

MC-ICP-MS 测定积累植物中 Cu、Zn 同位素的 化学分离方法研究

李世珍¹, 朱祥坤¹, 唐索寒¹, 吴龙华², 骆永明², 闫斌¹

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

2. 中国科学院 南京土壤研究所 土壤与环境生物修复研究中心, 江苏 南京 210008)

摘要: 多接收器等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)高精度同位素组成的准确测定, 依赖于对样品中待测元素的分离纯化。本研究比较了两种溶样方法对有机样品积累植物海州香薷的消解效果, 检测了 AG MP-1 阴离子交换树脂对样品中 Cu、Zn 的分离效果, 并测定了样品中的 Cu、Zn 同位素组成。结果表明: ① 两种不同溶样方法均能有效地破坏积累植物海州香薷样品中的有机质; ② AG MP-1 树脂能有效分离纯化植物中的 Cu、Zn, 经过 AG MP-1 树脂一次交换分离和二次交换分离的植物根样品的 Cu 接收液基体元素的去除基本没有差别, 经过一次交换分离的 Zn 溶液, 基体元素也基本除去, 可以用于 MC-ICP-MS 对 Cu、Zn 同位素组成高精度的测定; ③ Cu、Zn 同位素组成测定误差不大于仪器的长期重现性, 表明样品的化学处理过程、各离子交换树脂柱分离交换过程和仪器测试过程均有很好的重现性, 符合样品测定的要求。

关键词: 积累植物; 样品消解; Cu、Zn 同位素; 离子交换层析; 化学纯化

中图分类号: P597⁺.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)04-0335-06

Separation of Cu and Zn in accumulators for isotope determination by MC-ICP-MS

LI Shi-zhen¹, ZHU Xiang-kun¹, TANG Suo-han¹, WU Long-hua²,
LUO Yong-ming² and YAN Bin¹

(1. Laboratory of Isotope Geology, MLR, Institute of Geology, CAGS, Beijing 100037, China;

2. Soil and Environment Bioremediation Research Centre, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Accurate determination of Cu and Zn isotopes using MC-ICP-MS requires an adequate separation of the elements from bulk samples. Two methods for accumulator dissolution have been investigated through assessments of the purity of Cu and Zn solutions after ion exchange chromatography using AG MP-1 resin, the repeatability of the chromatographic columns, and the consistency of Cu and Zn isotope determination for samples dissolved and purified using different procedures. The results show that: ① Both methods are effective to destroy the organic matter of plant samples; ② The AG MP-1 resin can be used to separate Cu and Zn from the organic sample after effective dissolution, and it is enough for the sample to get the accurate value of isotope composition after one exchange using AG MP-1 resin; ③ The standard error of Cu and Zn isotope composition is smaller than the repeatability over a long time, it shows that whole chemical procedure, the separation of resin and the condition of instrument are suitable.

Key words: accumulator; sample dissolution; Cu and Zn isotopes; ion exchange chromatography; chemical purification

收稿日期: 2008-05-10; 修订日期: 2008-06-11

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40331005); 国家自然科学基金杰出青年基金项目(40325008); 基本科研业务费项目(J0702, J0801)

作者简介: 李世珍(1977-), 女, 助理研究员, 地球化学专业, E-mail: blueocean@yahoo.com.cn; 通讯作者: 朱祥坤, E-mail: xiangkun@cags.net.cn.

近年来,随着 MC-ICP-MS 的广泛使用,过渡族元素同位素研究发展迅猛。Cu、Fe、Zn 同位素组成在地学、生命科学、古气候学、海洋学、宇宙化学等领域已经展示了很好的应用前景(Maréchal *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2000a, 2000b, 2001, 2002; 蒋少涌, 2003; Pichat *et al.*, 2003; Stenberg *et al.*, 2005; Weiss *et al.*, 2005; Vance *et al.*, 2006; Luck *et al.*, 2005; Viers *et al.*, 2007)。然而,目前 Cu、Zn 同位素研究对象主要为地质样品(Maréchal *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2000a, 2000b, 2001, 2002; 唐索寒等, 2005; Asael *et al.*, 2007; Ben-tahila *et al.*, 2008),而对植物等有机样品较少涉及(Zhu *et al.*, 2002; Weiss *et al.*, 2005; Viers *et al.*, 2007)。植物是生物圈的初级生产力,对自然界元素循环起着重要作用。Cu、Zn 是生命体必需的微量营养元素,对植物中 Cu、Zn 同位素组成的研究在生命科学、环境科学以及地圈与生物圈的相互作用等领域具有重要的潜在意义。

