, E-mail: xiangkun@

Cu、Fe、Zn 是广泛存在于自然界的过渡族金属元素,并广泛参与成岩作用、成矿作用、热液活动和生命过程。对这些元素的同位素组成的研究,有可能为揭示自然界中一些重要的地质作用和生物作用过程提供新的线索和证据(Boyle, 1981; Maréchal *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2002a; Pichat *et al.*, 2003; Luck *et al.*, 2005)。

Zn 共有 5 个稳定同位素,分别为 ^{64}Zn (48.89%)、 ^{66}Zn (27.81%)、 ^{67}Zn (4.11%)、 ^{68}Zn (18.56%) 和 ^{70}Zn (0.62%), 它的同位素组成由 Rosmar (1972) 利用 TIMS (thermal ion mass spectrometry) 测定(误差 1‰~2‰), 然而由于测定误差大及实验条件的限定没有发现自然界陆地样品的同位素有分馏现象。随着多接收器等离子体质谱(MC-ICP-MS)的出现和逐渐完善,过渡族金属同位素组成的高精度测定成为可能,Zn 同位素组成的测定及应用也得到了很大的发展。Maréchal 等(1999)首次研究了 Cu、Zn 样品化学处理及利用等离子体质谱测定同位素组成的方法,并对几类沉积物和生物样品进行了测定。目前,国外已经有论文就部分沉积物、岩石、海洋碳酸盐、铁锰结壳、陨石、生物等样品中 Zn 同位素组成进行了测定并且讨论了其意义(Maréchal *et al.*, 1999; Pichat *et al.*, 2003; Luck *et al.*, 2005; Weiss *et al.*, 2005; Viers *et al.*, 2007), 显示 Zn 同位素在环境及地质过程研究中有着很好的应用前景。

本文利用多接收器等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)进行 Zn 同位素测定方法研究,并利用所建立的方法对国家地质标准物质 GBW 07270(闪锌矿)进行了 Zn 同位素组成的测定。

1 工作条件与数据采集

实验在国土资源部同位素重点实验室完成,所用仪器为英国 Nu Instruments 公司的 Nu plasma HR 型等离子体质谱仪,其接收系统拥有 12 个固定的法拉第杯和 3 个离子接收器,测定 Zn 用其中的 4 个法拉第杯, ^{70}Zn 由于在自然界含量很低,本研究未予测定。实验以高纯 Ar 气作为进样和等离子体载气。样品溶于 0.1 mol/L HCl 或 0.15 mol/L HNO_3 介质中,浓度为 $100 \times 10^{-9} \sim 200 \times 10^{-9}$, 通过自动进样器和膜去溶 DSN-100 进入等离子体火炬离子化。样品测定之间用酸清洗 5 min, 以避免样品间的交叉污染。

数据采用牛津大学地球科学系 Nick 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 10 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,电阻为 18.2 M Ω , HCl 和 HNO_3 经亚沸蒸馏纯化,所有试剂均在超净化学实验室加工完成。

与传统稳定同位素研究一致,Zn 同位素成分的测定结果以样品的 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 、 $^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 、 $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 比值相对于标样的千分偏差表示,即: $\delta^x\text{Zn} = [(^x\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{样品}} / (^x\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{标样}} - 1] \times 1000$, 其中 $x = 66, 67, 68$ 。

由于目前没有统一的国际 Zn 同位素标样,本研究以英

国剑桥 Romil 公司生产的 ZnNO_3 (code E3Zn) Zn 元素标准作为 Zn 同位素标样。

2 质量歧视校正

与 TIMS 相比,MC-ICP-MS 同位素分析可以产生较大的仪器质量歧视。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,该估计是通过测定 Cu 同位素标准物质 NBS986 获得的。原则上,用 MC-ICP-MS 进行同位素比值测定时仪器的质量歧视可以通过外标法、标样-样品交叉法或双稀释剂法进行校正。根据以前对过渡族元素同位素研究的经验(Beshaw *et al.*, 2000; Zhu *et al.*, 2002a), 本实验采用标样-样品交叉法进行 Zn 同位素的仪器质量歧视校正。

