

地质样品铜、铁、锌同位素标准物质的研制

唐索寒, 朱祥坤, 李津, 闫斌

(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:合适的标准物质是进行同位素准确分析的基础和关键, 本文介绍了基于地质样品的铜、铁、锌同位素分析标准参考物质的研制过程。所研制的标准物质为 CAGSR-1, 用于该标准物质研制的原始样品为玄武质组分的岩石成分分析国家标准物质 GBW07105。按照国家一级标准的要求, 对该标准物质进行了严格的均一性、稳定性检验和同位素定值分析。标准物质 CAGSR-1 的主要特性量值 $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{SRM976}}(\text{‰}) = 0.10 \pm 0.02$, $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM014}}(\text{‰}) = 0.12 \pm 0.02$, $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{Rcmil}}(\text{‰}) = 7.45 \pm 0.01$ 。该标准物质可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。

关键词:铜、铁、锌同位素; 标准物质; 均匀性检验; 定值分析

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)04-0279-06

Preparation of reference material for Cu, Fe and Zn isotope measurement of geological samples

TANG Suo-han, ZHU Xiang-kun, LI Jin and YAN Bin

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

Abstract: A proper reference material is crucial for accurate measurement of isotope ratios. This paper deals with the preparation of a new reference material with basaltic matrix for Cu, Fe and Zn isotope measurement, which is named CAGSR-1. The substance selected for preparation of CAGSR-1 is a certified primary standard for analysis of rock and minerals, which is named GBW07105 and composed of basaltic powder. The preparation of the new reference material was carried out strictly in accord with the stipulation of the State Metrological Technical Standard for primary reference material, which includes homogeneity and stability tests, and certification analyses. The certificated values and uncertainty at 95% confidence level are as follows: $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{SRM976}}(\text{‰}) = 0.10 \pm 0.02$; $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM014}}(\text{‰}) = 0.12 \pm 0.02$; $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{Rcmil}}(\text{‰}) = 7.45 \pm 0.01$. This newly certified reference material can be used in such aspects as the assessment of isotope fractionation during chemical separation of geological and environmental samples, the instrumental calibration for Cu, Fe and Zn isotope measurement, and the data quality evaluation in the whole process of sample preparation and isotope measurement.

Key words: Cu, Fe and Zn isotopes; reference material; homogeneity test; isotope value certification

随着铜、铁、锌同位素研究的深入, 它们越来越广泛地被应用于地质、环境、生物和宇宙科学等研究领域 (Zhu *et al.*, 2001; Anbar, 2004; Beard and Johnson, 2004; Rouxel *et al.*, 2005)。尤其在地质方面, 铜、铁、锌同位素作为新的地球化学示踪手段, 在示踪地球环境演化、地圈与生物圈的相互作用、

矿床形成机理等方面显示了很好的应用前景 (Zhu *et al.*, 2000, 2002; 蒋少涌等, 2001; Larson *et al.*, 2003; Rouxel *et al.*, 2005; 李志红等, 2008)。

同位素示踪体系的运用, 首先依赖于同位素组成的高精度与高准确度测定, 而同位素标准物质则是同位素组成高准

收稿日期: 2008-04-10; 修订日期: 2008-05-05

基金项目: 科技部社会公益性项目(2005DIA5J065)

作者简介: 唐索寒(1961-), 研究员, 同位素地球化学专业, E-mail: tangsuohan@yahoo.com.cn。

准确度测定的根本保证。在地质领域,样品的稳定同位素组成往往以 δ 值表示,即: $\delta(\text{‰})=(R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}}-1)\times 1000$, δ 为样品中某元素的两种同位素比值($R_{\text{样品}}$)与标准物质中相应的两种同位素比值($R_{\text{标准}}$)的千分差值,如:

$$\delta^{65}\text{Cu}=[(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{样品}}/(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{标准}}-1]\times 1000$$

$$\delta^{57}\text{Fe}=[(^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{样品}}/(^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{标准}}-1]\times 1000$$

$$\delta^{56}\text{Fe}=[(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{样品}}/(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{标准}}-1]\times 1000$$

$$\delta^{66}\text{Zn}=[(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{样品}}/(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{标准}}-1]\times 1000$$

$$\delta^{67}\text{Zn}=[(^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{样品}}/(^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{标准}}-1]\times 1000$$

$$\delta^{68}\text{Zn}=[(^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{样品}}/(^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{标准}}-1]\times 1000$$

