

汪瑾, 卞霄鹏, 杨涛. “On Peak Zero”校正多接收等离子体质谱同位素分析中的原理和应用[J]. 岩矿测试, 2022, 41(6): 987-996.

WANG Jin, BIAN Xiaopeng, YANG Tao. The Principle and Application of “On Peak Zero” Correction in MC-ICP-MS Analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(6): 987-996.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202204040071】

“On Peak Zero”校正多接收等离子体质谱同位素分析中的原理和应用

汪瑾, 卞霄鹏, 杨涛*

(南京大学地球科学与工程学院, 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏 南京 210023)

摘要: 多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS) 因具有样品通量高、ICP 源电离能力强、质量分辨率高等优点, 被广泛应用于同位素比值的精确测量。几十年来, 标样-样品-标样间插法(SSB) 一直用于校正仪器测量过程中的质量歧视, 以获得准确的同位素组成结果, 但在待测样品含量较低时, 测量结果容易受到背景信号的影响。“On Peak Zero”校正将背景信号从总测试信号中扣除, 是一种有效的扣除背景干扰的方法, 并已得到广泛的应用, 但尚没有系统探究这种校正背后的数学原理。本文通过数学推导和近似替代建立了同位素组成受背景信号影响的数学公式, 并对不同浓度的 Li、S、Fe、Sr、Nd 和 Pb 标准溶液进行实验分析, 对运用“On Peak Zero”方法校正这些同位素测试值的数学原理进行了阐述。研究结果表明: 目标元素浓度越低, 空白溶液的信号强度对待测样品分析准确度的影响越大, 而“On Peak Zero”方法可以较好地消除空白溶液对样品测试的影响。本文以实验结果为基础展示了对该数学公式的数据拟合, 模拟结果与本文研究的实际实验结果保持一致。该模型很好地解释了背景浓度对同位素测试值的影响, 有助于理解“On Peak Zero”校正多接收等离子体质谱同位素分析中的应用。

关键词: 多接收电感耦合等离子体质谱法(MC-ICP-MS); 同位素分析; 背景干扰; On Peak Zero; 数学模拟
要点:

- (1) “On Peak Zero”是扣除背景干扰的有效方法, 利用数学推理和近似代入可以建立“On Peak Zero”校正的理论数学模型。
- (2) “On Peak Zero”校正之前, 同位素比值的测试值与实际值之间有偏差, 此差值与该同位素信号强度之间函数关系的图形为双曲线。“On Peak Zero”校正之后, 同位素比值的测试值与实际值在误差范围内保持一致。
- (3) “On Peak Zero”校正的数学模型有助于理解其同位素测试中消除空白溶液引入的背景干扰的相关原理。

中图分类号: O657.63 文献标识码: A

多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS) 因其高样品通量、能够电离元素周期表中几乎所有元素的能力、高精度的测试结果, 以及可以同时测量多种同位素而被广泛应用于同位素比值的测量^[1-3]。为了在 MC-ICP-MS 测试中获得精确的

同位素比值数据, 需要解决一些问题, 包括同质异位素的干扰、基体效应和仪器的质量歧视^[1,2,4-9]。为了避免同质异位素和基体效应的干扰, 通常首先需要进行化学提纯, 以便从样品基质中分离出分析物^[10-13]。同时, 正确校正质量分馏对于用 MC-ICP

收稿日期: 2022-04-04; 修回日期: 2022-07-24; 接受日期: 2022-08-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41573004)

第一作者: 汪瑾, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。E-mail: WangJin36@smail.nju.edu.cn。

通信作者: 杨涛, 博士, 副教授, 主要从事矿床地球化学研究。E-mail: yangtao@nju.edu.cn。

-MS 获得准确的同位素比值至关重要。对于主要由“离子扩散”和“空间电荷”效应引起的仪器质量分馏^[1,2,8,14-16],有几种不同的校正方法,例如双/三稀释剂技术、内标法和外部标样-样品-标样间插法(SSB)^[1-4,17-19]。

几十年来,因为SSB法的操作比较简单并且测试相对稳定^[1,4,12,20-21],已被用于校正许多同位素体系的质量歧视,尤其是用于校正稳定同位素的质量歧视。当应用SSB法确定未知样品的同位素比值时,其真实同位素比值是通过将未知样品插在两个标样之间,从而用相邻标样质量分馏系数的平均值作为样品的分馏系数来计算。利用SSB法获得准确同位素结果的关键是标样和样品具有相同的性质,此时质量分馏是稳定的(即在标样和样品之间交替测试时,质量分馏的变化是平稳的)。因此,在使用SSB法时,需要仔细匹配样品和标样中的基质组成和分析物浓度^[1]。为了确保标样和样品具有相同的基质,通常需要严格的化学提纯步骤来分离出基质组成^[12,22];另一种途径是,制备与样品基质相匹配的标样^[6]。

然而,当使用SSB法测试浓度较低的待测样品时,影响目标同位素测试结果的因素有溶剂中的杂质组成或仪器的记忆效应,这些影响因素无法直接通过仪器参数的调试来消除,这使得测试的同位素比值有较大偏差。例如,当 S_{Alfa} 标样浓度 $<2\mu\text{g/g}$ 时,S同位素组成的测试值随浓度的降低而越来越高,偏差最高达到 $>1\%$ ^[12]。在Ba低浓度样品的同位素测试实验中,Ba同位素测试值随样品浓度的降低而升高^[23]。在分析Li的研究中,Magna等^[24]推测,如果经过足够的时间去清洗,可以充分降低仪器的记忆效应,使测得的同位素比值与浓度无关。在Lin等^[5]的研究中,通过使用5%氯化钠冲洗溶液,实现并保持了非常低的Li浓度背景。相似的,在测试B同位素时,使用酸化的0.6%氯化钠冲洗溶液可以降低测试溶液的B背景信号^[25];为降低Os的记忆效应,可使用玻璃雾化器以及5%盐酸-乙醇混合溶液作为清洗液^[26-27]。但是,这些淋洗方法的应用只能降低仪器的记忆效应,并不能完全消除仪器记忆效应的影响。而通过将背景信号从总测试信号中扣除的方式(简称“On Peak Zero”)可以消除背景信号的干扰,该方法已被广泛应用于样品的实际测试中^[23,28-29]。多种同位素体系均可通过“On Peak Zero”来保证不同分析浓度下同位素组成测试值的一致性。对稳定Sr同位素组成($^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)的研究表