运用标样-样品交叉法进行仪器质量歧视校正的前提,是仪器对于标样和样品的质量歧视在测试误差范围内相同。在实际操作过程中,标样的 Zn 同位素比值是通过样品测定前后两次标样测定值的内差法获得,该方法允许测试过程中存在相对均匀的质量分馏漂移。为了检验仪器的质量分馏状态,对 2 个 Zn 标准溶液 Romil Zn 和 GSB Zn(取自北京钢铁研究总院)的同位素成分进行了长达 7 h 的连续交叉测定,两种 Zn 溶液同位素测定间的清洗时间为 300 s, 测定结果见图 1。结果表明,尽管测试过程中 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 的测定值存在一定变化,但这种变化对两个标准溶液是同步的,满足利用标样-样品交叉方法进行仪器质量分馏校正的基本要求。仪器质量分馏校正后 GSB Zn 相对于 Romil Zn 的同位素组成, $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 $6.96\text{‰} \pm 0.11\text{‰}$ (2sd)。

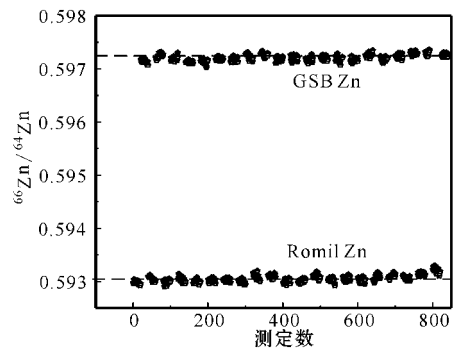


图 1 Romil Zn 和 GSB Zn 标准溶液的同位素比值交叉测定的原始数据

Fig. 1 Raw data of Zn isotope ratios for Romil and GSB Zn solutions

3 同质异位素干扰评估

进行 MC-ICP-MS Zn 同位素比值测定时可能存在一系列同质异位素干扰(表 1)。概略地讲,这些同质异位素可以分

表 1 Zn 同位素在 MC-ICP-MS 测定过程中潜在的干扰信号

Table 1 Potential isobaric interferences on Zn isotope signals

	与基质有关的干扰离子	与测定方法有关的干扰离子
^{64}Zn	$[\ ^{40}\text{Ar}\ ^{24}\text{Mg}]^+$ 、 $[\ ^{50}\text{Cr}\ ^{14}\text{N}]^+$ 、 $[\ ^{50}\text{Ti}\ ^{14}\text{N}]^+$ 、 $[\ ^{48}\text{Ti}\ ^{16}\text{O}]^+$ 、 $[\ ^{32}\text{S}\ ^{16}\text{O}_2]^+$ 、 $[\ ^{48}\text{CaO}]^+$ 、 $^{64}\text{Ni}^+$ 、 $^{128}\text{Xe}^{2+}$ 、 $^{128}\text{Te}^{2+}$	$[\ ^{12}\text{C}\ ^{12}\text{C}\ ^{40}\text{Ar}]^+$
^{66}Zn	$[\ ^{54}\text{Fe}\ ^{12}\text{C}]^+$ 、 $[\ ^{52}\text{Cr}\ ^{14}\text{N}]^+$ 、 $[\ ^{40}\text{Ar}\ ^{26}\text{Mg}]^+$ 、 $^{34}\text{SO}^{2+}$ 、 $^{132}\text{Xe}^{2+}$ 、 $^{132}\text{Ba}^{2+}$ 、 $^{32}\text{S}\ ^{34}\text{S}^+$	$[\ ^{12}\text{C}\ ^{14}\text{N}\ ^{40}\text{Ar}]^+$
^{67}Zn	$[\ ^{55}\text{Mn}\ ^{12}\text{C}]^+$ 、 $[\ ^{59}\text{Co}\ ^{18}\text{O}]^+$ 、 $[\ ^{40}\text{Ar}\ ^{27}\text{Al}]^+$ 、 $^{134}\text{Ba}^{2+}$	$[\ ^{14}\text{N}\ ^{14}\text{N}\ ^{39}\text{Ar}]^+$
^{68}Zn	$[\ ^{56}\text{Fe}\ ^{12}\text{C}]^+$ 、 $^{136}\text{Ba}^{2+}$	$[\ ^{14}\text{N}\ ^{14}\text{N}\ ^{40}\text{Ar}]^+$ 、 $[\ ^{12}\text{C}\ ^{16}\text{O}\ ^{40}\text{Ar}]^+$

