

MC-ICP-MS 测量 Ru 同位素丰度比值的质量歧视校正

常志远, 张继龙, 姜小燕, 赵永刚

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

摘要: 采用 MC-ICP-MS 测量 Ru 同位素丰度比时, 存在较大的质量偏倚。利用 Isoprobe MC-ICP-MS 测量了 RuCl_3 中 Ru 同位素丰度比值, 并利用幂、指数以及通用幂校正规律 (GPL) 对 Ru 同位素丰度比值测量的质量偏倚进行了校正。结果表明, 以 $^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 、 $^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 作为内标, 采用 GPL 校正质量偏倚, 得到的 Ru 同位素丰度更接近于天然值, 与天然值的偏差在 $(20\sim 650)\times 10^{-6}$ 之间。

关键词: 多接收电感耦合等离子体质谱 (MC-ICP-MS); Ru; 质量偏倚; 通用幂校正 (GPL)

中图分类号: O 657. 63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2010)02-0083-05

Correction of Mass Discrimination for Measuring Ru Isotope Abundance by MC-ICP-MS

CHANG Zhi-yuan, ZHANG Ji-long, JIANG Xiao-yan, ZHAO Yong-gang

(Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: The large mass bias was corrected during the measurement of Ru isotope abundance by multicollector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS). A natural RuCl_3 sample was determined by isoprobe MC-ICP-MS. The power law, exponential law and generalised power law (GPL) were adopted to correct the mass discrimination. The results show that if $^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$, $^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ ratio are adopted to be the normalization, the mass bias can be well corrected by GPL. The correcting values of isotopic abundance ratios of Ru agree with the natural values at the level of $(20\text{---}650)\times 10^{-6}$.

Key words: multicollector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS); Ru; mass discrimination; generalised power law (GPL)

多接收电感耦合等离子体质谱 (MC-ICP-MS) 在测量同位素丰度比值时, 由于重离子的优先传输造成的质量歧视会反映在同位素丰度比值的测量上。一般认为, 绝大部分等离子体质谱的质量偏倚源自截取锥和聚焦透镜区的空间电

荷效应。MC-ICP-MS 的质量歧视远大于 TIMS。对于 Nd, Nu Plasma MC-ICP-MS 表现出的质量偏倚约为 $1.4\%/u$, 而 TIMS 为 $0.2\%/u$ ^[1]。在 TIMS 测量放射性生成同位素 (如: ^{87}Sr 、 ^{143}Nd 、 ^{176}Hf) 的组成时, 通常用同一元素的

其他同位素作内标,用指数规律校正质量偏倚。有研究证明^[2],用同样的方法校正 MC-ICP-MS 数据,可以得到与 TIMS 在 $(50\sim 100)\times 10^{-6}$ 内一致的结果。

Wombacher 等^[2]用 Nd 的同位素研究了 MC-ICP-MS 在进行同位素丰度比分析时的质量歧视效应。采用了几种不同的质量歧视校正方法,对平衡校正、幂校正、指数校正以及通用幂校正 (GPL) 进行了质量偏倚校正。发现以 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 为内标,采用平衡校正、幂校正和指数校正得到的 Nd 同位素丰度比值均不能很好的与 TIMS 测量值符合,而 GPL 校正得到的数据则能很好的与 TIMS 测量数据符合。因此,GPL 是 MC-ICP-MS 测量同位素丰度比时校正质量偏倚很好的工具。

Becker 等^[3]研究了 MC-ICP-MS 测量 Ru 同位素丰度比,指出在 Ru 同位素丰度比分析中,选择作为标准的同位素对时,必须注意 MC-ICP-MS 较大的质量偏倚的存在。若选择的标准同位素对的平均原子质量没有覆盖测量的同位素对的平均原子质量,标准同位素对的质量偏倚就不能很好的反映测量同位素对的质量偏倚效应,从而造成同位素丰度比测量的偏差。

本工作利用 MC-ICP-MS 对天然 Ru 同位素丰度比进行测量,并利用不同的质量偏倚校正方法对质量歧视进行校正,比较校正结果,为 MC-ICP-MS 准确测量 Ru 同位素丰度比提供合适的质量偏倚校正方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

