

# 磁铁矿铁同位素标准物质的研制

李 津, 唐索寒, 马健雄, 朱祥坤

(中国地质科学院 地质研究所, 自然资源部同位素地质重点实验室, 自然资源部深地动力学重点实验室, 北京 100037)

**摘要:** 中国地质科学院地质研究所研制了磁铁矿铁同位素标准物质, 将其命名为 CAGS-MAG。研制过程中使用单因素方差分析法对 CAGS-MAG 进行均匀性检验, 使用趋势检验对其在 30 个月中 5 次分析数据进行长期稳定性检验, 结果显示均匀性和稳定性良好, 满足标准物质的要求。CAGS-MAG 的特征值采用多家实验室协作定值的方法确定。协作定值的单位包括中国地质科学院地质研究所、中国地质大学(北京)、中国科学技术大学、中国科学院广州地球化学研究所和天津大学。所有定值数据没有可疑值、符合正态分布且是等精度的, 因此采用算术平均法确定标准物质的特征值。标准物质不确定度由定值过程引入的不确定度( $u_{\text{char}}$ )、均匀性引入的不确定度( $u_{\text{bb}}$  或  $u_{\text{bi}}$ ) 和稳定性引入的不确定度分量( $u_{\text{ls}}$ ) 共同确定。总不确定度为扩展不确定度, 包含因子  $k=2$ 。CAGS-MAG 的特征值及不确定度为:  $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}(\text{‰}) = 0.68 \pm 0.10$ ,  $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}(\text{‰}) = 0.99 \pm 0.13$ 。该标准物质可用于磁铁矿和赤铁矿等铁矿样品的化学纯化效果的评价和验证、控制整个分析过程的质量以及实验室间的数据对比。

**关键词:** 磁铁矿; 铁同位素; 标准物质; 特征值; 不确定度

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)03-0535-07

## The preparation of reference material for Fe isotope measurement of magnetite samples

LI Jin, TANG Suo-han, MA Jian-xiong and ZHU Xiang-kun

(MNR Key Laboratory of Isotope Geology, MNR Key Laboratory of Deep-Earth Dynamics, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

**Abstract:** A new magnetite reference material, named CAGS-MAG, was prepared by the Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences. One-way analysis of variance was used to test the homogeneity of CAGS-MAG, and trend analysis was used to test the stability of CAGS-MAG during 30 months (five times). CAGS-MAG showed sufficient homogeneity and stability for use as a Fe isotope reference material. The property value was determined by an interlaboratory comparison of results from five participating laboratories, which were Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, University of Science and Technology of China, China University of Geosciences (Beijing), Tianjin University, and Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. The property value was calculated from the unweighted means of the results submitted by the participating laboratories. Uncertainties were associated with batch characterization ( $u_{\text{char}}$ ), possibility between-bottle variations ( $u_{\text{bb}}$ ), and those derived from effects related to long-term storage ( $u_{\text{ls}}$ ). The property values [ $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}(\text{‰})$  and  $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}(\text{‰})$ ] for CAGS-MAG are 0.68 and 0.99, with a combined expanded uncertainty ( $k=2$ ) of 0.10 and 0.13 respectively. CAGS-MAG can be used to validate chromatographic separation and total measurement

收稿日期: 2020-12-05; 接受日期: 2021-04-13; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFA0708400); 中国地质科学院地质研究所基本科研业务费项目(J1716); 国家自然科学基金面上项目(41973020, 41873027)

作者简介: 李 津(1980-), 女, 汉族, 博士, 副研究员, 主要从事金属稳定同位素研究, E-mail: lijn80119@hotmail.com。

procedures and to conduct inter-laboratory comparisons when Fe isotopes of iron ore samples, such as hematite samples and magnetite samples, were measured.

