

黑色页岩铁同位素标准物质的研制

李 津, 马健雄, 闫 斌, 唐索寒, 朱祥坤*

中国地质科学院地质研究所, 自然资源部同位素地质重点实验室,
自然资源部深地动力学重点实验室, 北京 100037

摘 要: 本文选择宜昌三峡地区九龙湾剖面采集的黑色页岩作为黑色页岩 Fe 同位素备选标准物质, 命名为 CAGS-BS。使用单因素方差分析法对 CAGS-BS 进行均匀性检验; 使用 t 检验对其在 24 个月中四次分析的数据进行长期稳定性的检验, 结果显示均匀性和稳定性良好, 满足标准物质的要求。黑色页岩 Fe 同位素标准物质采用多家实验室协作定值的方法确定特征量值。协作定值的单位包括: 中国地质科学院地质研究所, 中国科学技术大学, 中国地质大学(北京), 天津大学和中国科学院广州地球化学研究所。剔除了可疑值之后的数据符合正态分布, 可以采用算术平均法进行标准物质的定值。标准物质不确定度由协作测定的不确定度分量(u_{char})、批内瓶间差异引起的不均匀性不确定度分量(u_{bb})和实验室保存引起的长期不稳定性不确定度分量(u_{lis})共同确定, 总不确定度为扩展不确定度, 包含因子(k)等于 2。得到 CAGS-BS 的特征值及不确定度为: $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}/\text{‰} = 0.10 \pm 0.04$ 。该标准物质可用于黑色页岩样品的化学流程评价和验证、质谱仪的校正及整个过程的分析质量控制。

关键词: 黑色页岩; 铁同位素; 标准物质; 特征值; 不确定度

中图分类号: P597.2 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2020.070602

The Preparation of Reference Material for Fe Isotope Measurement of Black Shale Samples

LI Jin, MA Jian-xiong, YAN Bin, TANG Suo-han, ZHU Xiang-kun*

MNR Key Laboratory of Isotope Geology, MNR Key Laboratory of Deep-Earth Dynamics, Institute of Geology,
Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037

Abstract: A new black shale reference material, named CAGS-BS, for use as Fe isotope ratio reference, has been prepared by Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences. One-way analysis of variance was used to test the homogeneity of CAGS-BS, and t -test was used to test the stability of CAGS-BS during 24 months (four times). CAGS-BS shows sufficient homogeneity and stability for use as an isotopic reference material. The reference value was determined by an interlaboratory comparison of results from five participating laboratories, which are Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, University of Science and Technology of China, China University of Geosciences (Beijing), Tianjin University, and Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. The property value was calculated from the unweighted means of the results submitted by the participating laboratories. The property value ($\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}/\text{‰}$) for CAGS-BS is 0.10, with a combined expanded uncertainty ($k = 2$) of 0.04. CAGS-BS can be used to validate chromatographic separation and total measurement procedures and to conduct inter-laboratory comparisons when Fe isotope of black shale samples is measured.

Key words: black shale; Fe isotopes; reference material; property value; uncertainty

本文由中国地质科学院地质研究所基本科研业务费项目(编号: J1716)、中国地质调查局地质调查项目(编号: DD20190002)、国家自然科学基金项目(编号: 41873027; 41430104)和自然资源部深地动力学重点实验室自主研究课题(编号: J1901-20-1)联合资助。

收稿日期: 2020-05-14; 改回日期: 2020-07-01; 网络首发日期: 2020-07-08。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 李津, 女, 1980 年生。副研究员。主要从事金属稳定同位素研究。E-mail: lijn80119@hotmail.com。

*通讯作者: 朱祥坤, 男, 1961 年生。博士, 研究员。主要从事同位素地球化学研究。通讯地址: 100037, 北京市西城区百万庄大街 26 号。
E-mail: xiangkun@cags.ac.cn。

