

多接收电感耦合等离子体质谱 Cu 同位素测定中的干扰评估

蔡俊军,朱祥坤,唐索寒,李世珍,何学贤

(国土资源部同位素地质重点实验室,中国地质科学院地质研究所,北京 100037)

摘要:多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)是高精度测定铜同位素的新方法,然而在测定中也可能存在干扰。为此对 MC-ICPMS Cu 同位素测定中的可能干扰进行了评估。主要包括以下方面的内容:(1)对所用标准物质和试剂进行了纯化,所用标准物质和试剂对 Cu 同位素的同质异位素干扰可以忽略;(2)运用 K 和 f 参数进行了讨论,其中 K 为样品中的 Cu 浓度与标准溶液中 Cu 浓度的比值, f 为在一定 Cu 浓度的标准溶液中干扰信号相对于 ^{63}Cu 真实信号的比值。理论模拟表明,当 K 值小于 1 时,即使在质量为 63 处的干扰很小,对 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 的影响也可能很大;(3)通过对理论模拟结果与实际测定结果的对比,发现对所用的试剂而言质量数为 65 的干扰可以忽略不计;(4)实际测定结果表明,当样品中 Cu 的浓度是标样中 Cu 的浓度的 0.5~4 倍时,测试获得的样品的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 值与其真值在误差范围内一致;(5)对潜在的基质效应重点研究了 Fe 和 Co 对 Cu 同位素测定的影响。实验结果表明,当 $\text{Fe}/\text{Cu} < 100$, $\text{Co}/\text{Cu} < 7$ 时,Fe, Co 不影响 Cu 同位素比值的测定;(6)10 个月的重现性研究结果为 $\epsilon^{65}\text{Cu} = 3.5 \pm 1.0$ (2SD)。该测定值在误差范围内与文献报道的值一致。

关键词:铜同位素;多接收电感耦合等离子体质谱;同位素分馏;基质效应;同质异位素干扰

中图分类号: P599

文献标识码: A

文章编号: 1006-7493(2006)03-0392-06

多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)测定同位素是同位素测定的一项新技术。该技术由 Walder 及其同事首先引入(Wadler et al., 1993a, 1993b),其原理在许多文献中有相关的评述(Jarvis, 1997; Turner et al., 1998; Halliday et al., 1998, 2000)。与单接收电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)相比,MC-ICP-MS 配置有一组法拉第杯接收器,能对一定质量范围内的离子信号进行同时接收(Halliday et al., 1998, 2000),从而大大提高了同位素比值的测定精度。

正是 MC-ICP-MS 新一代的这种革命性发展,使得它在同位素地球化学中得到广泛的应用,进而使自然体系中过渡族元素同位素组成的高精度测定成为现实(Marechal et al., 1999; Zhu et al., 2000, 2002a, 2002b; 蒋少涌, 2003; Mason et al., 2004)。

目前利用 MC-ICP-MS 测定 Cu 同位素的主要仪器有:英国生产的 VG Axiom, Micromass IsoProbe, Nu

Plasma 和德国生产的 Neptune。进样系统包括两种方法:湿法(wet plasma)和干法(dry plasma)(Mason 等, 2004)。运用 MC-ICP-MS 进行铜同位素测定时仪器的质量分馏校正可采用 SSB 方法(Sample-Standard-Bracketing)(Zhu et al., 2000)和利用锌同位素 $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 校正 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 的方法(Marechal et al., 1999)。

与其它同位素测定技术一样,在铜同位素测定过程中存在潜在的干扰。因此进行高精度 Cu 同位素测定时对干扰信号的评估是必要的。本研究的主要目的就是使用本实验室新近引入的一台英国 Nu Instruments 生产的 MC-ICP-MS (Nu Plasma HR) 测定 Cu 同位素,研究测定过程中的干扰问题,包括对同质异位素的影响与浓度效应的评估,发展多接收电感耦合等离子体质谱测定 Cu 同位素技术。

收稿日期: 2006-04-14; 修回日期: 2006-07-10

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40331005); 地质调查项目(240041300033); 国家自然科学基金项目(40473005)联合资助