**Key words:** magnetite; Fe isotopes; reference material; property value; uncertainty

**Fund support:** National Key Research & Development Program of China (2019YFA0708400); Central Public-interest Scientific Institution Basal Research Fund (J1716); National Natural Science Foundation of China (41973020, 41873027)

同位素标准物质是获得准确同位素数据的保障。金属同位素分析需要两类标准物质:单元素标准物质和岩石地球化学标准物质。地质样品的化学成分复杂,在进行金属同位素测定之前必须经过化学分离纯化以达到去除基质的目的。不同的研究表明,化学纯化过程中如果不能达到待测元素的全回收,待测元素的同位素可能产生较大的分馏(e. g. Anbar *et al.*, 2000; Maréchal and Albrède, 2002; Zhu *et al.*, 2002)。所以确保纯化过程中不发生待测元素的同位素分馏,就需要有与实际样品化学成分类似的金属同位素标准物质。

国际上使用较多的岩石地球化学标准物质主要是美国地质调查局生产的 BCR-2、BIR-1(a) 或 BHVO 等。中国地质科学院地质研究所之前研制完成了玄武岩 Fe 同位素标准物质 CAGS-Basalt(唐索寒等, 2008; Li *et al.*, 2019) 和黑色页岩 Fe 同位素标准物质(李津等, 2020)。本文介绍了最新研制的磁铁矿 Fe 同位素标准物质 CAGS-MAG。该标准物质在研制过程中严格按照 ISO Guide 35:2017 和 GB/T15000 系列导则的要求,完成了标准物质的选择、制备、分装、均匀性检验、稳定性检验和定值分析等工作。国内外尚无此类标准物质。本文使用  $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$  和  $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$  来报道 Fe 同位素组成。即:  $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}} = [({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{样品}} / ({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-014}} - 1] \times 1000$ ,  $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}} = [({}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{样品}} / ({}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-014}} - 1] \times 1000$ 。

## 1 标准物质的来源和分装

磁铁矿 Fe 同位素标准物质需要符合以下要求: ① 化学组成和 Fe 同位素组成是均匀的; ② 物理化学性质稳定,可以长期保存; ③ 有足够的量,能满足国内各实验室的长期需要。通过查阅文献资料,确定使用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 GBW07824 (GFe3) 和 GBW07829 (GFe8) 作为磁铁矿 Fe 同位素备选标准物质。这是

因为:它们是磁铁矿粉末,化学成分具有代表性;它们是通过国家认证的标准物质,化学组成是均匀和稳定的。研制过程中对这两种磁铁矿进行铁 Fe 同位素初测,初测的结果见表 1,由于 GFe8 的铁同位素组成比 GFe3 的大,更容易确定分析结果是否符合质量分馏,因此最终确定使用 GFe8 作为磁铁矿 Fe 同位素备选标准物质。

表 1 备选磁铁矿标准物质 Fe 同位素初测结果 ‰  
Table 1 Primarily analyses of Fe isotopes of GFe3 and GFe8

样品	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$	$\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$
磁铁矿备选标准物质 1(GFe3)	0.36	0.50
磁铁矿备选标准物质 2(GFe8)	0.68	0.99

将搅拌均匀的 GFe8 分装到 100 个 10 mL 干净带盖的塑料小瓶中,每瓶 10 g,分装后密封保存于实验室中,将其命名为 CAGS-MAG。

## 2 分析方法

中国地质科学院地质研究所同位素超净实验室的洁净度是 1 000 级,超净台的洁净度是 100 级。除了协作定值的样品,其余所有样品的化学纯化分离工作都在该实验室完成。实验所使用的 HCl、HNO<sub>3</sub> 和 HF 都是高纯酸。

在 15 mL 的特氟龙烧杯中称取约 0.1 g 样品,加入 3 mL 浓 HNO<sub>3</sub> 摇匀后再加入 10 mL 浓 HF,将盖子拧紧后放置在 130℃ 的电热板上 3 d,待样品全部溶解后,将 HF 赶净,加入浓 HCl 溶解后蒸干,反复 3 次。将蒸干的样品以 1.5 mL 7 N HCl 溶解并离心,取 0.2 mL 上清液上柱子进行 Fe 的化学纯化(唐索寒等, 2006a, 2006b)。之后将 Fe 的淋洗液蒸干,配制成含 Fe 5 μg/mL、介质为 0.1 N HNO<sub>3</sub> 的溶液,等待质谱分析。

