

利用 ICP-MS/MS 在质量转移模式下测量岩石中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值

应用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 无需对 ^{87}Sr 和 ^{87}Rb 进行预分离



作者

刘晓明¹

岳雅慧¹

杨一博¹

董硕飞²

¹ 中国科学院青藏高原研究所，
中国北京，100085

² 安捷伦科技（中国）有限公司，
中国北京，100102

前言

串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 越来越多地用于同位素比值的 (IR) 分析研究^[1-5]。地质学家使用半衰期长的放射性同位素来测定岩石和沉积物的年代，通常会根据所研究样品的类型来选择测定年代的方法。例如，许多含钾岩石中都富含铷 (Rb)，所以可将铷-锶 (Sr) β 衰变用于火成岩的定年，有时也用于变质岩和矿物^[5,6]。

锶 (Sr) 有四种天然同位素： ^{84}Sr (丰度 0.56%)、 ^{86}Sr (丰度 9.86%)、 ^{87}Sr (丰度 7.00%) 和 ^{88}Sr (丰度 82.58%)。虽然这是 Sr 的四种稳定同位素，但由于 ^{87}Rb β 衰变后会形成放射性的 ^{87}Sr ，因此 ^{87}Sr 的丰度会随着时间的推移发生变化。与 ^{86}Sr 相比， ^{87}Sr 的含量取决于环境或地质系统中 Rb 的原始浓度和放射性的积累时间。因此， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值可以用于示踪环境与地质过程^[7]。

常见的同位素比值测量技术，如热电离质谱 (TIMS) 或多收集器电感耦合等离子体质谱 (MC-ICP-MS)，为大多数同位素比值研究提供了出色的准确度和高精密度。但是，它们在测量 β 衰变产物同位素时效率较低，因为各自的母同位素会对子同位素产生同质异位素干扰。例如，在用 TIMS 或 MC-ICP-MS 进行分析之前，必须将 ^{87}Sr 与 ^{87}Rb 进行色谱分离，这样才能避免质量 87 处出现同质异位素干扰。这一过程费时费力，对于样品数量较多的典型地质和环境调查研究尤其如此。相比之下，使用 ICP-MS/MS 法则无需在分析之前分离 Rb/Sr，进而简化了样品处理步骤并提高了分析通量。ICP-MS/MS 法使用“化学分离”来解决同质异位素干扰，如之前使用安捷伦 ICP-MS/MS 仪器开展的研究所示^[1,5]。

在这些研究中，ICP-MS/MS 仪器的碰撞/反应池 (CRC) 使用反应性气体来分离 ^{87}Rb 对 ^{87}Sr 的同质异位素重叠，无需进行离线的色谱分离。当反应池气体与一种元素快速反应形成产物离子，而与另一种元素不反应（或反应缓慢）时，可以使用 ICP-MS/MS 来分离同质异位素干扰。虽然 CH_3F 、 N_2O 和 SF_6 等反应池气体在与 Sr^+ 反应时可提供比 O_2 更高的反应速率，但 O_2 在实验室中的应用更广泛，更适合常规应用。

本研究的目的是开发一种快速、高通量的常规方法，用于准确测定 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值，并使精密度优于 0.1% RSD。为实现这一目标，Agilent 8900 ICP-MS/MS 在 MS/MS 质量转移模式下运行，并以 O_2 作为反应池气体。

使用 ICP-MS/MS 在 O_2 质量转移模式下进行 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值分析

Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 使用两个完全相同的全尺寸四极杆 (Q1 和 Q2)，一个位于 ORS⁴ 反应池前，一个位于反应池后。和分析器质量过滤器一样，Q2、Q1 在高真空区域中运行，可以提供优异的分辨率和丰度灵敏度。这样可以精确选择进入反应池的离子，确保用于目标分析物离子和其原位质量干扰物质的反应一致且可预测。如图 1 所示，将 Q1 设为 m/z 87，则只有 Rb-87 和 Sr-87 会进入 O_2 加压的反应池。在反应池中， $^{87}\text{Sr}^+$ 与 O_2 反应形成 $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$ 产物离子，而 $^{87}\text{Rb}^+$ 不反应。第二个四极杆 (Q2) 设为 m/z 103，使 $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$ 可以通过四极杆到达检测器，不受干扰。