明,通过“On Peak Zero”步骤扣除了背景信号,用SSB法测得的 $\delta^{88}/^{86}\text{Sr}$ 值在 $25\mu\text{g/L}$ 至 $50\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内保持一致($\text{RSD}=4\%$)^[19];此外,“On Peak Zero”方法还可以消除Rb、Sr的记忆效应^[30],并且解决载气引入的Kr干扰问题^[31-32]。在应用“On Peak Zero”校正背景信号的影响后,样品和标样之间的浓度比值在0.1~2范围内,Cu同位素值在误差范围内没有差异^[29]。此外,有研究在分析中从总强度中扣除背景值后(即作“On Peak Zero”处理),Li、Mg、Cu同位素组成分别在 $50\mu\text{g/L}$ 至 $200\mu\text{g/L}$ 、 $50\mu\text{g/L}$ 至 $300\mu\text{g/L}$ 、 $100\mu\text{g/L}$ 至 $300\mu\text{g/L}$ 浓度范围内保持了很好的重复性^[33]。

在硫同位素测量中,标样与样品之间浓度差异造成的 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏差可达到 -25.55% 之多^[34]。经观察发现,这种巨大的同位素比值随浓度的偏差可以被成功校正,因为 $\delta^{34}\text{S}$ 的测量值与标样参考值之间的差异($\Delta^{34}\text{S}$),是与标样和样品之间的浓度比($I_{\text{std}}/I_{\text{imp}}$)呈线性相关。本文根据溶液中同位素组成的特点,通过数学推导和近似替代建立了“On Peak Zero”校正的数学公式。基于上述模型,详细研究了“On Peak Zero”对同位素测试准确性的影响,探讨了包括Li、S、Fe、Sr、Nd和Pb在内的多个同位素体系中该数学公式的拟合情况。为使对模型的验证更加全面,这些元素从轻到重涵盖了很大的质量范围,研究结果有助于推动“On Peak Zero”方法在MC-ICP-MS同位素分析的应用。

1 实验部分

1.1 实验样品和主要试剂

1.1.1 标准样品选择

各元素单元标准储备溶液均采用同位素标准纯试剂。

Li、Sr、Pb元素的标准试剂来自美国国家标准局(NIST)制定的“标准参照样品(SRM)”,编号分别为NIST SRM 8545、NIST SRM 987和NIST SRM 981。Fe元素的标准试剂来自欧洲标准局标准物质IRMM-14。Nd同位素标准试剂来自信越化学工业株式会社提纯的 Nd_2O_3 (称为JNdi-1)。选取以上这些国际标准样品可将本实验与前人的数据进行对比。

S元素的标准试剂购自南京化学试剂股份有限公司生产的硫酸铵粉末(称为AS),纯度为99.0%(w/w),编号为CAS No. 7783-20-2。

AS为本实验室的硫同位素标样,选取该标准样品的目的是与本实验室之前研究的数据进行对比。

1.1.2 实验样品配制

用2%(V/V)硝酸将标准试剂稀释至特定浓度后(如表1中所列)配制出样品溶液。在这些不同浓度的溶液中,选取一定浓度的一种溶液为工作标样,作为对照。以Sr同位素为例,配制了一套不同浓度的NIST SRM 987标准溶液,其中Sr浓度分别为20、40、80、120、160、200、400、600和800 $\mu\text{g/L}$ 。在这些溶液中,以200 $\mu\text{g/L}$ 作为工作标样。对于每种元素,考虑到质谱仪检测器的上限为50V(使用 $10^{11}\Omega$ 放大器),选择的实验浓度范围确保了信号范围几乎包括现实中可能遇到的所有情况(大多数同位素信号范围在 $\sim 0.1\text{V}$ 至 30V)。

1.1.3 主要试剂

用于稀释和冲洗的水均来自于在 $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 条件下运行的Milli-Q系统(Millipore, Billerica, MA, USA)。高纯硝酸通过亚沸蒸馏制备。所有用于样品制备和储存的瓶子和试管都在10%硝酸中浸泡至少24h,并用Milli-Q水冲洗3次。所有标准溶液和样品溶液均在超净实验室中制备,并在2%(V/V)硝酸中稳定后用于分析。

1.2 同位素测量方法

同位素测量在内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室进行。使用Neptune Plus MC-ICP-MS(ThermoFisher, Bremen, 德国),其通过ESI PFA 50 $\mu\text{L/min}$ 雾化器与石英雾化室相连。Neptune Plus MC-ICP-MS是一种双聚焦扇形磁场仪器,具有可变色散(17%)离子光学。它配备了9个可移动的法拉第杯检测器,包括1个固定的中央法拉第杯和8个位于中心杯两侧的可移动法拉第杯。实验过程中,通过调节入口狭缝的宽度可以实现低、中、高三种分辨率模式进行测量。在本研究中,硫和铁的同位素测量在中质量分辨率模式下进行,以分离对同位素分析有影响的分子或多原子离子干扰(例

如 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 对 ^{32}S 的干扰^[12], $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 对 ^{56}Fe 的干扰^[35]),而其他元素(Li, Sr, Nd, Pb)的同位素测量在低质量分辨率模式下进行。工作参数总结在表2中,冷却气流速 $\sim 15\text{L/min}$,辅助气流量 $\sim 0.90\text{L/min}$ 。同位素测量由4组测试组成,每组测试10次,每次测试积分时间为 4.194s 。

对空白、标样和样品的测试贯穿整个实验过程。在测试每个样品或标样之前需先测量空白溶液[即2%(V/V)硝酸],以监测本底的信号。对于每个元素,以表1列出的特定浓度样品作为工作标样,以其他浓度的溶液作为样品,不断重复SSB法的测量顺序(即空白 \rightarrow 标样 \rightarrow 空白 \rightarrow 样品 \rightarrow 空白 \rightarrow 标样),以消除质谱仪测试过程中的质量歧视。

表2 Neptune Plus MC-ICP-MS同位素测试的主要操作条件设置和参数

Table 2 Main operating conditions and parameters for isotopic measurements using Neptune Plus MC-ICP-MS

