

唐索寒, 李津, 梁细荣, 等. 钕同位素比值 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 标准溶液研制[J]. 岩矿测试, 2017, 36(2): 163 - 170.

TANG Suo-han, LI Jin, LIANG Xi-rong, et al. Reference Material Preparation of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ Isotope Ratio[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(2): 163 - 170. 【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 2017. 02. 010】

钕同位素比值 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 标准溶液研制

唐索寒¹, 李津¹, 梁细荣², 张利国³, 李国占⁴, 濮巍⁵, 李潮峰⁶, 杨岳衡⁶, 储著银⁶, 张俊⁷, 侯可军⁸, 王晓明⁹

1. 中国地质科学院地质研究所, 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037;
2. 中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;
3. 国土资源部武汉地质矿产研究所同位素地球化学实验室, 湖北 武汉 430205;
4. 国土资源部天津地质矿产研究所实验测试室, 天津 300170;
5. 南京大学地球科学系同位素地球化学实验室, 江苏 南京 210093;
6. 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;
7. 国家海洋局第一海洋研究所海洋环境测试中心, 山东 青岛 260061;
8. 中国地质科学院矿产资源研究所, 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037;
9. 核工业北京地质研究院, 核工业地质分析测试研究中心, 北京 100029)

摘要: 钕同位素比值($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)是 Sm - Nd 同位素方法的关键量值, 由于被测样品的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值变化范围很小, 所以对 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值测试的精准度要求很高(精度优于 0.005%)。为了获得高精度和高准确度的测试数据, 分析过程中所用 Nd 同位素标准物质起着重要作用。以往的 Nd 同位素标准物质都是氧化钕, 经过近三十年有的已消耗殆尽。本文阐述了钕同位素比值 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 标准溶液的研制, 经检验标准溶液的均匀性和稳定性良好, 由 11 家实验室协同定值, 采用 MC - TIMS 和 MC - ICP - MS 方法测定 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 确定了 Nd 同位素标准溶液的特性值 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512438$, 不确定度为 5×10^{-6} 。此标准溶液于 2015 年 5 月获得国家标准样品证书(批号为 GSB 04 - 3258—2015), 可被用于地质、资源、海洋、环境、考古等多种样品 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值测定时的仪器校准和分析过程的质量监控。

关键词: 标准溶液; 钕同位素比值 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$; 特性值; 多接收热电离质谱法; 多接收电感耦合等离子体质谱法
中图分类号: TQ421.31; O614.335; O657.63 **文献标识码:** A

自然界中钕(Nd)有七个同位素: ^{142}Nd 、 ^{143}Nd 、 ^{144}Nd 、 ^{145}Nd 、 ^{146}Nd 、 ^{148}Nd 和 ^{150}Nd , 相对丰度分别为 27.11%、12.17%、23.85%、8.30%、17.22%、5.73%和 5.62%, 其中部分 ^{143}Nd 是由 ^{147}Sm 经 α 衰变产生。钐-钕(Sm - Nd)同位素方法已成为地球科学和宇宙科学研究中非常重要的工具。例如, 可以利用 ^{147}Sm 的天然放射性测定地质年龄, 同时可以根据 Sm - Nd 等时线推算地质体形成时的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 初始值, 示踪成矿成岩物质来源^[1-2]。可以通过海洋沉积物 Nd 同位素特征研究古海洋和

古气候来源和演化过程^[3-4]。

由于 ^{147}Sm 半衰期为 106 Ma, 天然样品中由此产生的 ^{143}Nd 很少, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 变化甚微, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值万分之一的变化将导致 40 Ma 的年龄偏差^[5], 若要识别 Nd 同位素的微小变化, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 测量精度须优于 0.005%。为了达到好的测量精度, 精准的测量方法和适宜的标准物质是最基本的保证。近年来, 随着仪器性能和分析技术的提高以及地学研究的需要, 在我国开展钕同位素 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值分析的实验室不断增加。长久以来, 各实验室都是以

收稿日期: 2017 - 01 - 20; 修回日期: 2017 - 03 - 22; 接受日期: 2017 - 03 - 26

基金项目: 国土资源公益性行业科研专项经费项目(201511064)