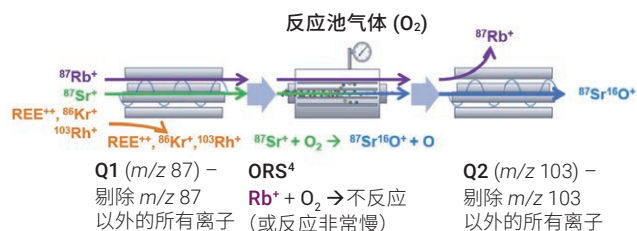


图 1. ICP-MS/MS 在质量转移模式下，以 O_2 作为反应池气体，以 $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$ 产物离子的形式测定 ^{87}Sr

使用质量转移模式分离 Sr 和 Rb 的效率

当 Sr^+ 离子与反应池中的 O_2 反应时，在流经反应池的短暂传输时间内，并不是所有的 Sr^+ 离子都会完成反应形成 SrO^+ 离子。要优化 O_2 流速，需要监测 $^{86}\text{Sr}^+$ (m/z 86) 和 $^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$ (m/z 102) 的每秒计数 (cps)。计算时，用 $Q1$ (m/z = 86) \rightarrow $Q2$ (m/z = 102) 的 cps 实测值除以 $Q1$ (m/z = 86) \rightarrow $Q2$ (m/z = 86) 的 cps 实测值。在 O_2 反应模式下，Sr 的质量转移效率在预期的 10%–14% 范围内^[8]。这一波动范围主要源于测定当天仪器的状况。

要评估反应池中形成的 $^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}^+$ 是否足以影响 $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$ 的测定，可以通过监测 ^{85}Rb 来间接地监测 ^{87}Rb ，也即监测 m/z 85 ($^{85}\text{Rb}^+$) 和 m/z 101 ($^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}^+$) 处的信号。首先，Q1 和 Q2 均设为 m/z = 85。标准物质 (RMs) 和岩石样品中 $^{85}\text{Rb}^+$ 的 cps 实测值在 6×10^5 到 4×10^6 之间（空白溶液中 $^{85}\text{Rb}^+$ 的 cps 通常低于 1）。然后，将 Q2 设为 m/z 101，测得的 cps 范围低于 1，表明反应池中形成的 $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}^+$ 极少。利用 ^{85}Rb (72.17%) 和 ^{87}Rb (27.83%) 的天然丰度，可以计算出 $^{87}\text{Rb}^+$ 转化为 $^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}^+$ 而产生的可能实际存在的 $^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}^+$ cps 值 (m/z = 103 处) 低于 0.4 cps。

在方法开发过程中，使用 ICP-MS/MS 测定的 RMs 和岩石样品的 Sr 浓度大多在 100 ng/mL 左右。这一浓度相当于 $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$ (m/z = 103) 的 $^{87}\text{Sr}^+$ cps 值超过 1×10^5 。因此， $^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}^+$ (m/z = 103) 对 $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$ (m/z = 103) 的干扰效应可以忽略不计。

实验部分

标样和样品前处理

为了确定方法的准确度和精密度，使用了三种美国地质调查局 (USGS) 开发的标准物质：哥伦比亚河玄武岩 (BCR-2)、夏威夷火山观测站玄武岩 (BHVO-2) 和安山岩 (AGV-2)。本研究共分析了 23 个岩石样品，包括玄武岩 (Rb/Sr 浓度比 0.02–0.12)、粗玄岩 (Rb/Sr 浓度比 0.04–0.10)、安山岩 (Rb/Sr 浓度比 0.76–0.87) 和流纹岩 (Rb/Sr 浓度比 5.6–9.1)。

