

痕量铅的高精度同位素测量中分馏效应校正技术研究

刘雪梅, 汤磊, 龙开明, 傅中华, 邵学鹏

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:采用经验校正(K 值校正)和双稀释剂校正方法对 1~50 ng 铅同位素标准样品进行分馏效应的校正效果比较。当样品量大于 10 ng 时,采用传统的经验校正法,同位素比值与标称值的偏差由 0.1%~0.6%减小到 0.02%~0.38%;采用双稀释剂校准法,偏差由 0.08%~0.45%减小到 0.001%~0.14%。当样品量小于 10 ng 时,两种校准方法未见明显效果,说明影响同位素测量准确度的因素除分馏效应外还存在其它因素。

关键词:铅同位素;分馏效应;经验校正;双稀释剂校正

中图分类号:O 657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2013)05-0282-06

doi:10.7538/zpxb.2013.34.05.0282

Calibration Technique of the Fractionation Effect in High Precision Isotopic Ratio Analysis for Trace Lead

LIU Xue-mei, TANG Lei, LONG Kai-ming, FU Zhong-hua, SHAO Xue-peng

(The Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy
of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Fractionation effects were corrected by empirical (K correction) and double-dilution methods in isotopic measurements of 1—50 ng lead standard sample. Results showed that the relative deviations of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ could be reduced from 0.1%—0.6% to 0.02%—0.38% for Pb sample more than 10 ng using empirical methods, and using double-dilution methods it could be reduced from 0.08%—0.45% to 0.001%—0.14%. But no obvious effect were detected for Pb sample less than 10 ng of two methods, which implied other factors that affected the precision besides fractionation effects.

Key words: lead isotopes; fractionation effect; empirical method; double-spikes amendment method

铅的同位素丰度比可作为含铅物质的一种“指纹”用来识别和区分铅的不同来源,探讨其形成机理,且在地球化学、大洋矿产资源研究、环境化学铅污染来源研究等领域有着重要的应

用^[1-4]。在近年的核取证研究中,铅同位素被认为是能够反映铀材料来源信息的“地域性指示剂”,可以反映出铀矿区的某些信息^[5-9]。

在核取证研究分析中,关注包括²⁰⁴Pb 在内

收稿日期:2013-02-18;修回日期:2013-05-02

基金项目:中国工程物理研究院面上发展基金(2011B0103012)资助

作者简介:刘雪梅(1976~),女(汉族),河北安平人,副研究员,从事同位素质谱分析研究。E-mail:scmlyxmzj@sina.com

的 4 个同位素全谱精密测定^[6-8],²⁰⁴Pb 的含量比其它 3 个同位素低 1~2 个量级,实现高精度的全谱同位素分析有一定难度。为了减少样品消耗,需要样品用量尽可能少^[9](一般情况下,含铅铀样品的使用量控制在 mg 量级,其中铅含量一般为 ng 量级),低的样品用量会加剧同位素分析时的分馏效应,并且使得其它大信号的干扰效果更加显著,这都将导致低丰度²⁰⁴Pb 的测量精度和准确度变差。在热电离质谱分析中,分馏效应是影响高准确度数据获得的重要因素,是热电离质谱同位素分析中固有的问题,主要是由被测同位素的质量差异引起的,是质量歧视效应的一种。由于元素轻、重同位素蒸发速度的差异,测定开始时轻同位素蒸发较快,热离子源就产生了质量分馏(质量歧视)。以²⁰⁴Pb/²⁰⁶Pb 为例,比值在测量初期较大,随着测量进行比值逐渐变小^[10]。为了实现铅的 4 个同位素的高准确度分析,必须研究分馏校正的方法。在热电离质谱分析中,对于分馏效应校正应用最多的是经验校正法^[10],已在很多核素的同位素分析中得到较好的应用。对于铅的分馏效应,国外 Compston, Dodson, Cumming 等^[11-13]较早提出了双稀释剂校正方法,并且由 Woodhead 等^[14]证实了在样品与标准物质基质成分相差较大时,质谱分析样品与标准的分馏行为不同,并认为双稀释剂校正后,铅同位素比值在精度和准确度两个方面均明显优于传统的测定^[15-16]。王林森、郭庆军、常向阳等^[17-19]也开展了双稀释剂校正铅同位素比值的测定,铅样品的一般用量为 μg 量级,认为双稀释剂校正法可以提高铅同位素测定数据的精度和准确度。但是 Amelin 等^[20]认为,铅样品量低于 1 ng 时,采用双稀释剂校正法对数据精度和准确度的修正效果与传统校正法区别不大,并提出此时除分馏效应外还存在其它影响因素。本实验在铅样品用量为 1~50 ng 范围内,研究经验校正法(K 值校正)和双稀释剂校正法对数据准确度的修正,比较不同铅样品用量情况下两种校正方法的修正效果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