作者简介: 唐索寒, 研究员, 主要研究方向同位素地球化学。E-mail: tangsuohan@163.com。

英国 JMC Nd (CatalogueNo. JMC321)、美国 La Jolly Nd 作为钕同位素分析标准物质,近十年来使用较多的是日本 JNdi - 1 Nd 标准物质,它们都是三氧化二钕 (Nd_2O_3) 固体,由多个实验室测定得到公认的钕同位素比值 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$,这些标准物质在 Nd 同位素的测试中发挥了重要作用。但是, JMC Nd 和 La Jolly Nd 早已售罄,早期开展 Sm - Nd 同位素研究的实验室可能尚存少量 JMC Nd 和 La Jolly Nd,新建实验室已经无法得到。而 JNdi - 1 Nd 标准物质未公开发售,只是为合作研究提供,限制了实验室大量使用。我国现有的 GBW04419 和 GBW04440 分别是 中国地质科学院地质研究所(原地质矿产部地质研究所)研制的钐钕地质年龄标准物质和中国计量科学院研制的钕同位素丰度标准物质。GBW04419 是玄武岩岩石粉末,测定其同位素比值时需要先进行化学分离纯化,不适于作仪器校正的标准物质。GBW04440 主要用于同位素绝对丰度测量,不能作地质样品的钕同位素比值 ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) 分析标准物质。所以需要研制一个用于钕同位素 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值分析的标准物质,便于各实验室用于质谱仪器校正和测试过程数据质量监控。

中国地质科学院地质研究所同位素实验室研制了 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位素比值分析标准溶液,遵循 GB/T 15000 系列导则,按照 GB/T 15000.3—2008《标准样品定值的一般原则和统计方法》^[6]、GB/T 15000.5—1994《化学成分标准样品技术通则》^[7] 和 GB/T 15000.9—2004《化学分析中的校准和有证标准样品的使用》标准^[8],对备选标准溶液进行了均匀性和稳定性检验,协同国内另外十家实验室共同完成了备选标准溶液的定值工作,于 2015 年获得国家质量监督检验检疫总局国家标准化委员会批准的中华人民共和国国家标准样品证书(批号为 GSB 04 - 3258—2015),以下简称 GSB Nd。本文主要阐述了 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位素比值备选标准溶液的选取、均匀性和稳定性检验、11 家实验室合作定值结果,并总结了目前用于质谱仪 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位素比值测定时常用的钕同位素标准物质及其在分析中的使用方法。

1 标准溶液选择与制备

按照 GB/T 15000.5—1994《化学成分标准样品技术通则》之第二篇——液体化学成分标准样品技术通则,选用基准或标准的纯物质制成的标准样品应有代表性,其稳定性和均匀性应符合标准样品的预期要求,选取物料的基本组成及性能数值应有代

表性和适应性,制备的标准样品应有足够的数量。在确定备选标准样品时,首先要选择纯度高、杂质元素含量尽可能低的溶液,其次要有足够的代表性,适用于分析对象。选择钕同位素备选标准溶液时,第一考虑溶液纯度,特别是在 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 测定过程中, Ce 和 Sm 由于同质异位素影响,对测定干扰最大,是特别关注的问题。第二考虑 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值尽可能接近于实际地质样品。经过初测,最终确定美国 Alfa Aesar 公司生产的钕分析标准溶液作为备选钕同位素标准溶液,其 Ce 和 Sm 含量相对较低 (Ce/Nd = 0.000042%, Sm/Nd = 0.0031%), 它的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值大于 0.512。

备选标准溶液分装是在洁净度为千级的超净实验室进行。使用进口的聚四氟乙烯瓶(2000 mL)和高密度聚乙烯小瓶(15 mL),经纯化过的硝酸和超纯水反复清洗干净后烘干备用。将三瓶(同一批号,每瓶 500 mL)钕分析标准溶液,合并于 2000 mL 聚四氟乙烯瓶中,充分混匀后,分装至高密度聚乙烯小瓶中,每瓶 10 mL,含 Nd 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 5% 硝酸介质,共 150 瓶。瓶口密封,再装入塑料密封盒中密闭保存。

2 钕同位素比值 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 测定方法

钕同位素比值测定采用多接收热电离质谱法 (MC - TIMS)^[9-11] 和多接收电感耦合等离子体质谱法 (MC - ICP - MS)^[12-16],可以直接测定钕同位素备选标准溶液的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值,精度好于 0.005%。

MC - TIMS 方法参照 GB/T 17672—1999《岩石中铅、铈、钕同位素测定方法》,用微量注射器取 1~2 μL 钕备选标准溶液涂在预先处理好的样品带(进口镱带)的中心,利用点样机缓慢加电流至 1 A,使溶液蒸干,加上电离带和屏蔽罩,然后装在质谱仪上抽真空,真空好于 10^{-7} mbar 时开始测定。测定时,先给电离带加电流至 4 A,再缓慢加大蒸发带电流,至 ^{144}Nd 强度稳定在 1.5 V 以上后,采用多接收法拉第杯,以静态模式测量 Nd 离子流强度。 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 测量值以 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ 归一化进行仪器质量分馏校正^[17]。一般 10 次扫描为 1 组 (block),以 10 个 block 值统计为一个 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 测量数据结果。