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。目前国际上通用的铜同位素标准是美国国家标准局(NIST)研制的金属铜SRM-976,铁同位素标准是欧盟参考物质及测量研究所(IRMM)研制的金属铁IRMM-014。到目前为止,国际上尚未有出售的锌同位素标准物质。

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要另外一种标准物质。也就是说,精准分析稳定同位素不仅需要一基准点,还必须有一把标尺。只有当各实验室使用同一个基准并将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。因此,在稳定同位素测试过程中同位素标准物质的基本作用可归结为3点:①提供同位素组成表达的基准点;②用于样品测试过程中仪器工作条件的优化和质量歧视校正;③监控整个实验流程。

地质样品往往具有复杂的化学成分,这些复杂的化学成分可能对同位素测定造成严重干扰。因此,对于绝大多数地质样品,在进行Cu、Fe、Zn同位素测定之前必须经过化学分离纯化。实验表明,样品的化学纯化过程有可能产生较大的同位素分馏(Anbar *et al.*, 2000; Marechal and Albrede, 2002; Zhu *et al.*, 2002)。所以优化样品化学分离条件,确保纯化过程中不发生同位素分馏,就成为稳定同位素精准测定的关键步骤之一。而这一流程的可靠性检验,则需要有与实际样品的化学成分类似同位素标准物质。

根据化学组成,标准物质可分为单一组分和基体标准物质两类(李红梅等, 2006)。目前国际上通用的铜同位素标准SRM-976和铁同位素标准IRMM-014都是纯金属,属于单一组分标准物质。它们的主要用途是提供同位素组成表达的基准点,但不太适于检验化学分离流程,且它们的价格昂贵,不便于实验室大量使用。为此,急需建立以天然地质样品为基体的铜、铁、锌同位素标准物质。下面将介绍地质样品铜、铁、锌同位素标准物质的研制过程。

铜、铁、锌同位素标准物质的研制按国家质量监督检验检疫总局(原国家质量技术监督局)颁发的一级标准物质技术规范(JJG 1006-94)(国家质量技术监督局, 1994)要求进行,完成了标准样品的选择、制备、分装、均匀性检查、定值分析和稳定性检验等工作。

1 标准物质的制备

铜、铁、锌同位素标准物质应符合以下要求:①化学组成均匀,性质稳定,能长期保存;②适于用标准方法进行分析;③同位素组成均匀;④有足够的量,能满足国内各实验室的长期需要。标准物质除符合上述要求外,样品的选择还应尽可能满足适用性、代表性,且基体应和使用的要求相一致或尽可能接近。

根据上述要求,本研究选择国家质量监督检验检疫总局批准的岩石成分分析标准物质GBW07105作为候选样本,进行Cu、Fe、Zn同位素标准物质研制。这是因为:①它是玄武岩粉末,玄武岩是地球上广泛分布的岩石类型,具有地质样品的代表性;②它是通过国家认证的标准物质,具有化学组成的均一性和稳定性;③经过粗测,它的铜、铁同位素组成与国际标准物质存在一定差异,可作为同位素测定标尺的校正。

将上述岩石粉末样品分装到79个预先洗净烘干的4 mL聚乙烯小瓶中,每瓶装4 g,密封保存,命名为CAGSR-1。

2 均匀性检验

按国家质量监督检验检疫局颁发的一级标准物质技术规范(JJG 1006-94)的规定,对候选标样CAGSR-1的铜、铁、锌同位素组成的均匀性进行了检验。

2.1 抽样方法

按规范规定,样品均匀性检查需抽取 $3\sqrt[3]{N}$ 个。本研究制备样品79个,故应取13个。抽样的瓶号,用随机数表来确定。对随机抽取的样品进行两次分析。