IsoprobeTM型多接收电感耦合等离子体质谱计:英国 GV 公司产品;Milli-Q 纯水装置 (18.2 MΩ·cm):美国 Millipore 公司产品。

RuCl₃ (分析纯):国药集团化学试剂有限公司产品;HCl, HNO₃ (BV-Ⅲ级):北京化学试剂研究所产品。

1.2 质谱测量

将 RuCl₃ 溶于 1 mol·L⁻¹ HCl 中,用 2% HNO₃ 稀释到浓度约为 100、300、500、700、1 000 μg·L⁻¹,在 MC-ICP-MS 上测量 Ru 同位素丰度比值,其测量条件列于表 1。

在 Ru 同位素丰度比测定中,采用法拉第杯接收质量信号。各杯的排列与质量数的对应关

系列于表 2。

表 1 MC-ICP-MS 测量条件

Table 1 The measurement parameters of MC-ICP-MS

项目	指标
入射功率	1 350 W
反射功率	<5 W
冷却气流速 (Ar)	13 L·min ⁻¹
辅助气流速 (Ar)	1.0 L·min ⁻¹
雾化气流速	0.93 L·min ⁻¹
碰撞气体流速 (Ar)	1.3 mL·min ⁻¹

表 2 Ru 同位素丰度比测定时各接收器的排列

Table 2 The arrangement of Falady cups for measurement of Ru isotope abundance ratios

接收器	L2	AX	H1	H2	H3	H4	H6
质量数	96	98	99	100	101	102	104

2 结果与讨论

在 Ru 同位素丰度比测量过程中,采用普通雾化器进样,每个样品测量 2Blocks×10Cycles。MC-ICP-MS 测量不同浓度天然 Ru 溶液得到的同位素丰度比值列于表 3。

质量分馏校正的一般表达式:

$$\alpha_{\text{sample}} = \alpha_{\text{standard}}^{\beta} \quad (1)$$

其中: α 为同位素分馏因子, $\alpha_{\text{sample}} = R_{\text{sample}}^{\text{true}} / R_{\text{sample}}^{\text{obs}}$, $\alpha_{\text{standard}} = R_{\text{standard}}^{\text{true}} / R_{\text{standard}}^{\text{obs}}$, $R_{\text{sample}}^{\text{true}} = N_2 / N_1$, $R_{\text{sample}}^{\text{obs}} = n_2 / n_1$, 分别为样品同位素丰度比的真值和测量值; $R_{\text{standard}}^{\text{true}} = N_3 / N_1$, $R_{\text{standard}}^{\text{obs}} = n_3 / n_1$, 分别为标准物质同位素丰度比的真值和测量值; N_i 为某同位素的丰度真值, n_i 为某同位素丰度的测量值; β 仅为质量的函数,是 $\ln R_{\text{sample}}^{\text{obs}}$ 对 $\ln R_{\text{standard}}^{\text{obs}}$ 作图所得直线的斜率。

不同的质量偏倚校正规律列于表 4。幂及指数规律是描述 TIMS 质量偏倚的经验规律,此规律也可用于 MC-ICP-MS 的校正,但多采用指数规律。Marechal 等^[4]给出了 GPL 公式 (表 4),其中指数 n 是变化的。平衡规律和幂规律实际上是 GPL 的特殊情况,即 $n = -1$ 为平衡规律, $n = 1$ 为幂规律, $n \rightarrow 0$ 为指数规律。

对于采用外标法测量同位素丰度比值时,各种校正方法均可得到较好的结果,但对于内标法,即采用同元素的一对同位素丰度比值校正其他同位素丰度的比值时,一些校正方法往往不能很好地反映质量分馏效应。

表 3 不同浓度天然 Ru 溶液的同位素丰度比值测量结果

Table 3 The measurement results of the Ru isotope abundance ratios in the nature samples