MC - ICP - MS 测定 Nd 同位素比值的方法也有十多年的历史,相比于 TIMS 方法更快捷。MC - ICP - MS 以 Ar 气为载气,采用多法拉第杯静态接收模式,测量 Nd 的不同质量离子流强度。Nd 备选标

准溶液,通过逐级稀释,使测试液的 Nd 含量在 $0.05 \sim 0.1 \mu\text{g}/\text{mL}$,介质为 $0.1 \text{ mol}/\text{L}$ 硝酸。标准溶液的均匀性和稳定性检验是在中国地质科学院地质研究所同位素实验室进行,Nd 同位素测定是用 Nu Plasma HR 型等离子体质谱仪测定的。该仪器是双聚焦型 MC-ICP-MS,用 Ar 气作为载气,有 12 个法拉第杯和 3 个离子计数器。Nd 同位素测定全部采用法拉第杯,分别以 1、2、3、4、5、6、7、8、9 法拉第杯接收质量为 150、148、147、146、145、144、143、142 和 140 的信号,其中 147 和 140 是用于检测校正 Sm 和 Ce 对于 Nd 的干扰。样品溶液通过 DSN-100 型膜去溶雾化引入等离子体发生器,检测接收信号强度,当 ^{144}Nd 强度达到 $2 \sim 4 \text{ V}$ 时开始采集数据。数据采集每点的积分时间为 20 s ,每组数据采集之前进行 20 s 的背景测定,通常每组 (block) 采集 20 个数据,以 4 个 block 值统计为一个测量数据结果,质量分馏校正方法同 TIMS 方法^[17]。

3 标准溶液的均匀性和稳定性检验

3.1 标准溶液的均匀性检验

均匀性检验是用不低于定值方法的精密度和具有足够灵敏度的测量方法在重复性实验条件下进行。从 150 个分装单元中随机抽取 15 个,每个样品分别取 3 份,每份取 $1 \mu\text{L}$,以 $0.1 \text{ mol}/\text{L}$ 硝酸稀释至 10 mL ,得到含 Nd 的 $0.1 \mu\text{g}/\text{mL}$ 测试液,利用 MC-ICP-MS 进行质谱测定。钕同位素备选标准溶液均匀性检验采用 GB/T 15000.3—2008/ISO Guide35:2006 推荐的方差分析法^[18],备选标准溶液特性量值 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 的检验结果列于表 1。

由表 1 可见, $F < F_{\alpha}(\nu_1, \nu_2)$,说明钕同位素备选标准溶液的均匀性符合要求。由于组间均方小于组内均方,估算出瓶间均匀性不确定度 u_{bb} ,当 u_{bb} 与均匀性检验分析方法重复性标准偏差 S_r 相近时,在特性值合成不确定度中要考虑不均匀性不确定度分量。

表 1 均匀性检验方差分析结果

Table 1 Variance analysis for homogeneity inspection of reference sample

项目	方差 SS	自由度 df	均方 MS	统计量 F	临界值 $F_{\alpha}(\nu_1, \nu_2)$	不确定度 u_{bb}	标准偏差 S_r^2
组间	3.2×10^{-10}	14	2.3×10^{-11}	0.67	2.04	1.7×10^{-6}	5.8×10^{-6}
组内	1.1×10^{-9}	30	3.4×10^{-11}				

3.2 标准溶液的稳定性检验

标准溶液的稳定性包括短期稳定性和长期稳定性。短期稳定性考虑了标准溶液存放和运输的极端条件,检测了夏冬两季、 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 和 50°C 恒温 8 h 和经过搬运 (飞机、火车运输) 前后的特性值没有变化,均在测量误差范围内。

长期稳定性的研究是考察溶液在给定贮存条件下的长期稳定性。钕同位素备选标准溶液在洁净、不超过 30°C 的室温贮存条件下存放,在两年的研制期间对溶液进行了多次特性值测定,变化趋势如图 1 所示。