质谱仪及参数	工作条件设置
MC-ICP-MS	ThermoFisher Neptune Plus
冷却气(Ar)流速	$\sim 15\text{L/min}$
辅助气(Ar)流速	$\sim 0.90\text{L/min}$
样品气(Ar)流速	$\sim 1.028\text{L/min}$
提取透镜电压	$\sim 2000\text{V}$
界面锥	Ni锥(H)
分析器压力	$\sim 10^{-9}\text{Torr}$
射频正向功率	$\sim 1200\text{W}$
数据获取参数	工作条件设置
质量分辨率	S和Fe选择中质量分辨率; 其余元素选择低质量分辨率
获取模式	静态
检测器	法拉第杯

1.3 数据处理和质量控制

本研究利用Iolite软件^[36]实现了用SSB法校正

表1 MC-ICP-MS测试使用的Li、S、Fe、Sr、Nd、Pb标准物质编号、浓度及信号强度

Table 1 Reference materials, concentrations and signal intensities of Li, S, Fe, Sr, Nd and Pb used in MC-ICP-MS measurements

元素	标准物质编号	工作标样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	样品溶液浓度 ($\mu\text{g/L}$)	工作标样信号 强度(V)
Li	NIST SRM 8545	100	分别为: 10, 20, 40, 60, 80, 200, 300, 400, 500	~ 1.4
S	AS	10000	分别为: 1000, 3000, 5000, 7000, 9000, 15000, 20000	~ 3.7
Fe	IRMM-14	1000	分别为: 100, 200, 400, 600, 800, 2000, 3000	~ 8.5
Sr	NIST SRM 987	200	分别为: 20, 40, 80, 120, 160, 400, 600, 800	~ 8.0
Nd	JNdi-1	200	分别为: 20, 40, 80, 120, 160, 400, 600, 800, 1000, 2000	~ 2.8
Pb	NIST SRM 981	200	分别为: 20, 40, 80, 120, 160, 400, 600, 800, 1000	~ 5.6

注: 信号强度是所研究元素丰度最高的同位素的信号强度。

样品同位素测试比值质量歧视的计算。质谱测试的原始数据也通过 Iolite 进行处理。所有同位素的数据处理方法 (Data Reduction Scheme, DRS) 文件均由作者编写。数据处理程序主要包括: 本底扣除、标样间插、 δ 值的计算。

该算法首先将空白信号间插到相邻的两个样品 (标样) 中间, 再用“On Peak Zero”扣除这一空白信号的本底。关于空白信号的设置和处理过程将在下一节进行详细描述和讨论。然后利用交叉测试样品与标样得到相邻标样的仪器同位素分馏因子, 根据标样测试的时间对样品同位素的测试进行插值, 继而确定样品的分馏因子。标样的插值是通过选择 Iolite 软件里“Automatic”样条类型选项实现的。最后, 根据等式 (1) 计算样品的 δ 值。本实验中给出的内部精度和外部不确定度是由 Iolite 计算的。

1.4 “On Peak Zero”校正同位素比值的数学方法

溶液的同位素组成以 delta - (δ) 值来表示 (等式 1):

$$\delta_{\text{smp}} = \left(\frac{R_{\text{m}}^{\text{smp}}}{R_{\text{m}}^{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

式中: $R_{\text{m}}^{\text{smp}}$ 和 $R_{\text{m}}^{\text{std}}$ 分别是样品和标样的测试值。在后续拟合研究中, 每种元素都选择了一对特定的同位素组合, 即 Li、S、Fe、Sr、Nd、Pb 的 R_{m} 值分别为 ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 、 ${}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$ 、 ${}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$ 、 ${}^{88}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ 、 ${}^{146}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}$ 、 ${}^{208}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$ 。

应用 SSB 方法时, 标样和样品交替测试。因此, 应用于上述等式的 $R_{\text{m}}^{\text{std}}$ 是根据间插在样品分析之间的两个运行标样的测试值计算得出的。通常选择线性插值, 所以 $R_{\text{m}}^{\text{std}}$ 可以表示为 (等式 2):

$$R_{\text{m}}^{\text{std}} = \frac{R_{\text{m}}^{\text{std1}} + R_{\text{m}}^{\text{std2}}}{2} \quad (2)$$

式中: $R_{\text{m}}^{\text{std1}}$ 和 $R_{\text{m}}^{\text{std2}}$ 是间插在样品分析之间的两个运行标样的同位素比值测试值。

样品溶液是纯的待分析溶液和空白溶液的混合物, 因此样品溶液的同位素组成计算如下 (等式 3):

$$R_{\text{mix}}^{\text{A/B}} = \frac{A_{\text{mix}}}{B_{\text{mix}}} = \frac{A_{\text{Analyte}} + A_{\text{BLK}}}{B_{\text{Analyte}} + B_{\text{BLK}}} \quad (3)$$

式中: $R_{\text{mix}}^{\text{A/B}}$ 是混合溶液 (即样品溶液) 中两种同位素 A 和 B 的摩尔比, A 和 B 分别是同位素 A 和 B 的摩尔量。下标“mix”、“Analyte”和“BLK”分别代表混合溶液、分析液、空白溶液。通过“On Peak Zero”程序, 首先从总信号 (即混合样品溶液信号) 中去除每个同位素的空白信号, 然后使用剩余的信号来确定

$R_{\text{Analyte}}^{\text{A/B}}$ 并最终计算出 δ 值。这就是可以通过“On Peak Zero”校正背景对同位素组成影响的原因。

上述等式 (3) 可以另写为等式 (4):

$$R_{\text{mix}}^{\text{A/B}} = \frac{A_{\text{Analyte}}/B_{\text{Analyte}}}{B_{\text{Analyte}} + B_{\text{BLK}}} \times B_{\text{Analyte}} + \frac{A_{\text{BLK}}/B_{\text{BLK}}}{B_{\text{Analyte}} + B_{\text{BLK}}} \times B_{\text{BLK}} \\ = \frac{B_{\text{Analyte}}}{B_{\text{Analyte}} + B_{\text{BLK}}} \times R_{\text{Analyte}}^{\text{A/B}} + \frac{B_{\text{BLK}}}{B_{\text{Analyte}} + B_{\text{BLK}}} \times R_{\text{BLK}}^{\text{A/B}} \quad (4)$$