MAT-262 热电离质谱计:美国 Finnigen MAT 公司产品。

SRM 981 铅同位素标准物质、SRM 982 铅同位素标准物质:美国标准物质研究中心产品;²⁰⁴Pb、²⁰⁷Pb 高浓缩度稀释剂物质(同位素纯度均大于 99.9%);美国 Isoflex 公司产品。

1.2 稀释剂的配制

将²⁰⁴Pb、²⁰⁷Pb 单稀释剂分别准确称重后,用 2% 高纯硝酸溶解,加入少量高纯去离子水,制备成物质的量浓度较高且基本相同的两种标准溶液;再按照²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb \approx 2 的比例,将这两种稀释剂溶液(20 g ²⁰⁷Pb 稀释剂溶液和 10 g ²⁰⁴Pb 稀释剂溶液)混合,加入高纯水使总质量达 50 g,制成²⁰⁴Pb-²⁰⁷Pb 双稀释剂;待同位素交换平衡后,准确称取部分溶液,将溶液稀释成铅含量为 55.20 ng/g。

1.3 实验方法

1.3.1 经验校正法(K 值校正) 为了较直观的考察校正效果,将同位素组成已知的铅同位素标准物质 SRM Pb-982 作为样品,SRM-981 为外标准。测定 SRM-981 获得的 K 值,对 SRM Pb-982 测定结果进行校正,与其标称值比较,考察校正效果。

1.3.2 双稀释剂校正法 采用已知同位素比值的 NBS981 标准为样品,根据最佳稀释比,按照稀释剂中 Pb 和样品中 Pb 的物质的量之比为 1:1 将双稀释剂与样品混合,待同位素交换平衡后,测定混合样品的同位素组成。

2 结果与讨论

为了比较和验证经验校正法和双稀释剂校正法对铅同位素比值数据的修正效果,本实验采用不同的铅标准物质,进行了 1~50 ng 样品用量范围内两种校正技术的修正效果比较。

2.1 经验校正法(K 值校正)效果

不同用量 SRM981 测定的校正因子 K 列于表 1,可以看出,样品用量不同,校正因子不同(测量值与标称值之间的偏差不同)。在 1~50 ng 用量范围内,样品量增加,偏差减小,主要原因可能是样品量较大时离子幅度较大,数据的测量精度也较高。为了保证校正效果,在进行经验校正时,标准样品的用量尽可能与待测样品保持一致,且在测量过程中严格控制条件,尽可能在相同的条件下进行样品和标准的测定。

表 1 不同样品用量的 SRM981 校正因子
Table 1 Calibration factor of SRM981 Pb standard with different dosage

	SRM981Pb 用量/ng				标称值
	1	10	25	50	
$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.059 92	0.059 80	0.059 68	0.059 68	0.059 62
相对标准偏差/%	0.36	0.05	0.05	0.04	—
校正因子, K	1.005	1.003	1.001	1.001	—
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.910 9	0.910 9	0.909 1	0.909 1	0.908 2
相对标准偏差/%	0.2	0.01	0.01	0.01	—
校正因子, K	1.003	1.003	1.001	1.001	—
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2.155	2.151	2.151	2.149	2.147
相对标准偏差/%	0.14	0.03	0.01	0.02	—
校正因子, K	1.004	1.002	1.002	1.001	—

1~50 ng SRM982 Pb 标准采用外标校准前后比值与标称值的偏差列于表 2。可以看出,通过外标(K 值)校正后,铅样品量小于 10 ng 时,同位素比值与标称值的偏差由 0.3%~1%修正到 0.1%~0.9%;大于 10 ng 时,同位素比值与

标称值的偏差由 0.1%~0.6%修正到 0.02%~0.38%,说明在样品基质比较单纯的情况下(标准样品),当样品量大于 10 ng 时,外标校正法起到了一定效果。

表 2 经验(K 值)校正法对 SRM982 标准的修正系数
Table 2 Correction factor for SRM982 Pb standard by the empirical method

