

·方法与应用·

# 玄武岩钛同位素分析标准物质研制

唐索寒, 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, 大陆构造与动力学国家重点实验室, 北京 100037)

**摘要:** 同位素标准物质是进行同位素准确分析的基础和关键, 其同位素组成是同位素测量的基本参数。本文报道了玄武岩钛同位素标准物质的研制过程和定值结果, 包括标准物质的选择、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。玄武岩钛同位素标准物质的主要特性量值的推荐值及95%置信水平的不确定度为:  $\delta^{47}\text{Ti}(\text{‰}) = -0.53 \pm 0.07$ ,  $\delta^{48}\text{Ti}(\text{‰}) = -1.05 \pm 0.09$ ,  $\delta^{49}\text{Ti}(\text{‰}) = -1.57 \pm 0.16$ ,  $\delta^{50}\text{Ti}(\text{‰}) = -2.10 \pm 0.18$ 。该标准物质可用于地质样品钛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:** 钛同位素; 玄武岩标准物质; 标准值

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)04-0779-06

## The preparation of reference material for titanium isotope measurement of basalt

TANG Suo-han, LI Jin and YAN Bin

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

**Abstract:** Isotopic reference materials are crucial to isotopic measurement, and isotopic compositions of reference materials constitute basic parameters for isotopic measurement. This paper deals with the new reference material with basaltic matrix for Ti isotope measurement. The preparation of the reference material strictly followed the relevant metrological technical standard stipulated by the state, which included homogeneity and stability tests and certification analyses. The certified values and uncertainty at the 95% confidence level were  $\delta^{47}\text{Ti}(\text{‰}) = -0.53 \pm 0.07$ ,  $\delta^{48}\text{Ti}(\text{‰}) = -1.05 \pm 0.09$ ,  $\delta^{49}\text{Ti}(\text{‰}) = -1.57 \pm 0.16$  and  $\delta^{50}\text{Ti}(\text{‰}) = -2.10 \pm 0.18$ . This newly certified reference material can be used for assessment of isotope fractionation during chemical separation of geological samples instrumental calibration in Ti isotope measurements, and data quality evaluation in the whole process of sample preparation and isotope measurement.

**Key words:** titanium isotopes; geological reference material; certified value

在地球化学和宇宙化学研究中, 钛是一个重要元素。在地球化学方面, 钛广泛分布于地壳中, 是岩石成因研究的重要元素之一, 钛同位素组成的变化可能为揭示地质作用过程提供新的信息; 另外钛是不被生物利用的元素, 钛同位素可作为判别生物或是非生物作用引起的质量分馏的依据(Zhu *et al.*, 2002)。在宇宙化学研究中, 钛是高熔点元素且是早

期形成太阳系物质的主要元素, 钛同位素能较好地保留太阳系早期演化过程的信息, 因此通过分析陨石、CAI(富钙铝包体)和橄榄石等样品中核合成和照射导致的钛同位素异常, 可揭示太阳系早期形成的演化过程(Leya *et al.*, 2007, 2008; Trinquier *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2011)。

钛有5个同位素:  $^{46}\text{Ti}$ (8.25%)、 $^{47}\text{Ti}$ (7.44%)、

收稿日期: 2013-12-23; 修订日期: 2014-03-19

基金项目: 国土资源公益性行业科研专项经费项目(200911043-17); 中国地质调查局地质调查项目(1212011120296)