积累植物海州香薷是我国本生的 Cu、Zn 耐性植物,被用作污染土壤的修复(孙小峰等, 2006)。海州香薷体内的 Cu、Zn 含量明显高于一般植物,为研究植物生长过程中导致的 Cu、Zn 同位素分馏提供了很好的样本。同时,通过对该类植物中 Cu、Zn 同位素分布特征的研究,还有可能为利用海州香薷植物中 Cu、Zn 同位素组成进行环境污染研究奠定必要基础。

多数天然样品具有复杂的化学成分,进行同位素分析时可能会产生同位素信号的谱峰干扰,或导致测试过程中仪器质量歧视的变化,即所谓的基质效应(Zhu *et al.*, 2000, 2002b)。因此,在运用 MC-ICP-MS 进行 Cu、Zn 同位素高精度分析之前,大多数天然样品需进行化学纯化。唐索寒等(2006a, 2006b)对运用 AG MP-1 树脂进行 Cu、Fe、Zn 元素分离的效果进行了较为细致、系统的研究,但该研究是基于无机基体进行的。Weiss 等(2005)和 Viers 等(2007)测定了植物样品中的 Zn 同位素成分,但并没有对样品中 Zn 分离方法进行详细报道。尤其值得注意的是,AG MP-1 树脂分离方法是针对无机样品建立起来的,是否适合于富含有机质的植物样品,尚不清楚。因此,有必要探讨 AG MP-1 树脂对有机样品的分离纯化效果。

1 实验方法

1.1 溶样方法

由于矿物、岩石等以无机物质为主体的样品的 Cu、Zn 分离方法业已建立,对植物等有机样品进行 Cu、Zn 分离的关键是在样品处理过程中对有机质进行彻底破坏,将有机样品转化为无机样品。尽管灼烧是破坏植物样品中有机质的有效办法,但灼烧有可能造成样品中 Cu、Zn 的挥发或污染,因此选用湿法进行样品消解。为了检测样品溶解方法的可靠性和有效性,选择两种湿法进行对比研究。

由于目前还没有植物样品的 Cu、Zn 同位素标准物质,本研究采取对同一样品不同溶样方式对比的方法,检验样品的

处理效果。所用样品为海州香薷根的粉末样品(Root s1),准确称取该粉末样品 3 份,每份 150 mg 左右,分别放入干净特氟隆杯子中,编号分别为 Root s1a、Root s1b、Root s1c。Root s1a、Root s1b 用第 1 种溶解方法溶样,Root s1c 用第 2 种溶解方法溶样。实验方案的基本设计如图 1 所示。

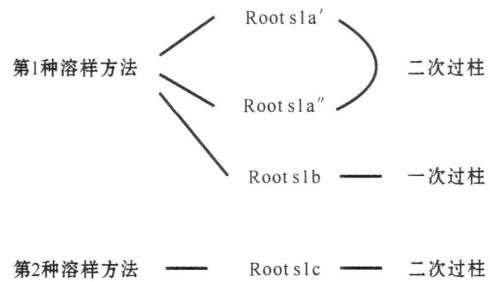


图 1 实验方案图解

Fig. 1 A chart showing experimental design

两种溶解方式的具体步骤如下。第 1 种溶样方法:① HNO₃ 浸泡样品,密闭 12 h(不加热,让样品缓慢反应);② 王水十少量 HF 浸泡样品,在电热板上密闭加热 12 h(70~80℃),如仍明显有气泡冒出,则蒸干样品后,重复该步骤;③ 如仍有样品未溶解,加适量 HClO₄,加热 12 h(150℃)。第 2 种溶样方法,① H₂O₂ 浸泡样品 24 h(不加热,H₂O₂ 受热分解,让样品缓慢反应);② HNO₃+HF 浸泡样品,加热 36 h(80℃);③ HCl 浸泡样品,加热 36 h(80℃);④ 王水浸泡样品,加热 36 h(100℃),如仍明显有泡冒出,则蒸干样品后,重复该步骤;⑤ 如仍有样品未溶解,加适量 HClO₄。

