

锌同位素丰度比测量中的几个关键问题

逯海^{1,2}, 王军¹, 周涛¹, 任同祥¹, 李金英^{2,3}

(1. 中国计量科学研究院, 北京 100013; 2. 中国原子能科学研究院, 北京 102413;
3. 中国核工业集团公司, 北京 100822)

摘要: 采用多接收-电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)和多接收-热电离同位素质谱仪(MS-TIMS)对溶液中锌同位素丰度比测量结果进行实验室间比对, 5 个样品⁶⁸Zn 与⁶⁶Zn 的丰度比为 0.02~15.00。比对结果显示, 5 个实验室的测量结果相符性较差, 测量不确定度为 1.29%~0.03% (以⁶⁴Zn/⁶⁶Zn 为例), 呈现与样品丰度比相关的趋势, 相同仪器测量结果的不相符性主要受是否扣除空白及扣除的准确性影响。另外, MC-ICP-MS 系统误差校正条件也影响测量的准确性, MC-ICP-MS 质量歧视校正系数为非线性。

关键词: 锌同位素; 丰度比; 测量

中图分类号: O657.63 文献标志码: A 文章编号: 1000-7512(2010)01-0047-06

Discussion on the Key Factors of Abundance Ratios About Zn Isotope Measurement

LU Hai^{1,2}, WANG Jun¹, ZHOU Tao¹, REN Tong-xiang¹, LI Jin-ying^{2,3}

(1. *National Institute of Metrology, Beijing 100013, China;*
2. *China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;*
3. *China National Nuclear Corporation, Beijing 100822, China*)

Abstract: The application of Zn isotope analysis is well known in geochemistry and diet study. An inter-lab comparison of five samples with isotopic ratio covering from 0.02 to 15.00 was organized in order to develop measurement ability and keep consistency of the results of isotopic ratios measurement among the participants. Multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) and multi-collector thermal ionization mass spectrometry (MC-TIMS) were used. For MC-ICP-MS, blank-corrected and blank-no corrected results were submitted. For MC-TIMS, total evaporation method (TE) was applied to the samples while a certified reference material IRMM3702 was analyzed together. All the results showed that the uncertainties were 1.29%-0.03% for ⁶⁴Zn/⁶⁶Zn, and the uncertainty was obviously relative to isotopic abundances. The blank-corrected and blank-no corrected and the influence of blank and non-linear of *K* factor of mass discrimination for MC-ICP-MS were convinced of contributing to the unsatisfied uncertainties.

Key words: Zn isotope; abundance ratio; measurement

自然界的锌共有 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%)。长期以来,受测量手段的制约,没有发现自然界陆地样品中锌的同位素分馏现象。随着多接收-电感耦合等离子体质谱仪(Multi-collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, MC-ICP-MS)的出现,过渡族金属包括锌同位素组成的高精度测定成为可能。Maréchal 等^[1]首次借助 MC-ICP-MS 对沉积物和生物样品中的锌进行了测定,结果表明,锌在自然界中的微小变异可以作为示踪剂指示海洋中的生物化学过程。此后,关于锌同位素测量,如分离技术^[2]、测量技术^[3]、地球样品中锌同位素组成^[4-5]、成盐成矿机理研究^[6]等逐渐成为研究热点。锌同位素测量对于膳食中锌的生物利用率研究也具有重要意义^[8-9]。

为了获得测量结果的可比性并提高测量水平,国际通用的方法是开展测量方法比对。国际计量局(Bureau International des Poids et Mesures, BIPM)负责组织、协调国际间的比对,同时对测量结果的有效性评估给予重点指导,对获得等效一致测量结果的应用给予国际层面上的肯定与认可^[9]。比对的重要目的是从国家层面上与国际测量结果保持一致,从而通过国内的量值传递,使本国各实验室的测量结果与国际保持一致。另外,参加国际比对可以获得测量结果的等效一致性,为国家间的测量结果及测量能力互认(Mutual Recognition Arrangement, MRA)提供技术依据。实验室间的测量结果比对,可以检验实验室的测量能力,共同提高测量水平。