	SRM982Pb 用量/ng				标称值	
	1	10	25	50		
未经校正	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.027 48	0.027 35	0.027 35	0.027 30	0.027 19
	与标称值偏差/%	1.0	0.6	0.6	0.4	—
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.471 3	0.470 3	0.468 9	0.468 9	0.467 1
	与标称值偏差/%	0.9	0.7	0.4	0.4	—
	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1.005 16	1.003 16	1.002 16	1.001 16	1.000 16
	与标称值偏差/%	0.5	0.3	0.2	0.1	—
经 K 值校正	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.027 45	0.027 22	0.027 29	0.027 26	—
	与标称值偏差/%	0.9	0.10	0.38	0.25	—
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.468 9	0.468 9	0.468 5	0.469 5	—
	与标称值偏差/%	0.40	0.40	0.30	0.53	—
	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.999 111	0.999 9	0.998 904	0.998 834	—
	与标称值偏差/%	-0.10	-0.12	-0.02	-0.13	—

2.2 双同位素稀释剂校正法

2.2.1 双同位素稀释原理及计算方法 双稀释剂法测定铅同位素比值的基本原理是:将样品分成两份,其中一份加入已知同位素组成的高度富集 ^{204}Pb 和 ^{207}Pb 的同位素稀释剂并混合均匀,另一份不加稀释剂,然后对两份样品分别进行同位

素质谱分析,依据已知双稀释剂的同位素组成及单纯样品、混合样品的质谱分析结果,通过计算对样品的同位素比值进行同位素分馏效应校正。

Dodson 等^[12]对双稀释剂方程做了适当简化,提出了消元取代法求解,同位素比值的真实值和实际测定值可用如下方程表示:

$$N_i = N_i' \times (1 + \Delta A \times f_n) \quad (1)$$

$$M_i = M_i' \times (1 + \Delta A \times f_m) \quad (2)$$

式中: $\Delta A = A_i - A_k$, 为 i 同位素和 k 同位素的质量差; i, k 表示不同质量数, 以质量数为 k 的同位素作为参考同位素; T_i, N_i, M_i 分别表示双稀释剂、样品、双稀释剂和样品混合物的 i 同位素对 k 同位素的真实比值; N_i', M_i' 分别表示样品及混合物的 i 同位素对 k 同位素的实际测定值; f_n, f_m 分别表示样品及混合物单位质量差的分馏因子。

根据单稀释法公式可知, 混合物中稀释剂的摩尔数与样品的摩尔数之比 P_k 可用式(3)表示:

$$P_k = (E \times t) / (F \times n) = (N_i - M_i) / (M_i - T_i) \quad (3)$$

式中: E, F 为稀释剂和样品 k 同位素的百分丰度; t, n 为混合物中稀释剂和样品的摩尔数。

将式(1)和式(2)代入式(3), 整理得出:

$$P_k = (M_i' - T_i) + \Delta A \times M_i' \times f_m \times (1 + P_k) - \Delta A \times N_i' \times f_n = N_i' - M_i' \quad (4)$$

式中, P_k, f_m, f_n 是未知的, 通过质谱测定可以得到 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}, ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}, ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的比值, 因此可列出 3 个方程, 这样就可由式(4)解出这 3 个未知数, 然后将其代入式(1)和式(2), 便可计算出样品和混合物的真实同位素比值 N_i, M_i 。

2.2.2 铅双稀释剂参数的选择 铅双稀释剂参数是指稀释剂的同位素比值以及稀释剂与样品的混合物的同位素摩尔比。本实验选择高度富集 ^{204}Pb 和 ^{207}Pb 作为稀释剂, 两种稀释剂的化学纯度均在 99.9% 以上, 其同位素组成列于表 3。按照 Cumming 等^[13] 的研究, 双稀释剂最佳同位素组成是: $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 2$, 双稀释剂中 Pb 与样品中 Pb 的最佳物质的量之比是 1:1。根据其研究结果, 重量法配制了 $^{207}\text{Pb}-^{204}\text{Pb}$ 双稀释剂溶液和双稀释剂溶液与样品的混合溶液。

表 3 两种同位素稀释剂的丰度标称值

Table 3 Standard value of the two isotopic spikes

同位素	稀释剂	
	^{204}Pb 溶液丰度/%	^{207}Pb 溶液丰度/%
^{204}Pb	99.94	0.01
^{206}Pb	0.04	0.16
^{207}Pb	0.01	99.1
^{208}Pb	0.01	0.73

2.2.3 双稀释剂校正铅标准物质 SRM981 同位素比值的效果 已知同位素比值的 NBS981 标准为样品, 根据最佳稀释比, 按照稀释剂中 Pb 和样品中 Pb 物质的量之比为 1:1 混合, 待同位素交换平衡后, 测定混合样品的同位素组成, 列于表 4。