除了协作定值的样品,其余所有样品的质谱分析工作都在中国地质科学院地质研究所同位素实验

室的多接收等离子体质谱仪(MC-ICPMS)(英国 Nu Instrument 生产的 Nu Plasma HR)上完成。样品通过自动进样器和 DSN-100 膜去溶装置进入等离子体, Fe 同位素分析在高分辨模式下测定,采用样品-标样交叉法(朱祥坤等, 2008)进行仪器质量分馏校正。

### 3 标准物质的均匀性检验

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。单因素方差分析法是用来统计检验均匀性的最常用方法。此方法是通过组间方差和组内方差的比较来判断各组测量值之间有无系统性差异,如果两者的比小于统计检验的临界值,则认为样品是均匀的。按规范规定,当总体单元少于 500 时,抽取单元数不少于 15 个。研制过程中制备磁铁矿标准物质 100 瓶,因此,抽取 15 瓶( $m$ )进行样品的均匀性检查。用随机数表来确定抽样的瓶号。对随机抽取的每瓶样品中抽取 2 个( $n$ )子样品进行 Fe 同位素分析,结果列于表 2。

表 2 磁铁矿 Fe 同位素标准物质的瓶间均匀性结果 %  
Table 2 Results of a between-bottle homogeneity study for Fe isotopes of CAGS-MAG

平行样	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$			$\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$		
	$X_{i1}$	$X_{i2}$	$\bar{X}_i$	$X_{i1}$	$X_{i2}$	$\bar{X}_i$
1	0.68	0.59	0.63	0.94	0.97	0.96
2	0.68	0.66	0.67	0.97	0.94	0.96
3	0.75	0.70	0.72	0.99	0.95	0.97
4	0.67	0.68	0.67	0.95	0.93	0.94
5	0.66	0.73	0.70	0.95	1.07	1.01
6	0.69	0.67	0.68	0.95	0.93	0.94
7	0.76	0.69	0.73	1.08	0.95	1.01
8	0.75	0.69	0.72	1.01	1.00	1.00
9	0.70	0.65	0.68	1.01	0.93	0.97
10	0.71	0.72	0.72	1.00	1.04	1.02
11	0.70	0.72	0.71	1.06	1.02	1.04
12	0.77	0.66	0.72	1.10	1.00	1.05
13	0.73	0.66	0.69	1.00	0.97	0.99
14	0.68	0.65	0.67	0.97	0.95	0.96
15	0.75	0.67	0.71	1.03	0.97	1.00

单因素方差分析的统计量:  $F = s_1^2/s_2^2$ ,  $s_1^2 = Q_1/v_1$ ,  $s_2^2 = Q_2/v_2$ 。其中  $Q_1$  是组间方差和,  $Q_2$  是组内方差和;  $v_1 = m-1$  (组间自由度),  $v_2 = mn-m$  (组内自由度)。 $\bar{X}$  为测量的总平均值,  $\bar{X}_i$  为一组测量数据的算术平均值,  $N = mn$ 。根据自由度( $v_1, v_2$ )及给定的显著性水平  $\alpha$ , 可由  $F$  表(金浩, 1990)查得临界的  $F_\alpha(v_1, v_2)$  值。若  $F < F_\alpha(v_1, v_2)$ , 则认为组内和组间无明显差异, 样品是均匀的。磁铁矿 Fe 同位素备选标准物质的均匀性统计检验结果见表 3。当显著性水平  $\alpha = 0.05$  时,  $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$  和  $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$  的  $F$  值均小于  $F_{0.05}(14, 15) = 2.42$ , 说明 CAGS-MAG 的 Fe 同位素组成满足标准物质均匀性的要求。根据均匀性检验的结果, 最小取样量是 0.1 g。