2.2 分析方法

2.2.1 化学分离

所有样品的化学分离在中国地质科学院地质研究所同位素超净实验室(Labtech公司制作)完成,所有试剂经亚沸蒸馏器(美国Saville公司)蒸馏纯化。岩石样品需经溶解,离子交换分离获得纯的铜、铁、锌溶液(唐索寒等, 2006a, 2006b)。取约0.15 g样品,以混合酸($\text{HNO}_3:\text{HF}=1:3$)溶解后,赶净HF,转换为HCl介质。以7 N HCl溶解后,取适量样液进行离子交换分离,接收Cu、Fe、Zn部分。将铜接收液蒸干,配成含Cu为0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的0.1 N HCl溶液;将铁接收液蒸干,配成含Fe为5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的0.1 N HNO_3 溶液;将锌接收液蒸干,配成含Zn为0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的0.1 N HCl溶液,待质谱仪测试。

2.2.2 质谱测试

质谱测试在中国地质科学院地质研究所同位素实验室完成。利用多接收等离子体质谱仪Nu Plasma HR(英国Nu Instrument)测定,样品通过自动进样器和DSN-100膜去溶装置进入等离子体。采用标准-样品-标准方法(Zhu *et al.*, 2000; 蔡俊军等, 2006; 李津等, 2008; 李世珍等, 2008; 朱祥坤等,

表 1 CAGSR-1 标准样 Cu、Fe、Zn 同位素平行测定结果
Table 1 Multiple measurements of Cu, Fe, Zn isotope composition of CAGSR-1

样号	X_{i1}		\bar{X}_i		X_{i2}		\bar{X}_i		X_{i1}		X_{i2}		\bar{X}_i		
	$\delta^{65}\text{Cu}$	$\delta^{66}\text{Fe}$	$\delta^{67}\text{Fe}$	$\delta^{56}\text{Fe}$	$\delta^{57}\text{Fe}$	$\delta^{56}\text{Fe}$	$\delta^{57}\text{Fe}$	$\delta^{66}\text{Zn}$	$\delta^{67}\text{Zn}$	$\delta^{68}\text{Zn}$	$\delta^{66}\text{Zn}$	$\delta^{67}\text{Zn}$	$\delta^{68}\text{Zn}$	$\delta^{66}\text{Zn}$	$\delta^{67}\text{Zn}$
8	0.07	0.07	0.16	0.07	0.08	0.07	0.12	0.12	0.13	0.23	0.13	0.12	0.13	0.17	0.24
11	0.14	0.11	0.12	0.12	0.13	0.12	0.13	0.12	0.13	0.23	0.13	0.12	0.13	0.17	0.24
23	0.12	0.14	0.13	0.16	0.24	0.16	0.24	0.16	0.24	0.24	0.16	0.24	0.16	0.24	0.24
24	0.10	0.09	0.09	0.16	0.19	0.21	0.32	0.16	0.26	0.19	0.21	0.32	0.16	0.26	0.19
32	0.08	0.15	0.11	0.10	0.19	0.01	0.07	0.10	0.14	0.19	0.01	0.07	0.10	0.14	0.19
35	0.07	0.02	0.04	0.15	0.30	0.11	0.15	0.15	0.22	0.30	0.11	0.15	0.15	0.22	0.30
41	0.14	0.15	0.14	0.08	0.15	0.08	0.13	0.08	0.14	0.15	0.08	0.13	0.08	0.14	0.15
45	0.14	0.02	0.08	0.16	0.18	0.16	0.20	0.13	0.19	0.18	0.16	0.20	0.13	0.19	0.18
52	0.10	0.16	0.13	0.13	0.25	0.11	0.16	0.13	0.20	0.25	0.11	0.16	0.13	0.20	0.25
62	0.14	0.13	0.14	0.06	0.13	0.06	0.10	0.06	0.12	0.13	0.06	0.10	0.06	0.12	0.13
63	0.08	0.08	0.08	0.17	0.31	0.17	0.28	0.18	0.29	0.31	0.17	0.28	0.18	0.29	0.31
77	0.09	0.11	0.10	0.15	0.18	0.15	0.24	0.13	0.21	0.18	0.15	0.24	0.13	0.21	0.18
79	0.09	0.07	0.08	0.13	0.12	0.13	0.14	0.10	0.13	0.12	0.13	0.14	0.10	0.13	0.12

X_{i1} 、 X_{i2} 分别表示 i 组第 1 次和第 2 次测量的数据。

2008)。铜和锌同位素用低分辨条件测定,铁用高分辨条件测定。铜同位素以 SRM-976 作为参考标准,铁以 IRMM-014 作为参考标准,锌以 Romil Zn 作为参考标准。