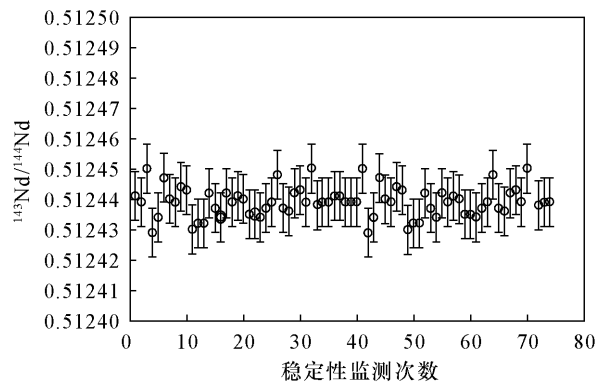


图 1 二十四个月期间标准溶液 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 测定值的变化

Fig. 1 Variation in analytical results for reference sample in 24 months

将多次特性值测量数据统计,采用 t 检验法,即利用一元线性拟合模型为稳定性研究基本模型,通过斜率 b_1 、截距 b_0 、标准偏差 S 和斜率标准偏差 $S(b_1)$,对斜率 b_1 的显著性进行统计检验,斜率 b_1 的绝对值为 8.5×10^{-8} ,检验临界值 $t_{0.95, n-2} \times S(b_1)$ 为 1.1×10^{-7} ,说明斜率是不显著的,检验结果证明溶液是稳定的。长期稳定性不确定度估计值 U_{lis} 为 7.8×10^{-7} 。

4 定值及不确定度

4.1 定值实验室及定值方法

钕同位素备选标准溶液定值按照标准样品工作导则 GB/T 15000.3—2008 和 GB 15000.5—94,采用多家实验室协作定值,即本实验室和我国另外 10 家实验室参加了定值,这些实验室开展钕同位素比值分析多年,有相关资质,按照规范进行钕同位素备选标准溶液测试。表 2 列出了定值单位 (按分析结果报告先后为序)、定值方法和定值所使用的仪器。

4.2 定值数据

每个实验室分析2或3份样品,共提供6组测量数据。由样品均匀性检验表明,所有样品分装单元不存在明显的差异,每个实验室提供的全部数据都可以认为是同一水平样品的重复测定结果。各实验室定值分析结果列于表3,结果表明,¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd的测量值范围为0.512413~0.512454,各实验室提供的所有¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd的测量值精度都好于0.0002%。

4.3 定值数据统计检验结果

对每个实验室提供的各组数据用格拉布斯法(Grubbs)检验,没有发现可疑值。利用达戈斯提诺法(D'Agostoon)对全部66个数据的正态性进行检验,所有数据呈正态分布。而后将每个实验室测得数据的平均值,构成一组新的测定数据,用科伦检验法检验各实验室平均值间为等精度,采用单因素方差分析方法进行定值及不确定度计算,获得铈同位素备选标准溶液定值结果为0.512438,定值不确定度 u_{char} 为 1.5×10^{-6} 。

表2 标准溶液¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd定值实验室及定值使用方法

Table 2 Summary of participating laboratories, methods and equipment used for measurements of the ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd ratio

实验室编号	实验室名称	定值方法	仪器型号(生产国)
Lab 1	中国地质科学院地质研究所同位素实验室	MC-ICP-MS	Nu Plasam HR (英国 Nu Instuments 公司)
Lab 2	中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室	MC-ICP-MS	ISOPROBE (英国 GV 公司)
Lab 3	国土资源部武汉地质矿产研究所同位素地球化学实验室	TIMS	MAT 261 (德国 Finnigan 公司)
Lab 4	国土资源部天津地质矿产研究所实验测试室	TIMS	TRITON (美国 Thermo 公司)
Lab 5	南京大学地球科学系同位素地球化学实验室	MC-ICP-MS	NEPTUNE-plus (美国 Thermo 公司)
Lab 6	中国科学院地质与地球物理研究所固体同位素实验室	TIMS	MAT 262 (德国 Finnigan 公司)
Lab 7	中国科学院地质与地球物理研究所多接收器电感耦合等离子体质谱实验室	MC-ICP-MS	NEPTUNE (美国 Thermo 公司)
Lab 8	中国科学院地质与地球物理研究所固体同位素实验室	TIMS	ISOPROBE-T (英国 GV 公司)
Lab 9	国家海洋局第一海洋研究所海洋环境测试中心	MC-ICP-MS	Nu Plasam HR (英国 Nu Instuments 公司)
Lab 10	中国地质科学院矿产资源研究所同位素实验室	MC-ICP-MS	NEPTUNE (美国 Thermo 公司)
Lab 11	核工业北京地质研究院核工业地质分析测试中心	TIMS	ISOPROBE-T (英国 GV 公司)