### 4 标准物质的定值

#### 4.1 溯源性描述

标准物质的定值是对标准物质特性量赋值的全过程。标准物质作为计量器具的一种, 它能复现、保存和传递量值, 保证在不同时间与空间量值的可比性与一致性。要做到这一点就必须保证标准物质的量值具有溯源性, 即标准物质的量值能通过连续的比较链以给定的不确定度与国家的或国际的基准联系起来。研制单位和协作定值单位分析 Fe 同位素时均使用经过国际上常用的 BCR-2、BIR-1(a) 或 BHVO 等岩石标准物质校准的 MC-ICPMS, 使用国际通用的 IRMM-014 作为标准, 即  $\delta$  值的“0”, 从而建立了 CAGS-MAG 对 IRMM-014 Fe 同位素测定的溯源性。

#### 4.2 定值分析方法及结果

磁铁矿 Fe 同位素标准物质采用多家实验室(实验室数  $m = 5$ )协作定值的方法确定特征值。协作定值的单位包括中国地质科学院地质研究所、中国地质大学(北京)、中国科学技术大学、中国科学院广州地球化学研究所和天津大学。每个样品平行分析 3 次 ( $n = 3$ ), 协作定值数据 ( $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$  和  $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ ) 见表 4。

表 3 磁铁矿 Fe 同位素标准物质均匀性检验结果

Table 3 ANOVA table of the between-bottle homogeneity study for Fe isotope of CAGS-MAG

Fe 同位素	$n$	$m$	$N$	$\bar{X}/\%$	$Q_1$	$Q_2$	$v_1$	$v_2$	$F$	$F_{0.05}(14, 15)$
$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$	2	15	30	0.69	0.001 5	0.001 8	14	15	0.83	2.42
$\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$				0.99	0.002 4	0.002 1			1.18	

表4 协作定值实验室提供的 CAGS-MAG

Fe 同位素数据 ‰

Table 4 Fe isotope analyses of the CAGS-MAG from participating laboratories

参与协作定值的单位编号	平行样	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$	$\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$
1	1	0.70	1.01
	2	0.71	1.00
	3	0.70	1.06
2	1	0.65	0.97
	2	0.60	0.89
	3	0.63	0.89
3	1	0.67	0.97
	2	0.65	0.93
	3	0.65	0.97
4	1	0.70	1.03
	2	0.78	1.12
	3	0.77	1.12
5	1	0.65	0.95
	2	0.62	0.92
	3	0.69	1.02

目前,国际上不同实验室报道的标准物质[Bir-1(a)和BCR-2]的Fe同位素精度 $\delta^{56}\text{Fe}$ 都可以达到或优于0.05‰(Weyer *et al.*, 2005; Dauphas *et al.*, 2009; Craddock and Dauphas, 2011; Millet *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2014; Sossi *et al.*, 2015),但由于不同实验室使用的仪器不同、校正方法不同等原因,使得不同实验室获得的同一岩石标准物质Fe同位素的差异 $\delta^{56}\text{Fe}$ 超过了0.15‰(Li *et al.*, 2019),与本文获得的不同实验室间Fe同位素数据的差异是类似的。

#### 4.3 定值分析数据的数理统计

所有协作定值的数据均返回中国地质科学院地质研究所进行数据统计。

##### 4.3.1 组内离群值的检验

对每个实验室提供的各组数据用格拉布斯方法(Grubbs)检验剔除组内离群值。每个测量值 $X_p$ ,都有残差 $v_p = X_p - \bar{X}$ ,当 $|v_p| > \lambda(\alpha, n)s$ 时( $s$ 为标准偏差), $X_p$ 应被剔除。这里 $\lambda(\alpha, n)$ 是与测量次数 $n$ 及给定的显著性水平有关的数值。经检验,当显著性水平 $\alpha = 0.05$ 时, $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ 和 $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ 所有数据的 $|v_p| < \lambda(\alpha, n)s$ ,无一界外值(表5),说明所有数据无组内离群值,全部保留。