为两类:一类与样品的成分有关,如 $^{64}\text{Ni}^+$ 对 $^{64}\text{Zn}^+$ 的干扰, $[\ ^{54}\text{Fe}\ ^{12}\text{C}]^+$ 对 $^{66}\text{Zn}^+$ 的干扰等,该类干扰可以通过对样品的纯化予以解决(唐索寒等,2006);另一类与测定方法有关,如 $[\ ^{14}\text{N}\ ^{14}\text{N}\ ^{40}\text{Ar}]^+$ 、 $[\ ^{12}\text{C}\ ^{16}\text{O}\ ^{40}\text{Ar}]^+$ 对 $^{68}\text{Zn}^+$ 的干扰等,该类干扰需通过调整仪器的工作状态予以解决。

本研究通过 3 个方面的实验,对与测定方法有关的潜在干扰信号进行了检测。

3.1 高分辨率下干扰信号检测

Nu plasma HR 离子质谱仪有高、中、低分辨率 3 种运行模式。本研究在高分辨状态下分别扫描了质量数 64、66、67、68 的信号峰,没有发现同质异位素干扰信号。但与低分辨率运行状态相比,在高分辨运行状态下信号强度降低约 20 倍。因此,这一观测并不能完全排除在低分辨率运行状态下干扰信号存在的可能性。

3.2 Zn 同位素比值原始数据的相关关系

大量的研究表明,MC-ICP-MS 的仪器质量分馏原理符合指数关系或幂关系(如 Marel et al., 1999)。因此,如果没有同质异位素的干扰,Zn 同位素比值原始数据的对数值间应符合质量分馏规律的线性关系。

本研究在低分辨率运行状态下获得的 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 、 $^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 和 $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 比值原始数据的相关关系如图 2 所示。可以看出 $\ln(^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}/R')$ 相对于 $\ln(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}/R)$ $R' = ^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn} = 4.10/48.63 = 0.084\ 31$, $R = ^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn} = 27.90/48.63 = 0.573\ 7$ 和 $\ln(^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}/R')$ 相对于 $\ln(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}/R)$ $R' = ^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn} = 18.75/48.63 = 0.385\ 6$ 之间线性回归系数接近于 1,表明测定结果的对数值存在很好的线性关系,仪器的质量分馏符合指数或者幂关系。校正指数 $F_{\ln(^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}/0.084\ 31)/\ln(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}/0.573\ 7)} = 1.492\ 7 \approx 1.5 = (67 - 64)/(66 - 64)$, $F_{\ln(^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}/0.385\ 6)/\ln(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}/0.573\ 7)} = 1.976 \approx 2 = (68 - 64)/(66 - 64)$,表明测定结果符合质量分馏规律。这说明即使干扰信号存在,它们的强度也是很小的,不足以影响 Zn 同位素测量值间的相关关系。

3.3 浓度梯度

上述研究表明,在低分辨率模式下进行 Zn 同位素测定时,干扰信号即使存在,其强度也是很小的。但这并不能完全排除干扰信号存在的可能性。为了进一步检测潜在干扰信号对 Zn 同位素测定的影响,笔者以固定浓度的 GSB Zn 溶液为标样,对不同浓度的 GSB Zn 溶液进行同位素组成的测定。实践证明,这是一种检测干扰信号是否存在的非常灵敏的方法(Belshaw et al., 2000; Zhu et al., 2002b; 蔡俊军等, 2006)。

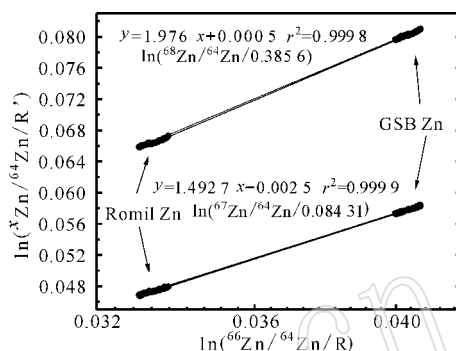


图 2 Zn 同位素比值原始数据间相关关系

Fig. 2 Correlations between Zn isotope ratios

这一检测方法分为两方面:①在假定干扰存在的情况下进行理论计算,模拟不同浓度下干扰信号对同位素测定值的影响;②对不同浓度的同种样品进行实验测定,并将测定结果与理论模拟进行比较。