实验所用的 H₂O 经 Milli-Q 系统纯化,电阻为 18.2 MΩ, HCl 和 HNO₃ 经亚沸蒸馏纯化,所有试剂均在超净化学实验室加工完成。

1.2 交换分离方法

溶好的样品在低温电热板(120℃)上蒸干,加入 7 mol/L HCl 1 mL,蒸干。此如反复 3 次。用 7 mol/L HCl 1 mL 提取,待进行离子交换分离。

样品的化学分离采用 Bio-Rad 公司生产的 AG MP-1 强碱性阴离子交换树脂,聚乙烯做交换柱。树脂的处理和离子交换柱的制作方法以及样品的淋洗方法如唐索寒等(2006a)报道。由于 Cu 的洗脱较早(唐索寒等, 2006a, 2006b),对基质复杂的有机样品,一次交换分离的 Cu 接收液中可能仍会有杂质。为了探讨 AG MP-1 树脂对植物样品的分离效果,分别对样品中的 Cu 进行了一次交换分离和二次交换分离,具体为:对第 1 种方法溶解的 Root s1b 样品进行一次过柱纯化;对第 1 种方法溶解的 Root s1a 和第 2 种方法溶解的 Root s1c 进行二次过柱纯化,其中 Root s1a 分成 2 份平行样过柱,分别命名为 Root s1a' 和 Root s1a''(图 1)。所有样品的 Zn 的分离均为一次过柱。

将接收的 Cu、Zn 溶液蒸干,转化为质谱测定所需介质,待测。

1.3 元素含量测定

将上述转化好的 Cu、Zn 待测溶液定量取出一部分, 稀释, 用于基体元素含量的测定。利用本实验室的 MC-ICP-MS, 在 Cu、Zn 测定的工作条件下(见下节), 选择没有谱峰干扰的同位素信号进行 Al、Cd、Cu、Fe、Zn 等元素的同位素测定, 根据所测元素的同位素丰度, 计算出该元素的总信号强度, 以 Cu、Zn 同位素信号强度为标准, 计算出其他元素在溶液中的含量。

1.4 质谱测定方法

利用本实验室的 Nu MC-ICP-MS 测定样品 Cu、Zn 同位素

组成, 该仪器可以测定的最大相对质量范围为 15%, 拥有 12 个法拉第杯和 3 个离子接收器。测定 Cu、Zn 同位素组成的法拉第杯设置如图 2 所示。Cu、Zn 样品和标准以 0.1 mol/L HCl 为介质, 以高纯 Ar 气为进样和等离子载气, 通过自动进样器和膜去溶 DSN-100(dry-plasma) 进入等离子体火炬离子化。样品之间用酸清洗 5 min, 直至信号低于 5×10^{-5} V 工作背景后进行下一样品的测定, 以避免样品间的交叉污染。

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进行, 每组数据采集 10 个数据点, 每点的积分时间为 10 s, 每组数据采集之前进行 20 s 的背景测定。

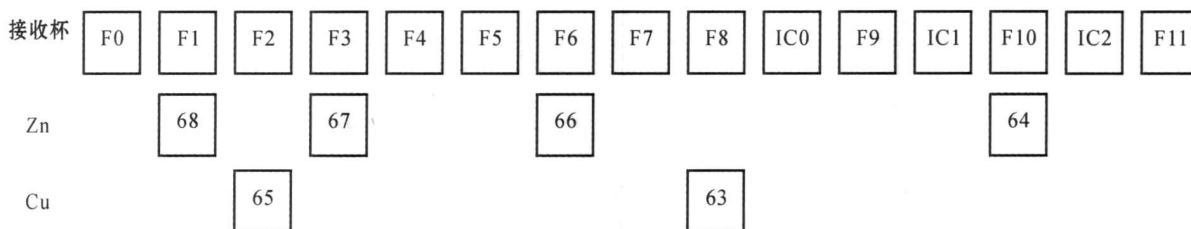


图 2 测定 Cu、Zn 同位素组成的接收杯设置示意图

Fig. 2 Signal positioning for determining Cu and Zn isotope

F—法拉第杯; IC—离子计数接受器

F—Faraday cup; IC—ion counter

仪器质量歧视采用标样-样品交叉法校正。长期重复测定表明, Cu、Zn 同位素测定的外部精度优于 0.06‰ (2sd) amu^{-1} (蔡俊军等, 2006; 李世珍等, 2008)。样品的同位素组成以相对于标样的千分偏差表示:

$$\delta^x \text{Zn} = [({}^x \text{Zn}/{}^{64} \text{Zn})_{\text{样品}} / ({}^x \text{Zn}/{}^{64} \text{Zn})_{\text{标准}} - 1] \times 1000 (x = 66, 67, 68)$$

$$\delta^{65} \text{Cu} = [({}^{65} \text{Cu}/{}^{63} \text{Cu})_{\text{样品}} / ({}^{65} \text{Cu}/{}^{63} \text{Cu})_{\text{标准}} - 1] \times 1000$$

其中 Cu 同位素标准物质为 NBS976, Zn 同位素标样为 Romil Zn。

2 结果与讨论

2.1 不同溶样方式的 Cu 的分离效果比较

图 3 显示了 AG MP-1 树脂对积累植物海州香薷根样品中 Cu 接收液中基体元素的分离效果。由于溶样所取样品量不完全相同, 溶液中各元素含量不相同。为了更直观地比较各溶液中基体元素去除效果, 对图中所用数据进行了归一化处理, 即以溶液中 Cu 含量为基准, 样品中其他元素均除以其中 Cu 的含量值。这样所有溶液中 Cu 含量均为 1。

图 3a 和图 3b 显示的为用第 1 种方法溶解的 Root s1a'、Root s1a'' 经二次过柱的分离效果。两份溶液是经第 1 种方法溶解后分样的, 二次过柱的分离结果表明: 基体元素去除干净, 两柱的重现性较好, 分离方法可靠。

图 3c 显示的为用第 1 种方法溶解的 Root s1b 的一次过柱的分离效果。可以看出, 与经二次过柱的分离效果(图 3a、

3b) 相比, 一次过柱后 Cu 的接收液中含有少量 Al、Cr 等杂质。但这么微量的杂质不影响 Cu 同位素的质谱测定(蔡俊军等, 2006)。也就是说, 经第 1 种方式溶解的样品一次过柱的分离效果可以满足 MC-ICP-MS 的 Cu 同位素测定的要求。

图 3d 显示的为用第 2 种方法溶样的 Root s1c 二次过柱后 Cu 与基体元素的分离效果。可以看出: 用第 2 种方法消解的样品二次过柱后 Cu 的分离效果与用第 1 种方法消解的样品二次过柱后 Cu 的分离效果一致(图 3a、3b), 说明两种样品消解方式均可行。

2.2 不同溶样方式的 Zn 的分离效果比较

图 4 显示了 AG MP-1 树脂对积累植物海州香薷根样品中 Zn 接收液中基体元素的分离效果。与 Cu 相同的原因, 也对图中所用数据进行了归一化处理, 即以溶液中 Zn 含量为基准, 样品中其他元素均除以其中 Zn 的含量值。这样所有溶液中 Zn 含量均为 1。

在图 4 所示的 4 个柱子表示的分离效果中, 包括了 3 种样品处理方式: 柱平行(图 4a、4b), 即溶样后再分样, 平行过柱分离; 溶样平行(图 4a、4c), 即同一样品、同一溶样方式、同一过柱流程; 不同溶样方式(图 4a、4d), 即不同溶样方式、同一过柱流程。3 种不同样品处理方式都获得了满意的 Zn 的分离效果, 从化学分离的角度说明两种溶样方式都是可行的, 所用的离子交换层析分离方法是可靠的。

综合上述 Cu 和 Zn 的分离效果, 得出如下结论: ① 两种溶样方式均能完全破坏积累植物海州香薷根样品的有机质, 符合已建立的运用 AG MP-1 树脂分离提取 Cu、Zn 方法(唐索