所有 RMs 和样品均在中国科学院青藏高原研究所 (ITP-CAS) 采用经典的用于微量元素测定的加压酸消解法进行前处理。每个样品称取约 50 mg，加入纯化过的 HNO₃ 和 HF 各 1 mL 置于密闭容器中，在 190 °C 的烘箱中加热 36 小时进行样品消解。然后加入 0.25 mL HClO₄，将样品在 130 °C 的加热板上蒸发至近干状态。然后再加入 0.5 mL HNO₃，重复上述流程。将样品在 170 °C 下进行进一步加热，直到形成白烟。再次加入 0.5 mL 40% HNO₃ 后，将样品放入 130 °C 烘箱中加热 3 小时复溶。冷却后，向样品中加入 49.5 mL 去离子水，以备 ICP-MS/MS 分析。

仪器

使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 进行分析。进样系统包括具有 2.5 mm 内径中心管的石英炬管、石英雾化室、玻璃同心雾化器和镍尖接口锥。使用标准蠕动泵和 Agilent SPS 4 自动进样器将样品引入 ICP-MS/MS 中。

在质量转移模式下，以 O₂ 作为反应池气体，测定 ⁸⁷Sr 和 ⁸⁶Sr。通过测定 Sr 的产物离子 ⁸⁷Sr¹⁶O⁺ 和 ⁸⁶Sr¹⁶O⁺（分别在 *m/z* = 103 和 *m/z* = 102 处），避免了 ⁸⁷Rb 对 ⁸⁷Sr 的同质异位素干扰。表 1 列出了典型的仪器操作参数。

在整个分析工作流程中，每测定两到三个样品后测定一次含 100 ng/mL Sr 的 BCR-2 RM 样品溶液，以确保质量歧视校准处于最新状态。不同元素质量的离子以不同的效率通过 ICP-MS 时，会出现仪器质量歧视，导致同位素比值测量不准确。Agilent ICP-MS MassHunter 软件会自动更新质量歧视校正参数。

表 1. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 同位素比值分析的 ICP-MS/MS 运行参数和采集设置

参数	设置
RF 功率 (W)	1550
采样深度 (mm)	8.0
雾化器气体流速 (L/min)	1.15
动能歧视电压 (V)	–6.0
反应池气体流速 (mL/min)	0.45 (满量程的 30%)
轴向加速电压 (V)	1.0
Q1→Q2 质量 (<i>m/z</i>)	86→102 87→103
Q2 峰型	1 个点
重复次数	7
采集次数	1000
每个质量数的积分时间 (s)	9

结果与讨论

测定 RMs 中的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 同位素比值

使用 ICP-MS/MS 质量转移方法，以 O₂ 作为反应池气体测定 BCR-2 和 BHVO-2 RMs 中的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 同位素比值。为了证实样品前处理中的 Sr 的色谱分离对于成功应用 ICP-MS/MS 法分析 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 同位素比值并非必要，对比了未进行 Sr 纯化和进行了 Sr 纯化的 RMs 的分析结果。每种 RM 在不同批次或不同日期测量 7 次，并且每次重复测定 7 次。

图 2 中的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值结果表明，Sr 纯化对 BCR-2 和 BHVO-2 的结果没有显著影响。两组实测数据均在使用 TIMS 和 MC-ICP-MS 获得的文献报告值范围内^[9]。ICP-MS/MS 法的准确度足以用来研究 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 分布范围较宽的自然样品/系统中的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 同位素比值。此外，样品前处理过程不会影响 ICP-MS/MS 的测定精度。

误差线表示两种 RMs 七次独立测量的平均值的两倍标准偏差 (SD)，范围在 0.0003–0.0005 之间 (n = 7)，或在 0.02%–0.04% RSD 之间。此偏差明显高于 MC-ICP-MS 法的 RSD。然而，此结果表明，ICP-MS/MS 法可以在 0.001（即 0.1%）的精度内区分不同样品的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值。