##### 4.3.2 定值数据的正态性检验

将合并后的定值数据按由小到大的顺序排列,采用夏皮罗-威尔克(Shapiro-Wilk)法对其进行正态

性检验,统计量: $W = \sum_{k=1}^n [\alpha_k (X_{n+1-k} + X_k)]^2 / \sum_{k=1}^n (X_k - \bar{X})^2$ 。式中系数 $\alpha_k$ 是与 $n$ 及 $K$ 有关的特定值,在相应的表中可查到(金浩, 1990)。当统计量 $W > W(n, p)$ 时,接受测定数据为正态分布。 $W(n, p)$ 与测量次数 $n$ 和置信概率 $p$ 有关,其值可在专用表中查到。当置信概率 $p = 0.95$ 时, $W(15, 0.95) = 0.881$ ,通过计算求出 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ 和 $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ 的 $W$ 值均大于临界值 $W(15, 0.95)$ (表6),故接受 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ 和 $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ 为正态分布。

##### 4.3.3 等精度检验

采用科克伦法(Cochran)对5家实验室数据进行等精度检验,根据科克伦准则,可以计算统计值: $C = s_{\max}^2 / \sum_{i=1}^m s_i^2$ 。其中 $s_{\max}$ 为 $s_i$ 中的最大值。对于给定的显著性水平 $\alpha = 0.05$ , $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ 和 $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ 的统计值 $C$ 都小于临界值 $C(\alpha, n, m)$ [ $C(0.05, 2, 5) = 0.6838$ ](表7),说明5家实验室无可疑数据组,特征值可采用算术平均值法确定。

## 5 标准物质的稳定性检验

标准物质的稳定性是指标准物质长时间贮存时,在外界环境条件的影下,特性值保持不变的能力。CAGS-MAG是磁铁矿,岩性很稳定。根据规范要求,在保存条件下对CAGS-MAG Fe同位素的稳定性进行了考察。

研制过程中在2017年11月、2018年5月、2019年3月、2019年11月和2020年5月对磁铁矿Fe同位素标准物质进行了5次长期稳定性的检验工作,数据见表8。

将5次特性值测量数据采用趋势检验法,以 $X$ 代表时间,以 $Y$ 代表特性值(Fe同位素),拟合成一条直线,即以 $Y = b_0 + b_1 \bar{X}$ 稳定性研究基本模型,则有斜率 $b_1 = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y}) / \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2$ ,截距 $b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X}$ ,直线的标准偏差 $s = \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2 / (n-2)}$ ,斜率标准偏差 $s(b_1) = s / \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$ 。

稳定性检验结果见表9,当显著性水平 $\alpha = 0.05$ 时,斜率 $b_1$ 的绝对值小于检验临界值 $t_{\alpha, n-2} \cdot s(b_1)$ ,说明斜率是不显著的,因而CAGS-MAG的 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ 和 $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ 未观测到不稳定性。

%

表 5 磁铁矿 Fe 同位素标准物质定值数据的离散数据检验结果  
Table 5 Analytical results of discrete data within the group from CAGS-MAG