作者简介: 唐索寒(1961-), 女, 研究员, 同位素地球化学专业, E-mail: tangsuohan@163.com。

$^{48}\text{Ti}$  (73.72%)、 $^{49}\text{Ti}$  (5.41%) 和  $^{50}\text{Ti}$  (5.18%)。早期钛同位素分析是利用热电离质谱仪 (TIMS) (Niederer *et al.*, 1981, 1985; Niemeyer and Lugmair, 1984) 进行的。进入 21 世纪, 随着多接收等离子体质谱仪 (MC-ICPMS) 的诞生和仪器性能的提高, 钛同位素分析方法也日臻完善, 相继报道了陨石、陆地和月岩样品的钛同位素异常数据 (Leya *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2012) 以及玄武岩、地幔包体中的角闪石和黄土的钛同位素分析结果 (Zhu *et al.*, 2002)。然而这些报道中所使用的标准物质各不相同, 数据无法比较。伴随着一个新的同位素方法的建立和开展, 建立统一的标准物质尤为重要 (唐索寒等, 2008)。唐索寒等 (2013) 研制了钛同位素标准溶液, 它是一个纯钛的溶液, 可用于钛同位素分析时校正仪器和验证质谱分析过程。由于地质样品的钛同位素分析需要溶解、分离提纯和质谱测试等步骤 (Makishima *et al.*, 2002), 这些过程中的任一环节 (比如环境、试剂、流程和操作等) 出现问题, 都有可能导导致结果错误, 因此需要有不同基体的标准物质, 通过这个标准物质的测定结果可以判断分析过程的可靠性, 进而达到监控化学处理和质谱测试整个分析过程的目的。

根据国家计量技术规范 JJG 1006-94 (国家质量监督检验检疫总局, 1994), 标准物质候选物的选择应满足适用性、代表性以及容易复制的原则, 候选物的基体应和使用的要求相一致或尽可能接近, 候选物的均匀性、稳定性以及待测特性量的量值范围应适合该标准物质的用途, 候选物应有足够的数量, 以满足在有效期间使用的需要。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, 进行钛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, 它的钛同位素组成与钛同位素标准溶液存在一定差异, 可作为同位素测定标尺的校正物; ④ 同位素分析每次使用标准物质的量很少, 利用现有标准物质, 能够实现“一物多用”。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

本研究所用仪器为英国 Nu-Instruments 公司生

产的 Nu Plasam HR 型多接收器等离子体质谱仪 (MC-ICPMS); 所用超纯水, 电阻率为  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ , 由英国 Elga 公司 PURELAB Ultra 纯水装置制备; 盐酸 (HCl)、硝酸  $\text{HNO}_3$  和氢氟酸 (HF) 均为美国 SAVILLEX 公司 DST-1000 亚沸蒸馏装置纯化; 高氯酸 ( $\text{HClO}_4$ ) 由英国 SIGMA-ALDRICH 公司生产, 纯度 99.999%。样品分离使用的离子交换树脂为 AG  $1 \times 8$  阴离子交换树脂 ( $74 \sim 147 \mu\text{m}$ ) 和 U/TEVA 树脂, 分别由美国 Bio-Rad 公司和 Eichrom Technologies 公司生产。所使用的钛标准溶液 NIST 3162-a 来自美国 National Institute of Standards and Technology。

### 1.2 样品的制备

由于选用了岩石成分分析标准物质作为钛同位素备选标准物质, 其化学成分 (包括 Ti 含量) 是均一的, 所以未进行均一性初检, 直接将 5 瓶 (每瓶 70 g) 玄武岩岩石成分标准物质, 放入洗净的广口瓶中充分混匀, 然后分装至 70 个洁净无菌塑料小瓶中, 每瓶 5 g, 密封干燥保存。

### 1.3 样品的分析

#### 1.3.1 样品的化学处理和分离

样品制备及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 (洁净度 1 000 级) 内进行。称取 0.1 g 粉末样品, 加入 1 mL 浓  $\text{HNO}_3$  使样品浸透, 再加入 3 mL 浓 HF, 加热溶解后蒸干, 以适量 2 mol/L HF 溶解, 离心分离 (去掉部分氟化物沉淀), 清液待分离。

分离提纯样品中的 Ti 采用 3 步离子交换分离方法 (唐索寒等, 2011)。第 1 步利用 AG  $1 \times 8$  阴离子交换树脂将 Ti、Zr、Hf 等与主微量元素分离; 第 2 步利用 U/TEVA 树脂将 Ti 与 Zr、Hf 等元素分离; 第 3 步与第 1 步流程相同, 去除由于 U/TEVA 树脂交换过程中析出的少量 P, 并进一步去除主量元素。接收液最终转化为氟化物待进行质谱测试。