实验过程中以 Ar 气为等离子载气,同时空气中有大量的 N_2 。因此,对于单元素标准试剂和纯化后的样品而言,如果干扰信号存在,最大的可能性应是 $[\ ^{14}\text{N}\ ^{14}\text{N}\ ^{40}\text{Ar}]^+$ 对 $^{68}\text{Zn}^+$ 的干扰 $[\ ^{14}\text{N}\ ^{14}\text{N}\ ^{39}\text{Ar}]^+$ 对 $^{67}\text{Zn}^+$ 的干扰,其次是 $[\ ^{12}\text{C}\ ^{14}\text{N}\ ^{40}\text{Ar}]^+$ 对 $^{66}\text{Zn}^+$ 的干扰。

可以设想,在干扰信号强度一定的情况下,样品 Zn 浓度越高, $[\ ^{14}\text{N}\ ^{14}\text{N}\ ^{40}\text{Ar}]^+$ 、 $[\ ^{14}\text{N}\ ^{14}\text{N}\ ^{39}\text{Ar}]^+$ 和 $[\ ^{12}\text{C}\ ^{14}\text{N}\ ^{40}\text{Ar}]^+$ 对样品的 $^{68}\text{Zn}^+$ 、 $^{67}\text{Zn}^+$ 和 $^{66}\text{Zn}^+$ 信号的相对干扰就越低,反之则越高。也就是说,当样品与标样的浓度相同,则通过与标样的归一化,干扰信号的影响将被抵消,可以获得样品的同位素比值;当样品浓度大于标样浓度时,干扰信号在样品中所占的比例较标样小,与标样归一化的 $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 、 $^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 和 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 比值小于真值;当样品浓度小于标样浓度时,干扰信号在样品中所占的比例较标样大,与标样归一化的 $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 、 $^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 和 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 比值大于真值。引用 K 和 f 参数进行干扰影响的理论模拟,其中 K 为样品的 Zn 浓度与标样 Zn 浓度的比值,即 $K = C_{\text{样品}}/C_{\text{标样}}$;f 为一定浓度的 Zn 同位素标样中干扰信号强度与 $^{68}\text{Zn}^+$ 、 $^{67}\text{Zn}^+$ 和 $^{66}\text{Zn}^+$ 信号强度的比值。为了简化模拟计算,假定样品和标样的 Zn 同位素真值相同。当 f 分别为 0.000 1 和 0.000 2 时的模拟结果如图 3 所示。由图 3 可知,即使干扰信号强度仅为 Zn 信号强度的万分之一,当样品浓度远低于标样浓度时,仍可能对 Zn 同位素比值测定有显著影响。

在上述理论推测的指导下,以 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Romil Zn 为标样,对浓度为 30~600 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的一系列 Romil Zn 溶液进行

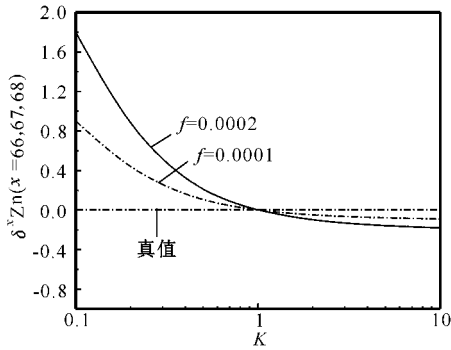


图 3 干扰信号对 Zn 同位素比值测定影响模拟结果 (假定没有质量数为 64 的干扰)

Fig. 3 Modeling of the effects of interfering signals on measured Zn isotope ratios (based on the assumption that there is no interference on ^{64}Zn measurement)

