

## 多接收器电感耦合等离子质谱精确测定钕同位素组成

杨岳衡<sup>\*1,2</sup> 张宏福<sup>1</sup> 谢烈文<sup>1</sup> 吴福元<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(中国科学院地质与地球物理研究所 岩石圈演化国家重点实验室,北京 100029)

<sup>2</sup>(中国科学院研究生院,北京 100039)

**摘要** 报道了本实验室近两年来 Neptune MC-ICP-MS 测试 Nd 同位素的结果。测试结果显示样品化学分离中伴随的大量铈对钕同位素组成测定没有影响;而分离后残余少量钐,在一定范围内(钐/钕 < 0.04)可以直接扣除,获得准确的 Nd 同位素组成。Neptune MC-ICP-MS 和热电离质谱(TIMS)平行测定实际地质样品表明,Neptune MC-ICP-MS 可以精确测定 Nd 同位素组成,与经典的 TIMS 技术相比,MC-ICP-MS 可以获得与 TIMS 相媲美的数据精度,而且分析时间缩短,效率明显提高。

**关键词** 多接收器电感耦合等离子质谱, Nd 同位素组成, Ce, Sm 的干扰校正

### 1 引言

电感耦合等离子质谱(ICP-MS)已经广泛应用于地质、冶金、环保、医学等诸多领域。但是, Multicollector ICP-MS(MC-ICP-MS)的出现则是最近十年的事情。MC-ICP-MS 最主要特征是它具备磁式质谱计多接收器架构的同时兼有高温高效的离子源-ICP<sup>[1]</sup>。由于 ICP 的温度达到 6000~8000℃,离子化效率显著提高,几乎可以测定周期表中从轻-中-重元素的同位素(如 Li、B、Mg、Cu、Fe、Zn、Hf、W、U 等)<sup>[2]</sup>。同时,ICP 源在常压下工作,可以方便改变进样方式,如配备激光取样系统,原位(in-situ)同位素分析技术得以实现<sup>[3]</sup>;MC-ICP-MS 分馏行为稳定,可以更好地进行分馏校正(如 Tl 校正 Pb)和同质异位素干扰校正(如<sup>87</sup>Rb 和<sup>87</sup>Sr;<sup>144</sup>Sm 和<sup>144</sup>Nd;<sup>176</sup>Lu, <sup>176</sup>Yb 和<sup>176</sup>Hf)。

近年来,我国先后引进了多种型号 MC-ICP-MS,用于同位素分析。经典的 Nd 同位素在同位素地质年代学和同位素地球化学方面有广泛的应用,由于<sup>143</sup>Nd 是<sup>147</sup>Sm 衰变而来,准确获得<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 比值一直是地质学家关注的问题。对于 Plasma 54<sup>[4]</sup>、Axiom<sup>[5]</sup>、Isoprobe<sup>[6,7]</sup>和 Nu<sup>[6]</sup>型 MC-ICP-MS 测定 Nd 已有报道,而对于 Neptune 型仪器,则未见报道。本文报道了 Neptune MC-ICP-MS 测试 Nd 同位素的研究结果。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器与装置

Neptune MC-ICP-MS(德国 Finnigan Mat 公司),由 TRITON(TIMS)和 ELEMENT2(ICP-MS)两部分组成,在离子光学通路上采用双聚焦(能量聚焦和质量聚焦)设计,并采用动态变焦(zoom)专利可以将质量色散扩大至 17%。有关仪器的详细介绍参见文献[8]。

#### 2.2 试剂与标准

高纯水(电阻率 > 18MΩ cm);优级纯 HF、HCl、HNO<sub>3</sub> 经过亚沸蒸馏纯化,优级纯 HClO<sub>4</sub> 经过减压蒸馏纯化;标准溶液为 La Jolla Nd(200 μg/L)、Merck Nd(200 μg/L, Thermal Finnigan 公司)和 GSS Nd(国家标准物质中心 1000 mg/L Nd 标准溶液逐级稀释到 200 mg/L)监控实际样品测试和优化仪器参数,1000 mg/L Ce 和 Sm 标准溶液(国家标准物质中心)逐级稀释得到工作溶液。

#### 2.3 实验方法

**2.3.1 样品溶解和化学分离** 称取 150 mg 样品放入 15 mL Teflon 溶样罐中,加 2 mL HF 和少量的

2006-02-12 收稿;2006-06-29 接受

本文系国家自然科学基金委大陆动力学重点项目资助(No. 40534022)