表3 标准溶液¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd定值分析结果

Table 3 The analytical data of ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd for reference samples

实验室编号	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd测量值						平均值
	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	
Lab 1	0.512431	0.512433	0.512441	0.512450	0.512446	0.512447	0.512441
Lab 2	0.512433	0.512430	0.512435	0.512432	0.512426	0.513434	0.512432
Lab 3	0.512438	0.512448	0.512432	0.512435	0.512443	0.512439	0.512439
Lab 4	0.512440	0.512450	0.512439	0.512437	0.512448	0.512437	0.512442
Lab 5	0.512445	0.512440	0.512446	0.512440	0.512448	0.512432	0.512442
Lab 6	0.512440	0.512448	0.512421	0.512452	0.512427	0.512432	0.512437
Lab 7	0.512429	0.512439	0.512435	0.512437	0.512430	0.512437	0.512434
Lab 8	0.512431	0.512441	0.512433	0.512448	0.512452	0.512437	0.512440
Lab 9	0.512434	0.512440	0.512454	0.512445	0.512431	0.512428	0.512439
Lab 10	0.512450	0.512432	0.512435	0.512435	0.512443	0.512450	0.512441
Lab 11	0.512413	0.512416	0.512434	0.512435	0.512438	0.512424	0.512427

4.4 总不确定度

采用 GB/T 15000.3—2008/ISO Guide35:2006 推荐的不确定度基本模型对 Nd 同位素标准溶液特性值不确定度进行分析,主要考虑批内瓶间差异引起的不均匀性不确定度分量 ($u_{bb} = 1.7 \times 10^{-6}$, 见表 1)、实验室保存引起的长期不稳定性不确定度分量 ($u_{ls} = 7.8 \times 10^{-7}$, 见 3.2 节) 和协作测定的不确定度分量 ($u_{char} = 1.5 \times 10^{-6}$, 见 4.3 节)。总不确定度 (U_{CRM}) 采用下式进行合成,包含因子 (k) 等于 2, 最终计算总不确定度 U_{CRM} 为 5×10^{-6} 。

$$U_{CRM} = k\sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{ls}^2}$$

图 2 显示了参加定值的 11 家实验室的测试数据分布和各自数据误差范围 ($2s$), 虚线表示 Nd 同位素标准溶液的最终推荐值 (¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.512438)。同时体现了协同定值实验室仪器测试的精准度和一致性。

5 钕同位素标准物质的应用

5.1 目前国内外常用钕同位素标准物质的测定结果

目前国内外测试¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd时常用于仪器校正的三种标准物质,分别是 JMC Nd、La JollyNd 和 JNdi-1 Nd。它们的¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd参考值和在本文研制 Nd 同位素标准溶液期间对它们的测定值列于表 4。另外,地质样品¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd分析时,需要经过溶样、化学分离和质谱测试,常用的两个地质标样 BCR-2 和 GBW04419 都是玄武岩粉末,用于监测整个分析过程。利用所研制 Nd 同位素标准溶液,监测地质标样的质谱测试过程,地质标样¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd的测定结果和参考值也汇总于表 4。

表 4 中的数据显示,所有测定值与参考值相近,四个纯 Nd 参考标准物质的特性值¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd形成梯度范围,对于测定不同¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd比值的样品可以进行更有效的监控。

表 4 常用 Nd 同位素比值分析标准物质分析结果

Table 4 Measurement results of certified reference materials

标准物质	制造国	成分	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	
			参考值	测定值
JMC	英国	三氧化二钕 固体	0.511137 ^[19]	0.511125
La Jolly	美国		0.511856 ^[20]	无
JNdi-1	日本		0.512115 ^[21]	0.512115
GSB04-3258-2015 (本项目)	中国	硝酸钕溶液	本项目	0.512438
BCR-2	美国	玄武岩粉末	0.512633 ^[22]	0.512638
GBW04419	中国	玄武岩粉末	0.512725	0.512718

5.2 本项目组研制的钕同位素标准溶液的实际应用

本项目组研制的钕同位素标准溶液是 Nd 的单一元素溶液,它适用于质谱测试时仪器校准,当仪器测试条件确定,通过标准溶液确定仪器的质量分馏系数,再通过另外一个标准可以验证仪器工作条件的可靠性,在分析样品的过程中根据不同岩性样品穿插不同标准溶液,从而实现相互检验,监控仪器状态,以保证测试数据的精准性。图 3 是在钕同位素标准溶液研制期间,三个标准物质 GSB Nd、JNdi-1 Nd 和 JMC Nd 的¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd值分析结果,GSB Nd 的测试结果为 0.512436 ~ 0.512443,平均值为 0.512440。JNdi-1 Nd 的测试结果为 0.512111 ~ 0.512124,平均值为 0.512115。JMC Nd