为保证我国锌同位素测量结果的一致性、可比性和准确性,中国计量科学研究院化学研究所在“化学成分量基标准共享体系及同位素稀释质谱测量开放平台”质谱网络实验室框架内组织了 5 个实验室参加溶液中锌同位素丰度测量实验室间比对(该工作于 2008 年 10 月启动,2009 年 4 月结束)。本工作拟对此次比对结果进行分析,探讨影响测量结果相符性的因素,为提高实验室测量水平提供依据。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

^{64}Zn 、 ^{66}Zn 、 ^{68}Zn 浓缩同位素样品:英国 Cambridge Isotope Laboratories, Inc 公司提供,同位素丰度均大于 99%; ^{67}Zn 浓缩同位素:中国

原子能科学研究院提供,丰度大于 92%;天然 Zn:北京化学试剂公司;主导实验室用高分辨-电感耦合等离子体质谱仪(High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, HR-ICP-MS)半定量方法检测了 5 种锌试剂的杂质,同时用库仑滴定方法测量了 5 种锌试剂中锌的浓度,结果显示其纯度均大于 99%;天然丰度组成的锌同位素标准物质 IRMM651 或 IRMM3702; IRMM 研制。MC-ICP-MS, IsoProbe:英国 GV Instruments Ltd. 生产,具有六极杆碰撞反应池,9 个 Farady 检测器,1 个 Daly 检测器;MC-ICP-MS, Neptune:美国 Thermofisher 公司生产,具有 9 个 Farady 检测器;MC-TIMS, IsoProbe-T:英国 GV Instruments Ltd. 生产,具有 9 个 Farady 检测器,1 个 Daly 检测器。

1.2 系列锌同位素比对样品的制备

5 个比对样品均由 ^{64}Zn 、 ^{66}Zn 、 ^{67}Zn 、 ^{68}Zn 浓缩同位素和天然 Zn 通过重量法配制而成。样品用玻璃安瓿瓶包装,每瓶 1 mL,锌的总浓度为 120 mg/kg,5 个样品的 ^{68}Zn 与 ^{66}Zn 丰度比分别为 0.02、0.05、0.10、3.00、15.00(本工作中依次标注为样品 A~样品 E);与比对样品同时发放天然丰度组成的锌同位素标准物质一支,用于校正质谱仪器系统误差。

1.3 参加比对仪器及条件

5 个国内质谱实验室参加了比对,所用仪器包括 MC-ICP-MS 和多接收-热电离同位素质谱仪(Multi-collector Thermal Ionization Mass Spectrometry, MC-TIMS)。实验室及其测量仪器、测量条件列于表 1。

实验室 1(lab 1)和实验室 5(lab 5)使用同一型号的仪器,测量时都采用扣除样品基体空白(2%硝酸)的方式。实验室 2(lab 2)和实验室 4(lab 4)使用同一型号的仪器,仪器本身的软件设计不扣样品基体空白(2%硝酸),但是 lab 4 单独测量了 2%硝酸空白,因此,提供了两个测量结果(即扣除空白和不扣空白)。实验室 3(lab 3)采用 IsoProbe T 型 MC-TIMS,1 mol/L 磷酸+硅胶做离子发射剂,全蒸发(Total Evaporation, TE)方式测量,由于 TE 采用离子流时间积分方式,理论上测量过程中无质量歧视发生,而同时 lab 3 也测量 IRMM3702 标准物质,发现测量结果与其标准值存在差异,故提供了校正、未校正两个结果。

表 1 各实验室比对参数

参加实验室	仪器	测量条件	校正条件	结果编号
lab 1	MC-ICP-MS, IsoProbe	扣除仪器测量本底	外标, IRMM 651 校正	lab1
lab 2	MC-ICP-MS, Neptune	未扣除仪器测量本底	外标, IRMM 651 校正	lab2
lab 3	MC-TIMS, IsoProbe-T	全蒸发测量	外标, IRMM 3702 校正	lab3-a
		全蒸发测量	未校正	lab3-b
lab 4	MC-ICP-MS, Neptune	扣除仪器测量本底	外标, IRMM 651 校正	lab4-a
		未扣除仪器测量本底	外标, IRMM 651 校正	lab4-b
lab 5	MC-ICP-MS, IsoProbe	扣除仪器测量本底	外标, IRMM 651 校正	lab5