\* E-mail: yangyueheng@mail.iggcas.ac.cn

HClO<sub>4</sub> 在电热板保温一星期,使得样品溶解完全。Sm、Nd 的化学分离首先通过阳离子交换树脂 (AG50W × 12, 0.03 ~ 0.098 mm 粒径),用 2.5 mol/L HCl 洗脱基体元素,再用 6 mol/L HCl 得到稀土元素组分;然后稀土组分通过 P204 (HDEHP) (0.098 ~ 0.03 mm),用 0.2 mol/L HCl 洗脱 Nd,接着用 0.4 mol/L HCl 洗脱 Sm,最后把得到的 Nd 溶液分作两份,分别由 TIMS 和 MC-ICP-MS 进行测定,该流程空白 ≤ 50 pg。

**2.3.2 质谱测定** Nd 同位素组成的测定全部采用静态方式,具体的法拉第杯结构参数: L4 = <sup>140</sup>Ce, L3 = <sup>142</sup>Ce + <sup>142</sup>Nd, L2 = <sup>143</sup>Nd, L1 = <sup>144</sup>Nd + <sup>144</sup>Sm, Center = <sup>145</sup>Nd, H1 = <sup>146</sup>Nd, H2 = <sup>147</sup>Sm, H3 = <sup>148</sup>Nd + <sup>148</sup>Sm, H4 = <sup>149</sup>Sm 或 <sup>150</sup>Nd。测量 <sup>140</sup>Ce 是为了监控 <sup>142</sup>Ce 对 <sup>142</sup>Nd 的干扰,测量 <sup>147</sup>Sm 是为了监控 <sup>144</sup>Sm、<sup>148</sup>Sm 对 <sup>144</sup>Nd、<sup>148</sup>Nd 的干扰。在测试样品之前,使用 GSS Nd 200 μg/L 标准溶液对 Neptune MC-ICP-MS 进行参数优化。仪器工作参数:功率:1304 W, Ar 冷却气流 15.2 L/min,加速电压 10 kV,离子透镜电压自动优化,质量分辨率 400 (低分辨),信号采集时间 15 min,积分时间 8 s/cycle,进样量 50 μg/min, Ar 辅助气流 0.6 L/min, Ar 载气流 1.1 L/min,吹扫气 64 L/min, N<sub>2</sub> 3.1 L/min。

化学分离后的样品用 2% HNO<sub>3</sub> 引入质谱,通常 <sup>146</sup>Nd 的信号强度 1.5 V (Nd 200 μg/L),使用自由雾化进样方式。对于 Nd 含量太低的样品,则使用膜去溶设备 (Cetac Aridus) 和细微调节 N<sub>2</sub> 和 Ar 流量提高信号强度。通常,完成一个样品测量需 15 min,样品测量完成后,使用 3% HNO<sub>3</sub> 清洗进样系统 5 min,然后开始下一个样品的测量。对于浓度太高的样品,须适当稀释后再测量,否则需要延长清洗时间。尤其使用膜去溶设备时,应先使用普通雾化器扫描待测样品,然后再使用该设备来测定低含量的样品。

### 3 结果与讨论

在每次测量之前,都要扣除质谱在待测质量数的半质量数处计数 (On Peak Zero: OPZ),主要是消除少量的来自矩管和锥的积累,然后开始收集数据。数据处理过程如下:首先根据 <sup>140</sup>Ce 的信号强度计算 Ce 在质量数 142 的贡献,使用 <sup>142</sup>Ce/<sup>140</sup>Ce = 0.125424<sup>[9]</sup> 进行校正, <sup>142</sup>Ce/<sup>140</sup>Ce 比值的分馏校正通过 <sup>145</sup>Nd/<sup>146</sup>Nd = 0.482639 进行,从中扣除以获得真正的 <sup>142</sup>Nd 的信号强度;然后根据 <sup>147</sup>Sm 的信号强度来计算 Sm 在质量数 144 和 148 的贡献大小,使用 <sup>144</sup>Sm/<sup>147</sup>Sm = 0.20504, <sup>148</sup>Sm/<sup>147</sup>Sm = 0.75464<sup>[10]</sup>,分馏校正通过 <sup>145</sup>Nd/<sup>146</sup>Nd = 0.482639 进行,从中扣除得到真正的 <sup>144</sup>Nd 和 <sup>148</sup>Nd 的信号强度,最后按照指数定律<sup>[10]</sup>,用 <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0.7219 来进行分馏校正 <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd。