Fe 同位素示踪体系的广泛运用依赖于同位素组成的准确测定,而各种 Fe 同位素标准物质则是准确测定 Fe 同位素组成的保证。分析 Fe 同位素组成需要两类标准物质:单元素标准溶液和岩石地球化学标准物质。通常实验室至少需要两个 Fe 同位素单元素标准溶液,其中一个作为 Fe 同位素组成的“0”值,比如国际标准 IRMM-014,另外一个用于矫正仪器质量分馏,这个单元素标准溶液通常与 IRMM-014 的 Fe 同位素组成有一定的差别(比如 CAGS-Fe(唐索寒等, 2016; Li et al., 2019))。岩石地球化学标准物质用于监控化学纯化、质谱测试和全流程,以保证分析数据的质量,并且可以用于实验室间的对比。不同岩性的样品需要不同岩性的岩石地球化学标准物质。国际上各类岩石地球化学标准物质基本上依赖美国地质调查局(USGS)生产的各类标准物质,例如玄武岩(BCR-1, BCR-2, BHVO-1 和 BIR-1(a)), 橄榄岩(DTS-2(b)), 安山岩(AGV-2), 页岩(SGR-1b, SCo-1)和铁锰结核(NOD-P-1)等(e.g., Dauphas et al., 2004; Dideriksen et al., 2006; Craddock and Dauphas, 2011; Millet et al., 2012; Liu et al., 2014; Sossi et al., 2015), 这些标准物质价格贵,并且都是元素含量标准物质,研制过程中并没有其 Fe 同位素的均匀性进行检验,有的标准物质不同批次的 Fe 同位素组成有差异。因此研制我国不同岩性的 Fe 同位素标准物质是一项非常重要的工作。我实验室已经严格按照 ISO Guide 35:2017 研制了玄武岩 Fe 同位素标准物质 CAGS-Basalt (唐索寒等, 2008; Li et al., 2019)。

铁同位素在示踪古海洋氧化还原状态方面发挥了重要的作用(e.g. Fan et al., 2014; Zhang et al., 2015; Kunzmann et al., 2017), 而黑色页岩是古海洋重要信息的载体之一。本文所介绍黑色页岩 Fe 同位素标准物质是严格按照 ISO Guide 35:2017 的要求进行研制,完成了标准物质的选择、制备、分装、均匀性检验、稳定性检验和定值分析等工作。

本文全部使用 $\delta^{56}\text{Fe}$ 来报道 Fe 同位素组成,以 IRMM-014 作为标准,即:

$$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}/\text{‰}=[(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{样品}}/(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-014}}-1]\times 1000$$

1 标准物质的制备

黑色页岩 Fe 同位素标准物质应符合以下要求:①化学组成和 Fe 同位素组成均匀,性质稳定,能长期保存;②适于用标准方法进行分析;③有足够的量,能满足国内各实验室的长期需要。

根据上述要求,本研究通过查阅文献资料,结合现场考察,选择宜昌三峡地区九龙湾剖面采集尽可能新鲜的样品的黑色页岩作为黑色页岩铁同位素标准物质,样品采集重量超过 20 kg。岩石样品洗净,去掉外皮,打碎剔除明显风化的部分,用水洗后晾干,用轻度球磨粗碎,过 1 mm 筛,放入烘箱 120 ℃烘 24 小时。再用高铝瓷球磨机细磨至 200 目。粉碎好的岩石粉末充分混匀后装入事先用纯净水洗净的 2500 mL 广口玻璃瓶(带磨口)中。将其分装到 100 个 10 mL 的无菌塑料小瓶中,每瓶装 10 g,密封保存,命名为 CAGS-BS。对 CAGS-BS 的化学成分进行了分析,见表 1。