了同位素测定。溶液介质为 0.1 mol/L HNO_3 , 实验结果如图 4 所示。由该实验结果可以得到以下几点认识: ① 在整个测定范围内, 当 $K = 0.3$ 时, $\delta^{66}\text{Zn}$ 值稍超出测定误差范围 (0.11‰, 2sd), 当 $K \geq 0.5$ 时 $\delta^{66}\text{Zn}$ 都在测定误差范围内与真值一致, 表明在该工作条件下存在 $^{66}\text{Zn}^+$ 的干扰信号; ② $\delta^{68}\text{Zn}$ 值受浓度效应影响较大, $K = 0.8 \sim 4.0$ 范围内, 才可获得在误差范围内的真值; ③ $\delta^{66}\text{Zn}$ 、 $\delta^{68}\text{Zn}$ 随浓度的变化趋势与模拟结果一致, 表明实验过程中确实存在 ^{66}Zn 、 ^{68}Zn 的干扰信号, 并且 ^{68}Zn 的干扰信号明显大于 ^{64}Zn 的干扰信号; ④ 若只需测定 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 比值, 样品与标样浓度偏差保持在 50% 以内就可以了, 若要同时获取 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 和 $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 比值, 则样品与标样的浓度偏差须保持在 30% 以内。

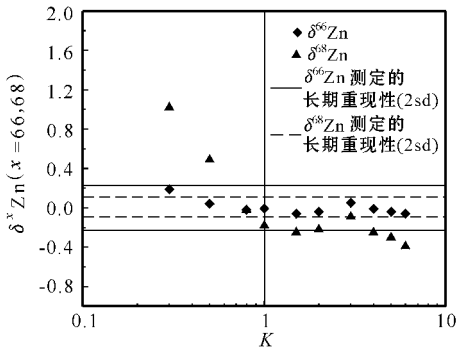


图 4 HNO_3 介质中 Romil Zn 的 $\delta^x \text{Zn}$ 值与 K 关系图
Fig. 4 Relationship between $\delta^x \text{Zn}$ values and K of Romil Zn in HNO_3

为了进一步验证干扰的来源, 在 0.1 M HCl 介质条件下, 以 $0.2 \mu\text{g}/\text{mL}$ GSB Zn 为标准, 以 $30 \sim 600 \mu\text{g}/\text{mL}$ GSB Zn 为样品, 进行了 Zn 同位素组成测定, 结果如图 5 所示。结果表明: ① 以 0.1 M HCl 为介质, 在整个测定范围内, $\delta^{66}\text{Zn}$ 值都在测定误差范围内与真值一致, 表明在该工作条件下不存在 $^{66}\text{Zn}^+$ 的干扰信号; ② $\delta^{68}\text{Zn}$ 值 $K = 0.5 \sim 3.0$ 范围内, 可获得

误差范围内的真值, 表明在该测定条件下存在 ^{68}Zn 的干扰信号; ③ 若只需测定 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 比值, 样品与标样浓度偏差保持在 75% 以内就可以了, 若要同时获取 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 和 $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 比值, 则样品与标样的浓度偏差须保持在 50% 以内。

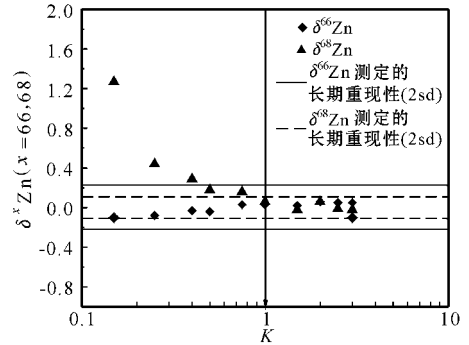


图 5 HCl 介质中 GSB Zn 的 $\delta^x \text{Zn}$ 值与 K 关系图
Fig. 5 Relationship between $\delta^x \text{Zn}$ values and K of GSB Zn in HCl

比较两种介质测定的 Zn 同位素组成可以看出: ① 两种介质条件下所获结果的总体变化趋势一致, 表明形成氮离子团的氮主要来自于空气或 Ar 气中的杂质; ② 进一步观察发现, 在 HCl 介质中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 和 $\delta^{68}\text{Zn}$ 受浓度效应影响较小, 表明可能 HNO_3 对干扰信号的形成有少量的贡献。

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, 可能会致使化学分离后的 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, 在 Zn 浓度一致的情况下, 配制了 Fe/Zn (质量比) 分别为 0.05、0.1、0.2、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0 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 (图 6)。结果表明, 当溶液中 Fe/Zn 小于 0.2 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, 可以通过二次过柱纯化予以解决 (唐索寒等, 2006)。

5 Zn 同位素测定的稳定性

以 GSB Zn 标准溶液为“样品”, Romil Zn 为标样, 在介质溶液为 0.1 M HCl 和 0.10 M HNO_3 的条件下, 多次测量了 GSB Zn 相对于 Romil Zn 同位素成分, 数据处理为每个样品测定 20 次, 取其平均值。7 个月的重现性研究结果为: $\delta^{66}\text{Zn}$