表 4 SRM981 与 $^{204}\text{Pb}, ^{207}\text{Pb}$ 双稀释剂混合后的同位素组成测量值

Table 4 Measurement value of the mixture sample for SRM981 Pb and $^{204}\text{Pb}, ^{207}\text{Pb}$

	混合样品中 Pb 用量/ng											
	1			10			25			50		
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	0.496 0	0.493 8	0.494 9*	0.440 0	0.441 8	0.440 9*	0.472 3	0.472 0	0.472 2*	0.470 0	0.470 8	0.470 4*
相对标准偏差 %	0.8	0.6	—	0.5	0.4	—	0.2	0.1	—	0.05	0.04	—
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1.440	1.432	1.436*	1.345	1.355	1.350*	1.401	1.403	1.402*	1.380	1.389	1.385*
相对标准偏差 %	0.5	0.6	—	0.3	0.3	—	0.1	0.1	—	0.06	0.04	—
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1.064	1.060	1.062*	0.946 2	0.943 0	0.944 6*	1.015	1.013	1.014*	1.010	1.000	1.005*
相对标准偏差 %	0.5	0.4	—	0.2	0.2	—	0.1	0.09	—	0.05	0.03	—

注: * 表示平均值

依据表 4 结果和式(4), 分别计算出不同用量 SRM981 在质谱分析过程中单位质量差的分馏因子 f_n , 列于表 5。

根据表 5 的分馏因子, 代入式(1), 对相应样品用量的 SRM981 同位素比值测定结果进行校

正, 结果列于表 6。可以看出, 采用双稀释剂校准, 当样品用量大于 10 ng 时, 校准后比值与标称值偏差明显减小, 由校准前的 0.08% ~ 0.45% 减小到 0.001% ~ 0.14%。但是, 当样品

量为几 ng 时,改善效果不明显,可能是铅各同位素的离子流幅度均比较小,此时除分馏效应外,还存在其他影响测量准确度的因素。与前面所采用的 K 值经验校正法相比,当样品量大于 10 ng 时,采用双稀释剂校正法的效果好于 K 值校正法。但是考虑到双稀释剂法的复杂性,在样品量较小且样品体系较简单时,仍建议采用 K 值经验校正。

表 5 不同用量 SRM981 在质谱分析过程中的分馏因子 f_n

Table 5 Fraction factor of the SRM981 Pb standard with different dosage

样品量/ng	分馏因子 f_n		
	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
1	0.000 18	0.000 24	0.000 3
10	0.000 21	0.000 2	0.000 3
25	0.000 22	0.000 3	0.000 39
50	0.000 2	0.000 3	0.000 35

表 6 双稀释剂校正法对 SRM981 标准的修正效果

Table 6 Correction factor for SRM981 Pb standard by the double spike correction method

		样品量/ng				标称值
		1	10	25	50	
校正前实测比值	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	35.930	35.948	35.969	35.982	36.011 4
	$\Psi/\%$	0.40	0.22	0.12	0.08	—
	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	15.186	15.202	15.215	15.190	15.233
	$\Psi/\%$	0.31	0.20	0.19	0.29	—
	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	16.639	16.689	16.700	16.747	16.773
	$\Psi/\%$	0.80	0.50	0.45	0.15	—
双同位素稀释剂 校正效果	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	35.966	35.978	36.000	36.011	—
	$\Psi/\%$	0.12	0.11	0.03	0.001	—
	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	15.197	15.211	15.229	15.224	—
	$\Psi/\%$	0.23	0.14	0.03	0.06	—
	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	16.649	16.699	16.750	16.760	—
	$\Psi/\%$	0.74	0.44	0.14	0.086	—

注: Ψ 为同位素比值与标称值之间的偏差

3 结论

在进行超微量铅的 4 个同位素全谱分析时,存在较明显的分馏效应,要想获得高精度的数据,需要借助于有效的校正方法。样品为标准物质时,对于 10 ng 以上样品,采用 K 值校正法,同位素比值与标称值的偏差由 0.1%~0.6% 减小到 0.02%~0.38%。采用双稀释剂校正法,偏差由 0.08%~0.45% 减小到 0.001%~0.14%,说明当样品量大于 10 ng 时,双稀释剂校正法对于测量数据准确度的修正效果优于经验校正法。当样品量小于 10 ng 时,两种校准方法都未见明显的效果,说明当铅的样品量小于 10 ng 时,影响同位素测定准确度的主要因素不是分馏效应。

参考文献:

[1] ADGATE J L, RHOADS G G, LLOYD P J, et al.