同位素对	浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测量值	RSD/%	同位素对	浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测量值	RSD/%
$^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	100	0.152 49	0.03	$^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	100	0.381 27	0.02
	300	0.152 42	0.04		300	0.381 26	0.01
	500	0.152 43	0.01		500	0.381 27	0.01
	700	0.152 37	0.06		700	0.381 26	0.02
	1 000	0.152 43	0.03		1 000	0.381 30	0.008
$^{98}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	100	0.053 96	0.10	$^{101}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	100	0.528 43	0.01
	300	0.053 96	0.03		300	0.528 43	0.006
	500	0.053 95	0.02		500	0.528 45	0.008
	700	0.053 95	0.04		700	0.528 43	0.007
	1 000	0.053 96	0.02		1 000	0.528 45	0.005
$^{99}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	100	0.377 10	0.01	$^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	100	0.617 08	0.01
	300	0.377 14	0.01		300	0.617 10	0.005
	500	0.377 17	0.008		500	0.617 05	0.006
	700	0.377 13	0.03		700	0.617 13	0.02
	1 000	0.377 19	0.01		1 000	0.617 05	0.009

表 4 质量偏倚校正规律

Table 4 Mass discrimination laws

校正规律	β	分馏系数	校正方法
幂校正	$\beta_{\text{PL}} = (M_2 - M_1) / (M_3 - M_1)$	$f_{\text{PL}} = \left(\frac{R_{\text{standard}}^{\text{true}}}{R_{\text{standard}}^{\text{obs}}} \right)^{\left(\frac{1}{M_3 - M_1} \right)}$	$R_{\text{sample}}^{\text{true}} = R_{\text{sample}}^{\text{obs}} \cdot f_{\text{PL}}^{(M_2 - M_1)}$
指数校正	$\beta_{\text{Kin}} = \ln\left(\frac{M_2}{M_1}\right) / \ln\left(\frac{M_3}{M_1}\right)$	$f_{\text{Kin}} = \left(\frac{R_{\text{standard}}^{\text{true}}}{R_{\text{standard}}^{\text{obs}}} \right) / \ln\left(\frac{M_3}{M_1}\right)$	$R_{\text{sample}}^{\text{true}} = R_{\text{sample}}^{\text{obs}} \cdot \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{f_{\text{Kin}}}$
平衡校正	$\beta_{\text{Eq}} = (1/M_2 - 1/M_1) / (1/M_3 - 1/M_1)$	$f_{\text{Eq}} = \left(\frac{R_{\text{standard}}^{\text{true}}}{R_{\text{standard}}^{\text{obs}}} \right)^{\left(\frac{1}{1/M_3 - 1/M_1} \right)}$	$R_{\text{sample}}^{\text{true}} = R_{\text{sample}}^{\text{obs}} \cdot f_{\text{PL}}^{(1/M_2 - 1/M_1)}$
通用幂校正	$\beta_{\text{GPL}} = (M_2'' - M_1'') / (M_3'' - M_1'')$	$f_{\text{GPL}} = \left(\frac{R_{\text{standard}}^{\text{true}}}{R_{\text{standard}}^{\text{obs}}} \right)^{\left(\frac{1}{M_3'' - M_1''} \right)}$	$R_{\text{sample}}^{\text{true}} = R_{\text{sample}}^{\text{obs}} \cdot f_{\text{GPL}}^{[1/(M_3'' - M_1'')]}$

对于 GPL,

$$n = (\beta_{\text{inf erred}} - \beta_{\text{Kin}}) / (\beta_{\text{Kin}} - \beta_{\text{Eq}}) \quad (2)$$

其中, $\beta_{\text{inf erred}} = \ln\left(\frac{R_{\text{sample}}^{\text{obs}}}{R_{\text{sample}}^{\text{true}}} / \ln\left(\frac{R_{\text{standard}}^{\text{obs}}}{R_{\text{standard}}^{\text{true}}}\right)\right)$.