$= 6.96\% \pm 0.11\% (2sd)$ $\delta^{67}\text{Zn} = 10.4\% \pm 0.20\% (2sd)$ $\delta^{68}\text{Zn} = 13.8\% \pm 0.22\% (2sd)$ (图 7), 这些长期重现性结果, 给出了 Zn 同位素测定的外部精度。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。

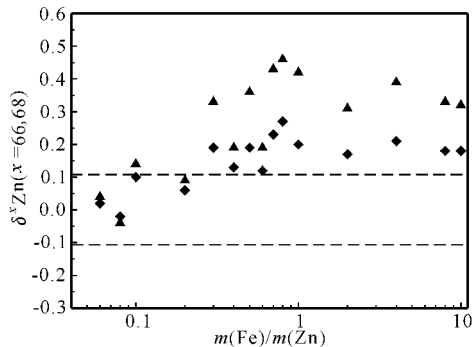


图 6 Fe 含量对 Zn 同位素测定的影响(图例同图 4)

Fig. 6 Fe effect on Zn isotope measurement (symbols as for Fig. 4)

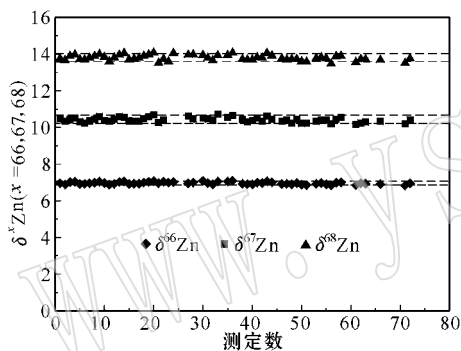


图 7 在 7 个月时间里 Zn 同位素测定的重复性

Fig. 7 Repeatability of Zn isotope ratio measurements

6 地质标准物质 Zn 同位素测定结果

运用上述方法, 对国家地质岩石成分分析标准物质 GBW 07270(闪锌矿)进行了 Zn 同位素成分测定。样品分别以 2 mol/L HCl 和 2 mol/L HNO₃ 溶解, 溶解后的闪锌矿样品各分成 4 份, 用 4 个离子交换柱分离。实验所用酸经双瓶纯化, H₂O 经 Millipore 水纯化系统处理, 分离方法如唐索寒等(2006)。

相对于 Zn 同位素标准物质 Romil, 用 HNO₃ 溶解的闪锌矿标样 GBW07270 的 Zn 同位素平均成分为 $\delta^{66}\text{Zn} = 6.72\% \pm 0.06\%$, $\delta^{67}\text{Zn} = 10.08\% \pm 0.18\%$, $\delta^{68}\text{Zn} = 13.32\% \pm 0.12\%$ (表 2) 用 HCl 溶解的闪锌矿标样 GBW07270 的 Zn 同位素平均成分为 $\delta^{66}\text{Zn} = 6.71\% \pm 0.10\%$, $\delta^{67}\text{Zn} = 10.08\% \pm 0.10\%$, $\delta^{68}\text{Zn} = 13.42\% \pm 0.2\%$ (表 3)。实验结果显示, 测定误差在仪器的长期重现性之内, 并且测量值在测定误差范围内一致。这表明仪器的分析测试和各离子交换柱均具有

很好的重现性, 用 HNO₃ 溶解和用 HCl 溶解样品, 对测定结果没有影响。综合 HNO₃ 和 HCl 溶样方式的测试结果, 闪锌矿标样 GBW07270 的 Zn 同位素组成的平均值为: $\delta^{66}\text{Zn} = 6.71\% \pm 0.03\% (2\sigma)$, $\delta^{67}\text{Zn} = 10.08\% \pm 0.05\% (2\sigma)$, $\delta^{68}\text{Zn} = 13.37\% \pm 0.07\% (2\sigma)$

表 2 HNO₃ 溶解闪锌矿国家地质标样 GBW 07270 Zn 同位素成分

Table 2 Zn isotope composition of sphalerite standard reference material GBW 07270 relative to Romil Zn, digested with HNO₃