#### 1.3.2 样品的质谱测试

Ti 同位素比值利用 Nu Plasma HR 型等离子体质谱仪进行测定。该质谱仪有 12 个法拉第杯和 3 个离子计数器。法拉第杯测定范围为 0.000 1 ~ 20 V, 测定 Ti 同位素时, 分别用 0、2、6、9、11 法拉第杯接收  $^{50}\text{Ti}$ 、 $^{49}\text{Ti}$ 、 $^{48}\text{Ti}$ 、 $^{47}\text{Ti}$ 、 $^{46}\text{Ti}$ 。Ar 气作为载气, 为了减少基质影响, 选择中分辨模式 (分辨率  $\text{RP} = 5\,500 \sim 6\,000$ ) 下测量。样品溶液通过 DSN100 膜去溶装置, 使用 Teflon 材料进样管及雾化器, 导入离子

源。MC-ICPMS 测定 Ti 同位素组成采用标准匹配法 (SSB 法, standard-sample bracketing approach) (Zhu *et al.*, 2002) 样品的 Ti 同位素比值通过标样前后两次测量值的内差法获得。测试结果表达为样品 Ti 同位素比值相对于标样比值的千分偏差  $\delta^i\text{Ti} = [(^i\text{Ti}/^{46}\text{Ti})_{\text{样品}} / (^i\text{Ti}/^{46}\text{Ti})_{\text{标准}} - 1] \times 1000$  其中,  $i = 47, 48, 49, 50$ 。本文所报道的样品的钛同位素结果均以 NIST 3162-a Ti 作为标准。

## 2 结果与讨论

### 2.1 均匀性检验及检验结果

按照均匀性检验要求,依照随机数表抽取 16 个样品,每个样品取两份,经溶样、化学分离提纯后蒸干,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 测定其  $\delta^{47}\text{Ti}$ 、 $\delta^{48}\text{Ti}$ 、 $\delta^{49}\text{Ti}$  和  $\delta^{50}\text{Ti}$ 。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,各统计量及计算公式如下:总平均值  $\bar{X} = \sum_{i=1}^m \bar{X}_i / m$ , 测量总次数  $N = \sum_{i=1}^m n_i$ , 组间平方和  $Q_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{X}_i - \bar{X})^2$ , 组内平方和  $Q_2 = \sum_{i=1}^m n_i \sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - \bar{X}_i)^2$ , 自由度  $\nu_1 = m - 1$ , 自由度  $\nu_2 = N - m$ , 统计量  $F = S_1 / S_2 = Q_1 \nu_2 / Q_2 \nu_1$ 。式中  $\bar{X}_i$  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,  $n_i$  为每组测量次数,  $S_1$  为组间方差,  $S_2$  为组内方差。根据自由度  $(\nu_1, \nu_2)$  及给定的显著性水平  $\alpha$  (本研究  $\alpha = 95\%$ ), 可由  $F$  表查得临界值  $F_{\alpha}(\nu_1, \nu_2)$  (全浩等, 2003)。若  $F < F_{\alpha}(\nu_1, \nu_2)$ , 则认为样品是均匀的, 均匀性检验结果列于表 1。由计算结果可以看出,  $\delta^{47}\text{Ti}$ 、 $\delta^{48}\text{Ti}$ 、 $\delta^{49}\text{Ti}$  和  $\delta^{50}\text{Ti}$  的  $F$  值均小于临界值  $F_{\alpha}(\nu_1, \nu_2)$ , 说明玄武岩备选标准物质的 Ti 同位素组成是均匀的。