表 1 备选黑色页岩标准物质主量元素和微量元素含量测定结果
Table 1 Element analytical results of CAGS-BS

SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	TiO ₂ /%	Fe ₂ O ₃ /%	FeO /%	CaO /%	MgO /%	K ₂ O /%	Na ₂ O /%
56.28	10.04	0.47	2.42	1.1	4.8	3.91	3.94	0.19
MnO /%	P ₂ O ₅ /%	H ₂ O ⁺ /%	H ₂ O ⁻ /%	灼失量 /%	总和 /%			
0.026	0.219	3.73	1.18	16.01	99.41			
Y /(μg/g)	La /(μg/g)	Ce /(μg/g)	Pr /(μg/g)	Nd /(μg/g)	Sm /(μg/g)	Eu /(μg/g)	Gd /(μg/g)	Tb /(μg/g)
27.34	24.28	52.5	7.09	28.86	5.81	1	4.58	0.89
Dy /(μg/g)	Ho /(μg/g)	Er /(μg/g)	Tm /(μg/g)	Yb /(μg/g)	Lu /(μg/g)	Li /(μg/g)	Be /(μg/g)	Sc /(μg/g)
4.99	1.04	3.23	0.59	3.34	0.45	40.1	2.1	9.8
V /(μg/g)	Cr /(μg/g)	Mn /(μg/g)	Co /(μg/g)	Ni /(μg/g)	Cu /(μg/g)	Zn /(μg/g)	Ga /(μg/g)	Rb /(μg/g)
971.5	79.5	232.2	11.4	102	70.1	315.5	13.4	99.2
Sr /(μg/g)	Zr /(μg/g)	Nb /(μg/g)	Mo /(μg/g)	Cs /(μg/g)	Ba /(μg/g)	Hf /(μg/g)	Ta /(μg/g)	W /(μg/g)
105.3	85.9	9.64	73	7.24	936.3	2.66	0.58	2.16
Tl /(μg/g)	Pb /(μg/g)	Bi /(μg/g)	Th /(μg/g)	U /(μg/g)				
1.42	57.6	0.9	13.2	17.9				

2 分析方法

2.1 化学分离

除了协作定值的样品，其余所有样品的化学纯化分离都在中国地质科学院地质研究所同位素超净实验室完成，实验室的洁净度是 1000 级，超净台的洁净度是 100 级。实验所使用的 HCl、HNO₃ 和 HF 都是使用经亚沸蒸馏器 DST-1000(美国 Savillex 公司)蒸馏纯化。

在石英坩埚中称取约 0.1 g 样品，使用马弗炉在 600℃加热 6 小时去除黑色页岩中的有机质。待样品灰化结束、冷却后，将样品转移入 15 mL 的特氟龙(美国 Savillex 公司)烧杯中，加入混合酸(浓 HNO₃:浓 HF = 1:3)放置在 130℃的电热板上 3 天，溶解后，赶净 HF，转换为 HCl 介质。以 7 N HCl 溶解、离心后，取适量样液进行离子交换分离(唐索寒等，2006；唐索寒和朱祥坤，2006)，接收 Fe 部分。将 Fe 接收液蒸干，配成含 Fe 为 5 μg/mL、介质为 0.1 N HNO₃ 溶液；待质谱仪测试。

2.2 质谱测试

质谱测试在中国地质科学院地质研究所同位素实验室完成。利用多接收等离子体质谱仪 Nu Plasma HR(英国 Nu Instrument)测定，样品通过自动进样器和 DSN-100 膜去溶装置进入等离子体，采用样品-标样交叉法(朱祥坤等，2008)进行仪器质量分馏校正。Fe 同位素分析在高分辨模式下测定。

3 备选黑色页岩 Fe 同位素标准物质的均匀性初检

对备选黑色页岩 Fe 同位素标准物质进行了均匀性初检，结果见表 2。样品满足均匀性的要求。

4 样品均匀性检验

严格按照 ISO Guide 35:2017 的规定，对 CAGS-BS Fe 同位素组成的均匀性进行了检验。

表 2 黑色页岩 Fe 同位素标准物质均匀性初检结果
Table 2 Primarily homogeneity study for Fe isotopes of CAGS-BS

样品	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}/\text{‰}$
黑色页岩备选标准物质-1	0.11
黑色页岩备选标准物质-2	0.12
黑色页岩备选标准物质-3	0.15