#### 3.1 标准溶液的测试

进行了时间跨度达两年的 Nd 标准溶液的测试工作,结果如图 1 所示, Thermal Finnigan Merck Nd、国际标准 La Jolla Nd 和实验室内部标准 GSS Nd 溶液,在不同的仪器状态下测试, Merck Nd 测试统计结果: <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0.511725 ± 0.000014 (2SD, N = 38) (图 1A),其推荐值为 0.511710 ~ 0.511740 之间;公司实验室测量结果: <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0.511722 ± 0.000003 (1RSD = 6 × 10<sup>-6</sup>),落在分析误差范围内。国际标准 La Jolla Nd 测试统计结果: <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0.511849 ± 0.000014 (2SD, N = 68) (图 1B),公司实验室 Triton (TIMS) 测量结果: <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0.511846 ± 0.000002 (1RSD = 4 × 10<sup>-6</sup>),实验室 GSS Nd 测试统计结果: <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0.511604 ± 0.000018 (2SD, N = 69) (图 1C)。以上结果表明: Neptune MC-ICP-MS 对 Nd 标准溶液的测定结果与 TIMS 的测定结果相符,而且内部精度和长期稳定性可与 TIMS 方法相媲美。

#### 3.2 Ce 的干扰

由于 Ce 和 Nd 非常相似的化学性质,溶解的样品经过离子交换柱时, Ce 和 Nd 不可能完全分离开<sup>[11,12]</sup>。实验通过 <sup>140</sup>Ce 的信号强度来监控分离后溶液中 Ce 的量。配置了一系列不同比例 Ce/Nd 混合溶液,考察 Ce 对 Nd 同位素测定的影响。结果如图 2 所示,即使 Ce/Nd 达到了 3,也未观察到大量 Ce 对 Nd 的测试的影响。一般地质样品中 Ce/Nd 大约为 3,因此,较大量 Ce 也不会影响 MC-ICP-MS 检测 Nd 同位素。与单聚焦 Isoprobe 型 MC-ICP-MS 不同,当 Ce/Nd 比例超过 0.1 时, Ce/Nd 与 <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 之间存在线性负相关关系<sup>[7]</sup>。其原因可能是由于 Isoprobe 型 MC-ICP-MS 采用六极杆 (Hexapole) 碰撞反应