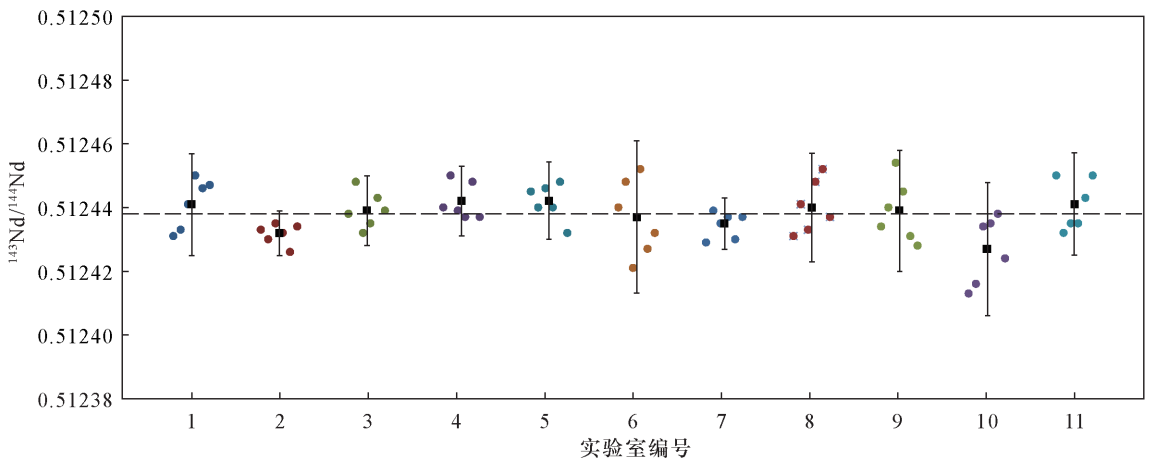


图 2 各实验室定值数据分布

Fig.2 Characterization data of ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd for reference samples obtained from different laboratories

的测试结果为 0.511122 ~ 0.511129, 平均值为 0.511125。这进一步说明仪器稳定, 测试数据可靠。GSB Nd、JNdi - 1 Nd 和 JMC Nd 的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 分析结果呈现从高到低不同梯次, 在测定不同样品的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 时可以作为监控仪器状态和评判数据质量的参考。

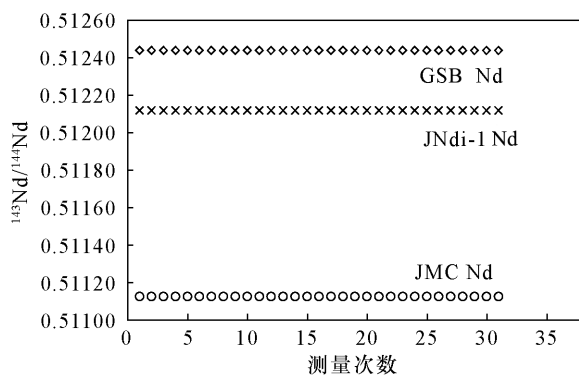


图3 GSB Nd、JNdi - 1Nd 和 JMC Nd 标准物质的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值测量的重现性

Fig. 3 Repeatability of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio measurements in GSB Nd, JNdi - 1 Nd and JMC Nd certified reference materials

地质样品的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值大部分介于 0.509 ~ 0.5135 之间, JMC Nd 和 JNdi - 1 Nd 标准物质的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值相对较低, 适用于 Nd 同位素比值较低的样品测试, 而 GSB04 - 3258—2015 钕同位素标准溶液的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值更接近于某些地质样品。实际应用时, 根据测试样品的钕同位素比值, 选用接近于被测样品钕同位素比值范围的标准物质可以更有效地监控仪器, 确保样品 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 测试数据的高精度和高准确度。

6 结论

GSB04 - 3258—2015 是我国目前第一个获得国家标准样品证书的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值标准样品。该标准溶液使用方便, 如用热电离质谱法测试时直接取 1 μL 溶液涂于蒸发带上即可; 用多接收电感耦合等离子体质谱法测试时, 将溶液逐级稀释至 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 即可。这个标准溶液的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值相比于原有的国际上通用的标准物质略高, 弥补了以往所用钕同位素标准物质的不足, 更适合于不同 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值的样品测试。