共制备黑色页岩标准物质 100 瓶，因此，按规范规定，样品均匀性检查需抽取 15 瓶(*m*)。抽样的瓶号，用随机数表来确定。对随机抽取的样品进行 2 次 Fe 同位素分析(*n*)，结果列于表 3。该黑色页岩标准物质的有机质含量较高适合作为黑色页岩标准物质，Fe₂O₃ 含量为 2.42%。分析方法见本文“2 分析方法”。

按照规范的要求，对均匀性检验的数据应按单因素方差分析法进行统计检验，即计算 *F* 值：

$$F = \frac{SS_{\text{among}} / \nu_{\text{among}}}{SS_{\text{within}} / \nu_{\text{within}}}$$

其中 *SS*_{among} 是组间平方和，*SS*_{within} 是组内平方和； $\nu_{\text{among}} = m - 1$ ， $\nu_{\text{within}} = m \times n - m$ 。 $\bar{X}$ 为测量的总平均值，*X_i* 为一组测量数据的算术平均值，*N* = *m* × *n*。根据自由度(ν_{among} ， ν_{within})及给定的显著性水平 α ，可由 *F* 表(金浩，1990)查得临界的 *F* _{α} (ν_{among} ， ν_{within})值。若 *F* < *F* _{α} (ν_{among} ， ν_{within})，则认为样品是均匀的。当显著性水平 $\alpha = 0.05$ 时，*F*_{0.05}(14, 15) = 2.42，Fe 同位素分析结果的均匀性统计检验结果见表 4。 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的 *F* 值小于临界值 *F*_{0.05}(14, 15)，说明 CAGS-BS 的 Fe 同位素组成是均匀的。根据均一性检验的结果，最小取样量是 0.1 g。

表 3 黑色页岩 Fe 同位素标准物质的瓶间均一性结果
Table 3 Results of a between-bottle homogeneity study for Fe isotopes of CAGS-BS

平行样	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}/\text{‰}$		
	<i>X</i> ₁₁	<i>X</i> ₁₂	<i>X_i</i>
1	0.19	0.05	0.12
2	0.15	0.09	0.12
3	0.11	0.05	0.08
4	0.13	0.05	0.09
5	0.26	0.12	0.19
6	0.08	0.09	0.08
7	0.22	0.10	0.16
8	0.14	0.14	0.14
9	0.15	0.08	0.11
10	0.04	0.09	0.06
11	0.07	0.10	0.09
12	0.08	0.04	0.06
13	0.04	0.11	0.08
14	0.07	0.08	0.08
15	0.04	0.15	0.09

表 4 黑色页岩 Fe 同位素标准物质均匀性检验结果
Table 4 ANOVA table for the between-bottle homogeneity study for Fe isotope of CAGS-BS

标准物质	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>N</i>	$\bar{X}$	<i>SS</i> _{among}	<i>SS</i> _{within}	ν_{among}	ν_{within}	<i>u</i> _{bb} [*]	<i>F</i>	<i>F</i> _{0.05} (14, 15)
黑色页岩	2	15	30	0.104	0.0365	0.0477	14	15	0.0103	0.820	2.42

5 定值

5.1 溯源性描述

按照 ISO Guide 35:2017 的要求, 研制单位和协作定值单位分析 Fe 同位素时均使用国际通用的 IRMM-014 作为标准, 即 δ 值的“0”, 从而建立了 IRMM-014 对 CAGS-BS Fe 同位素测定的溯源性。

5.2 定值分析方法及结果

黑色页岩 Fe 同位素标准物质采用多家实验室(实验室数 $m = 5$)协作定值的方法确定特征值。协作定值的单位包括: 中国地质科学院地质研究所, 中国科学技术大学, 中国地质大学(北京), 天津大学和中国科学院广州地球化学研究所。每个样品平行分析 3 次($n = 3$), 协作定值数据见表 5。

表 5 协作定值实验室提供的 CAGS-BS Fe 同位素数据
Table 5 Fe isotope analyses of the CAGS-BS from participating laboratories