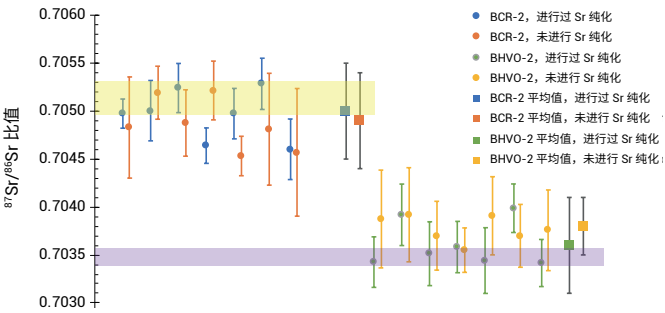


图 2. ICP-MS/MS 测得的 BCR-2 和 BHVO-2 的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值（进行过或未进行过 Sr 的色谱柱纯化）与文献值^[9] 的比较，文献值用阴影条表示。圆形符号：每次测量的平均值，误差线为每次测量时七次重复测定的 1SD。方形符号：BCR-2 和 BHVO-2 七次测量的平均值，误差线代表七次测量的 2SD

样品中 Sr 浓度的影响

为优化消解的样品上机分析时所需的稀释倍数，考察了岩石样品中 Sr 浓度对分析结果的影响。将三个完全消解的岩石样品（安山岩、粗玄岩和玄武岩）稀释至 Sr 浓度为 60–350 ng/mL，用 100 ng/mL Sr 的 BCR-2 溶液做在线仪器质量歧视校正。

表 2 的结果表明，在测定的浓度范围内，Sr 浓度不会对每种样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值造成显著影响。因此，可以制定标准操作规程，只需将消解的样品稀释到一定范围内，例如 60–350 ng/mL，从而简化分析操作步骤。

表 2. 四种不同的 Sr 浓度下，三种不同的岩石样品（每种岩石一个样品）的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值实测值。

样品	Sr 浓度 (ng/mL)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值	2SD (n = 3)
玄武岩	70	0.7036	0.0009
	100	0.7055	0.0002
	175	0.7043	0.0008
	350	0.7060	0.0009
粗玄岩	70	0.7035	0.0015
	100	0.7047	0.0009
	170	0.7039	0.0016
	340	0.7046	0.0008
安山岩	60	0.7114	0.0013
	100	0.7126	0.0006
	140	0.7120	0.0015
	280	0.7126	0.0014

使用 ICP-MS/MS 分析岩石样品的 Sr 同位素比值

使用 ICP-MS/MS 质量转移方法对 23 个岩石样品重复测定 3 次 (n = 3)，不进行 Sr 纯化。如图 3 所示，样品覆盖的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值范围较宽，从 0.705 到 0.748。这个范围是普通岩石（图 3）以及矿物、水和植物的典型范围^[4]。

将使用 ICP-MS/MS 获得的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的准确度与使用 MC-ICP-MS 获得的数据进行比较。两种方法表现出良好的一致性^[4]， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的平均值偏差在 0.00001 和 0.0016 之间。这种偏差与 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值范围无关。

使用 ICP-MS/MS 测得的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的精度偏差在 0.0001 和 0.0019 之间 (2SD, n = 3) 或在 0.01 和 0.13 之间 (RSD, n = 3)。虽然该精度低于 MC-ICP-MS 方法的精度，但对于 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值差异较大的应用来说，例如在某些岩石类型之间确定 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值，该精度足以满足要求。安山岩、流纹岩和粗玄岩样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值变化较大，如图 3 所示。然而，如果要在较窄的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值范围内区分岩石类型，例如低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的玄武岩，可能会非常困难。

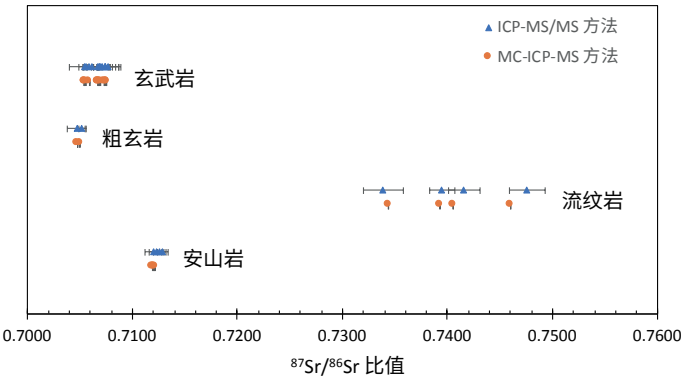


图 3. 典型岩石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值分布。三角形符号：使用 ICP-MS/MS 方法测得的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值，误差线为 2SD (n = 3)。圆形符号：使用 MC-ICP-MS 方法测得的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值，误差线为 2SD (n = 3)，落在圆形标记内