The use of isotope ratios to apportion sources of lead in Jersey City, NJ, house dust wipe samples [J]. *Sci Total Environ*, 2001, 221(2/3): 171-180.

[2] BOLLHER A, ROSMAN K J R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 64(19): 3 251-3 262.

[3] GULSON B, MIZON M, KORSCH M, et al. Changes in the lead isotopic composition of blood, diet and air in Australia over a decade: Globalization and implications for future isotopic studies [J]. *Environ Research*, 2006, 100(1): 130-138.

[4] BOLLHER A, ROSMAN K J R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65(11): 1 727-1 740.

[5] BOLLHER A, HONEYBUN R, ROSMAN K J R, et al. The lead isotopic composition of dust in the

- vicinity of a uranium mine in northern Australia and its use for radiation dose assessment[J]. *Sci Total Environ*, 2006, 366(2/3): 579-589.
- [6] DICKSON B L, GULSON B L, SNELLING A A. Evaluation of lead isotopic methods for uranium exploration, Koongarra area, Northern Territory [J]. *Geochem Explorer*, 1985, 24(1): 81-102.
- [7] GULSON B L, MIZON J K, DICKSON, et al. The effect of exposure to employees from mining and milling operations in a uranium mine on lead isotopes- a pilot study [J]. *Sci Total Environ*, 1995, 339(1/2/3): 267-272.
- [8] KEEGAN E, RICHTER S, KELLY I. The provenance of Australian uranium ore concentrates by elemental and isotopic analysis[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(4): 765-777.
- [9] Lothar Koch. Traces of evidence nuclear forensics & illicit trafficking[J]. *IAEA Bulletin*, 2003; 45(1): 21-23.
- [10] 黄达峰, 邓中国. 同位素质谱分析技术[M]. 北京: 化工出版社, 2006: 73-74.
- [11] COMPSTON W, OVERSBY V M. Lead isotopic analysis using a double spike[J]. *Geophys Res*, 1969, 74(17): 43-48.
- [12] DODSON M H. Simplified equations for double spike isotopic analysis[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1970, 34: 241-244.
- [13] CUMMING G L. Propagation of experimental error in lead isotope ratio measurements using the double spike method [J]. *Chem Geol*, 1973, 11(3): 157-165.
- [14] WOODHEAD J D, VOLK F, MCCLOCH M T. Routine lead isotope determinations using a ^{207}Pb - ^{204}Pb double spike: A long term assessment of analytical precision and accuracy[J]. *Analyst*, 1995, 120: 35-39.
- [15] POWELL R, WOODHEAD J, HERGT J. Uncertainties on lead isotope analyses: Deconvolution in the double-spike method[J]. *Chem Geol*, 1998, 148(1/2): 95-104.
- [16] WOODHEAD J D, HERGT J M. Application of the 'double spike' technique to Pb isotope geochronology [J]. *Chemical Geology*, 1997, 138(3/4): 324-329.
- [17] 王林森, 张利. 用双稀释法测定地质样品中的铅同位素组成 [J]. *矿物岩石*, 2003, 23(2): 44-48.
WANG Linsen, ZHANG Li. Pb Isotopic analysis of geological samples using ^{204}Pb - ^{207}Pb double thinner [J]. *Mineral Petrol*, 2003, 23(2): 44-48 (in Chinese).
- [18] 常向阳. 铅同位素研究新进展—“双稀释剂”测定方法和“AGSO-CSIRO”模式年龄 [J]. *地质地球化学*, 1999, 2(27): 93-99.
CHANG Xiangyang. Lead isotope measurements by the “double spike” technique and “AGSO-CSIRO” Pb model age [J]. *Geology Geochemistry*, 1999, 2(27): 93-99 (in Chinese).
- [19] 郭庆军, 杨卫东, 余娅. 铅同位素/双稀释剂同位素定年法计算方法研究 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2000, 3(19): 114-117.
GUO Qingjun, YANG Weidong, YU Ya. Research on the calculating ways of “double spike” isotopic dating method of lead isotope [J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 2000, 3(19): 114-117 (in Chinese).
- [20] AMELIN Y, DAVIS W J. Isotopic analysis of lead in sub-nano gram quantities by TIMS using ^{202}Pb - ^{205}Pb spike [J]. *J Anal at Spectrom*, 2006, 21(10): 1053-1061.