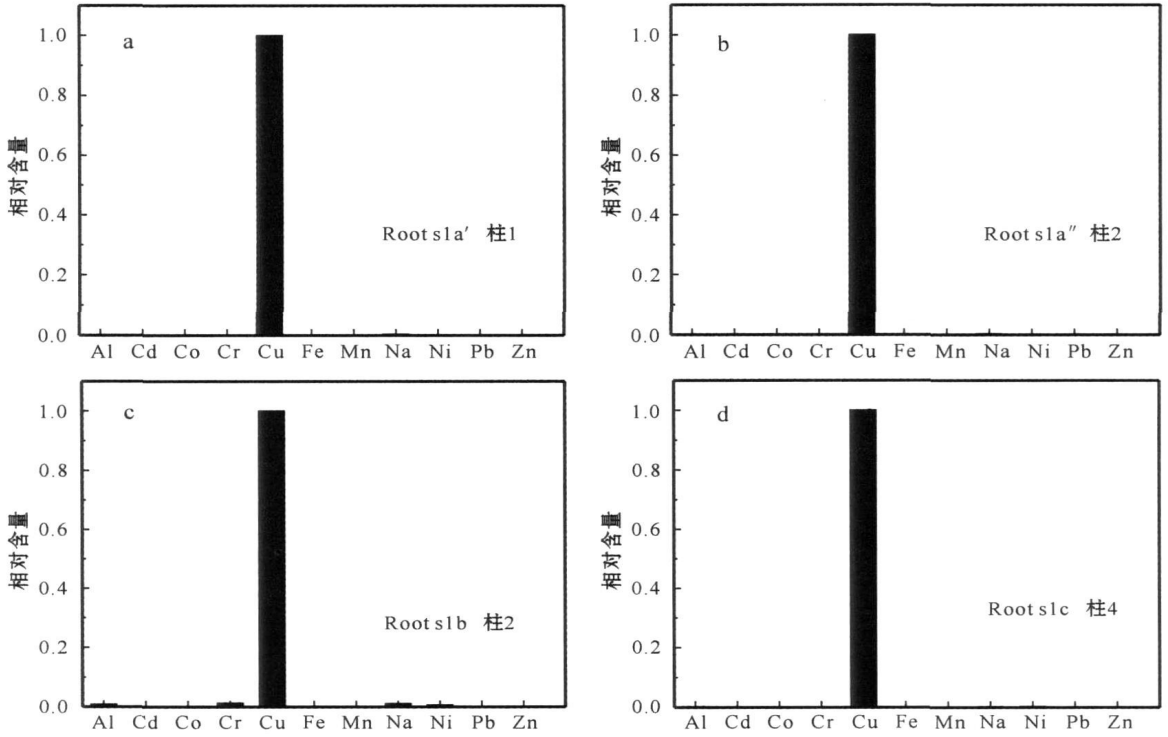


图3 植物根样品中铜的分离效果

Fig. 3 Separation of copper from matrix elements in plant roots

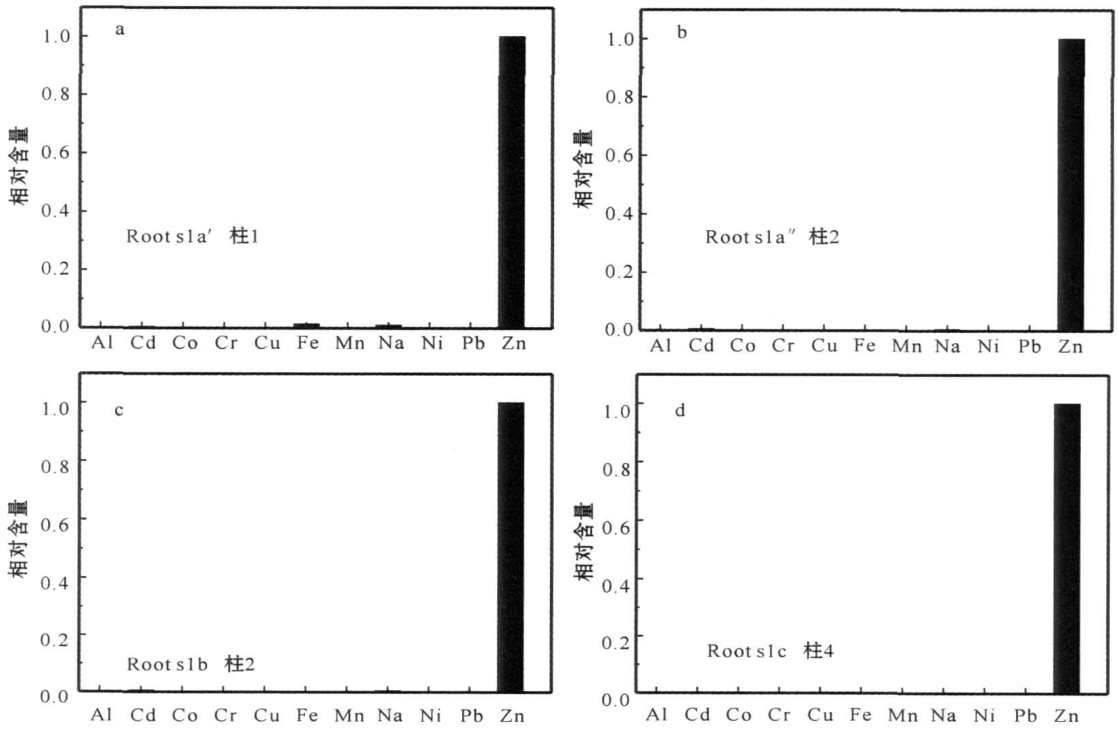


图4 植物根样品中锌的分离效果

Fig. 4 Separation of zinc from matrix elements in plant roots

寒等, 2006a, 2006b) 的要求, 能有效地纯化有机样品中的 Cu、Zn; ② 一次交换分离后基体元素含量已足够低, 可以满足 Cu 同位素测定要求; ③ Zn 的化学分离可通过一次离子交换实现。

2.3 样品中 Cu、Zn 同位素成分测定结果

对经过上述处理的样品进行了 Cu、Zn 同位素测定, 结果如表 1 所示。

表 1 植物根样品中铜锌同位素组成 %

Table 1 Isotope composition of Cu and Zn in the plant roots

溶样方法	样品	$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NBS976}}$	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{Romil}}$	$\delta^{68}\text{Zn}_{\text{Romil}}$
第 1 种	Root s1a'	-0.10	6.39	12.69
	Root s1a''	-0.10	6.37	12.76
	Root s1b	-0.01	6.35	12.59
第 2 种	Root s1c	-0.12	6.38	12.71
平均值		-0.08	6.37	12.69