参与协作定值的单位编号	平行样	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}/\text{‰}$
1	1	0.08
	2	0.09
	3	0.10
2	1	0.08
	2	0.09
	3	0.06
3	1	0.11
	2	0.10
	3	0.12
4	1	0.15
	2	0.30
	3	0.20
5	1	0.11
	2	0.10
	3	0.10

5.3 定值分析数据的数理统计

所有协作实验室的分析结果返回本实验室进行数据统计分析。

5.3.1 组内离群值的检验

对每个实验室提供的各组数据用格拉布斯方法(Grubbs)检验剔除组内离群值, 经检验, 当显著性水平 $\alpha = 0.05$ 时, 所有数据的残差 $|X_{il} - \bar{X}_i| < \lambda(\alpha, n) \times s$ (s 为标准偏差), 无一界外值(表 6), 说明所有数据无组内离群值。

5.3.2 等精度检验

采用科科伦法(Cochran)对组间数据的标准偏差进行了等精度检验, 当显著性水平 $\alpha = 0.05$ 时, 可以计算统计值 C :

$$C = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^m s_i^2}$$

当 C 大于临界值 $C(\alpha, n, m)$ (表 7)时, 说明标准偏差最大的实验室 4 的数据与其它各数据组之间不是等精度的, 舍弃。将剩余四家实验室数据进行等精度检验, 统计值 C , 小于临界值 $C(\alpha, n, m)$ (表 8), 说明剩余四家实验室的数据是等精度的。

5.3.3 定值数据的组间离群值的检验

使用格拉布斯(Grubbs)法对剩余四家实验室的数据平均值进行检验, 当显著性水平 $\alpha = 0.05$ 时, 残差 $|\bar{X}_i - \bar{\bar{X}}| < \lambda(\alpha, m) \times s$, 无一界外值(表 8), 说明所有数据与平均值没有明显差异(表 8), 将四家实验室的数据合并。

5.3.4 定值数据的正态性检验

采用夏皮罗-威尔克(Shapiro-Wilk)法对合并后的数据进行正态性检验, 将定值数据按由小到大的

表 6 黑色页岩 Fe 同位素标准物质定值数据的离群数据检验结果
Table 6 Analytical results of discrete data within the group from CAGS-BS

参与协作定值的单位编号	X_{il} $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}/\text{‰}$			平均值 ($\bar{X}_i$)	s	$ X_{il}-\bar{X}_i $ $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}/\text{‰}$			$\lambda(0.05, 3) = 1.155$
	1	2	3			1	2	3	$\lambda(0.05, 3) \times s$
1	0.08	0.09	0.10	0.09	0.01	0.012 347	0.000 581	0.012 928	0.014 607
2	0.08	0.09	0.06	0.08	0.02	0.003 333	0.013 333	0.016 667	0.017 643
3	0.11	0.10	0.12	0.11	0.01	0.000 000	0.010 000	0.010 000	0.011 550
4	0.15	0.30	0.20	0.22	0.08	0.066 667	0.083 333	0.016 667	0.088 215
5	0.11	0.10	0.10	0.10	0.01	0.006 667	0.003 333	0.003 333	0.006 668

表 7 黑色页岩 Fe 同位素标准物质的等精度检验结果
Table 7 Results of Cochran's test for Fe isotope of CAGS-BS

m (参加协作定值实验室的数量)	n (每家实验室分析的个数)	C	$C(0.05, n, m)$
5	3	0.917 2	0.683 8
4	3	0.443 1	0.767 9

表 8 定值数据的组间离群值的检验
Table 8 Analytical results of discrete data within among group from CAGS-BS

样品	实验室编号				平均值	<i>s</i>	$\lambda(0.05, 4) = 1.481$				$\lambda(0.05, 4) \times s$	<i>u</i> _{char}
	1	2	3	4			$ \overline{X}_i - \overline{X} $					
$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}/\text{‰}$	0.09	0.08	0.11	0.10	0.10	0.01	0.004 4	0.018 5	0.014 8	0.008 1	0.021 8	0.01