池技术消除能量色散和克服多原子分子离子干扰,而双聚焦 Neptune 型仪器则采用静电分析器 (ESA) 进行能量色散。

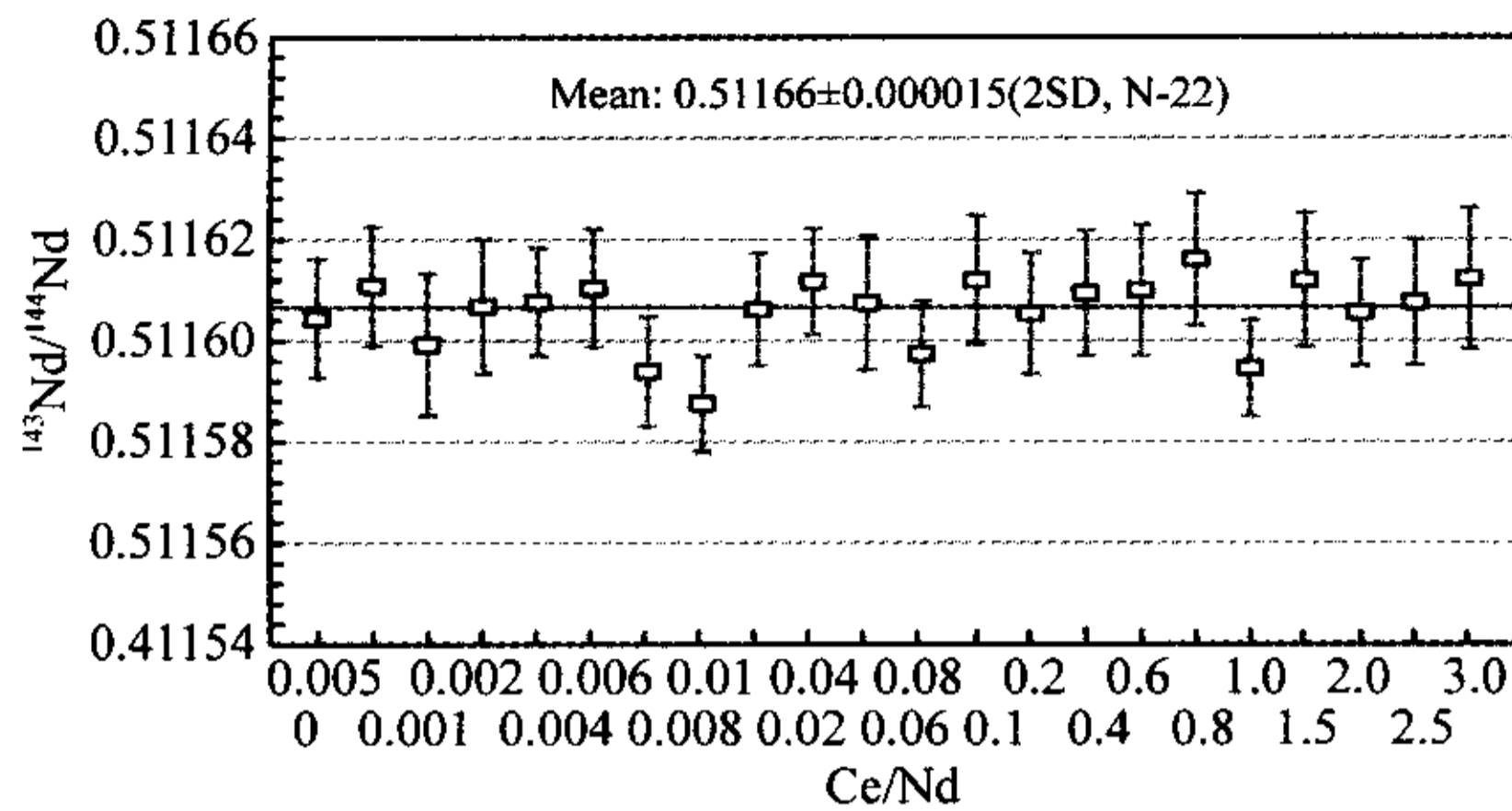


图 2 加入不同量 Ce 的 GSS Nd 混合溶液的测试结果  
Fig. 2 Results of Nd standare solution with addition of variable Ce content

### 3.3 Sm 的干扰

实际地质样品经过离子交换柱后,样品溶液中会有少量 Sm 的残余<sup>[11,12]</sup>,通常 Sm/Nd ≤ 0.0001,但是由于地质样品的复杂性或者人为因素,有的样品可能会有更多 Sm 的残留。对于传统的 TIMS 测量 Nd 而言,由于 Sm、Nd 完全不同的电离温度,因而,先加大灯丝电流,使得少量 Sm 先电离,然后再测量 Nd,而在 MC-ICP-MS 测量 Nd 时,Sm 和 Nd 在 ICP 炬焰中同时离子化,必须考虑 Sm 的干扰。为此进行了模拟条件实验,在 GSS Nd 标准溶液中加入一定比例的 Sm 来检验 Neptune MC-ICP-MS 仪器扣除干扰能力(图 3)。结果表明,在 Sm/Nd 小于 0.04 时,可以完全有效的进行同质异位素的干扰扣除,这在通常的化学分离中是可以完全达到的。

### 3.4 实际地质样品分析

实际地质样品虽经过化学分离后,仍难免会有些基体或杂质,为此本实验化学分离后的地质样品分别由 Neptune MC-IC-MS 和 TIMS (MAT262) 进行平行测量(见表 1)。结果表明:Neptune MC-ICP-MS 测试结果和 TIMS 测试结果的相对偏差均小于 0.006%,

表 1 MC-ICP-MS 和 TIMS 测试 Nd 同位素组成比较

Table 2 Comparing Nd isotopic data measured by MC-ICP-MS and thermal ionization (TI) MS method