2 结果与讨论

2.1 实验室间测量结果比对

5 个实验室的比对结果列于表 2。由表 2 可知, 比对结果的不确定度 ($k=2$) 较大, 一般在千分之几, 甚至百分之几, 比对结果不符合同位素丰度比测量要求。考虑到不同仪器及测量条件可能对最终结果产生影响, 将数据做了重新处理。把相同类型的仪器测量结果相比较, 扣除空

白的结果和不扣空白的结果相比较, 全蒸发结果与其他结果相比较, 全蒸发结果校正前后相比较。 $K(^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn})$ ($r=64, 67, 68, 70$) 表示不同实验室测量结果的比值。 $\text{lab}_i/\text{lab}_j$ 表示实验室 i ($i=1, 2, 3, 4, 5$) 与实验室 j ($j=1, 2, 3, 4, 5$) 测量结果相比较。5 个样品测量结果的相关性示于图 1~图 5。

表 2 5 个实验室的比对结果均值及扩展相对标准不确定度 ($k=2$)

样品	^{64}Zn 与 ^{66}Zn 丰度比 扩展相对		^{67}Zn 与 ^{66}Zn 丰度比 扩展相对		^{68}Zn 与 ^{66}Zn 丰度比 扩展相对		^{70}Zn 与 ^{66}Zn 丰度比 扩展相对	
	($n=5$)	不确定度/%	($n=5$)	不确定度/%	($n=5$)	不确定度/%	($n=5$)	不确定度/%
A	0.024 253	1.29	0.023 162	0.22	0.024 725	0.56	0.000 337	13.10
B	0.054 802	0.65	0.052 139	0.11	0.050 534	0.28	0.000 750	6.54
C	0.103 938	0.35	0.101 720	0.04	0.102 949	0.15	0.001 424	3.25
D	2.730 984	0.030	2.750 479	0.083	2.969 052	0.065	0.022 671	0.75
E	12.866 26	0.29	13.103 01	0.35	13.633 04	0.33	0.025 277	3.06