Cu 同位素: ① 用第 1 种方法溶解的平行样品 Root s1a'、Root s1a'' 各分离交换二次的 Cu 同位素平均组成均为 $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{平均}} = -0.1\%$, 表明交换柱和仪器测定的重现性均较好; ② 所有用第 1 种方法溶解、分别经一次离子交换分离和二次离子交换分离的 3 个平行样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 的变化范围 $-0.01\% \sim -0.1\%$, 平均值为 -0.07% , 变化范围在仪器测试的长期重现性内, 表明溶样、离子交换柱之间的重现性均较好; ③ 用第 2 种方法溶解、经二次过柱分离的样品 Root s1c 的 $\delta^{65}\text{Cu} = -0.12\%$, 与第 1 种溶样方式处理的样品的测试结果在误差范围内一致, 说明两种溶样方式等效。

Zn 同位素: 用两种溶样方式处理的 4 个平行样的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的变化范围为 $6.35\% \sim 6.39\%$, 平均为 6.37% 。所有测试结果均在误差范围内一致, 说明两种溶样方式等效。

综上所述, 用不同溶样方法和不同的分离流程处理后的同一样品的 Cu、Zn 同位素测定结果在误差范围内一致, 说明不同的样品处理方式等效, 整个工作流程可靠。

3 结论

(1) 两种不同溶样方法均能有效地破坏积累植物海州香薷样品中的有机质, 对同位素的准确测定无影响;

(2) AG MP-1 树脂能有效地分离纯化植物中 Cu、Zn。经过 AG MP-1 树脂一次交换分离和二次交换分离的植物根样品的 Cu 接收液基体元素的去除基本没有差别, 而一次交换分离的 Zn 溶液, 基体元素也基本除去, 可以满足 MC-ICP-MS 对 Cu、Zn 同位素组成高精度测定的要求;

(3) 用不同溶样方法和不同的分离流程处理后的同一样品的 Cu、Zn 同位素测定结果在误差范围内一致, 说明不同的样品处理方式等效, 整个工作流程可靠;