GSB04 - 3258—2015 钕同位素比值国家标准样品, 其均匀性和稳定性良好, 由 11 家实验室协同定

值, 给出了 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 特性量值, 其标准值为 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512438$, 总不确定度为 5×10^{-6} 。该标准溶液可用于地质、资源、海洋、环境、考古等多种样品 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值测定时的仪器 (热电离质谱和多接收器电感耦合等离子体质谱) 校准和分析过程的质量监控, 可以满足我国开展 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值分析的实验室使用, 使测定 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值时有同一的标准尺度, 便于不同实验室数据的相互比较。

7 参考文献

- [1] Faure G, Mensing T M. *Isotopes: Principles and Applications* (3rd Edition) [M]. Wiley (Hoboken, NJ, USA), 2005: 436 - 451.
- [2] Hu P Y, Zhai Q G, Jahn B M, et al. Early Ordovician granites from the South Qiangtang terrane, Northern Tibet: Implications for the early Paleozoic tectonic evolution along the Gondwanan proto-Tethyan margin [J]. *Lithos*, 2015, 220 - 223: 318 - 338.
- [3] Blaser P, Lippold J, Gutjahr M, et al. Extracting foraminiferal seawater Nd isotope signatures from bulk deep sea sediment by chemical leaching [J]. *Chemical Geology*, 2016, 439: 189 - 204.
- [4] Dera G, Prunier J, Smith P L, et al. Nd isotope constraints on ocean circulation, paleoclimate, and continental drainage during the Jurassic breakup of Pangea [J]. *Gondwana Research*, 2015, 27: 1599 - 1615.
- [5] 陈道公, 支霞臣, 杨海涛. 地球化学 [M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 2009: 272.
Chen D G, Zhi X C, Yang H T, et al. *Geochemistry* [M]. Hefei: China University of Science and Technology Press, 2009: 272.
- [6] GB/T 15000. 3—2008/ISO Guide 35: 2006. 标准样品工作导则 (3)—标准样品定值的一般原则和统计方法 [S].
GB/T 15000. 3—2008/ISO Guide 35: 2006. Directives for the Work of Reference Materials (3)—Reference Materials—General and Statistical Principles for Certification.
- [7] GB/T 15000. 5—94. 标准样品工作导则 (5)—化学成分标准样品技术通则 [S].
GB/T 15000. 5—94. Directives for the Work of Reference Materials (5)—Technologic Rules for Reference Materials of Chemical Composition [S].
- [8] GB/T 15000. 9—2004. 标准样品工作导则 (9)—分析化学中的校准和有证标准样品的使用 [S].
GB/T 15000. 9—2004. Directives for the Work of Reference Materials (9)—Calibration in Analytical