如果所有 $R^{\text{A/B}}$ 值都除以相同的 $R_{\text{std}}^{\text{A/B}}$, 则可以将等式中的 R 值替换为 δ 值。此外, B_{Analyte} 和 B_{BLK} 替换为同位素 B 的信号强度, 同位素的信号强度可以在测量过程中直接获取。由于分析溶液和空白溶液的各同位素组成都接近于自然丰度, 因此为了操作更简单, 同位素 B 的信号强度可以用所研究元素丰度最高的同位素的信号强度代替。因此, 可以得到:

$$\delta_{\text{mix}} = \frac{I_{\text{Analyte}}}{I_{\text{Analyte}} + I_{\text{BLK}}} \times \delta_{\text{Analyte}} + \frac{I_{\text{BLK}}}{I_{\text{Analyte}} + I_{\text{BLK}}} \times \delta_{\text{BLK}} \quad (5)$$

这里 I 表示所研究元素中同位素丰度最高的同位素强度 (例如, I_{Li} 为 ${}^7\text{Li}$ 的信号强度)。

从等式 (5) 的左侧和右侧同时减去 δ_{Analyte} , 可以得到:

$$\delta_{\text{mix}} - \delta_{\text{Analyte}} = \frac{I_{\text{BLK}}}{I_{\text{Analyte}} + I_{\text{BLK}}} \times (\delta_{\text{BLK}} - \delta_{\text{Analyte}}) \quad (6)$$

因此, 得到最终的等式:

$$\delta_{\text{mix}} = \frac{I_{\text{BLK}}}{I_{\text{mix}}} \times \Delta_{\text{BLK-Analyte}} + \delta_{\text{Analyte}} \quad (7)$$

这里 $\Delta_{\text{BLK-Analyte}}$ 是 δ_{BLK} 和 δ_{Analyte} 之间的差, 并且 I_{mix} 是 I_{Analyte} 和 I_{BLK} 的总和。

对于某一种特定的元素, 假如配制溶液时, 使用的是相同的酸试剂等来制备不同浓度的样品溶液, 则等式 (7) 中的 I_{BLK} 、 $\Delta_{\text{BLK-Analyte}}$ 和 δ_{Analyte} 均认为是常数, 而 I_{mix} 是唯一的变量。因此, δ_{mix} 是 I_{mix} 的函数, 并且该函数的图像是双曲线, 与先前研究人员观察到的未经过“On Peak Zero”校正的同位素测试值随待测溶液浓度变化的趋势保持一致^[7,24,34,37]。

2 结果与讨论

2.1 “On Peak Zero”校正同位素比值的前后对比

在待测样品含量较低时, 同位素测量结果容易受到背景的影响, 此外, 由于使用 Iolite 软件处理同位素测试结果时, 本底扣除程序是必经步骤, 因此为了研究“On Peak Zero”校正对不同浓度样品溶液同位素测试值的影响, 本实验准备了两种空白文件: 一种称为人工空白, 将空白信号设为零, 即不扣除空

白信号;另一种称为实测空白,即扣除空白信号。将这两种空白信号值分别从总信号中减去,其中从总信号中减去实测空白即等效于“On Peak Zero”校正,结果如图1所示,下面将详细讨论。

人工空白文件中将所有空白的同位素信号设为零。当数据处理采用人工空白文件时,实际上没有从标样和样品的信号中减去任何信息,计算出样品的 δ 值见图1。图1中的线段表示2SE(标准误差:Standard Error)大小。

如图1所示,在未扣除背景影响时,除Nd以外的所有元素同位素组成都随浓度有明显的变化。对于Nd,所有样品溶液的 $\delta^{146}\text{Nd}$ 值变化均在0.05‰以内(如图1e)。对于同位素组成随浓度变化的其他元素(Li、S、Fe、Sr、Pb),尽管样品溶液具有与标准溶液相同的同位素组成,但不同浓度的溶液测得的 δ 值还是表现出与参考值有偏差(即偏差为0‰)。对于Li、S、Sr和Pb,当样品浓度低于工作标样浓度时,测得的 δ 值小于参考值;而当样品浓度高于工作标样浓度时,测得的 δ 值大于参考值。此外,样品的 δ 值随着分析物浓度的增加而单调递增。Fe与Li、S、Sr和Pb有相似的现象,但样品 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值随着分析

物浓度的增加而单调递减。同时值得注意的是,随着分析物浓度的增加,所有元素的内部精度都更好了。

对于不同元素,由背景信号造成的同位素组成随浓度变化的显著程度有所不同。这里用测量的 δ 值与参考值之间的最大差值来评估这种影响的显著程度。对于Li、S、Fe、Sr和Pb,最大差值分别为-18.22‰、-7.21‰、10.12‰、-0.88‰和-0.51‰。显然,-18.22‰、-7.21‰和10.12‰对于Li、S和Fe三种元素来说均是巨大的同位素比值变化;-0.88‰和-0.51‰对Sr和Pb而言也很显著,因为它们属于重核元素。

事实上,本研究中由分析物浓度差异引起的Fe的最大 δ 差值(即10.12‰)已超出自然地质储库中的Fe同位素变化(通常在5‰范围内^[38])。同样的,本研究中观察到的 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 值-0.88‰的偏差与自然范围相比非常显著,例如IAPSO海水的 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 值约为0.38‰^[19],显生宙海水的 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 值变化在0.5‰以内^[39];块状硅酸盐地球的 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 值约为0.27‰^[18]。总之,该结果观察到的巨大同位素差值表明,若不在数据处理过程中消除背景信号对待测