2.3 样品均匀性检验

2.3.1 Cu、Fe、Zn 同位素分析结果

将随机抽取的 13 个样品每个平行称 2 份,经溶解、分离纯化后,进行质谱测试。13 个样品 2 份平行样的 Cu、Fe、Zn 同位素分析结果分别列于表 1。

2.3.2 均匀性检验方法及检验结果

按照规范的要求,对均匀性检验的测定结果应按方差分析法进行统计检验,即计算 F 值。根据自由度(ν_1, ν_2)及给定的显著性水平 α ,可由 F 表(金浩,1990)查得临界的 $F_{\alpha}(\nu_1, \nu_2)$ 值。若 $F < F_{\alpha}(\nu_1, \nu_2)$,则认为样品是均匀的。

以 $\delta^{65}\text{Cu}$ 为例,均匀性统计检验公式及计算结果为:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^m \bar{X}_i}{m} = \frac{\sum_{i=1}^{13} \bar{X}_i}{13} = 0.10$$

$$N = \sum_{i=1}^m n_i = \sum_{i=1}^{13} n_i = 26$$

$$\text{组间平方和 } Q_1 = \sum_{i=1}^m \bar{X}_i^2 - \bar{X}^2 = 0.02185$$

$$\text{组内平方和 } Q_2 = \sum_{i=1}^m n_i \sum_{j=1}^{n_i} X_{ij}^2 - \sum_{i=1}^m n_i \bar{X}_i^2 = 0.01371$$

$$\nu_1 = m - 1 = 13 - 1 = 12$$

$$\nu_2 = N - m = 26 - 13 = 13$$

$$\text{统计量 } F = \frac{Q_1/\nu_1}{Q_2/\nu_2} = 1.73$$

式中 \bar{X} 为测量的总平均值, \bar{X}_i 为一组测量数据的算术平均值, m 为测量组数, N 为测量总次数(下同)。当显著性水平 $\alpha = 0.05$ 时,从表中可以查出 $F_{0.05}(12, 13) = 2.60$,由以上计算结果得到, $\delta^{65}\text{Cu}$ 的 F 值小于临界值 F_{α} ,说明样品的铜同位素组成是均匀的。

Cu、Fe、Zn 同位素分析结果的均匀性统计检验结果如表 2 所示。由以上计算结果可以看出, $\delta^{65}\text{Cu}$ 、 $\delta^{56}\text{Fe}$ 、 $\delta^{57}\text{Fe}$ 和 $\delta^{66}\text{Zn}$ 、 $\delta^{67}\text{Zn}$ 、 $\delta^{68}\text{Zn}$ 的 F 值均小于临界值 F_{α} ,说明样品的 Cu、Fe、Zn 同位素组成都是均匀的。

表 2 CAGSR-1 均匀性检验方差分析结果

Table 2 Variance analyses for homogeneity inspection of CAGSR-1

统计量	$\delta^{65}\text{Cu}$	$\delta^{56}\text{Fe}$	$\delta^{57}\text{Fe}$	$\delta^{66}\text{Zn}$	$\delta^{67}\text{Zn}$	$\delta^{68}\text{Zn}$
\bar{X}	0.10	0.12	0.19	7.45	11.15	14.80
Q_1	0.02185	0.03217	0.07464	0.009548	0.05371	0.04732
Q_2	0.01371	0.03058	0.04557	0.009552	0.04698	0.04433
F	1.73	1.14	1.77	1.08	1.24	1.16
$F_{0.05}(12, 13)$	2.60					

3 定值

3.1 定值分析及结果

定值分析方法同 2.2 节,由于未见国内其他实验室报道

建立了成熟的铜、铁、锌同位素分析方法,因此采用独家定值。为了使定值更加准确并减少部分工作量,定值工作与标准物质的均匀性检验同时进行。定值分析数据见表 1。

3.2 定值分析数据的数理统计

3.2.1 离群值的检验

按 Grubbs 检验法进行检验,相关统计量定义如下。

$$\text{总均值 } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{X}_i}{n}$$

$$\text{标准偏差 } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \bar{X}_i^2 - \bar{X}^2}{n-1}}$$

$$\text{统计量 } t_1 = \frac{\bar{X}_{\max} - \bar{X}}{S}, t_2 = \frac{\bar{X} - \bar{X}_{\min}}{S}$$