### 2.2 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

表 1 均匀性检验方差分析结果表

Table 1 Variance analysis for homogeneity inspection of reference samples

	$Q_2$	$\nu_2$	$S_2$	$Q_1$	$\nu_1$	$S_1$	$F$	$F_{\alpha}(\nu_1, \nu_2)$
$\delta^{47}\text{Ti}$	0.041	16	0.002 6	0.060	15	0.004 0	1.57	2.35
$\delta^{48}\text{Ti}$	0.121		0.007 6	0.124		0.008 3	1.09	
$\delta^{49}\text{Ti}$	0.156		0.009 7	0.233		0.015 5	1.60	
$\delta^{50}\text{Ti}$	0.321		0.020 0	0.373		0.024 9	1.24	

性。关于短期稳定性,我们检测了标样在  $-5^{\circ}\text{C}$ 、 $20^{\circ}\text{C}$  和  $50^{\circ}\text{C}$  放置一段时间后, Ti 同位素组成没有变化,另外对经过搬运(飞机、火车运输)前后的标样进行了检测,测试结果相同,说明在这些环境下,标样的特征值是稳定的。长期稳定性检验,是通过积累不同时间段测量的数据,按照计量技术规范 JJF1343-2012(国家质量监督检验检疫总局, 2012)进行分析评估。表 2 为 30 个月的累计测定值。

表 2 玄武岩标样在 30 个月内测定数据

Table 2 Measurement data of  $\delta^i\text{Ti}$  in 30 months

时间/月	$\delta^{47}\text{Ti}$	$\delta^{48}\text{Ti}$	$\delta^{49}\text{Ti}$	$\delta^{50}\text{Ti}$
6	-0.53	-1.07	-1.61	-2.13
10	-0.53	-1.04	-1.58	-2.10
12	-0.54	-1.06	-1.59	-2.12
14	-0.56	-1.09	-1.65	-2.19
20	-0.56	-1.11	-1.67	-2.22
22	-0.56	-1.09	-1.65	-2.21
30	-0.55	-1.09	-1.63	-2.19

将表 2 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,其斜率  $b_1$ 、截距  $b_0$ 、标准偏差  $s$  及斜率的不确定度  $s(b_1)$  这些稳定性检验结果列于表 3。

由表 3 可知,  $|b_1| < t_{0.95, n-2} \cdot s(b_1)$  斜率是不显著的,所有测试结果经过  $t$  检验均在 95% 置信区间内,说明玄武岩标准物质钛同位素的稳定性很好。有效期  $t = 30$  个月的长期稳定性的不确定度贡献为  $st = sb \cdot t$ 。

表 3 玄武岩稳定性检验结果表

Table 3 Analytical results for stability inspection of reference samples

	$b_1$	$b_0$	$s$	$s(b_1)$	$t_{0.95, s} \cdot s(b_1)$	$s_t$
$\delta^{47}\text{Ti}$	-0.001 089	-0.53	0.011 43	0.000 569	0.001 46	0.017
$\delta^{48}\text{Ti}$	-0.001 089	-1.06	0.020 95	0.001 042	0.002 68	0.031
$\delta^{49}\text{Ti}$	-0.002 228	-1.59	0.030 75	0.001 530	0.003 93	0.046
$\delta^{50}\text{Ti}$	-0.002 822	-2.12	0.038 32	0.001 906	0.004 90	0.057

## 2.3 定值方法和定值结果

### 2.3.1 定值方法及分析数据

从统计学角度讲,标准物质特征量值的确定应该包括尽可能多的测定结果,但是由于同位素标准物质的特殊性、使用要求和参加分析的实验室和人员有限,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(万德芳等,1997;杨红梅等,2009;Craddock *et al.*, 2010)。玄武岩钛同位素标准物质定值以 JJF 1343-2012 文件为指导,采用独家定值和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(表 4);不同实验室定值是由以

下 3 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 实验室由两个分析者在不同时间独立完成备选标准物质的化学处理和质谱测试工作,因此分析单位统计为 4 个。按规范要求,随机抽取 12 份分装样品单元,每个实验室(人)分析 3 份样品,每个样品平行分析 3 次。样品均匀性检查结果(表 5)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。

表 4 钛同位素的多次测量数据(单一实验室)

‰

Table 4 Multiple measurement data of Ti isotope composition for reference samples( unique laboratory)