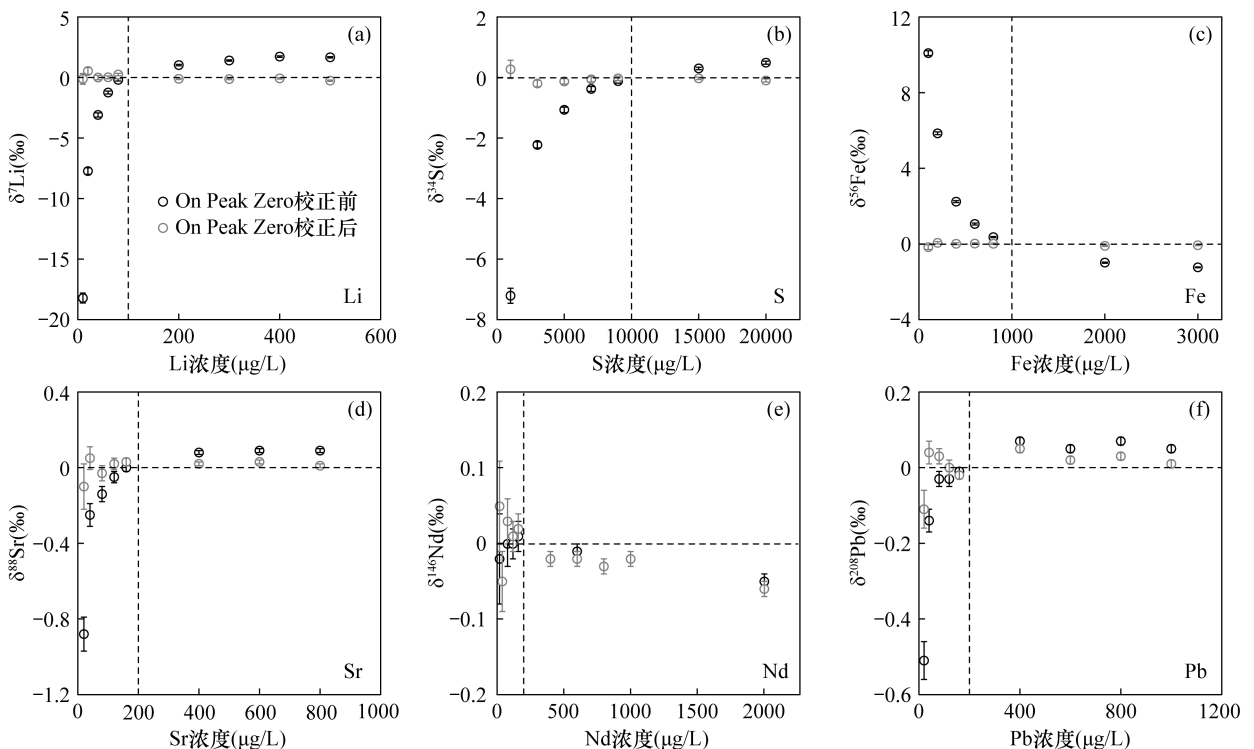


图1 MC-ICP-MS测试中“On Peak Zero”对不同浓度下所研究元素的同位素(Li、S、Fe、Sr、Nd和Pb)测量的校正效果

Fig. 1 The “On Peak Zero” correction to studied isotopic determination of different elements (Li, S, Fe, Sr, Nd and Pb) in different concentrations during MC-ICP-MS measurement

样品同位素比值的影响,则可能导致真实值和测量值之间出现大于测试误差范围的偏差。

当经过“On Peak Zero”校正同位素比值,即扣除实测空白溶液的信号时,上面观察到的同位素组成随浓度变化的现象消失了。如图1所示,对于所有元素,在测量误差范围内,不同浓度样品溶液的 δ 测量值与理论值(即0‰)一致,背景信号的影响被消除了。因此,通过严格扣除空白信号,可以成功地消除不同浓度下背景信号对同位素比值的影响。

2.2 “On Peak Zero”校正同位素比值的数学模拟结果

基于1.4节推导的数学公式,图1中观察到的现象可作如下解释。为了使解释更加具体,下面以Sr同位素测量为例进行说明。

本研究在Sr同位素的测量中,工作标样含有200 $\mu\text{g/L}$ 的Sr,而其他样品溶液含有与标样不同浓度的Sr。样品和标样都是待分析溶液(即NIST SRM 987的Sr标准溶液)和空白溶液的混合物。图1中的Y轴代表样品溶液的 δ 值(相对于标准溶液)。图1中样品溶液的 δ 值也代表了 $\Delta_{\text{smp-std}}$ 值(也就是 δ_{smp} 和 δ_{std} 之间的差值, δ 值均是相对于标样而言)。鉴于 δ_{std} 将其本身作为标准,其值为零。

当没有扣除本底时, δ_{std} 可以表示为:

$$\delta_{\text{stdmix}} = \frac{I_{\text{BLK}}}{I_{\text{stdmix}}} \times \Delta_{\text{BLK-Analyte}} + \delta_{\text{Analyte}} \quad (8)$$

δ_{smp} 表示为:

$$\delta_{\text{smpmix}} = \frac{I_{\text{BLK}}}{I_{\text{smpmix}}} \times \Delta_{\text{BLK-Analyte}} + \delta_{\text{Analyte}} \quad (9)$$

因此, $\Delta_{\text{smp-std}}$ 可以表示为:

$$\Delta_{\text{smp-std}} = \delta_{\text{smpmix}} - \delta_{\text{stdmix}} = \frac{I_{\text{BLK}}}{I_{\text{smpmix}}} \times \Delta_{\text{BLK-Analyte}} - \frac{I_{\text{BLK}}}{I_{\text{stdmix}}} \times \Delta_{\text{BLK-Analyte}} \quad (10)$$

在等式(10)中, $\Delta_{\text{smp-std}}$ 实际上是图1中的 δ 值;在等号右边, I_{BLK} 、 $\Delta_{\text{BLK-Analyte}}$ 和 I_{stdmix} 是常数,而 I_{smpmix} 是某一特定样品的唯一变量。要注意的是, $\Delta_{\text{smp-std}}$ 和 $\Delta_{\text{BLK-Analyte}}$ 都是相对于标样而言的(例如,200 $\mu\text{g/L}$ 的NIST SRM 987 Sr溶液标样)。

对于每个元素,通过将 I_{BLK} 、 $\Delta_{\text{BLK-Analyte}}$ 和 I_{stdmix} 代入等式(10),就可以模拟出 $\Delta_{\text{smp-std}}$ 伴随 I_{smpmix} 的相关变化。各元素的 I_{BLK} 、 $\Delta_{\text{BLK-Analyte}}$ 和 I_{stdmix} 值均在表3中列举出来,结果如图2所示。选择Fe、Sr和Nd作为例子来展示模拟结果,因为这三个元素分别代表了元素受背景信号影响的三种不同形式。具体来说,对于Fe元素, $\Delta_{\text{smp-std}}$ 随着样品浓度(即 I_{smpmix})的增加而单调递减(如图2a);对于Sr元素, $\Delta_{\text{smp-std}}$ 随着 I_{smpmix} 的增加而单调递增(如图2b);对Nd元素来说, $\Delta_{\text{smp-std}}$ 几乎不随样品浓度的变化而变化(如图2c)。根据等式(10)和图1中的数据,其他元素的模拟结果可以很容易地实现。