结论

本研究表明, Agilent 8900 ICP-MS/MS 可用于准确测定多种岩石样品中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值。使用质量转移模式并以 O_2 作为反应池气体消除了 ^{87}Rb 对 ^{87}Sr 的同质异位素干扰。 Sr 与氧的反应速度比 Rb 快得多, 因此以 $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$ 的形式测定 ^{87}Sr 不会受到 ^{87}Rb 的干扰。这种方法比 TIMS 法或 MC-ICP-MS 法更简单、更快速、成本更低, 因为 TIMS 和 MC-ICP-MS 都需要在分析前对 Sr 和 Rb 进行色谱分离。ICP-MS/MS 质量转移方法同样适用于未配备 TIMS 或 MC-ICP-MS 的非专业实验室。

天然样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值分布一般在 0.70 到 0.77 之间, 甚至可能分布在 0.700 到 0.943 之间^[4]。当 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值差异超过 0.001 时, ICP-MS/MS 法的准确度和精密度足以区分不同来源的样品。因此, 此方法有望用于需要鉴定来源的应用, 如环境污染源追踪、大规模地质调查和农产品真伪鉴别研究等。

更多信息

更多详细信息, 请参见 Liu, X, Dong, S, Yue, Y, et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios in rocks determined by ICP-MS/MS in O_2 mode without prior Sr purification. *Rapid Commun Mass Spectrom.* 2020, <https://doi.org/10.1002/rcm.8690>

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE.0041319444

本文中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2020
2020 年 6 月 17 日, 中国出版
5994-2019ZHCN

参考文献

1. E. Bolea-Fernandez, L. Balcaen, M. Resano, F. Vanhaecke, Tandem ICP-mass spectrometry for Sr isotopic analysis without prior Rb/Sr separation. *J Anal At Spectrom.*, **2016**, 31, 303-310
2. Glenn Woods, Resolution of ^{176}Yb and ^{176}Lu interferences on ^{176}Hf to enable accurate $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ isotope ratio analysis using an Agilent 8800 ICP-QQQ with MS/MS (使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 下消除 ^{176}Yb 和 ^{176}Lu 对 ^{176}Hf 的干扰, 以实现准确的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 同位素比值分析), 安捷伦出版物, [5991-6787EN](https://doi.org/10.1002/rcm.8690)
3. Glenn Woods, 铅同位素分析: 使用 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下消除 ^{204}Hg 同质异位素对 ^{204}Pb 的干扰, 安捷伦出版物, [5991-5270ZHCN](https://doi.org/10.1002/rcm.8690)
4. X. Liu, S. Dong, Y. Yue, et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios in rocks determined by ICP-MS/MS in O_2 mode without prior Sr purification. *Rapid Commun Mass Spectrom.*, **2020**, accessed May 2020, <https://doi.org/10.1002/rcm.8690>
5. T. Zack, K. J. Hogmalm, Laser ablation Rb/Sr dating by online chemical separation of Rb and Sr in an oxygen-filled reaction cell. *Chem Geol.* **2016**, 437, 120-133
6. G. Faure, J. L. Powell, Strontium Isotope Geology. *Springer-Verlag*, New York, **1972**
7. R. C. Capo, B. W. Stewart, O. A. Chadwick, Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma.* **1998**, 82, 197-225
8. Naoki Sugiyama 和 Kazumi Nakano, Reaction data for 70 elements using O_2 , NH_3 and H_2 gases with the Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS (使用 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS 与 O_2 、 NH_3 和 H_2 测定 70 种元素的反应数据), 安捷伦出版物, [5991-4585EN](https://doi.org/10.1002/rcm.8690)
9. K.P. Jochum, U. Nohl, K. Herwig, E. Lammel, B. Stoll, A. W. Hofmann, GeoReM: A new geochemical database for reference materials and isotopic standards. *Geostand Geoanal Res.* **2005**, 29, 333-338