作者简介: 蔡俊军,男,副研究员,从事地球化学研究。E-mail: jjtasi@gmail.com

1 测试工作条件

铜有两个稳定同位素: ^{63}Cu 和 ^{65}Cu ,其自然界的丰度分别为 69.2% 和 30.8%。MC-ICP-MS 同位素分析可以产生较大的质量歧视。在所用的实验条件下,Cu 同位素质量范围的仪器质量歧视约为 $3\% \text{amu}^{-1}$ 。原则上,用 MC-ICP-MS 进行同位素比值测定时,仪器的质量歧视可以通过加其它元素为外标法、SSB 法或双稀释剂法进行校正。本实验研究中 MC-ICP-MS 测定铜同位素组成时的仪器质量歧视校正采用 SSB 方法。该方法假定在同位素比值测定过程中,仪器的质量歧视对标样和样品是相同的。在实际操作过程中,标样的 Cu 同位素比值通过样品前后两次测量值的内差法获得。测试结果表达为样品 Cu 同位素比值相对于标样比值的万分偏差:

$$\varepsilon^{65}\text{Cu} = (R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}} - 1) \times 10\ 000。$$

其中: $R_{\text{样品}}$ 和 $R_{\text{标准}}$ 分别是样品和标准的 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 测定值

本实验所用的仪器为英国 Nu Instruments 生产的 Nu Plasma HR。该仪器的接收系统拥有 12 个固定的法拉第杯和 3 个离子接收器,可以测量的最大相对质量范围达到 15%,测定 Cu 用其中的 2 个法拉第杯。样品是国际标准 NBS 976、Romil Cu 和实验室标准 GSB Cu。介质溶液为 0.1 M HCl。等离子载体为 Ar。

测定时,标准溶液和样品溶液在 0.1 M HCl 介质中由 DSN-100 型膜去溶进样系统进入,即为“Dry Plasma”进样方法。DSN-100 的进样速度为 50 ~ 100 $\mu\text{l}/\text{min}$ 。

每次数据采集前后都采用 10% 的 HCl 和 1% HCl 溶液分别清洗 3 分钟,直至 ^{63}Cu 信号低于 $5 \times 10^{-5}\text{V}$ 工作背景后进行下一样品的测定。

数据采用牛津大学地球科学系 Nick S. Belshaw 博士提供的操作系统自动采集,每组 (block) 数据采集 20 个数据点,每点的积分时间为 10 秒,每组数据采集之前进行 20 秒的背景测定。

实验所用的 H_2O 经 Milli-Q 系统纯化,电阻为 18.2 $\text{M}\Omega$; HCl 经亚沸蒸馏纯化。

2 干扰的评估与浓度效应

Cu 同位素测定中可能存在同质异位素的干扰包括: $(^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar})^+$ 和 $(^{23}\text{Na}_2^{16}\text{OH})^+$ 对 ^{63}Cu 的干扰;

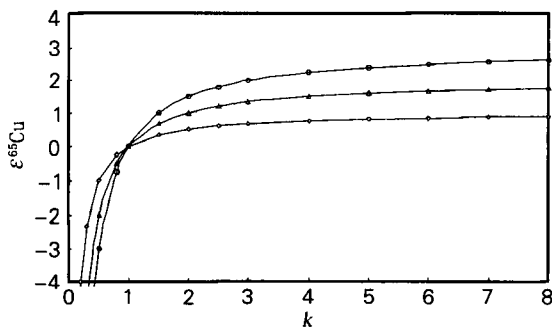
$(^{25}\text{Mg}^{40}\text{Ar})^+$ 和 $(^{64}\text{ZnH})^+$ 对 ^{65}Cu 干扰等。在实际样品测量之前,这些潜在的干扰元素可通过化学分离和纯化予以解决(唐索寒等,2006)。本实验只涉及到标准物质的测定,在进行 Cu 同位素比值测定之前,作者对所用试剂进行了质量数为 63 和 65 的信号测量,结果表明所用试剂质量数为 63 和 65 的干扰可以忽略。

因为 Cu 只有两个同位素: ^{63}Cu 和 ^{65}Cu ,而 ^{63}Cu 的组成大约是 ^{65}Cu 的两倍;若样品被 Na 污染,可能形成 $(^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar})^+$ 对 ^{63}Cu 的干扰。为此,作者通过理论模拟和 Cu 同位素的实际测定两方面的工作对该问题进行评估。参照以前的经验(Zhu 等,2002),运用 k 和 f 参数进行讨论。这里 k 为样品中的 Cu 浓度与标准溶液中 Cu 浓度的比值, f 为在一定 Cu 浓度的标准溶液中干扰信号相对于 ^{63}Cu 真实信号的比值, I 为标样的 Cu 信号强度。假定没有对 ^{65}Cu 的干扰信号存在。为简化起见,假定样品与标准具有相同的 Cu 同位素真值,即在没有干扰的情况下,样品的 $\varepsilon^{65}\text{Cu}$ 为 0。这样,所获得的样品 $\varepsilon^{65}\text{Cu}$ 表面值相对于 0 值的偏差则由质量数为 63 的干扰信号所导致。理论模拟公式如下:

$$\begin{aligned} \varepsilon^{65}\text{Cu} &= \left\{ \left[\frac{\frac{kI^{65}}{kI^{63} + fI^{63}}}{I^{65}} \right] - 1 \right\} \times 10000 \\ &= \left\{ \left[\frac{\frac{k}{kI^{63} + fI^{63}}}{\frac{1}{I^{63} + fI^{63}}} \right] - 1 \right\} \times 10000 \\ &= \left\{ \frac{k(I^{63} + fI^{63})}{kI^{63} + fI^{63}} - 1 \right\} \times 10000 \\ &= \left\{ \frac{kI^{63}(1+f)}{I^{63}(k+f)} - 1 \right\} \times 10000 \\ &= \left\{ \frac{k(1+f) - (k+f)}{k+f} \right\} \times 10000 \\ &= 10000 \times f \frac{k-1}{k+f} \end{aligned}$$

可以看出,当 $k=1$ 时, $\varepsilon=0$,测量值为样品真值;若 $k<1$ 时,则 $\varepsilon<0$,测量值小于样品真值;若 $k>1$ 时,则 $\varepsilon>0$,测量值大于样品真值。实际样品浓度相对于标样浓度的允许变化范围,将取决于相对干扰信号(f 值)的大小和仪器的测试精度。

依照上述公式, f 分别取值 1×10^{-4} , 2×10^{-4} 和 3×10^{-4} 作图 1。



◇ $f = 1 \times 10^{-4}$ 时, $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 的值; △ $f = 2 \times 10^{-4}$ 时, $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 的值;
○ $f = 3 \times 10^{-4}$ 时, $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 的值

图 1 质量数为 63 的干扰信号对 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 测量值影响的模拟图解(虚线为代表置信度为 95% 时的外部精度, 见图 5)

Fig. 1 Model results of effect of the interfering signal at mass 63 on the measured $\epsilon^{65}\text{Cu}$ values (dashed lines represent the external precision SD, after Fig. 5)

该图说明:(1) 如果样品与标准中 Cu 的浓度相同时, 无论在质量为 63 时干扰信号多大, 都可获得 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 的真值;(2) 如果 k 值小于 1, 即使在质量为 63 处的干扰很小, 对 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 的影响也可能很大;(3) 样品中 Cu 的浓度相对于标样中 Cu 浓度的变化范围, 将取决于干扰信号的强度(f) 和分析精度;(4) 在万分之一的精度范围内, 2sd 小于 1 时, 实际样品浓度相对于标样浓度的允许变化范围为 0.5 ~ 4。

在上述思想的指导下, 我们测定了不同 Cu 浓度的 NBS 976 Cu “样品” 相对于 $100 \mu\text{g}/\text{t}$ NBS 976 Cu 标准的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 值, 结果如图 2 所示。

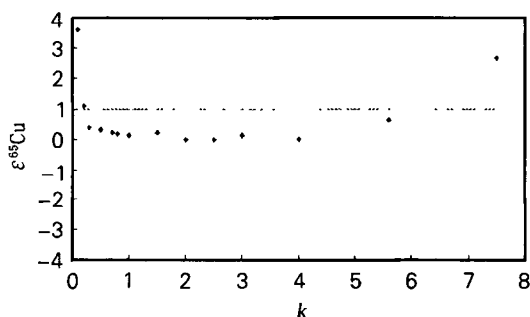


图 2 不同 Cu 浓度的 NBS 976 Cu “样品” 相对于 100×10^{-9} NBS 976 Cu 标准的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 测定结果(虚线为代表 2SD 的外部精度, 见图 5)

Fig. 2 Measurements of $\epsilon^{65}\text{Cu}$ of NBS 976 Cu solutions with different Cu concentrations relative to NBS 976 Cu Standard solution at 100×10^{-9} (dashed lines represent the external precision at 2SD level. See Fig. 5)