如图2所示,对于Fe和Sr,所有的测试数据在测量误差范围内都落在理论曲线上(图2中的红线)。对于Nd,尽管测试数据和理论曲线之间存在差异,但它们之间 $\Delta_{\text{smp-std}}$ 值的差异在0.05‰以内,这并不影响等式(10)的可靠性。因此,通过比较测试数据和模拟曲线,关于“On Peak Zero”校正同位素测试值的模型得到了验证。

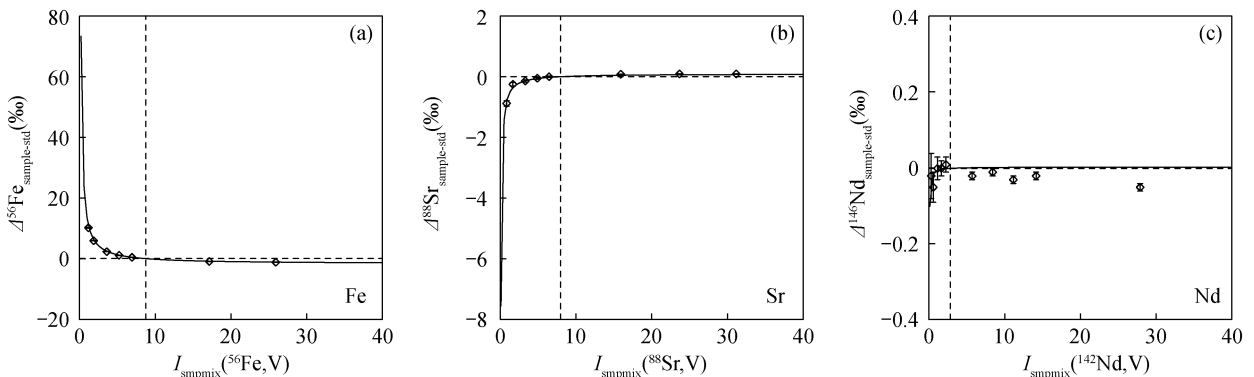


图2 应用数学公式对(a) Fe、(b) Sr和(c) Nd同位素的模拟结果

Fig. 2 Simulation results of the mathematical model applied to (a) Fe, (b) Sr, and (c) Nd isotopes

表 3 每个元素的 I_{BLK} 、 I_{stdmix} 和 $\Delta_{\text{BLK-Analyte}}$ 参数值Table 3 I_{BLK} , I_{stdmix} and $\Delta_{\text{BLK-Analyte}}$ values for each element

元素	I_{BLK} (V)	I_{stdmix} (V)	$\Delta_{\text{BLK-Analyte}}$ (‰)
Li	0.0037	1.43	-609
S	0.005	3.74	-614
Fe	0.158	8.55	95
Sr	0.017	8.00	-45
Nd	0.0004	2.80	-26
Pb	0.0024	5.63	-115

注:“ I_{BLK} ”和“ I_{stdmix} ”表示信号强度是所研究元素的所有同位素的信号强度之和。 $\Delta_{\text{BLK-Analyte}} = \delta_{\text{BLK}} - \delta_{\text{Analyte}}$ 。对于每一种元素,工作标准溶液(例如,对 Sr 来说是 200 $\mu\text{g/L}$ NIST SRM 987 溶液)被用来当作计算 $\Delta_{\text{BLK-Analyte}}$ 的标样。

Bian 等^[34]对硫同位素进行了研究,发现 $\Delta^{34}\text{S}_{\text{sample-std}}$ 与标样和样品的浓度比 ($I_{\text{std}}/I_{\text{smpl}}$) 有线性相关关系 ($R^2 > 0.999$), 该研究根据这种线性相关关系构建了校正曲线,以校正硫同位素比值随浓度的变化。校正的结果是令人满意的,但线性相关关系的根本原因却没有得到揭示。基于本研究中的上述讨论,现在可以回答 $\Delta^{34}\text{S}_{\text{sample-std}}$ 与 $I_{\text{std}}/I_{\text{smpl}}$ 是线性相关的原因:当未扣除空白溶液的信号时,根据等式 (10), $\Delta_{\text{sample-std}}$ 与 $1/I_{\text{smpmix}}$ 线性相关;考虑到标样的信号强度(即 I_{std}) 在一次实验过程中是相对稳定的, $\Delta_{\text{sample-std}}$ (即 $\Delta^{34}\text{S}_{\text{sample-std}}$) 也与 $I_{\text{std}}/I_{\text{smpmix}}$ 线性相关。这无疑解释了 $\Delta^{34}\text{S}_{\text{sample-std}}$ 和 $I_{\text{std}}/I_{\text{smpl}}$ 之间的线性相关关系。Bian 等^[34]研究中使用的 I_{smpl} 就是本研究中的 I_{smpmix} 。

实际上,在 Bian 等^[34]的研究中,空白溶液的 ^{32}S 信号是 $\sim 0.003\text{V}$, 而测量的空白溶液的 ^{34}S 信号是负值。鉴于负的 $^{34}\text{S}_{\text{BLK}}$ 信号是不可靠的,空白溶液的 ^{34}S 信号是根据硫的同位素自然丰度(即 $^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 22.13$) 和测量的 $^{32}\text{S}_{\text{BLK}}$ 信号确定的。当这种空白信号被扣除后,硫同位素比值随浓度的变化无法消除,上述的线性相关关系被保留下来。

本研究在硫的同位素测量过程中,法拉第杯检测器的基线校准被更严格地执行。在每次分析之前,确定先检测器的基线(30 个周期,每个周期 1.05s)。采用这种方案,空白溶液的测试信号对于 ^{32}S 和 ^{34}S 来说都是正数。当这种空白信号的测试值从原始信号中去除后,背景信号对硫同位素组成的影响就被消除了。

2.3 不同溶液中背景信号的影响

下面将讨论空白溶液的测试信号值和同位素组

成。空白溶液的测试信号主要受到法拉第杯背景噪声和 2% 硝酸中本底的影响^[1,17,19,40]。尽管检测器的基线校准(Baseline Calibration)每天都进行,由于空白溶液的信号很低,空白溶液的测试信号很容易受到法拉第杯背景的影响。这也解释了表 3 中巨大的 $\Delta_{\text{BLK-Analyte}}$ 值,该值主要由 δ_{BLK} 值(相对于标准溶液)决定。以前的研究确实报道了空白 δ 值的巨大偏差值。以 Li 为例,Jeffcoate 等^[41]报告了一个约 -200% 的空白 $\delta^7\text{Li}$ 值;而 Rosner 等^[37]则估计了一个低于 -450% 的空白 $\delta^7\text{Li}$ 值。