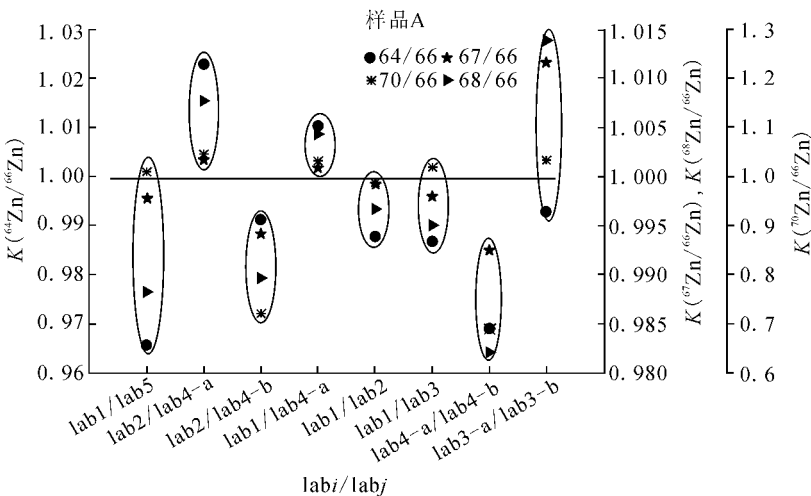


图 1 样品 A 测量结果相关性

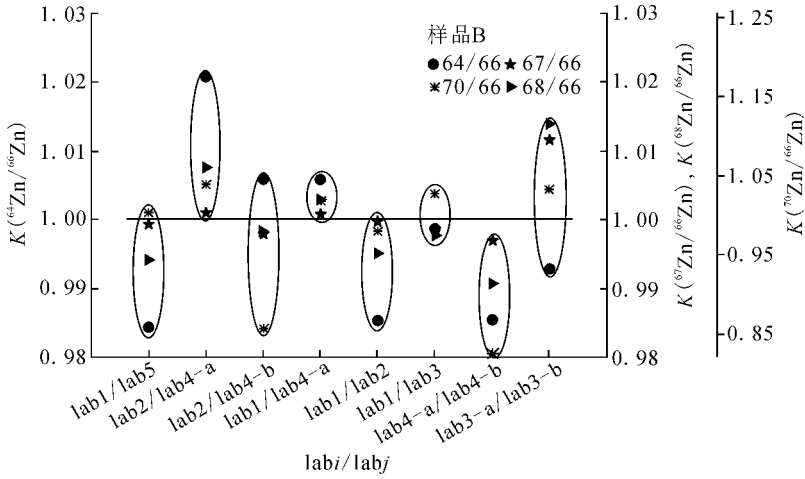


图 2 样品 B 测量结果相关性

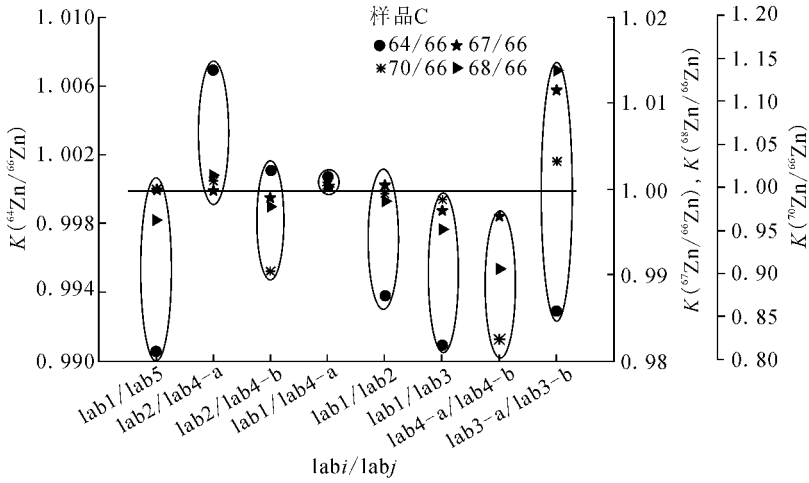


图 3 样品 C 测量结果相关性

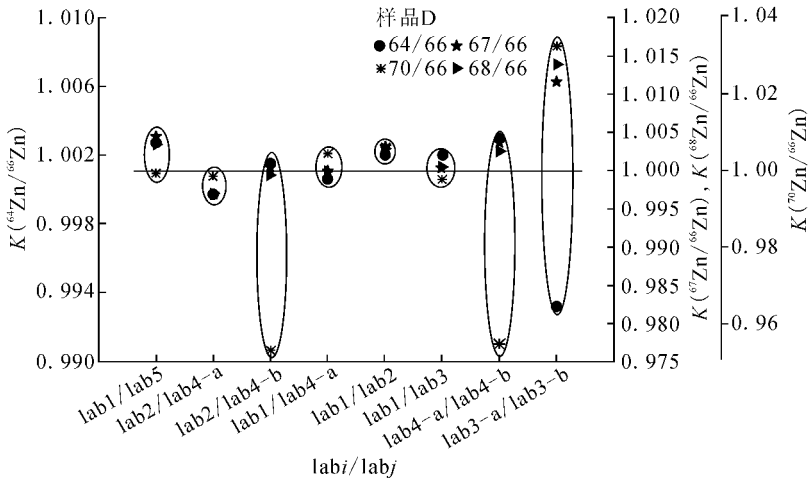


图 4 样品 D 测量结果相关性

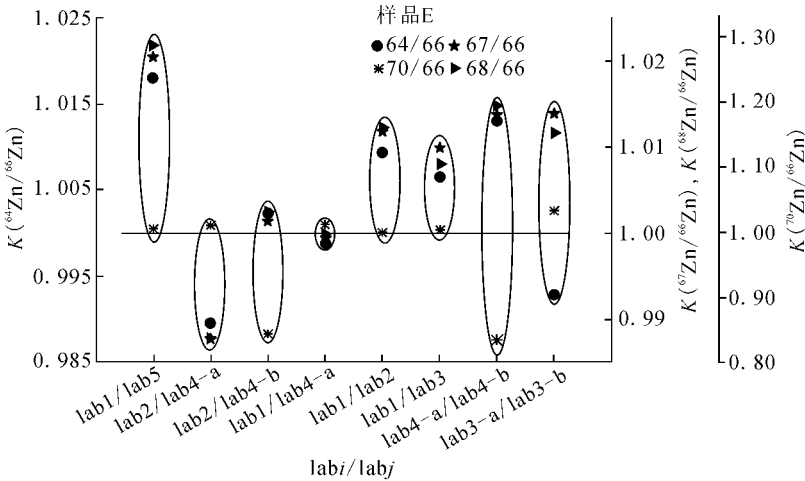


图 5 样品 E 测量结果相关性

理论上, $K(i\text{Zn}/^{66}\text{Zn})$ ($i=64, 67, 68, 70$) 均应等于 1.0 (各图中直线表示), 与直线偏离表明两个值存在偏差, 与直线的偏离程度表示两个结果的差异程度。图 1~图 5 中各椭圆形圈代表了同一个样品中 $K(^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn})$ 、 $K(^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn})$ 、 $K(^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn})$ 、 $K(^{70}\text{Zn}/^{66}\text{Zn})$ 的偏离程度。理论上, 由于两个测量结果均经过了仪器系统偏差校正, 故 $K(^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn})$ 、 $K(^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn})$ 、 $K(^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn})$ 、 $K(^{70}\text{Zn}/^{66}\text{Zn})$ 均应该相互符合, 且均等于 1.0。图中圈的大小代表测量同一样品 $K(r\text{Zn}/^{66}\text{Zn})$ 时偏差的程度, 即仪器或方法对同一样品中不同比值测量的歧视程度。

2.2 空白的影响