按照不同的质量偏倚校正方法,以不同的同位素对作为内标,对天然 Ru 同位素丰度比的 MC-ICP-MS 测量值进行校正,列于表 5。

将校正值与真值进行比较,结果示于图 1 (注:从左到右的数据点分别表示以 ^{101}Ru 、 ^{99}Ru 、 ^{104}Ru 、 ^{100}Ru 、 $^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 作为内标)。

由图 1 看出,采用 GPL 质量偏倚校正得到的同位素丰度比值均比采用指数、幂校正得到的数据更接近于天然值,而且以与 10^2 相差 2 个质

量数的同位素对($^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 、 $^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$)作为内标,得到的各同位素丰度比值更接近于天然值。以 $^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 、 $^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 作为内标,不同校正规律得到的各同位素丰度比与天然值的偏差列于表 6。由表 6 可见,采用 GPL 校正得到的各同位素丰度比值与天然值的偏差,一般比指数和幂校正小 1~2 个量级。

结果表明,在 MC-ICP-MS 测量 Ru 的同位素丰度比时,采用 GPL 校正质量偏倚比通常采用的指数校正更能反映质量偏倚的大小,以实现更加准确的同位素丰度比测量。这与文献[2]报道的 Nu Plasma MC-ICP-MS 测量 Nd 的同位素丰度比时,具有相似的质量分馏性质。

表 5 Ru 同位素丰度比较正值

Table 5 The correction Ru isotopic abundance ratios by different fractionation law

同位素对	内标	天然值	指数校正	GPL	幂校正
$^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	$^{101}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.170 2	0.175 6	0.169 7
	$^{99}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.173 4	0.174 8	0.173 1
	$^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	0.174 7	0.173 7	0.174 6	0.172 8
	$^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.174 8	0.174 7	0.174 3
	$^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.174 7	0.174 7	0.174 7
$^{98}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	$^{101}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.058 02	0.059 98	0.057 96
	$^{99}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.058 75	0.059 69	0.058 73
	$^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	0.059 49	0.058 81	0.059 52	0.058 67
	$^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.059 06	0.059 53	0.059 01
	$^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.059 04	0.059 04	0.059 09
$^{99}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	$^{101}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.398 2	0.402 5	0.398 0
	$^{99}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.401 9	0.401 9	0.401 9
	$^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	0.401 9	0.402 2	0.401 8	0.401 6
	$^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.403 5	0.402 0	0.403 3
	$^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.403 3	0.403 3	0.403 7
$^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	$^{101}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.395 3	0.399 8	0.395 2
	$^{99}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.397 7	0.398 7	0.397 8
	$^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	0.398 7	0.397 9	0.398 7	0.397 6
	$^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.398 7	0.398 7	0.398 7
	$^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.398 7	0.398 6	0.399 0
$^{101}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	$^{101}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.538 0	0.538 0	0.538 0
	$^{99}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.539 6	0.538 0	0.539 7
	$^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	0.538 0	0.539 8	0.538 0	0.539 6
	$^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.540 3	0.538 0	0.540 4
	$^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.540 3	0.540 2	0.540 6
$^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	$^{101}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.595 7	0.591 1	0.595 4
	$^{99}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.592 1	0.591 7	0.591 5
	$^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	0.591 8	0.591 8	0.591 8	0.591 8
	$^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.590 6	0.591 6	0.590 1
	$^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$		0.590 7	0.590 7	0.589 6

表 6 以 $^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 、 $^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 作为内标, 不同校正规律得到的各同位素丰度比与天然值的相对偏差($\times 10^{-6}$)Table 6 The difference of Ru isotope ratios between the corrected and the natural values when normalised to $^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$, $^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ ($\times 10^{-6}$)

校正方法	以 $^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 作为内标			以 $^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 作为内标		
	指数	GPL	幂	指数	GPL	幂
$^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	705	213	-2 043	-5 647	-386	-10 720
$^{98}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	-7 276	651	-8 174	-11 440	364	-13 930
$^{99}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	3 895	360	3 557	752	-215	-813
$^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	0	0	0	-2 079	-164	-2 907
$^{101}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	4 366	21	4 477	3 328	123	3 018
$^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	-2 040	-215	-2 908	0	0	0