序号	编号	1				2				平均			
		$\delta^{47}\text{Ti}$	$\delta^{48}\text{Ti}$	$\delta^{49}\text{Ti}$	$\delta^{50}\text{Ti}$	$\delta^{47}\text{Ti}$	$\delta^{48}\text{Ti}$	$\delta^{49}\text{Ti}$	$\delta^{50}\text{Ti}$	$\delta^{47}\text{Ti}$	$\delta^{48}\text{Ti}$	$\delta^{49}\text{Ti}$	$\delta^{50}\text{Ti}$
1	7	-0.48	-0.92	-1.36	-1.95	-0.45	-0.93	-1.44	-2.00	-0.47	-0.93	-1.40	-1.98
2	8	-0.52	-1.09	-1.6	-2.12	-0.52	-1.02	-1.54	-2.03	-0.52	-1.06	-1.57	-2.08
3	10	-0.53	-0.95	-1.52	-1.97	-0.6	-1.19	-1.74	-2.34	-0.57	-1.07	-1.63	-2.16
4	11	-0.5	-0.93	-1.42	-1.92	-0.59	-1.03	-1.65	-2.18	-0.55	-0.98	-1.54	-2.05
5	14	-0.6	-1.07	-1.65	-2.15	-0.54	-1.08	-1.61	-2.12	-0.57	-1.08	-1.63	-2.14
6	16	-0.57	-1.03	-1.55	-1.96	-0.49	-0.98	-1.48	-1.94	-0.53	-1.01	-1.52	-1.95
7	20	-0.53	-1.07	-1.62	-2.09	-0.53	-1.12	-1.68	-2.26	-0.53	-1.10	-1.65	-2.18
8	23	-0.53	-1.07	-1.62	-2.08	-0.64	-1.16	-1.7	-2.32	-0.59	-1.12	-1.66	-2.20
9	24	-0.49	-1.03	-1.54	-2.05	-0.51	-0.82	-1.36	-1.82	-0.50	-0.93	-1.45	-1.94
10	32	-0.53	-1.04	-1.59	-2.1	-0.63	-1.14	-1.68	-2.29	-0.58	-1.09	-1.64	-2.20
11	40	-0.47	-0.96	-1.42	-1.89	-0.42	-0.9	-1.38	-1.84	-0.45	-0.93	-1.40	-1.87
12	42	-0.52	-0.96	-1.44	-1.88	-0.43	-0.93	-1.42	-1.89	-0.48	-0.95	-1.43	-1.89
13	44	-0.53	-1.08	-1.62	-2.14	-0.45	-0.93	-1.41	-1.89	-0.49	-1.01	-1.52	-2.02
14	45	-0.53	-1.07	-1.58	-2.13	-0.48	-1.02	-1.55	-2.04	-0.51	-1.05	-1.57	-2.09
15	46	-0.6	-1.05	-1.71	-2.28	-0.56	-1.02	-1.69	-2.18	-0.58	-1.04	-1.70	-2.23
16	52	-0.63	-1.19	-1.76	-2.27	-0.51	-0.92	-1.44	-1.85	-0.57	-1.06	-1.60	-2.06

### 2.3.2 定值分析数据评估及标准值的确定

按照国家计量技术规范要求,对独家定值和多家实验室定值的测量数据,利用格拉布斯(Grubs)法进行了组内数据可疑值检验,对各组数据的标准偏差采用科克伦(Cochran)法进行了组间数据等精度检验,发现无显著性差异;合并数据后以夏皮罗-威尔克(Shapiro-Wilk)法检验数据分布的正态性,定值数据符合正态分布,以算术平均值作为标准值。

### 2.3.3 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 16 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 6 为单一实验室和多家实验室定值的玄武岩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,为全面体现实验室间差异、数据的代表性和同位素标样使用需求,将多家实验室结果作为玄武岩钛同位素标准物质推荐值并计算总不确定度。