参与协作 定值的单 位编号	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$						$\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$											
	$\bar{X}_n$			$s$			$ X_n - \bar{X}_i $			$\lambda(0.05, 3) \times s$			$ X_n - \bar{X}_i $			$\lambda(0.05, 3) \times s$		
	1	2	3	$\bar{X}_i$	1	2	3	1	2	3	$\bar{X}_i$	1	2	3	1	2	3	
1	0.70	0.71	0.70	0.70	0.01	0.003 33	0.006 67	0.003 33	0.011 55	1.01	1.00	1.06	1.02	0.04	0.011 41	0.025 44	0.036 85	0.046 20
2	0.65	0.60	0.63	0.63	0.03	0.023 33	0.026 67	0.003 33	0.034 65	0.97	0.89	0.89	0.92	0.05	0.053 33	0.026 67	0.026 67	0.057 75
3	0.67	0.65	0.65	0.66	0.01	0.013 33	0.006 67	0.006 67	0.023 10	0.97	0.93	0.97	0.96	0.03	0.010 59	0.024 86	0.014 27	0.034 65
4	0.70	0.78	0.77	0.75	0.04	0.050 00	0.030 00	0.020 00	0.057 75	1.03	1.12	1.12	1.09	0.06	0.064 14	0.032 24	0.031 90	0.069 30
5	0.65	0.62	0.69	0.65	0.04	0.003 33	0.033 33	0.036 67	0.046 20	0.95	0.92	1.02	0.96	0.05	0.016 26	0.039 59	0.055 85	0.057 75

注： $\lambda(0.05, 3) = 1.155$ ,  $S$  表示方差，无单位。

表 6 磁铁矿 Fe 同位素标准物质定值数据正态分布检验结果  
Table 6 Results of D'Agostino's test for Fe isotope of CAGS-MAG

K	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$										$\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$									
	$X_K$	$X_{n+1-K}$	$X_{n+1-K} - X_K$	$a_K$	$a_K(X_{n+1-K} - X_K)$	$(X_K - \bar{X})^2$	$X_K$	$X_{n+1-K}$	$X_{n+1-K} - X_K$	$a_K$	$a_K(X_{n+1-K} - X_K)$	$(X_K - \bar{X})^2$	$X_K$	$X_{n+1-K}$	$X_{n+1-K} - X_K$	$a_K$	$a_K(X_{n+1-K} - X_K)$	$(X_K - \bar{X})^2$		
1	0.60	0.78	0.18	0.515 0	0.091 7	0.006	0.89	1.12	0.23	0.515 0	0.010	0.89	1.12	0.23	0.515 0	0.119 9	0.010			
2	0.62	0.77	0.15	0.330 6	0.048 5	0.003	0.89	1.12	0.23	0.330 6	0.010	0.89	1.12	0.23	0.330 6	0.076 8	0.010			
3	0.63	0.71	0.08	0.249 5	0.020 3	0.002	0.92	1.06	0.14	0.249 5	0.004	0.92	1.06	0.14	0.249 5	0.033 8	0.004			
4	0.65	0.70	0.06	0.187 8	0.010 6	0.001	0.93	1.03	0.09	0.187 8	0.003	0.93	1.03	0.09	0.187 8	0.017 5	0.003			
5	0.65	0.70	0.05	0.135 3	0.007 2	0.001	0.95	1.02	0.07	0.135 3	0.002	0.95	1.02	0.07	0.135 3	0.009 8	0.002			
6	0.65	0.70	0.05	0.088 0	0.004 1	0.001	0.97	1.01	0.04	0.088 0	0.000	0.97	1.01	0.04	0.088 0	0.003 8	0.000			
7	0.65	0.69	0.04	0.043 3	0.001 7	0.001	0.97	1.00	0.03	0.043 3	0.000	0.97	1.00	0.03	0.043 3	0.001 2	0.000			
8						0.010											0.017			
9						0.008											0.017			
10						0.001											0.005			
11						0.001											0.001			
12						0.001											0.001			
13						0.000											0.000			
14						0.000											0.000			
W						0.941											0.947			