从表 3 可以看出,当实验数据组 $L = 13$,显著性水平 $\alpha = 0.05$,临界值 T_{α} 为 2.33,表中 δCu 、 δFe 和 δZn 的 t_1 、 t_2 值都小于 T_{α} ,表明所有数据无离群值,可全部参加定值。

表 3 CAGSR-1 标样定值数据的离群数据检验结果

Table 3 Analytical results of discrete data from CAGSR-1	CAGSR-1	\bar{X}	S	t_1	t_2	T_{α}
$\delta^{65}\text{Cu}$	0.10	0.0302	1.41	1.92		
$\delta^{56}\text{Fe}$	0.12	0.0366	1.55	1.74		
$\delta^{57}\text{Fe}$	0.19	0.0558	1.88	0.81	2.33	
$\delta^{66}\text{Zn}$	7.45	0.0200	2.00	1.50		
$\delta^{67}\text{Zn}$	11.15	0.0473	1.70	2.32		
$\delta^{68}\text{Zn}$	14.80	0.0444	1.58	2.25		

3.2.2 定值数据的正态性检验

采用夏皮罗-威尔克(Shapiro-Wilk)法对数据进行正态性检验,将定值数据按由小到大的顺序排列,检验的统计量可表达为:

$$W = \left[\sum_{k=1}^n \alpha_k (X_{n+1-k} - X_k) \right] / \sqrt{\sum_{k=1}^n X_k^2 - \bar{X}^2}$$

式中,下标 K 值,对于测量次数 n 是偶数时则为 $1 \sim n/2$;对于测量次数是奇数时则为 $1 \sim (n-1)/2$ 。式中系数 α_K 是与 n 及 K 有关的特定值,在相应的表中可查致(金浩,1990)。如计算统计量 $W > W(n, p)$ 时,数据为正态分布。 $W(n, p)$ 与测量次数 n 和置信概率 p 有关,其值可在专用表中查到。由表 1 中的数据计算出的统计量列于表 4。

通过计算求出 δCu 、 δFe 和 δZn 的 W 值均大于 $W(13, 0.95) = 0.866$,表明它们都服从正态分布,可采用算术平均值法定值。

3.2.3 计算总平均值 \bar{X} 及其总标准偏差 S 和总的不确定度 $\Delta \bar{X}$

总标准偏差 S 和总的不确定度 $\Delta \bar{X}$ 计算公式如下:

$$S_{\text{总}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \bar{X}_i^2 - \bar{X}^2}{m(m-1)}}$$

$$\Delta \bar{X} = t_{\alpha}(m-1)S_{\text{总}}$$

式中, m 为参加定值数据的组数(本实验为 13); $t_{\alpha}(m-1)$ 是

表 4 CAGSR-1 标准物质定值数据的正态检验结果
Table 4 Normal inspection data from certified values of CAGSR-1

	\bar{X}	$\sum_{k=1}^n (X_k - \bar{X})^2$	$\sum_{\alpha_k} (X_{n+1-k} - X_k)$	W	$W(n, p)$
$\delta^{65}\text{Cu}$	0.10	0.010 93	0.102 2	0.955	
$\delta^{56}\text{Fe}$	0.12	0.018 75	0.134 0	0.957	
$\delta^{57}\text{Fe}$	0.19	0.047 99	0.209 3	0.913	0.866
$\delta^{66}\text{Zn}$	7.45	0.004 86	0.067 96	0.950	
$\delta^{67}\text{Zn}$	11.15	0.027 1	0.159 8	0.941	
$\delta^{68}\text{Zn}$	14.80	0.023 9	0.150 4	0.944	

显著性水平为 α 、自由度为 $m - 1$ 的 t 值,由统计数据表可查出。 $\delta^{65}\text{Cu}$ 、 $\delta^{56}\text{Fe}$ 、 $\delta^{57}\text{Fe}$ 、 $\delta^{66}\text{Zn}$ 、 $\delta^{67}\text{Zn}$ 、 $\delta^{68}\text{Zn}$ 的总平均值 \bar{X} 及其标准偏差 S 和总的不确定度 $\Delta\bar{X}$ 计算结果列于表 5。