### 2.3.4 玄武岩钛同位素标准物质推荐值及总不确定度

标准物质推荐值的不确定度估计有多种方法(韩永志 2001;中国实验室国家认可委员会 2006),

表 5 玄武岩钛同位素标准物质的定值分析数据

‰

Table 5 Analytical data of Ti isotope composition for reference samples

室号 编号	1				2				3				平均			
	$\delta^{47}\text{Ti}$	$\delta^{48}\text{Ti}$	$\delta^{49}\text{Ti}$	$\delta^{50}\text{Ti}$	$\delta^{47}\text{Ti}$	$\delta^{48}\text{Ti}$	$\delta^{49}\text{Ti}$	$\delta^{50}\text{Ti}$	$\delta^{47}\text{Ti}$	$\delta^{48}\text{Ti}$	$\delta^{49}\text{Ti}$	$\delta^{50}\text{Ti}$	$\delta^{47}\text{Ti}$	$\delta^{48}\text{Ti}$	$\delta^{49}\text{Ti}$	$\delta^{50}\text{Ti}$
14	-0.60	-1.07	-1.65	-2.15	-0.54	-1.08	-1.61	-2.12	-0.57	-1.08	-1.62	-2.14	-0.57	-1.08	-1.63	-2.14
16	-0.57	-1.03	-1.55	-1.96	-0.49	-0.98	-1.48	-1.94	-0.53	-1.01	-1.53	-1.96	-0.53	-1.01	-1.52	-1.95
52	-0.56	-1.08	-1.67	-2.22	-0.51	-0.97	-1.47	-1.92	-0.53	-1.02	-1.55	-2.04	-0.53	-1.02	-1.56	-2.06
7	-0.56	-1.15	-1.64	-2.36	-0.49	-1.01	-1.5	-2	-0.55	-1.12	-1.62	-2.26	-0.53	-1.09	-1.59	-2.21
20	-0.53	-1.02	-1.53	-2.08	-0.52	-0.98	-1.6	-2.08	-0.57	-1.13	-1.55	-2.18	-0.54	-1.04	-1.56	-2.11
42	-0.54	-1.06	-1.53	-2.24	-0.55	-1.13	-1.75	-2.32	-0.52	-1.03	-1.55	-2.01	-0.54	-1.07	-1.61	-2.19
8	-0.53	-1.06	-1.6	-2.15	-0.53	-1.08	-1.58	-2.19	-0.58	-1.08	-1.6	-2.21	-0.55	-1.07	-1.59	-2.18
45	-0.53	-1.08	-1.63	-2.22	-0.54	-1.02	-1.62	-2.1	-0.61	-1.13	-1.67	-2.26	-0.56	-1.08	-1.64	-2.19
46	-0.56	-1.09	-1.66	-2.25	-0.57	-1	-1.59	-2.14	-0.57	-1.15	-1.71	-2.34	-0.57	-1.08	-1.65	-2.24
11	-0.47	-1.01	-1.45	-1.93	-0.49	-1.06	-1.45	-1.97	-0.46	-0.97	-1.44	-1.88	-0.47	-1.01	-1.45	-1.93
23	-0.45	-0.98	-1.48	-1.99	-0.51	-0.96	-1.42	-1.91	-0.52	-1.06	-1.58	-2.06	-0.49	-1.00	-1.49	-1.99
44	-0.50	-1.02	-1.46	-1.94	-0.52	-1.05	-1.56	-2.01	-0.47	-1.01	-1.49	-1.98	-0.50	-1.03	-1.50	-1.98

表 6 标准物质定值数据的不确定度

‰

Table 6 Certified values and uncertainty from certified values for reference samples

定值实验室	项目	$\delta^{47}\text{Ti}$	$\delta^{48}\text{Ti}$	$\delta^{49}\text{Ti}$	$\delta^{50}\text{Ti}$
单一实验室	标准值( $\bar{X}$ )	-0.53	-1.02	-1.56	-2.06
	标准偏差( $s$ )	0.04	0.06	0.10	0.12
	不确定度( $U_{\text{char}}$ )	0.03	0.04	0.05	0.06
	测量组数( $N$ )	16			
多家实验室	标准值( $\bar{X}$ )	-0.53	-1.05	-1.57	-2.10
	标准偏差( $s$ )	0.03	0.03	0.06	0.11
	不确定度( $U_{\text{char}}$ )	0.02	0.02	0.03	0.06
	测量组数( $N$ )	12			