表 9 黑色页岩 Fe 同位素标准物质定值数据正态分布检验结果
Table 9 Results of D'Agostino's test for Fe isotope of CAGS-BS

<i>K</i>	<i>X_K</i>	<i>X_{n+1-K}</i>	<i>X_{n+1-K}</i> - <i>X_K</i>	<i>a_K</i>	<i>a_K</i> (<i>X_{n+1-K}</i> - <i>X_K</i>)	(<i>X_K</i> - $\bar{X}$) ²
1	0.06	0.12	0.06	0.547 5	0.032 9	0.001 2
2	0.08	0.11	0.03	0.332 5	0.010 5	0.000 3
3	0.08	0.11	0.03	0.234 7	0.007 0	0.000 2
4	0.09	0.10	0.01	0.158 6	0.002 2	0.000 0
5	0.09	0.10	0.01	0.092 2	0.000 9	0.000 0
6	0.10	0.10	0.00	0.030 3	0.000 0	0.000 0
				Sum	0.053 5	0.002 0
$\bar{X} = 0.10$				<i>W</i> = 1.566		

顺序排列, 检验的统计量可表达为:

$$W = \frac{\sum_{i=1}^n [\alpha_K (X_{n+1-K} - X_K)]^2}{\sum_{K=1}^n (X_K - \bar{X})^2}$$

式中, 下标 *K* 值, 对于测量次数 *n* 是偶数时则为 1 ~ *n*/2; 对于测量次数是奇数时则为 1 ~ (*n* - 1)/2。式中系数 α_K 是与 *n* 及 *K* 有关的特定值, 在相应的表中可查到(金浩, 1990)。如计算统计量 *W* > *W* (*n*, *p*) 时, 数据为正态分布。*W* (*n*, *p*) 与测量次数 *n* 和置信概率 *p* 有关, 其值可在专用表中查到。

将四家实验室的数据合并后的数据计算出的统计量列于表 9。当置信概率 *p* = 0.95 时, 通过计算求出 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的 *W* 值均大于临界值 *W* (12, 0.95) = 0.881, 表明合并后的数据服从正态分布, 可采用算术平均值法定值。

6 标准物质的稳定性检验

标准物质的稳定性是指当长时期贮存时, 其特性量值不受外界环境条件影响的能力。CAGS-BS 是天然固态物质, 岩性是稳定的。根据规范要求, 在保存条件下对 CAGS-BS Fe 同位素的稳定性进行了考察。测试的实验方法与均匀性检验的分析方法相同。

分别在 2017 年 11 月、2018 年 5 月、2019 年 3 月和 2019 年 11 月对黑色页岩 Fe 同位素标准物质进行了四次长期稳定性的检验工作, 数据见表 10。

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, 即 $\bar{Y} = b_0 + b_1 \bar{X}$ 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。

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X}$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n - 2}$$

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}$$

稳定性检验结果见表 11, 当显著性水平 $\alpha = 0.05$ 时, 斜率 *b*₁ 的绝对值小于检验临界值 *t* _{α , *n*-2} · *s*(*b*₁), 说明斜率是不显著的, 证明 CAGS-BS 的 Fe 同位素是稳定的。

7 特征值及总不确定度

将各实验室提供的数据求算术平均值($\bar{X}$)作为标准物质的特征值。

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{X}_i}{m}$$

表 10 黑色页岩 Fe 同位素标准物质的 24 个月的稳定性数据

Table 10 Long-term stability results for Fe isotope of CAGS-BS over 24 months

日期	时间/月	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}/\text{‰}$
2017 年 11 月	0	0.11
2018 年 5 月	6	0.13
2019 年 3 月	16	0.10
2019 年 11 月	24	0.10

表 11 黑色页岩 Fe 同位素标准物质的 t 检验结果
Table 11 Results of stability tests for Fe isotope of CAGS-BS

b_1	b_0	s^2	s	$s(b_1)$	t	$t_{0.95,2}$	u_{its}	$t_{0.95,2} \cdot s(b_1)$
-0.0009	0.119 7	0.000 1	0.010 9	0.000 6	24	4.30	0.014	0.002 6