注： $W(15, 0.95) = 0.881$ ,  $a_K$  为常数，无单位。

表7 磁铁矿 Fe 同位素标准物质的等精度检验结果

‰

Table 7 Results of Cochran's test for Fe isotope of CAGS-MAG

参与协作定值的 单位编号	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$					$\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$				
	1	2	3	$s_i$	$s_i^2$	1	2	3	$s_i$	$s_i^2$
1	0.70	0.71	0.70	0.01	0.000 1	1.01	1.00	1.06	0.04	0.001 6
2	0.65	0.60	0.63	0.03	0.000 9	0.97	0.89	0.89	0.05	0.002 5
3	0.67	0.65	0.65	0.02	0.000 4	0.97	0.93	0.97	0.03	0.000 9
4	0.70	0.78	0.77	0.05	0.002 5	1.03	1.12	1.12	0.06	0.003 6
5	0.65	0.62	0.69	0.04	0.001 6	0.95	0.92	1.02	0.05	0.002 5
C	0.454 5					0.324 3				

注:  $C(0.05, 2, 5) = 0.683 8$ ,  $S_i$  为方差, 无单位。

表8 磁铁矿 Fe 同位素标准物质的 30 个月的稳定性数据 ‰

Table 8 Long-term stability results for Fe isotope of CAGS-MAG over 30 months

日期	时间/月	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$	$\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$
2017.11	0	0.64	1.02
2018.05	6	0.70	0.95
2019.03	14	0.66	0.99
2019.11	24	0.64	1.04
2020.05	30	0.64	1.04

表9 磁铁矿 Fe 同位素标准物质的趋势检验结果

Table 9 Results of stability tests for Fe isotope of CAGS-MAG

Fe 同位素	$b_1$	$b_0$	$s^2$	$s$	$s(b_1)$	$t/\text{月}$	$t_{0.95, 3}$	$u_{\text{lis}}$	$t_{0.95, 3} \cdot s(b_1)$
$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$	-0.001 0	0.670 9	0.001 1	0.032 9	0.001 3	30	3.18	0.039 8	0.004 2
$\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$	0.00 17	0.983 0	0.002 1	0.045 4	0.001 8	30	3.18	0.055 0	0.005 8

确定度进行分析, 主要考虑定值过程引入的不确定度分量  $u_{\text{char}}$ , 瓶间不均匀性引入的不确定度分量  $u_{\text{bb}}$  [当  $1 < F < F_{\alpha}(\nu_1, \nu_2)$ ] 或  $u_{\text{bb}}'$  [当  $F < 1 < F_{\alpha}(\nu_1, \nu_2)$ ] 和长期不稳定性引入的不确定度分量  $u_{\text{lis}}$ , 其中  $U_{\text{char}} = s/\sqrt{m}$ ,  $u_{\text{bb}} = \sqrt{(Q_1/\nu_1 - Q_2/\nu_2)/n}$ ,  $u_{\text{bb}}' = \sqrt{Q_2/\nu_2 \cdot n \cdot 4 \sqrt{2/\nu_2}}$ ,  $u_{\text{lis}} = s(b_1) t$ , 磁铁矿 Fe 同位素标准物质的不确定度采用下式进行合成:  $u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{bb}}^2 (u_{\text{bb}}')^2 + u_{\text{lis}}^2 + u_{\text{char}}^2}$ 。

总不确定度  $U_{\text{CRM}}$  为扩展不确定度, 包含因子  $k=2$ ,  $U_{\text{CRM}} = k u_{\text{CRM}}$ 。特征值和不确定度如表 10。

表10 磁铁矿 Fe 同位素标准物质的特征值和不确定度  
Table 10 Property value and uncertainty for Fe isotope of CAGS-MAG

Fe 同位素	$\bar{X}/\text{‰}$	$u_{\text{bb}}(u_{\text{bb}}')$	$u_{\text{lis}}$	$u_{\text{char}}$	$u_{\text{CRM}}$	$U_{\text{CRM}}$
$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$	0.68	0.018	0.040	0.022	0.049	0.10
$\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$	0.99	0.014	0.055	0.031	0.063	0.13