表 7 标准溶液的不确定度

‰

Table 7 Uncertainty of reference samples

不确定度	$\delta^{47}\text{Ti}$	$\delta^{48}\text{Ti}$	$\delta^{49}\text{Ti}$	$\delta^{50}\text{Ti}$
$U_{\text{bb}}$	0.027	0.019	0.054	0.049
$U_{\text{its}}$	0.017	0.031	0.046	0.057
$U_{\text{char}}$	0.018	0.030	0.035	0.049
$U_{\text{CRM}}$	0.036	0.047	0.079	0.090
$U_{\text{C}}$	0.07	0.09	0.16	0.18

### 3 结语

玄武岩钛同位素标准物质的研制按照 GB15000 系列标准样品工作导则、技术规范(JJG 1006-94 和 JJF 1343-2012)进行,对所研制的标准物质的均匀性、稳定性进行了检验,由独家和多家实验室进行了定值分析和统计。由于地质样品钛同位素测定需经过样品消解、分离提纯和质谱测试等过程,在此过程的每个环节,由于分析者的熟练程度,仪器设备的运行状态以及测量时周围环境的变化等,都有可能使测量产生误差,利用玄武岩标准物质可以进行分析方法的评价及监控地质样品钛同位素比值的分析过程,从而保证数据的质量。钛同位素是地球化学研究的新领域,玄武岩钛同位素标准物质的建立,为开展这方面研究提供了技术保障。

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的王德利研究员和张凡工程

本研究标准物质推荐值的总不确定度采用 GB/T15000.3-2008/ISO Guid35 :2006 评估,总不确定度是由协同定值实验室引入的批测定的不确定度  $U_{\text{char}}$ 、瓶间均匀性引入的不确定度  $U_{\text{bb}}$ (由均匀性检验的组间均方与组内均方的差值计算)和长期稳定性引入的不确定度  $U_{\text{its}}$ 合成确定为不确定度  $U_{\text{CRM}}$ ,再计算扩展不确定度  $U_{\text{C}}$ 。计算方法及不确定度统计结果汇于表 7。其中,  $U_{\text{bb}}=[(\text{组间均方差} - \text{组内均方差})/n]^{1/2}$ ,  $U_{\text{its}}=st$ ,  $U_{\text{CRM}}=(U_{\text{bb}}^2 + U_{\text{its}}^2 + U_{\text{char}}^2)^{1/2}$ ,  $U_{\text{C}}=k \cdot U_{\text{CRM}}$ (取  $k=2$ )。最终确定玄武岩钛同位素标准物质推荐值及总不确定度:  $\delta^{47}\text{Ti}(\text{‰}) = -0.53 \pm 0.07$ ,  $\delta^{48}\text{Ti}(\text{‰}) = -1.05 \pm 0.09$ ,  $\delta^{49}\text{Ti}(\text{‰}) = -1.57 \pm 0.16$ ,  $\delta^{50}\text{Ti}(\text{‰}) = -2.10 \pm 0.18$ 。

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。

## References

China National Accreditation Service for Conformity Assessment (CNAS). 2006. Guidance on Evaluating the Uncertainty in Chemical Analysis[M]. Beijing: Chinese Metrology Press (in Chinese).

Craddock P R and Dauphas N. 2010. Iron isotopic compositions of geological reference materials and chondrites[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35: 101~123.

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

General Administration of Quality and Technical Supervision of the People's Republic of China. 2012. JJF1343-2012, General and Statistical Principles for Characterization of Reference Materials[S]. Beijing: China Metrology Publishing House (in Chinese).

Han Yongzhi. 2001. Certification of certified reference materials[J]. *Chemical Analysis and Merterage*, 10(5): 38~39 (in Chinese with English abstract).