- Chemistry and Use of Certified Reference Materials[S].
- [9] 濮巍,赵葵东,凌洪飞,等. 新一代高精度高灵敏度的表面热电离质谱仪(Triton TI)的Nd同位素测定[J]. 地球学报,2004,25(2):271-274.
Pu W, Zhao K D, Ling H F, et al. High precision Nd isotope measurement by Triton TI Mass spectrometry[J]. Acta Geoscientica Sinica,2004,25(2):271-274.
- [10] Li C F, Li X H, Li Q L, et al. Directly determining $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratios using thermal ionization mass spectrometry for geological samples without separation of Sm-Nd[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011,26:2012-2022.
- [11] Chu Z Y, Chen F K, Yang Y H, et al. Precise determination of Sm, Nd concentrations and Nd isotopic compositions at the nanogram level in geological samples by thermal ionization mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2009,24:1534-1544.
- [12] Luais B, Telouk P, Albar de F. Precise and accurate neodymium isotopic measurements by plasma-source mass spectrometry[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1997,61(22):4847-4854.
- [13] 梁细荣,韦刚健,李献华,等. 多收集器等离子体质谱快速精确测定钕同位素比值[J]. 岩矿测试,2002,21(4):247-251.
Liang X R, Wei G J, Li X H, et al. Rapid and precise measurement for $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotopic ratios using a multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer[J]. Rock and Mineral Analysis,2002,21(4):247-251.
- [14] Wombacher F, Rehkämper M. Investigation of the mass discrimination of multiple collector ICP-MS using neodymium isotopes and the generalised power law[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18: 1371-1375.
- [15] 何学贤,唐索寒,朱祥坤,等. 多接收器等离子体质谱(MC-ICP-MS)高精度测定Nd同位素方法[J]. 地球学报,2007,28(4):405-410.
He X X, Tang S H, Zhu X K, et al. Precise measurement of Nd isotopic ratios by means of multi-collector magnetic sector inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Acta Geoscientica Sinica,2007,28(4):405-410.
- [16] Yang Y H, Zhang H F, Chu Z Y, et al. Combined chemical separation of Lu, Hf, Rb, Sr, Sm and Nd from a single rock digest and precise and accurate isotope determinations of Lu-Hf, Rb-Sr and Sm-Nd isotope systems using multi-collector ICP-MS and TIMS[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2010, 290: 120-126.
- [17] O'Nions R K, Hamilton P J, Evensen N M. Variations in $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in oceanic basalts[J]. Earth and Planetary Science Letters,1977,34:13-22.
- [18] 全国标准物质管理委员会. 标准物质定值原则和统计学原理[M]. 北京:中国质检出版社,2011.
National Administrative Committee for Certified Reference Material. Reference Material General and Statistical Principles for Certification[M]. Beijing: China Zhijian Publishing House,2011.
- [19] Jahn B M, Bernard-Griffiths J, Charlott R, et al. Nd and Sr isotopic compositions and REE abundances of Cretaceous MORB (Holes 417D and 418A, Legs 51, 52 and 53)[J]. Earth and Planetary Science Letters,1980, 48:171-184.
- [20] Thirlwall M F. Long-term reproducibility of multicollector Sr and Nd isotope ratio analysis[J]. Chemical Geology, 1991,94:85-104.
- [21] Tanaka T, Togashi S, Kamioka H, et al. JNdi-1: A neodymium isotopic reference in consistency with La Jolla neodymium[J]. Chemical Geology,2000,168:279-281.
- [22] Raczek I, Jochum K P, Hofmann A W. Neodymium and strontium isotope data for USGS reference materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, GSP-1, GSP-2 and eight MPI-DING reference glasses[J]. The Journal of Geostandards and Geoanalysis,2003,27(2):173-179.

Reference Material Preparation of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ Nd Isotope Ratio

TANG Suo-han¹, LI Jin¹, LIANG Xi-rong², ZHANG Li-guo³, LI Guo-zhan⁴, PU Wei⁵, LI Chao-feng⁶, YANG Yue-heng⁶, CHU Zhu-yin⁶, ZHANG Jun⁷, HOU Ke-jun⁸, WANG Xiao-ming⁹

1. Laboratory of Isotope Geology, Ministry of Land and Resources, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;
2. Key Laboratory of Isotope Geochronology and Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
3. Laboratory of Isotope Geochemistry, Wuhan Institute of Geology and Mineral Resource, Ministry of Land and Resources, Wuhan 430205, China;
4. Laboratory of Geoanalysis and Geochronology, Tianjin Institute of Geology and Mineral Resource, Ministry of Land and Resources, Tianjin 300170, China;
5. Laboratory of Isotope Geochemistry, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China;
6. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;
7. The First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration of China, National Marine Environmental Monitoring Center, Qingdao 260061, China;
8. Laboratory of Isotope, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;
9. Research Center of Geoanalysis, Ministry of Nuclear Industry, Beijing Research Institute of Uranium of Geology, Beijing 100029, China)

Highlights

- GSB 04 – 3258—2015 is the first certified $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio reference material in China.
- GSB 04 – 3258—2015 can be used to calibrate Multicollector Thermal Ionisation Mass Spectrometer (MC-TIMS) and Multicollector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (MC-ICP-MS).
- The $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio value of GSB 04 – 3258—2015 is close to that of geological samples.

Abstract: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio is the key for Sm-Nd isotope method. The $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio of geological samples varies within a small range, and thus the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio analysis must be precise. In order to obtain high precision and high accuracy of the analytical data, the analysis process involving Nd isotope reference material plays an important role. The previous Nd isotope reference material is neodymium oxide, which have been exhausted in recent three decades. A national reference material of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio was introduced in this paper, which shows sufficient homogeneity and stability.

The certified value of this reference material was determined by eleven participating laboratories using MC-TIMS and MC-ICP-MS. The $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio value for the reference material is 0.512438, with a combined expanded uncertainty ($k = 2$) of 5×10^{-6} . The standard solution gets certification in May, 2015 and the Serial number is GSB 04-3258—2015. The standard solution can be used for quality monitoring of the equipment calibration and analysis process during the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio determination for geology, resources, ocean, environment, archaeological and other type samples.

Key words: reference materials; $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio; certified value; Multicollector Thermo Ionization Mass Spectrometry; Multicollector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