可以看出, 图 2 所示的实测结果与图 1 的模拟结果明显不同。实际测定结果与理论模拟的差异表明, 当样品中 Cu 的浓度相对于标样变化时, $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 测试值的变化既不可能是由于干扰信号对质量数为 63 的影响, 也不可能是干扰信号对质量数为 65 的影响。也就是说在所用实验条件下, $(^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar})^+$ 对 ^{63}Cu 的影响的确可以忽略不计。作者认为: 在实际测定过程中 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 值随样品浓度变化的情况, 可能是由于浓度变化在一定程度上影响了等离子体的工作条件, 从而引起了测量过程中样品与标样间的质量歧视的差异。这种现象可以认为是同位素测定过程中基质效应的一种特殊形式, 类似现象在 Ti 同位素测定过程中也有发现 (Zhu, 2002b)

实际测定结果还表明, 当 k 值为 0.5 ~ 4 时, 亦即样品中 Cu 的浓度是标样中 Cu 的浓度的 0.5 ~ 4 倍时, 测试获得的样品的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 值在误差范围内与其真值在误差范围内一致。

3 基质效应

基质效应是指在给定的工作条件下, 如果样品和标样的基质成分不同, 可以导致同位素比值测定过程中质量分馏 (Reed et al., 1994; Eiler et al., 1997)。

要解决这个问题的关键是化学纯化。针对地质样品的特点和实验室建立的化学分馏方法 (唐索寒等, 2006a), 本实验着重研究 Fe 和 Co 对 Cu 同位素测定影响。

地壳中 Fe 的丰度 (5.8% g) 是 Cu 丰度 (0.0055% g) 的 1000 倍以上。因此, 经化学纯化后的样品仍可能含有少量的 Fe。为了检验 Fe 对 Cu 同位素测定的影响, 本研究以 100×10^{-9} GSB Cu 溶液为标样, 对人工合成含 $100 \mu\text{g}/\text{L}$ 的 GSB Cu 和不同比例 Fe 的混合溶液进行了测定 (图 3)。测定结果表明, 在 Fe: Cu = 0.1 ~ 100 时, 测定的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 在误差允许范围内, 说明在万分之一的测试误差范围内和所用的工作条件下, 当样品中 Fe 的含量小于 Cu 含量的 100 倍时, Fe 对 Cu 同位素的测定无影响。该结论与前人的研究结果一致 (Zhu et al., 2000)。

另外, 在以离子交换分离地质标样的 Cu 接收液中发现总伴随有 Co, 为此进行了 Co 和 Cu 的淋洗实验, 结果表明在 7 mol/L 的 HCl 条件下, AG MP-1 树脂不能将 Co 和 Cu 有效分离 (唐索寒等, 2006)。

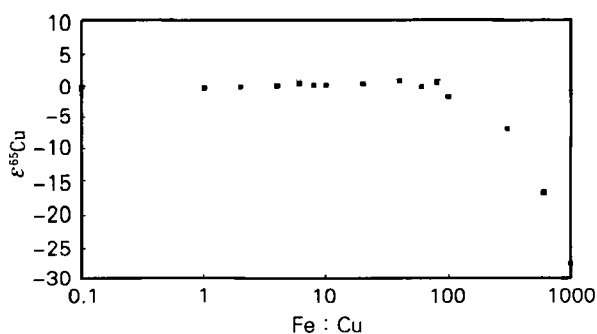


图3 Fe含量对 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 比值测定的影响(虚线为代表置信度为95%时的外部精度,见图5)

Fig 3 Assessment of the effect of Fe on $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ ratio measurements (dashed lines represent the external precision at 2SD level. In Fig. 5)

因此为了检测 Co 对 Cu 同位素测定的影响,配制了一系列 Co 与 Cu 混合溶液进行 Cu 同位素测定实验(图4)。研究表明,当 Co: Cu < 10 时,Co 不影响 Cu 同位素比值的测定。一般地质样品如闪长岩,闪锌矿,Co: Cu 在 0.1 ~ 7, 该方法可以满足多数地质样品中 Cu 同位素的分离要求。对于 Co 含量高的样品,可将接收液用 6 mol/L 的 HCl 再次过柱进行 Cu 和 Co 的分离(唐索寒和朱祥坤,2006)。