表 5 CAGSR-1 标准物质均值、标准偏差和不确定度结果
Table 5 Normal inspection data from certified values of CAGSR-1

	\bar{X}	$S_{\text{总}}$	$\Delta\bar{X}$
$\delta^{65}\text{Cu}$	0.10	0.008	± 0.02
$\delta^{56}\text{Fe}$	0.12	0.010	± 0.02
$\delta^{57}\text{Fe}$	0.19	0.015	± 0.03
$\delta^{66}\text{Zn}$	7.45	0.006	± 0.01
$\delta^{67}\text{Zn}$	11.15	0.013	± 0.03
$\delta^{68}\text{Zn}$	14.80	0.012	± 0.03

4 标准物质的稳定性检验

标准物质的稳定性是指当长时期贮存时,其特性量值不受外界环境条件影响的能力。CAGSR-1 是天然固态物质,其岩性是稳定的。根据规范要求,在保存条件下对 CAGSR-1 铜、铁、锌同位素组成的稳定性进行了考察。测试的实验方法与定值分析相同。如表 6 所示,相隔近一年,两次测量结果的偏差不超过方法本身的标准偏差,也与定值分析得到的总平均值一致,可见 CAGSR-1 稳定性很好。对标准物质的稳定性还将在长时间内定期检查。

表 6 CAGSR-1 标准物质稳定性检验

Table 6 Stability of CAGSR-1 reference material

日期	2007.05	2008.03	总平均值
$\delta^{65}\text{Cu}$	0.10	0.09	0.10
$\delta^{56}\text{Fe}$	0.12	0.10	0.11
$\delta^{57}\text{Fe}$	0.19	0.16	0.18
$\delta^{66}\text{Zn}$	7.45	7.43	7.44
$\delta^{67}\text{Zn}$	11.15	11.12	11.14
$\delta^{68}\text{Zn}$	14.80	14.84	11.82

5 结语

本标准物质按国家质量监督检验检疫局颁发的一级标

准物质技术规范(JJG 1006-94)规定,完成了标准物质均匀性检查、定值分析和稳定性考察。其均匀度符合要求,并得到 CAGSR-1 的主要特性量值 $\delta^{65}\text{Cu}$ 、 $\delta^{56}\text{Fe}$ 、 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的推荐值及 95% 置信水平的不确定度,稳定性检查合格。

由于目前国内实验室条件限制,CAGSR-1 标准物质研制采用了独家定值。当其他实验室测试方法完善后,CAGSR-1 标准物质还有待于多个实验室检验,以确保其定值准确可靠。

利用新研制的铜、铁、锌同位素地质标样,可以更有效地监控铜、铁、锌化学分离流程。同时,由于这一标准物质的同位素组成与现有国际 Fe、Cu 同位素标样存在一定差异,两种同位素标准物质的并用将会更严格地确定质谱仪测试条件,从而保证铜、铁、锌同位素分析结果的准确性。这一同位素地质标准物质的成功研制,将有利于促进我国 Fe、Cu、Zn 等非传统稳定同位素地球化学的发展。

References

Anbar A D, Roe J E, Barling J, *et al.* 2000. Nonbiological, fractionation of iron isotopes [J]. *Science*, 288 : 126 ~ 128.

Anbar A D. 2004. Iron stable isotopes : beyond biosignatures [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 217 : 223 ~ 236.

Beard B L and Johnson C M. 2004. Fe isotope variations in the modern and ancient Earth and other planetary bodies [J]. *Rev. Mineral. Geochem.*, 55 : 319 ~ 357.

Cai Junjun, Zhu Xiangkun and Tang Suohan. 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).

General Administration of Quality and Technical Supervision of the People's Republic of China. 1994. JJG1006-94, Primary Reference Material [M]. China Metrology Publishing House(in Chinese).

Jin Hao. 1990. Reference Material and Applied Techniques [M]. Beijing : Chinese Standard Press, 53 ~ 134(in Chinese).