样品 Sample	MC-ICP-MS <sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	TIMS <sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	RSD (%)	样品 Sample	MC-ICP-MS <sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	TIMS <sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	RSD (%)
1*	0.512597 ± 0.000011	0.512581 ± 0.000010	0.0031	6	0.512683 ± 0.000010	0.512683 ± 0.000015	-0.0001
2*	0.512336 ± 0.000010	0.512306 ± 0.000010	0.0059	7	0.512515 ± 0.000012	0.512516 ± 0.000010	-0.0002
3*	0.512640 ± 0.000012	0.512639 ± 0.000011	0.0001	8	0.512726 ± 0.000012	0.512738 ± 0.000009	-0.0022
4*	0.512600 ± 0.000011	0.512620 ± 0.000014	-0.0040	9	0.512747 ± 0.000010	0.512749 ± 0.000012	-0.0004
5	0.512648 ± 0.000008	0.512673 ± 0.000010	-0.0049	10	0.512680 ± 0.000012	0.512697 ± 0.000012	-0.0033

\*: 使用雾化器 2,其它则使用雾化器 1 (using nebulizer 2, and others using nebulizer 1)。

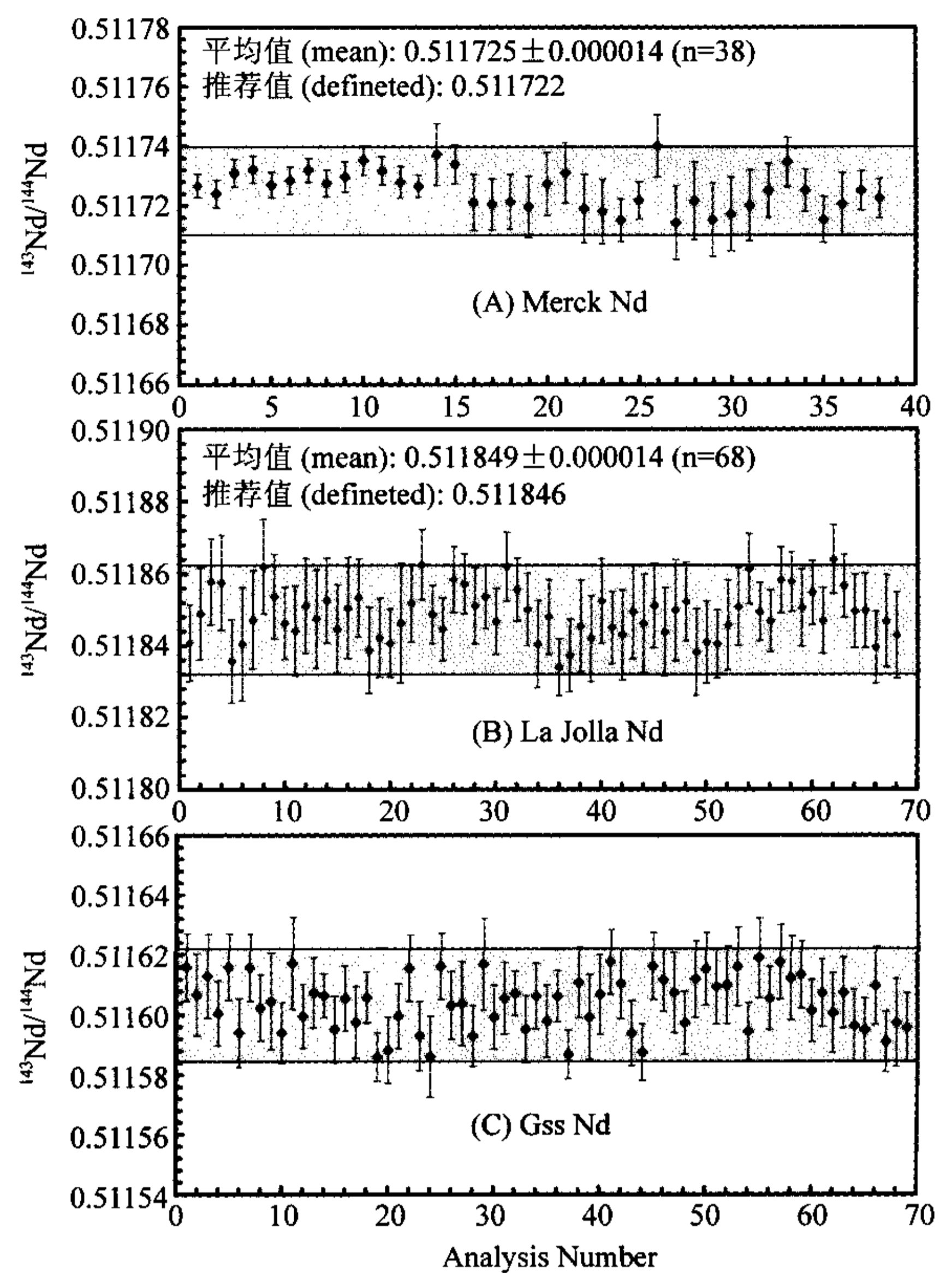


图 1 两年时间跨度内 Neptune MC-ICP-MS 测试标准溶液 Merck Nd, La Jolla Nd 和 GSS Nd 结果变化图  
Fig. 1 Variation in analytical results for Merck Nd, La Jolla Nd an Nd by MC-ICP-MS over two-years

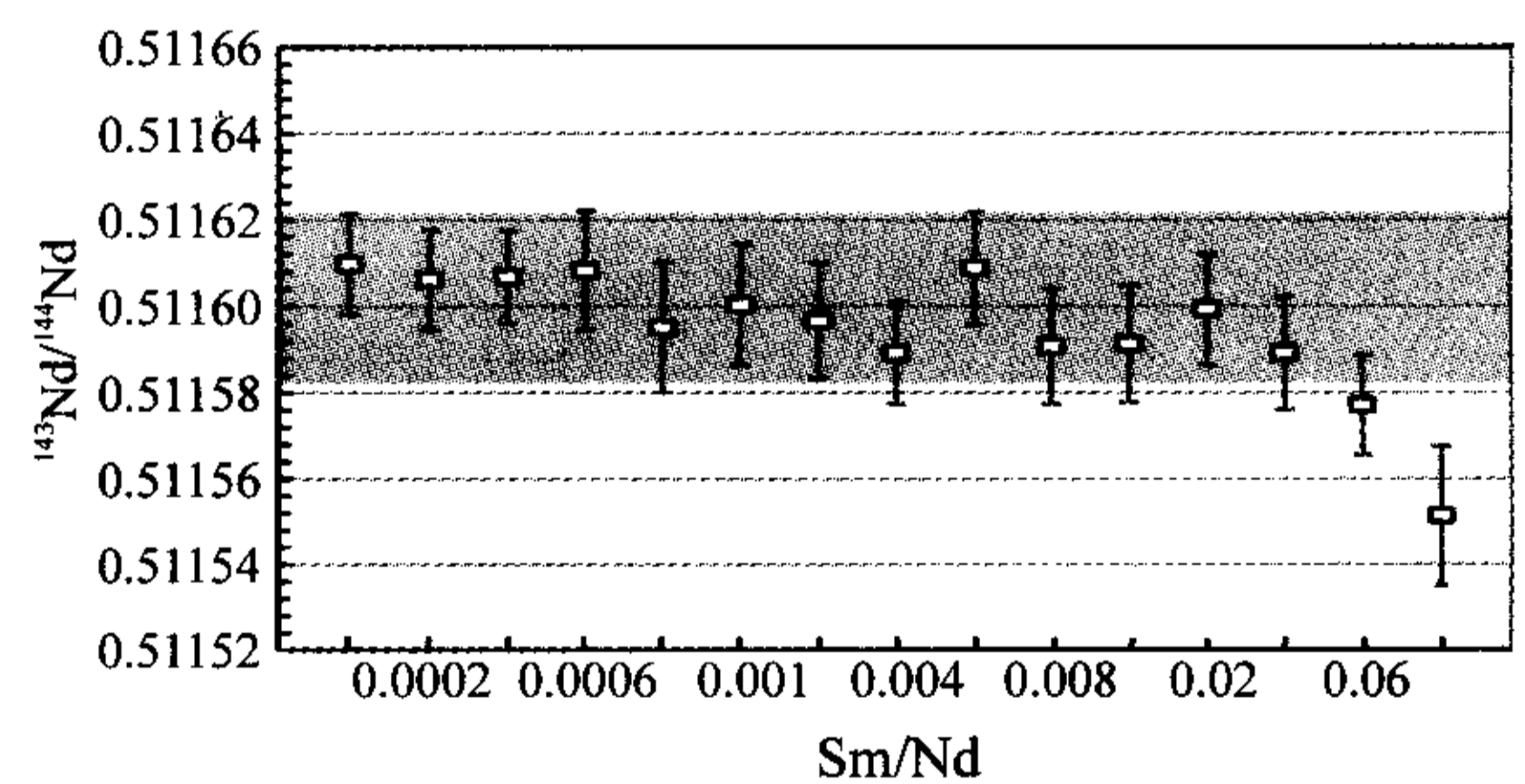


图 3 加入不同量 Sm 的 GSS Nd 混合溶液的测试结果  
Fig. 3 Results of Nd standard solution with addition of variable Sm content