由图 1~图 5 可以看出: 除了 $^{70}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ 外, lab2 和 lab4 未扣除空白的结果符合性良好, 而 lab1 和 lab4 未扣除空白的结果符合性较好。特别是对于 $^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$, 在使用相同仪器、均扣除空白的 lab1 和 lab5 的测量结果相差也比较大。

对于 $^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$, 由于多数仪器使用过镍锥, 仪器中 ^{64}Zn 的本底比较大, 故不扣除或扣除不准将导致测量结果的偏差, 特别对于 ^{64}Zn (或 ^{66}Zn) 丰度低的样品, 空白的影响尤为显著。样品 A 至样品 E 中, ^{64}Zn 的丰度依次增加, 分别为 2.3%、4.7%、7.9%、28.8%、31.7%。lab1 和 lab5 相比较, 样品 A 至样品 E, $^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ 的偏差分别为 -3.5%、-1.5%、-0.9%、0.15%、1.0%。样品 A 至样品 E, ^{66}Zn 的丰度逐渐降低, 分别为 93.3%、86.3%、76.3%、10.6%、2.5%, 样品 E 中, $^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ 的偏离可以归因于

^{66}Zn 空白的影响。

需要特别说明的是, 空白测量的不准确显然也是测量结果相符性差的原因。如 lab1 和 lab5, 虽然测量了仪器空白, 但对于同一个样品, 各比值间的差异非常明显 (表现为图中的圈较大), 这是由于某些同位素空白测量不准确所致。

TE-TIMS 方法因为采用了试样全蒸发、离子流强度对时间的全积分, 所以测量结果与各同位素蒸发的先后次序不再有关系, 克服了质量分馏效应对测量结果的影响。在整个测量过程中, 在电离带温度和聚焦条件保持不变条件下, 样品的电离效率和传输效率始终是一个恒定值, 保证了接收器接收到的各同位素的离子之比能够代表样品从蒸发带上蒸发出的各同位素的原子个数之比。因此, TE-TIMS 方法测量的结果理论上应为真实值。但 lab3 提供的两个结果明显显示差异, 这也可以归因于空白的影响。锌是易污染元素, TIMS 发射剂硅胶、磷酸中天然丰度的锌很可能存在。因此, 测量丰度差异大的样品时影响较大。