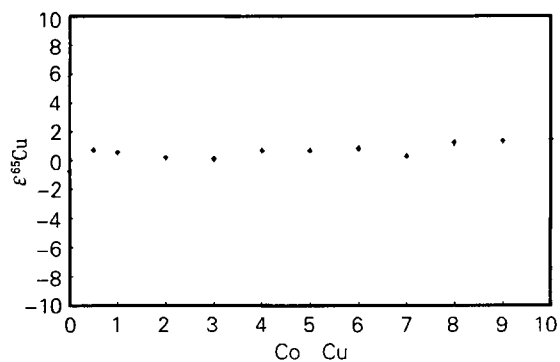
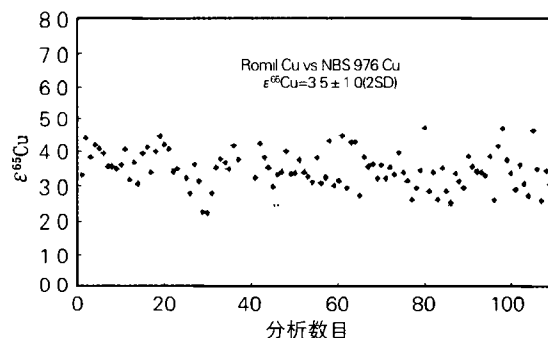


图4 Co含量对 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 比值测定的影响(虚线为代表置信度为95%时的外部精度,见图5)

Fig 4 Assessment of effect of Co contents on $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ ratio measurements (dashed lines represent the external precision at 2SD level. see Fig. 5)

4 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 测定的重现性

根据以上的讨论,本实验以 NBS 976 为标准,在介质溶液为 0.1 M HCl 条件下,测定了 Romil Cu 溶液的 Cu 同位素组成。如图 5 所示,10 个月的重现性研究结果为 $\epsilon^{65}\text{Cu} = 3.5 \pm 1.0$ (2SD)。该测定值在误差范围内与文献报道的值一致(Zhu et al., 2000)。



(图中虚线为 2sd)

图5 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 测定的重现性,10 个月的重现性研究结果表明在置信度为 95% 时外部精度好于 1ϵ

Fig. 4 Repeatability of $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ ratio measurements. The analyses were carried out over a period of 10 months, which demonstrates an external precision better than 1ϵ unit at 2SD level.

5 结论

为获得高精度的测定数据,本研究对运用 MC-ICP-MS 测定 Cu 同位素过程中的干扰问题作了较详细的评估。研究结果表明:

(1) 通过对测试过程的浓度效应的理论及实际研究,得出在样品与标样浓度比值为 0.5 ~ 4.0 范围内时,所测结果能代表 Cu 同位素真实值;

(2) 当 Fe: Cu < 100, Co: Cu < 7 时,样品溶液中 Fe 和 Co 对 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 的测定不产生影响;

(3) Romil Cu 溶液 10 个月的重现性研究结果为 $\epsilon^{65}\text{Cu} = 3.5 \pm 1.0$ (2SD)。该测定值在误差范围内与文献报道的值一致。

Cu 在自然界广泛分布于各种矿物、岩石、流体和生物体中,并广泛参与地质和生命活动过程,特别是它在生物和低温无机化学反应中特别活跃,因此对其同位素组成变化研究有望揭示这些复杂的地质和生命活动过程。该研究所建立的 Cu 同位素高精度测定方法,为我国开展 Cu 同位素的示踪研究奠定了基础。

参考文献 [References]:

- Eiler J M, Graham C, Valley J W. 1997. SIMS analysis of oxygen isotopes; matrix effects in complex minerals and glasses. *Chem. Geol.*, 138: 221 - 224.
- Halliday A N, Christensen J N, Lee D C, et al. 2000. Multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometer. MC-ICP-MS. In: Barshik C M, Duckworth D C, Smith D H., eds. *Inorganic Mass Spectrometry, Fundamentals and Applications*. Marcel Dekker, New York, 291 - 328.
- Halliday A N, Lee D C, Stirling C. 1998. Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62: 919 - 940.
- Jarvis K E, Gray A L, Houk R S. 1997. *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometer*. Blackie Academic & Professional, London.
- 蒋少涌. 2003. 过渡族金属元素同位素分析方法及其地质应用. *地学前缘*, 10(2): 269 - 278.
- [Jiang S Y. 2003. Transition metal isotopes; analytical methods and geological applications. *Earth Science Frontiers*, 10(2): 269-278 (in Chinese with English abstract)]
- Marechal C N, Telouk P, Albarede F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156: 251 - 273.
- Mason F D T, Weiss J D, Horstwood M. et al. 2004. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry Part 1. *Spectral Interferences and Their Correction*, 19: 209 - 217.
- Mason F D T, Weiss J D, Horstwood M, et al. 2004. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry: part 2 correction for mass discrimination effects. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 19: 218 - 226.
- Shields W R, Goldichss, Garner E L. 1965. Nature variations in the abundance ratio and atomic weight of copper. *J. Geophysical Research*, 70: 479 - 491.
- 唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 等. 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. *岩矿测试*, 25(1): 5 - 8.
- [Tang S H, Zhu X K, Cai J J. et al. 2006. Chromatographic separation of Cu, Fe and Zn using AG MP-1 anion exchange resin for isotope determination by MC-ICPMS. *Rock and Mineral Analysis*, 25(1): 5 - 8 (in Chinese with English abstract)]
- 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. *高校地质学报*, 12(3): 398 - 403.
- [Tang Suo-han, Zhu Xiang-kun. 2006. Separation of some elements using AG MP 1 anion exchange resin. *Geological Journal of China Universities*, 12(3): 398 - 403 (in Chinese with English abstract)]
- Turner P, Mills D, Schroder E, et al. 1998. Instrument for low-and high-resolution ICPMS. In: Montaser S ed. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*. VCH, New York. 421 - 502.
- Walder A J, Freedman P A. 1992. Isotopic ratio measurements using a double focusing magnetic sector mass analyzer with an inductively coupled plasma as an ion source. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 7: 571 - 575.
- Wadler A J, Koller D, Reed N M, et al. 1993a. Isotopic ratio measurement by inductively coupled plasma multiple collector mass spectrometer. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 8: 1037 - 1041.
- Walder A J, Platzner I, Freedman P A. 1993b. Isotopic ratio measurement of lead, neodymium and neodymium-samarium mixtures, hafnium and hafnium-lutetium mixtures with a double focusing multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 8: 19 - 23.
- Walker E C, Cuttitta F, Senftle F E. 1958. Some natural variations in the relative abundance of copper isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 15: 183 - 194.
- Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, et al. 2002a. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 200: 47 - 62.
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, et al. 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry; implications for use as geochemical tracers. *Chemical Geology*, 163: 139 - 149.
- Zhu X K, Makishima A, Guo Y, et al. 2002b. High precision measurement of titanium isotope ratios by plasma source mass spectrometry. *Inter. J. Mass Spectrom.*, 220: 21 - 29.

Assessment of Interferences in Cu Isotope Ratio Measurements Using Multiple-Collector Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry

CAI Jun-jun, ZHU Xiang-Kun, TANG Suo-han, LI Shi-zhen, HE Xue-xian

(Laboratory of Isotope Geology, Ministry of Land and Resources; Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, 26 Baiwanzhuang Road., Beijing 100037, China)

Abstract: Multiple-collector inductively coupled plasma source mass spectrometry (MC-ICP-MS) is a relatively new technique for high precision copper isotopic ratio measurements. However, potential interferences may exist in the measurements of $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ ratios. Assessment of the interferences and effects of Cu concentration on the analyses of Cu isotope compositions using MC-ICPMS is presented here. The problem is first investigated by measuring the abundances of Na in the samples to be able to conclude that the isobaric interference of these polyatomic ions is negligible in this study. Secondly, by assuming that there is no interfering signal at mass 63, the anticipated effect of interference at mass 63 on $\epsilon^{65}\text{Cu}$ measurement is modeled. The modeling result shows that even the interfering signal is very small, its effect on the $\epsilon^{65}\text{Cu}$ value can still be significant when the difference in Cu concentrations between sample and standard is large. Thirdly, by comparison of the modeling results and actual measurements, it has been shown that the isobaric interference on mass 63 is negligible. Fourthly, the results of actual measurements show that the true $\epsilon^{65}\text{Cu}$ value can be obtained if the Cu concentration of a sample solution is within the range of 0.5 ~ 4.0 times of that of the standard. Fifthly, the possibility of matrix effects on measured $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ ratios has been investigated. Of primary concern in this study are the effects of Fe and Co contents on the measured $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ ratio. This has been examined using synthetic mixtures with Fe; Cu and Co; Cu molar ratios ranging from 0.1 to 100, and 0.5 to 10, respectively. Results of these experiments show that there is no clear dependence of $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ on Fe/Cu < 100, Co/Cu < 7 respectively under the working conditions. Finally, the results of repeated measurements over a period of ten months show that the $\epsilon^{65}\text{Cu}$ value of the Romil Cu solution obtained from these analyses is 3.5 ± 1 (2sd) relative to NBS standard.

Key words: copper isotopes; multiple-collector plasma source mass spectrometry; isotope fractionation; matrix effects; isobaric interference