这样的精度对于 Nd 同位素年代学和一般的 Nd 同位素示踪是完全适用的。这充分说明 Neptune MC-ICP-MS 对于实际地质样品分析同样是可靠的。Neptune MC-ICP-MS 和热电离质谱(TIMS)的平行测定实际地质样品表明:Neptune MC-ICP-MS 可以获得与 TIMS 相媲美的数据精度,而且分析时间缩短,效率提高。

**致谢** 感谢中国科学院地质与地球物理研究所的陈福坤、储著银、李潮峰和李向辉给予的支持。

## References

- 1 Blichert-Toft J. *Geostandard Newsletters*, **2001**, 25(1): 41 ~ 56
- 2 Halliday A N, Lee D C, Christensen J N, Walder A J, Freedman P A, Jone C E, Hall C M, Yi W and Teagle D. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **1995**, 146/147: 21 ~ 33
- 3 Halliday A N, Lee D C, Christensen J N, Rehkamper M, Yi W, Luo X, Hall C M, Ballentine C J, Pettke T, Stirling C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1998**, 62: 919 ~ 940
- 4 Luais B, Telouk P, Albarede F. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1997**, 61: 4847 ~ 4854
- 5 Gu Libing (古丽冰), Shao Hongxiang (邵宏翔). *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society(质谱学报)*, **2004**, 25(4): 221 ~ 224
- 6 Vance D, Thirlwall M. *Chemical Geology*, **2002**, 185: 227 ~ 240
- 7 Zhao M T, Zhou T, Wang J, Lu H, Xiang F. *International Journal of Mass Spectrometry*, **2005**, 245: 36 ~ 40
- 8 Xu Ping (徐平), Wu Fuyuan (吴福元), Xie Liewen (谢烈文), Yang Yueheng (杨岳衡). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, **2004**, 49: 1403 ~ 1410
- 9 O'Nions R K, Hamilton P J, Evensen N M. *Earth and Planetary Science Letters*, **1977**, 34: 13 ~ 22
- 10 Russell W A, Papanastassiou D A, Tombrello T A. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1978**, 42: 1075 ~ 1090
- 11 Pin C, Zalduegui J F S. *Anal. Chem. Acta*, **1997**, 339: 79 ~ 89
- 12 Wei Gangjian (韦刚健), Liu Ying (刘颖), Tu Xianglin (涂湘林), Liang Xirong (梁细荣), Li Xianhua(李献华). *Rock and Mineral Analysis(岩矿测试)*, **2004**, 23(1): 11 ~ 14

## Accurate Measurement of Neodymium Isotopic Composition Using Neptune Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Yang Yue-Heng<sup>\*1,2</sup>, Zhang Hong-Fu<sup>1</sup>, Xie Lie-Wen<sup>1</sup>, Wu Fu-Yuan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

<sup>2</sup>(Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

**Abstract** This paper reports the measurement of the neodymium isotopic composition by neptune multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) over last two years. For the cerium concomitant with neodymium in the chemical separation, there is no significant influence on the neodymium analysis. As for the sample containing small amount of samarium ( $Sm/Nd < 0.04$ ), direct calibration for isobaric interference and mass discrimination by the exponential law can be obtained by assuming that samarium mass discrimination is the same as that of neodymium. Geological samples after traditional chemical separation were measured by neptune MC-ICP-MS and thermal ionization mass spectrometry (TIMS), respectively. The results show that Neptune MC-ICP-MS can precisely measure neodymium isotopic composition as the TIMS does, even more effective and less time-consuming than the TIMS Method.

**Keywords** Neptune multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry, neodymium isotopic composition, cerium, samarium isobaric correction

(Received 12 February 2006; accepted 11 June 2006)