基于上述分析, 丰度比测量结果应该是各离子流扣除本底空白后的结果。即 $R_{a/b} = (I_a - I_{a,0}) / (I_b - I_{b,0})$ 。其中, $R_{a/b}$ 为同位素 a 和 b 的丰度比值; I_a 和 I_b 分别为样品中同位素 a、同位素 b 的离子流强度, 单位 s^{-1} 、A 或 V; $I_{a,0}$ 与 $I_{b,0}$ 分别为空白溶液中同位素 a、同位素 b 的离子流强度, 单位 s^{-1} 、A 或 V。而且, 同位素丰度比测量结果不确定度评定时, 也应该考虑空白测量所引入的不确定度。

2.3 校正条件的影响

本次比对中,MC-ICP-MS 仪器系统误差校正采用 IRMM651 标样。比对主导实验室的前期工作曾发现:对于 MC-ICP-MS,其质量歧视在一定范围内呈线性;当丰度比极端情况下,校正系数 $K(K_{a/b} = R_{a/b,真值} / R_{a/b,测量值})$, $K_{a/b}$ 为仪器的校正系数; $R_{a/b,真值}$ 为同位素 a 与 b 的丰度比值; $R_{a/b,测量值}$ 为同位素 a 与 b 的丰度比测量值)与同位素 a 与 b 的相对丰度相关,而不再遵从线性。这意味着 MC-ICP-MS 质量歧视的校正应遵从“丰度比相近”原则,即待测样品某丰度比的校正应由比值相当的标准物质完成。

由图 1~图 5 可以看出,本次比对中,各结果的相符性呈现逐渐变好然后变坏的趋势,样品 D 的测量结果相符性最好。样品 D 的丰度比约为 3,最接近天然锌丰度组成,而所有 MC-ICP-MS 系统误差的校正均采用 IRMM651,其丰度为天然组成。样品 A 至样品 E 测量结果在不同实验室之间差异较大,这可能源于系统误差校正策略,即因仪器系统校正用标准物质的不当所致。

3 小 结

锌的电离电位较高,容易污染,准确的同位素丰度比测量比较困难。在“化学成分量基标准共享体系及同位素稀释质谱测量开放平台的建设”平台质谱网络实验室框架内组织了国内 5 个实验室间的比对。比对结果扩展相对不确定度较大,通过分析各结果的校正条件和测量条件发现,仪器空白严重影响测量结果的准确性,相同仪器测量结果的相符性差,其原因主要在于空白的扣除与否及准确与否。另外,对于丰度比差异较大的待测样品和校正样品,校正条件的合理性也非常值得怀疑,比对结果进一步验证了 MC-ICP-MS 质量歧视校正系数非线性的结论。

致谢:对核工业北京地质研究院分析测试研究所

的崔建勇研究员、刘宇扬工程师,天津地质矿产研究所的李惠民研究员、耿建珍工程师、郝爽工程师,中国原子能科学研究院的张吉龙工程师、李立立博士,中国科学院地质与地球物理研究所的谢烈文博士在本次比对中给予的配合及其严谨工作,表示衷心感谢。

参考文献:

- [1] Maréchal CN, Télouk P, Albarède F. Precise analysis of copper and zinc isotope composition by plasma source mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 1999, 6: 251-273.
- [2] Marechal C, Albarede F. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: 1 499-1 509.
- [3] Peel K, Weiss D, Chapman J, et al. A simple combined sample standard bracketing and inter-element correction procedure for accurate mass bias correction and precise Zn and Cu isotope ratio measurements[J]. *J Anal At Spectrom*, 2008, 23: 103-110.
- [4] Pichat S, Douchet C, Albarede F. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2003, 210: 167-178.
- [5] Stenberg A, Andren H, Malinovsky D, et al. Isotopic variations of Zn in biological materials[J]. *Anal Chem*, 2004, 76: 3 971-3 978.
- [6] Gelabert A, Pokrovsky OS, Viers J, et al. Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: surface complexation and Zn isotope fractionation[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70 (4): 839-857.
- [7] 沈铁夫. 膳食中锌的生物利用率[J]. *生理科学进展*, 1986, 17 (2): 150-155.
- [8] 隋英祝,张传云,高玉杰,等. 人发锌、铜比与动脉硬化的关系[J]. *营养学报*, 1989, 11(1): 42-46.
- [9] Ellison SLR, King B, Rösslein M. EURACHEM/CITAC guide: guide traceability in chemical measurement[M]. Europe, 2003.