Leya I, Schönächler M, Wiechert U, et al. 2007. High precision titanium isotope measurements on geological samples by high resolution MC-ICPMS[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 262: 247~255.

Leya I, Schönächler M, Wiechert U, et al. 2008. Titanium isotopes and the radial heterogeneity of the solar system[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 266: 233~244.

Makishima A, Zhu X K, Belshawa N S, et al. 2002. Separation of titanium from silicates for isotopic ratio determination using multiple collector ICP-MS[J]. *Anal. At. Spectrom*, 17: 1290~1294.

Niederer F R, Papanastassiou D A and Wasserbljro G J. 1981. The isotopic composition of titanium in the Allende and Leoville meteorites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(7): 1017~1031.

Niederer F R, Papanastassiou D A and Wasserburg G J. 1985. Absolute isotopic abundances of Ti in meteorites[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 835~851.

Niemeyer S and Lugmair G W. 1984. Titanium isotopic anomalies in meteorites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 1401~1416.

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

Tang Suohan, Zhu Xiangkun, Li Jin, et al. 2008. Preparation of reference material for Cu, Fe and Zn isotope measurement of geological samples[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 279~284 (in Chinese with English abstract).

Tang Suohan, Li Jin, Wang Jinhui, et al. 2013. Preparation and certification of titanium isotopic standard solution[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 32(3): 377~382 (in Chinese with English abstract).

Tang Suohan, Zhu Xiangkun, Zhao Xinmiao, et al. 2011. Ion exchange chromatography and multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry for high precision isotopic measurements of titanium isotope ratio[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 39(12): 1830~1835 (in Chinese with English abstract).

Trinquier A, Elliott T, Ullbeck David, et al. 2009. Origin of nucleosynthetic isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk[J]. *Science*, 324: 374~376.

Wan Defang, Li Yanhe, Song Hebin, et al. 1997. Preparation and calibration of reference material for silicon isotope[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 18(3): 330~335 (in Chinese with English abstract).

Yang Hongmei, Duan Guiling and Ling Wenli. 2009. A certifying study on La-Ce rock reference material and Ce isotopic standard solution[J]. *Geochimica*, 38(2): 179~186 (in Chinese with English abstract).

Zhang J J, Dauphas N, Davis A M, et al. 2011. A new method for MC-ICPMS measurement of titanium isotopic composition: Identification of correlated isotope anomalies in meteorites[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26: 2197~2205.

Zhang J J, Dauphas N, Davis A M, et al. 2012. The proto-Earth as a significant source of lunar material[J]. *Nature Geoscience*, 5: 251~255.

Zhu X K, Makishima A, Guo Y L, et al. 2002. 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

国家质量监督检验检疫总局. 1994. JJG1006-94 一级标准物质[S]. 北京: 中国计量出版社.

国家质量监督检验检疫总局. 2012. JJF1343-2012, 标准物质定值的通用原则及统计学原理[S]. 北京: 中国计量出版社.

韩永志. 2001. 标准物质的定值[J]. *化学分析计量*, 10(5): 38~39.

全浩, 韩永志. 2003. 标准物质及其应用技术[M]. 北京: 中国标准出版社.

唐索寒, 朱祥坤, 李津, 等. 2008. 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*, 27(4): 279~284.

唐索寒, 李津, 王进辉, 等. 2013. 钛同位素标准溶液研制[J]. *岩矿测试*, 32(3): 377~382.

唐索寒, 朱祥坤, 赵新苗, 等. 2011. 离子交换分离和多接收等离子体质谱法高精度测定钛同位素的组成[J]. *分析化学*, 39(12): 1830~1835.

万德芳, 李延河, 宋鹤彬, 等. 1997. 硅同位素标准物质的研制[J]. *地球学报*, 18(3): 330~335.

杨红梅, 段桂玲, 凌文黎. 2009. La-Ce 岩石标准物质和 Ce 同位素标准溶液研制[J]. *地球化学*, 38(2): 179~186.

中国实验室国家认可委员会. 2006. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社.