## 6 标准物质的特征值及总不确定度

将协作定值实验室的数据的算术平均值 ( $\bar{X}$ ) 作为标准物质的特征值,  $\bar{X} = \sum_{i=1}^n X_i/m$ 。

本文采用 ISO Guide35:2017 和 GB/T 15000 系列导则推荐的不确定度基本模型对 CAGS-MAG 不

## 7 结语

磁铁矿 Fe 同位素标准物质严格按 ISO Guide 35:2017 和 GB/T15000 系列导则的规定进行研制。单因素方差分析的结果证明其均匀性良好, 趋势分析的结果证明其稳定性符合要求。特征值通过中国地质科学院地质研究所、中国地质大学(北京)、中国科学技术大学、中国科学院广州地球化学研究所和天津大学 5 家实验室协作定值确定。磁铁矿 Fe 同位素标准物质的特征值及不确定度为:  $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}(\text{‰}) = 0.68 \pm 0.10$ ,  $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}(\text{‰}) = 0.99 \pm 0.13$ 。该标准物质可用于磁铁矿、赤铁矿等铁矿样品 Fe 化学纯化效果的评价和验证、对 Fe 同位素分析整个过程的质量进行监控, 并可用于实验室间的数据对比。

**致谢** 感谢中国地质大学(北京)的何永胜教授和柯珊副教授、中国科学技术大学的于慧敏副研究员、中国科学院广州地球化学研究所张兆峰研究员和安亚军助理研究员以及天津大学的陈玖斌教授和张婷博士百忙之中参与协作定值工作。

## References

- Anbar A D, Roe J E, Barling J, *et al.* 2000. Nonbiological fractionation of iron isotopes[J]. *Science*, 288(5 463): 126~128.
- Craddock P R and Dauphas N. 2011. Iron isotopic compositions of geological reference materials and chondrites[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35: 101~123.
- Dauphas N, Pourmand A and Teng F. 2009. Routine isotopic analysis of iron by HR-MC-ICPMS: How precise and how accurate? [J]. *Chem. Geol.*, 267: 175~184.
- Jin Hao. 1990. Reference Material and Applied Techniques[M]. Beijing: Chinese Standard Press, 53~134(in Chinese).
- Li Jin, Ma Jianxiong, Yan Bin, *et al.* 2020. The preparation of reference material for Fe isotope measurement of black shale samples[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 41(5): 623~629 (in Chinese with English abstract).
- Li J, Tang S H, Zhu X K, *et al.* 2019. Basaltic and solution reference materials for iron, copper and zinc isotope measurements [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43: 163~175.
- Liu S A, Li D, Li S, *et al.* 2014. High-precision copper and iron isotope analysis of igneous rock standards by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29: 122~133.
- Maréchal C N and Albarède F. 2002. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9): 1 499~1 509.
- Millet M A, Baker J A and Payne C E. 2012. Ultra-precise stable Fe isotope measurements by high resolution multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry with a  $^{57}\text{Fe}$ - $^{58}\text{Fe}$  double spike [J]. *Chemical Geology*, 304~305: 18~25.
- Sossi P A, Halverson G P, Nebel O, *et al.* 2015. Combined separation of Cu, Fe and Zn from rock matrices and improved analytical protocols for stable isotope determination [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39: 129~149.
- Tang Suohan and Zhu Xiangkun. 2006a. 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.* 2006b. 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).
- 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).
- Weyer S, Anbar A D, Brey G P, *et al.* 2005. Iron isotope fractionation during planetary differentiation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 240: 251~264.
- Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, *et al.* 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth Planet Sci. Lett.*, 200(1~2): 47~62.
- Zhu Xiangkun, Li Zhihong, Zhao Xinmiao, *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).

## 附中文参考文献

- 金 浩. 1990. 标准物质及其应用技术[M]. 北京: 中国标准出版社, 53~134.
- 李 津, 马健雄, 闫 斌, 等. 2020. 黑色页岩铁同位素标准物质的研制[J]. *地球学报*, 41(5): 623~629.
- 唐索寒, 朱祥坤. 2006a. AG MP-1 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, 等. 2006b. 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.
- 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.
- 朱祥坤, 李志红, 赵新苗, 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.