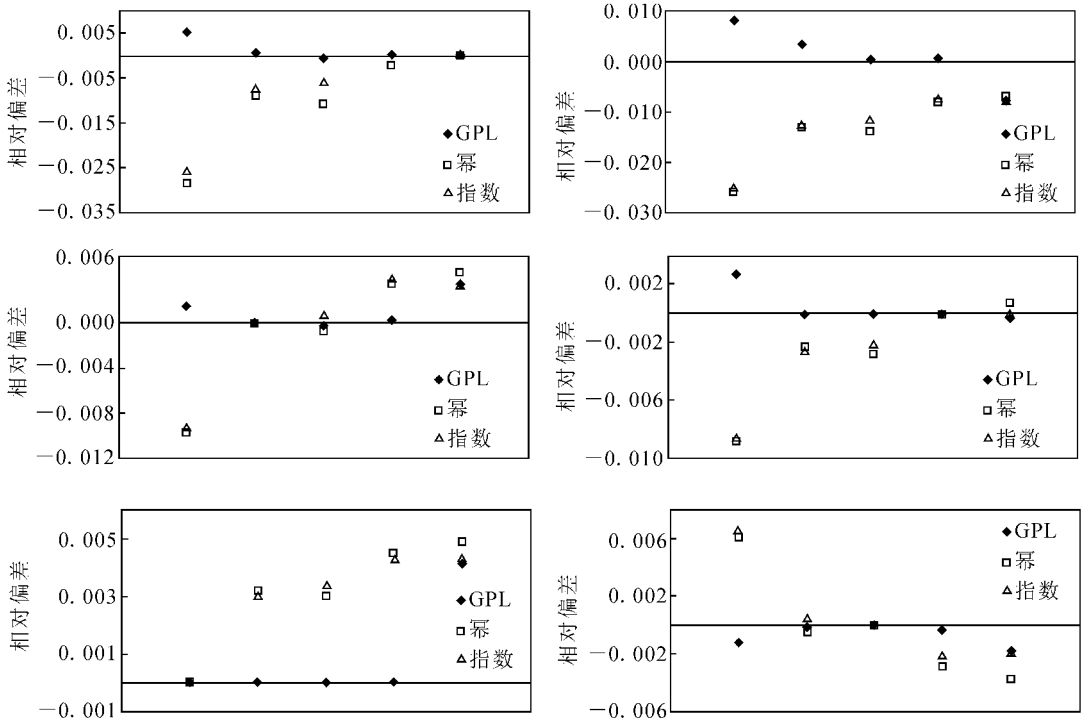


图 1 $^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 、 $^{98}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 、 $^{99}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 、 $^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 、 $^{101}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 、 $^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 校正值与天然值的相对偏差

Fig. 1 The difference between the corrected ratios and the natural values for $^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$, $^{98}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$, $^{99}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$, $^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$, $^{101}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$, $^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$

3 结 论

在用 Isoprobe MC-ICP-MS 测量 Ru 同位素丰度比时,采用 GPL 校正更能反映质量偏倚规律,得到更为准确的 Ru 同位素丰度比分析结果。在采用内标法时,由于 MC-ICP-MS 存在较大的质量偏倚,应选择合适标准参考同位素对,以对处于同位素质量高、低边缘的同位素的丰度进行更为准确的测量。

参考文献:

[1] VANCE D, THIRLWALL M. An assessment of mass discrimination in MC-ICPMS using Nd iso-

topes[J]. Chem Geol, 2002,185:227-240.

[2] WOMBACHER F, REHKAMPER M. Investigation of the mass discrimination of multiple collector ICPMS using neodymium isotopes and the generalised power law[J]. J Anal At Spectrom, 2003, 18: 1 371-1 375.

[3] BECKER H, DALPE C, WALKER R J. High-precision Ru isotopic measurements by multi-collector ICP-MS[J]. Analyst, 2002, 127: 775-780.

[4] MARECHAL C N, TELOUK P, ALBAREDE F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. Chem Geol, 1999,156: 251-273.