表 12 标准物质的特征值和不确定度
Table 12 Property value and uncertainty

标准物质	$\bar{X}$	u_{bb}'	u_{its}	u_{char}	u_{CRM}	U_{C}
黑色页岩 Fe 同位素标准物质	0.10	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04

本文采用 ISO Guide35:2017 推荐的不确定度基本模型对所研制黑色页岩 Fe 同位素标准物质的不确定度进行分析, 主要考虑协作测定的不确定度分量(u_{char})、批内瓶间差异引起的不均匀性不确定度分量(u_{bb}')和实验室保存引起的长期不稳定性不确定度分量(u_{its})。

$$u_{\text{char}} = \frac{s}{\sqrt{m}}$$

$$u_{\text{bb}}' = \sqrt{\frac{SS_{\text{within}}^2}{n}} \sqrt{\frac{2}{v_{\text{within}}}}$$

$$u_{\text{its}} = s(b_1) \times t$$

本项目研制的标准物质不确定度可采用下式进行合成:

$$u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{bb}}'^2 + u_{\text{its}}^2 + u_{\text{char}}^2}$$

总不确定度 U_{C} 为扩展不确定度, 包含因子(k)等于 2, $U_{\text{C}} = k \times u_{\text{CRM}}$ 。标准值和不确定度如表 12。

8 结语

黑色页岩 Fe 同位素标准物质严格按 ISO Guide 35:2017 规定进行研制, 完成了其均匀性检验、稳定性检验和定值分析。其均匀性和稳定性符合要求, 特征值及不确定度为: $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}/\text{‰} = 0.10 \pm 0.04$ 。该标准物质可用于分析黑色页岩样品的 Fe 同位素时化学流程评价和验证、质谱仪的校正及整个过程的分析质量控制。

致谢: 感谢中国科学技术大学的于慧敏副研究员, 中国地质大学(北京)的何永胜教授和柯珊副教授, 中国科学院广州地球化学研究所张兆峰研究员和安亚军助理研究员以及天津大学的陈玖斌教授和张婷博士, 在百忙之中参与协作定值工作。

Acknowledgements:

This study was supported by Central Public-interest Scientific Institution Basal Research Fund (No. J1716), China Geological Survey (No. DD20190002), National Natural Science Foundation of China (Nos. 41873027 and 41430104), and MNR Key Laboratory of Deep-Earth Dynamics (No. J1901-20-1).

参考文献:

- 金浩. 1990. 标准物质及其应用技术[M]. 北京: 中国标准出版社.
- 唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 李世珍, 何学贤, 王进辉. 2006. 用于多接收器等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法[J]. 岩矿测试, 25(1): 5-8.
- 唐索寒, 朱祥坤, 李津, 闫斌. 2008. 地质样品铜、铁、锌同位素标准物质的研制[J]. 岩石矿物学杂志, 27(4): 279-284.
- 唐索寒, 朱祥坤, 李津, 闫斌, 李世珍, 李志红, 王跃, 孙剑. 2016. 用于多接收器等离子体质谱测定的铁铜锌同位素标准溶液研制[J]. 岩矿测试, 35(2): 127-133.
- 唐索寒, 朱祥坤. 2006. AG MP-1 阴离子交换树脂元素分离方法研究[J]. 高校地质学报, 12(3): 398-403.
- 朱祥坤, 李志红, 赵新苗, 唐索寒, 何学贤, BELSHAW N S. 2008. 铁同位素的 MC-ICP-MS 测定方法与地质标准物质的铁同位素组成[J]. 岩石矿物学杂志, 27(4): 263-272.