柱子号	$\delta^{66}\text{Zn}$	$\delta^{67}\text{Zn}$	$\delta^{68}\text{Zn}$
#1	6.74	10.10	13.28
#2	6.71	10.11	13.32
#3	6.75	10.16	13.39
#4	6.69	9.94	13.27
平均	$6.72 \pm 0.06 (2sd)$	$10.08 \pm 0.18 (2sd)$	$13.32 \pm 0.12 (2sd)$

表 3 HCl 溶解闪锌矿国家地质标样 GBW 07270 Zn 同位素成分

Table 3 Zn isotope composition of sphalerite standard reference material GBW 07270 relative to Romil Zn, digested with HCl

柱子号	$\delta^{66}\text{Zn}$	$\delta^{67}\text{Zn}$	$\delta^{68}\text{Zn}$
#1	6.68	10.07	13.38
#2	6.68	10.05	13.36
#3	6.68	10.04	13.36
#4	6.78	10.15	13.57
平均	$6.71 \pm 0.10 (2sd)$	$10.08 \pm 0.10 (2sd)$	$13.42 \pm 0.20 (2sd)$

7 结论

利用本实验室的 Nu Plasma HR MC-ICP-MS 可以很好地完成 Zn 同位素的测定, Zn 同位素测定的长期重现性优于 $0.06\% (2sd) \text{amu}^{-1}$ 。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, 本实验室建立的 Zn 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。运用所建立的方法, 对国家地质岩石成分分析标准物质 GBW 07270(闪锌矿)进行了 Zn 同位素成分测定, 结果为 $\delta^{66}\text{Zn} = 6.71\% \pm 0.03\% (2\sigma)$, $\delta^{67}\text{Zn} = 10.08\% \pm 0.05\% (2\sigma)$, $\delta^{68}\text{Zn} = 13.37\% \pm 0.07\% (2\sigma)$ 。

References

Belshaw N S, Zhu X K, Guo Y, et al. 2000. High measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 197: 191~195.

Boyle E A. 1981. Cadmium, zinc, copper, and barium in foraminifera tests[J]. Earth and Planetary Science Letters, 53(1): 11~35.

Cai Junjun, Zhu Xiangkun, Tang Suohan, et al. 2006. Assessment of

- interferences in Cu isotope ratio measurements using multiple-collector inductively coupled plasma source mass spectrometry[J]. *Geological Journal of China Universities*, 12(3): 392~397(in Chinese with English abstract).
- Luck J M, Othman D B, Albaré F, *et al.* 2005. Zn and Cu isotopes in chondrites and iron meteorite; Early solar nebula reservoirs and parent-body processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(22): 5351~5363.
- Maréchal C N and Albaréde F. 2002. Ion-exchange fraction of copper and zinc isotope[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 9(66): 1499~1509.
- Marechal C N, Télouk P and Albaréde F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotope composition by plasma-source mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 6: 251~273.
- Pichat S, Douchet C and Albaréde F. 2003. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial pacific over the last 175ka[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 210: 167~178.
- Rosman K J R. 1972. A survey of the isotope and elemental abundances of zinc[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36: 801~819.
- Tang Suohan, Zhu Xiangkun, Cai Junjun, *et al.* 2006. Chromatographic separation of Cu, Fe and Zn using AG MP-1 Anion Exchange resin for isotope determination by MC-ICP-MS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 25(1): 5~8(in Chinese with English abstract).
- Viers J, Oliva P, Nonell A, *et al.* 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed(Nsimi, Cameroon)[J]. *Chemical Geology*, 239(1~2): 124~137.
- Weiss D J, Mason T F D, Zhao F J, *et al.* 2005. Isotopic discrimination of zinc in higher plants[J]. *New Phytologist*, 165: 703~710.
- Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, *et al.* 2002a. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 200(1~2): 47~62.
- Zhu X K, Makishima A, Guo Y, *et al.* 2002b. High precision measurement of titanium isotope ratios by plasma source mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 220: 21~29.

附中文参考文献

- 蔡俊军, 朱祥坤, 唐索寒, 等. 2006. 多接收电感耦合等离子体 Cu 同位素测定中的干扰评估[J]. *高校地质学报*, 12(3): 392~397.
- 唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 等. 2006. 用于多接收器等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法[J]. *岩矿测试*, 25(1): 5~8.