

# 硒同位素双稀释剂数值优化的应用

谭德灿<sup>1,2</sup>, 朱建明<sup>3,1</sup>, Thomas M. Johnson<sup>4</sup>

1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 中国地质大学(北京) 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083

4 Department of Geology, University of Illinois at Urbana-Champaign Urbana, IL, 61801, USA

近年来,随着 MC-ICPMS 的出现与发展,硒同位素已被广泛地应用于地质与环境等学科的研究。同位素双稀释剂作为非传统稳定同位素地球化学的三种主要分析技术之一,能够有效校正硒同位素在化学纯化与质谱测试过程中的质量歧视效应,为高准确和高精度硒同位素数据的获取奠定了基础。影响硒同位素双稀释剂法使用的关键因素在于准确掌握两单稀释剂间和双稀释剂与样品间的最优配比。Cumming<sup>[1]</sup>在 Pb 同位素双稀释剂法的研究时发现,校正结果的误差增量大小与双稀释剂中两单稀释剂间的配比( $\lambda$ )和双稀释剂在混合样品中的比例( $p$ )成一定的关系。因此,可以通过寻找一组恰当的  $\lambda$  和  $p$  值,使得校正结果的误差降到最低而实现双稀释剂相关参数值的优化。

以硒同位素为例,硒在自然界中具有 <sup>74</sup>Se(0.889%)、<sup>76</sup>Se(9.366%)、<sup>77</sup>Se(7.635%)、<sup>78</sup>Se(23.772%)、<sup>80</sup>Se(49.607%)、<sup>82</sup>Se(8.731%) 6 种同位素。根据统计学中重组的原则,双稀释剂的选择具有 15 种,能够用于迭代校正的同位素组合为 90 种。如何在众多稀释剂组合中选定一个恰当的组合用于 Se 同位素仪器质量分馏的校正已成为研究人员亟待解决的问题。

本文在蒙特-卡洛(Monte-Carlo)和鸟巢迭代算法(Nest-iterative)<sup>[2]</sup>的基础上,结合计算机数值模拟获得了 <sup>74</sup>Se-<sup>77</sup>Se 双稀释剂的关键参数的最优值,同时根据 Siebert 等定性原则<sup>[3]</sup>以及数值优化结果等定量原则对硒同位素双稀释剂的选择进行了相关研究。研究结果为:在 <sup>74</sup>Se-<sup>77</sup>Se 双稀释剂中,可以将  $^{74}\text{Se}_{\text{spike}}/^{77}\text{Se}_{\text{spike}}=1$ 、 $^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}}=2$  作为最优的配比参数值,并分别使用  $^{74}\text{Se}_{\text{spike}}/^{77}\text{Se}_{\text{spike}}=1\sim 3$  和  $^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}}=1\sim 3$  作为两稀释剂之间以及稀释剂与样品间最佳取值范围。在硒的 15 种双稀释剂组合中,根据定性的原则,仅 <sup>74</sup>Se-<sup>77</sup>Se、<sup>74</sup>Se-<sup>82</sup>Se、<sup>77</sup>Se-<sup>82</sup>Se 三组双稀释剂比较适用于仪器的质量歧视校正。优化计算的结果表明,三组双稀释剂组合引入的误差大小相当,但 <sup>74</sup>Se-<sup>77</sup>Se 双稀释剂在与样品混合时可选的配比范围窄于 <sup>74</sup>Se-<sup>82</sup>Se、<sup>77</sup>Se-<sup>82</sup>Se 双稀释剂。一般认为 <sup>74</sup>Se-<sup>82</sup>Se 双稀释剂组合可被选为最佳的双双稀释剂对。对于某些特殊的硒同位素研究,如需进行硒同位素的非质量分馏研究,虽然 <sup>78</sup>Se-<sup>82</sup>Se 双稀释剂组合所引进的误差较大,但考虑到其研究的特殊性,仍然可使用该双稀释剂作为最佳的组合,只不过上述参数必须重新优化和修订。

硒同位素双稀释剂数值优化应用的研究不仅极大地提高了双稀释剂法的使用效率,也为今后高精度硒同位素数据的获取以及在氧化和吸附等微小同位素分馏值的厘清奠定了基础。

## 参考文献:

- [1] Cumming G L. Propagation of experimental errors in lead isotope ratio measurements using the double spike method [J]. Chemical Geology, 1973, 11(3):157-165.
- [2] Johnson T M, Herbel M J, Bullen T D, et al. Selenium isotope ratios as indicators of selenium sources and oxyanion reduction [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63 (18):2775-2783.
- [3] Siebert C, Nögler T F, Kramers J D. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2001, 2: 1032.

基金项目: 国家“973”计划项目(2014CB238903); 国家自然科学基金项目(41073017, 41273029)

联系方式: 谭德灿, E-mail: tanjiadio@163.com; Tel: 0851-85895787.