References:

- CRADDOCK P R, DAUPHAS N. 2011. Iron isotopic compositions of geological reference materials and chondrites[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 35: 101-123.
- DAUPHAS N, JANNEY P E, MENDYBAEV R A, WADHWA M, RICHTER F M, DAVIS A M, VAN ZUILEN M, HINES R, FOLEY C N. 2004. Chromatographic separation and multi-collection-ICPMS analysis of iron. Investigating mass-dependent and-independent isotope effects[J]. Anal. Chem., 76: 5855-5863.
- DIDERIKSEN K, BAKER J, STIPP S. 2006. Iron isotopes in natural carbonate minerals determined by MC-ICP-MS with a ^{58}Fe - ^{54}Fe double spike[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70: 118-132.
- FAN H F, ZHU X K, WEN H J, YAN B, LI J, FENG L J. 2014. Oxygenation of Ediacaran Ocean recorded by iron isotopes[J]. Geochim Cosmochim Acta, 140: 80-94.
- JIN Hao. 1990. Reference Material and Applied Techniques[M]. Beijing: Chinese Standard Press: 53-134(in Chinese).
- KUNZMANN M, GIBSON T M, HALVERSON G P, HODGSKISS M S W, BUI T H, CAROZZA D A, SPERLING E A, POIRIER A, COX G M, WING B A. 2017. Iron isotope biogeochemis-

- try of Neoproterozoic marine shales[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 209: 85-105.
- LI J, TANG S H, ZHU X K, LI Z H, LI S Z, YAN B, WANG Y, SUN J, SHI Y, DONG A, BELSHAW N S, ZHANG X, LIU S, LIU J-H, WANG D, JIANG S-Y, HOU K, COHEN A S. 2019. Basaltic and Solution Reference Materials for Iron, Copper and Zinc Isotope Measurements[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43: 163-175.
- LIU S A, LI D, LI S, TENG F Z, KE S, HE Y, LU Y. 2014. High-precision copper and iron isotope analysis of igneous rock standards by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29: 122-133.
- MILLET M A, BAKER J A, PAYNE C E. 2012. Ultra-precise stable Fe isotope measurements by high resolution multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry with a ^{57}Fe - ^{58}Fe double spike[J]. *Chemical Geology*, 304-305: 18-25.
- SOSSI P A, HALVERSON G P, NEBEL O, EGGINS S M. 2015. Combined separation of Cu, Fe and Zn from rock matrices and improved analytical protocols for stable isotope determination[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39: 129-149.
- TANG Suo-han, ZHU Xiang-kun, CAI Jun-jun, LI Shi-zhen, HE Xue-xian, WANG Jin-hui. 2006. Chromatographic Separation of Cu, Fe and Zn using AG MP-1 Anion exchange resin for isotope determination by MC-ICPMS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 25(1): 5-8(in Chinese with English abstract).
- TANG Suo-han, ZHU Xiang-kun, LI Jin, YAN Bin, LI Shi-zhen, LI Zhi-hong, WANG Yue, SUN Jian. 2016. New Standard Solutions for Measurement of Iron, Copper and Zinc Isotopic Compositions by Multi-collector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 35(2): 127-133(in Chinese with English abstract).
- TANG Suo-han, ZHU Xiang-kun, LI Jin, YAN Bin. 2008. Preparation of reference material for Cu, Fe and Zn isotope measurement of geological samples[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 279-284(in Chinese with English abstract).
- TANG Suo-han, ZHU Xiang-kun. 2006b. Separation of some elements using AG MP-1 anion exchange resin[J]. *Geological Journal of China Universities*, 12(3): 398-403(in Chinese with English abstract).
- ZHANG F, ZHU X, YAN B, KENDALL B, PENG X, LI J, ALEGO T J, ROMANIELLO S. 2015. Oxygenation of a Cryogenian ocean (Nanhua Basin, South China) revealed by pyrite Fe isotope compositions[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 429: 11-19.
- ZHU Xiang-kun, LI Zhi-hong, ZHAO Xin-miao, TANG Suo-han, HE Xue-xian, BELSHAW NICK S. 2008. High-precision measurements of Fe isotopes using MC-ICP-MS and Fe isotope compositions of geological reference materials[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 263-272(in Chinese with English abstract).