Jiang Shaoyong, Woodhead J, Yu Jimin, *et al.* 2001. A reconnaissance of Cu isotopic compositions of hydrothermal vein type copper deposit, Jinman, Yunnan, China [J]. *Chinese Sci. Bull.*, 46 : 1 468 ~ 1 471(in Chinese).

Larson P B, Maher K, Ramos F C, *et al.* 2003. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore forming environments [J]. *Chem. Geol.*, 201 : 337 ~ 350.

Li Hongmei, Liu Fei and Li Mengwan. 2006. Applications of Reference Materials in Analytical Chemistry [M]. Beijing : China Metrology Press(in Chinese).

Li Jin, Zhu Xiangkun and Tang Suohan. 2008. The effects of acidities on Cu and Zn isotope measurements by MC-ICP-MS [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*(in press).

Li Shizhen, Zhu Xiangkun, Tang Suohan, *et al.* 2008. The application of MC-ICP-MS to high-precision measurement of Zn isotope ratios [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 273 ~ 278(in Chi-

- nese with English abstract).
- Li Zhihong, Zhu Xiangkun and Tang Suohan. 2008. Characters of Fe isotopes and rare earth elements of banded iron formations from Anshan-Benxi area: implications for Fe source[J]. *Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 285 ~ 290 (in Chinese with English abstract).
- Marechal C and Albrede F. 2002. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9): 1499~1509.
- Rouxel O J, Bekker A and Edwards K J. 2005. Iron Isotope Constraints on the Archean and Paleoproterozoic Ocean Redox State[J]. *Science*, 307: 1088~1091.
- Tang Suohan and Zhu Xiangkun. 2006b. Separation of some elements using AG MP-1 anion exchange resin[J]. *Geological Journal of China Universities*, 12(3): 398 ~ 403(in Chinese with English abstract).
- Tang Suohan, Zhu Xiangkun, Cai Junjun, et al. 2006a. Chromatographic Separation of Cu, Fe and Zn using AG MP-1 Anion exchange resin for isotope determination by MC-ICPMS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 25(1): 5~8(in Chinese with English abstract).
- Zhu X K, Guo Y, O'Nions R K, et al. 2001. Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula[J]. *Letters to Nature*, 413: 311~313.
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, et al. 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers[J]. *Chem. Geol.*, 163: 139~149.
- Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, et al. 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 200: 47~62.
- Zhu Xiangkun, Tang Suohan, Li Zhihong, et al. 2008. High-precision measurements of Fe isotopes using MC-ICP-MS and Fe isotope compositions of geological reference materials[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 263 ~ 272(in Chinese with English abstract).
- 蔡俊军, 朱祥坤, 唐索寒. 2006. 多接收电感耦合等离子体质谱 Cu 同位素测定中的干扰评估[J]. *高校地质学报*, 12(3): 392~397.
- 国家质量技术监督局. 1994. JJG1006-94 一级标准物质[M]. 北京: 中国计量出版社.
- 金浩. 1990. 标准物质及其应用技术[M]. 北京: 中国标准出版社.
- 蒋少涌, Woodhead J, 于际民, 等. 2001. 云南金满热液脉状 Cu 同位素组成的初步测定[J]. *科学通报*, 46(17): 1468~1471.
- 李红梅, 刘菲, 李孟婉. 2006. 标准物质及其在分析化学中的应用[M]. 北京: 中国计量出版社.
- 李津, 朱祥坤, 唐索寒. 2008. 酸度对多接收器等离子体质谱法 Cu、Zn 同位素测定的影响[J]. *分析化学* (待刊).
- 李世珍, 朱祥坤, 唐索寒, 等. 2008. 多接收器等离子体质谱法 Zn 同位素比值的高精度测定[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 273~278.
- 李志红, 朱祥坤, 唐索寒. 2008. 鞍山-本溪地区条带状铁建造的 Fe 同位素与稀土元素特征及其对成矿物质来源的指示[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 285~290.
- 唐索寒, 朱祥坤. 2006b. AG MPO1 阴离子交换树脂元素分离方法研究[J]. *高校地质学报*, 12(3): 398~403.
- 唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军. 2006a. 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.
- 朱祥坤, 唐索寒, 李志红, 等. 2008. 铁同位素的 MC-ICP-MS 测定方法与地质标准物质的铁同位素组成[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 263~272.