表 3 中空白溶液的信号对于除 Sr 和 Fe 以外的所有元素都是有代表性的。在实验室中, Sr 和 Fe 的空白信号通常分别为 0.0004V (^{88}Sr) 和 0.003V (^{56}Fe), 而在本研究中则分别为 0.017V (^{88}Sr) 和 0.158V (^{56}Fe), 这比正常信号值高得多。因此,对于 Sr 和 Fe 来说,所用的酸试剂可能被轻微污染。然而,正是由于这些较高的空白信号值, Sr 和 Fe 实验中观察到了更明显的背景信号对同位素组成的影响,有助于理解对空白信号的监测和扣除空白信号的重要性。然而,尽管 Sr 和 Fe 的空白信号很高,但在去除空白信号后,仍然可以通过本文策略成功地消除背景信号的影响,这再次验证了“On Peak Zero”校正同位素测试值的可靠性和必要性。

3 结论

本研究对“On Peak Zero”方法校正同位素测试值背后的数学原理进行了介绍。通过数学推导和近似替代,建立了待测溶液同位素组成受背景信号影响的数学公式,并对不同浓度的 Li、S、Fe、Sr、Nd 和 Pb 标准溶液进行实验分析和数据模拟。结果表明,待测样品含量越低,空白溶液的信号对同位素比值的测试值影响越大。当空白信号没有被扣除时,同位素组成的测试值随浓度有明显的变化。对空白信号进行扣除后,同位素组成随浓度而改变的现象被成功消除了,测试值与真实值在误差范围内没有差异。本研究对实验结果的数据拟合模拟结果与实际实验结果保持一致,这种数据拟合有助于“On Peak Zero”方法在多接收电感耦合等离子体质谱同位素分析的应用。

根据这项研究,在使用 SSB 方法时,仔细监测空白信号并从总信号中扣除空白信号以获得准确的结果是非常重要的。当扣除空白信号时,对低含量待测样品较准确地开展同位素组成测量是可以实现的。

4 参考文献

- [1] Albarède F, Telouk P, Blichert-Toft J, et al. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(12): 2725-2744.
- [2] Yang L. Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS: A review [M]//*Mass Spectrometry Reviews*. John Wiley & Sons, 2009: 990-1011.
- [3] Yang L, Tong S, Zhou L, et al. A critical review on isotopic fractionation correction methods for accurate isotope amount ratio measurements by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(11): 1849-1861.
- [4] Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, et al. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry; Implications for use as geochemical tracers [J]. *Chemical Geology*, 2000, 163(1-4): 139-149.
- [5] Lin J, Liu Y, Hu Z, Yang L, et al. Accurate determination of lithium isotope ratios by MC-ICP-MS without strict matrix-matching by using a novel washing method [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(2): 390-397.
- [6] Lin A J, Yang T, Jiang S Y. A rapid and high-precision method for sulfur isotope $\delta^{34}\text{S}$ determination with a multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometer; Matrix effect correction and applications for water samples without chemical purification [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2014, 28(7): 750-756.
- [7] Bryant C J, McCulloch M T, Bennett V C. Impact of matrix effects on the accurate measurement of Li isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) under "cold" plasma conditions [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18(7): 734-737.
- [8] Vanhaecke F, Dams R, Vandecasteele C. "Zone model" as an explanation for signal behaviour and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1993, 8(3): 433-438.
- [9] Loula M, Kaňa A, Mestek O. Non-spectral interferences in single-particle ICP-MS analysis: An underestimated phenomenon [J]. *Talanta*, 2019, 202: 565-571.
- [10] Lemarchand D, Gaillardet J, Göpel C, et al. An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry analysis for river samples [J]. *Chemical Geology*, 2002, 182(2-4): 323-334.
- [11] Fortunato G, Mumić K, Wunderli S, et al. Application of strontium isotope abundance ratios measured by MC-ICP-MS for food authentication [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(2): 227-234.
- [12] Craddock P R, Rouxel O J, Ball L A, et al. Sulfur isotope measurement of sulfate and sulfide by high-resolution MC-ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2008, 253(3-4): 102-113.
- [13] Aggarwal J K, Sheppard D, Mezger K, et al. Precise and accurate determination of boron isotope ratios by multiple collector ICP-MS; Origin of boron in the Ngawha geothermal system, New Zealand [J]. *Chemical Geology*, 2003, 199(3-4): 331-342.
- [14] Tanner S D. Space charge in ICP-MS; Calculation and implications [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1992, 47(6): 809-823.
- [15] Maréchal C N, Télouk P, Albarède F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 1999, 156(1-4): 251-273.
- [16] Albarède F, Albalat E, Télouk P. Instrumental isotope fractionation in multiple-collector ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(8): 1736-1742.
- [17] Galer S J G. Optimal double and triple spiking for high precision lead isotopic measurement [J]. *Chemical Geology*, 1999, 157(3-4): 255-274.
- [18] Moynier F, Agranier A, Hezel D C, et al. Sr stable isotope composition of Earth, the Moon, Mars, Vesta and meteorites [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 300(3-4): 359-366.
- [19] Fietzke J, Eisenhauer A. Determination of temperature-dependent stable strontium isotope ($^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) fractionation *via* bracketing standard MC-ICP-MS [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7(8): Q08009.
- [20] Wieser M E, Buhl D, Bouman C, et al. High precision calcium isotope ratio measurements using a magnetic sector multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(7): 844-851.
- [21] Mason T F D, Weiss D J, Horstwood M, et al. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(2): 218-226.

- [22] 秦燕,徐衍明,侯可军,等. 铁同位素分析测试技术研究进展[J]. 岩矿测试,2020,39(2):151-161.
- Qin Y, Xu Y M, Hou K J, et al. Progress of analytical techniques for stable iron isotopes[J]. Rock and Mineral Analysis,2020,39(2):151-161.
- [23] Gou L F, Deng L. Determination of barium isotopic ratios in river waters on MC-ICP-MS[J]. Analytical Sciences,2019,35(5):18P329.
- [24] Magna T, Wiechert U H, Halliday A N. Low-blank isotope ratio measurement of small samples of lithium using multiple-collector ICPMS[J]. International Journal of Mass Spectrometry,2004,239(1):67-76.
- [25] He M Y, Deng L, Lu H, et al. Elimination of the boron memory effect for rapid and accurate boron isotope analysis by MC-ICP-MS using NaF[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2019,34(5):1026-1032.
- [26] Li J, Liang X R, Xu J F, et al. Simplified technique for the measurements of Re-Os isotope by multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS)[J]. Geochemical Journal,2010,44(1):73-80.
- [27] 李杰,梁细荣,董彦辉,等. 利用多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)测定镁铁-超镁铁质岩石中的铼-钨同位素组成[J]. 地球化学,2007,36(2):153-160.
- Li J, Liang X R, Dong Y H, et al. Measurements of Re-Os isotopic composition in mafic-ultramafic rocks by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICPMS)[J]. Geochemica,2007,36(2):153-160.
- [28] Pons M L, Millet M A, Nowell G N, et al. Precise measurement of selenium isotopes by HG-MC-ICPMS using a 76-78 double-spike[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2020,35(2):320-330.
- [29] Liu S A, Li D, Li S, et al. High-precision copper and iron isotope analysis of igneous rock standards by MC-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2013,29(1):122-133.
- [30] 戴梦宁,宗春蕾,袁洪林. 高 Rb/Sr 岩石样品中 Sr 同位素多接收等离子体质谱分析校正方法研究[J]. 岩矿测试,2012,31(1):95-102.
- Dai M N, Zong C L, Yuan H L. A calibration strategy of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio for rocks with high Rb/Sr measured by multiple collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis,2012,31(1):95-102.
- [31] Woodhead J, Swearer S, Hergt J, et al. *In situ* Sr-isotope analysis of carbonates by LA-MC-ICP-MS: Interference corrections, high spatial resolution and an example from otolith studies[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2005,20(1):22-27.
- [32] Davidson J, Tepley F, Palacz Z, et al. Magma recharge, contamination and residence times revealed by *in situ* laser ablation isotopic analysis of feldspar in volcanic rocks[J]. Earth and Planetary Science Letters,2001,184(2):427-442.
- [33] Hu Y, Teng F Z. Optimization of analytical conditions for precise and accurate isotope analyses of Li, Mg, Fe, Cu, and Zn by MC-ICPMS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2019,34(2):338-346.
- [34] Bian X P, Yang T, Lin A J, et al. Rapid and high-precision measurement of sulfur isotope and sulfur concentration in sediment pore water by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Talanta,2015,132:8-14.
- [35] Weyer S, Schwieters J B. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS[J]. International Journal of Mass Spectrometry,2003,226(3):355-368.
- [36] Paton C, Hellstrom J, Paul B, et al. Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2011,26(12):2508-2518.
- [37] Rosner M, Ball L, Peucker-Ehrenbrink B, et al. A simplified, accurate and fast method for lithium isotope analysis of rocks and fluids, and $\delta^7\text{Li}$ values of seawater and rock reference materials[J]. Geostandards and Geoanalytical Research,2007,31(2):77-88.
- [38] Hoefs J. Stable isotope geochemistry[M]. Springer Science & Business Media,2009.
- [39] El Meknassi S, Dera C T, de Raféllis M, et al. Sr isotope ratios of modern carbonate shells: Good and bad news for chemostratigraphy[J]. Geology,2018,46(11):1003-1006.
- [40] Lin J, Liu Y, Chen H, et al. Review of high-precision sr isotope analyses of low-Sr geological samples[J]. Journal of Earth Science,2015,26(5):763-774.
- [41] Jeffcoate A B, Elliott T, Thomas A, et al. Precise/small sample size determinations of lithium isotopic compositions of geological reference materials and modern seawater by MC-ICP-MS[J]. Geostandards and Geoanalytical Research,2004,28(1):161-172.

The Principle and Application of “On Peak Zero” Correction in MC-ICP-MS Analysis

WANG Jin, BIAN Xiaopeng, YANG Tao*

(State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

HIGHLIGHTS

- (1) “On Peak Zero” correction is an effective method to eliminate background interference. A mathematical model for the “On Peak Zero” correction can be established by mathematical reasoning and approximate substitution.
- (2) Without “On Peak Zero”, the bias between the measured isotope ratios and the real isotope ratios is a function of isotope signal intensities, and the graph of this function is a hyperbola. After the “On Peak Zero” correction, the measured value of the isotope ratio is consistent with the real value within experimental error.
- (3) The mathematical model for the “On Peak Zero” correction is useful for understanding the rationale in isotope measurements by eliminating background interference introduced by the blank solution.

ABSTRACT

BACKGROUND: Multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry (MC-ICP-MS) has been widely applied to accurate and precise measurements of isotope ratios due to its high sample throughput, strong ionization ability of ICP sources and high mass resolution. For decades, the standard-sample bracketing (SSB) method has been used to correct for instrumental mass bias during the measurement to achieve accurate results. When the content of the target isotope in samples is low, the measurement results are easily influenced by the background signals. “On Peak Zero” correction deducts the background signal from the total signal, which is an effective method to eliminate the background interference and has been widely used, but no research has been conducted to systematically explore the mathematical principles behind this correction.

OBJECTIVES: To establish a mathematical model for the “On Peak Zero” correction, and verify its confidence by applying it to isotope measurements of different concentrations of Li, S, Fe, Sr, Nd and Pb standard solutions.

METHODS: In this study, a mathematical model of the influence by the background signal on isotopic composition was established by mathematical reasoning and approximate substitution. Standard solutions of different concentrations of Li, S, Fe, Sr, Nd and Pb were prepared for the application of the “On Peak Zero” method through experimental analysis. Two types of blank signals were subtracted separately from the aggregate signals to simulate isotope measurements without and with “On Peak Zero” correction.

RESULTS: The results indicate that the lower the concentration of the target element, the greater is the blank solution signal influence on the accuracy of the sample to be tested, and the “On Peak Zero” method can better eliminate the influence of the blank solution on the sample measurements. The simulation results based on this model were consistent with the real experimental results in this study.

CONCLUSIONS: The mathematical model and the data explain well the effect of background concentration on the experimental isotope values, and are useful for understanding the application of the “On Peak Zero” method in MC-ICP-MS isotope analysis.

KEY WORDS: multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry (MC-ICP-MS); isotope analysis; background interference; On Peak Zero; mathematical simulation