(4) 尽管两种溶样方法均能有效的消解样品中的有机

质, 但第 1 种溶样方法较第 2 种溶样方法简单, 建议为优先选择的溶样方法。样品中 Cu、Zn 只需经过 AG MP-1 树脂一次交换分离即可满足实验要求。

References

- Asael D, Matthews A, Bar-Matthews M, *et al.* 2007. Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel)[J]. *Chemical Geology*, 243: 238~254.
- Bentahila Y, Othman D B and Luck J M. 2008. Strontium, lead and zinc isotopes in marine cores as tracers of sedimentary provenance: A case study around Taiwan orogen[J]. *Chemical Geology*, 248: 62~82.
- Cai Junjun, Zhu Xiangkun, Tang Suohan, *et al.* 2006. Assessment of Interferences in Cu Isotope Ratio Measurements using Multiple-collector Inductively coupled Plasma Source Mass spectrometry[J]. *Geological Journal of China Universities*, 12(3): 392~397(in Chinese with English abstract).
- Jiang Shaoyong. 2003. Transition metal isotopes: analytical methods and geology applications[J]. *Earth Science Frontiers*, 10(2): 269~278.
- Li Shizhen, Zhu Xiangkun, Tang Suohan, *et al.* 2008. The application of MC-ICP-MS to high-precision measurement of Zn isotope ratios[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 273~278(in Chinese with English abstract).
- Luck J M, Ben Othman D and Albarède F. 2005. Zn and Cu isotopic variations in chondrites and iron meteorites: Early solar nebula reservoirs and parent-body processes[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69: 5351~5363.
- Maréchal C N, Télouk P and Albarède F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotope composition by plasma-source mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 6: 251~273.
- Pichat S, Douchet C and Albarède F. 2003. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial pacific over the last 175ka[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 210: 167~178.
- Stenberg A, Malinovsky D, Hlander B, *et al.* 2005. Measurement of iron and zinc isotopes in human whole blood: Preliminary application to the study of HFE genotypes[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine Biology*, 19: 55~60.
- Sun Xiaofeng, Wu Longhua and Luo Yongming. 2006. Effect of EDDS on elsholtzia splendens remediation efficiency on multiply heavy metal contaminated soil—a field trial[J]. *Soils*, 38(5): 609~613(in Chinese with English abstract).
- Tang Suohan and Zhu Xiangkun. 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).
- Tang Suohan, Zhu Xiangkun, Cai Junjun, *et al.* 2006a. Chromatographic separation of Cu, Fe and Zn using AG MP-1 Anion Exchange resin for isotope determination by MC-ICP-MS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 25(1): 5~8(in Chinese with English abstract).

- Tang Suohan, Zhu Xiangkun, Li Shizhen, *et al.* 2005. The separation of Cu, Fe and Zn from granitic rocks[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 26 (sup.): 53~53(in Chinese).
- Vance D, Archer C, Bermin J, *et al.* 2006. Zn isotopes as a new tracer of metal micronutrient usage in the oceans[A]. *Goldschmidt Conference Abstracts*[C], A666.
- Viers J, Oliva P, Nonell A, *et al.* 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropic watershed(Nsimi, Cameroon)[J]. *Chemical Geology*, 239(1~2): 124~137.
- Weiss D J, Mason T F D, Zhao F J, *et al.* 2005. Isotopic discrimination of zinc in higher plants[J]. *New Phytologist*, 165: 703~710.
- Zhu X K, Guo Y, O'Nions R K, *et al.* 2001. Isotopic homogeneity of early solar nebula[J]. *Nature*, 412: 311~313.
- Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, *et al.* 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 200: 47~62.
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, *et al.* 2000a. Secular variation of iron isotopes in North Atlantic deep water[J]. *Science*, 287: 2 000~2 002.
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, *et al.* 2000b. Determination of natural Cu

isotope variation by plasma-source mass spectrometry implications for use as geochemical traces[J]. *Chemical Geology*, 163: 139~149.

附中文参考文献

- 蔡俊军, 朱祥坤, 唐索寒, 等. 2006. 多接收电感耦合等离子体 Cu 同位素测定中的干扰评估[J]. *高校地质学报*, 12(3): 392~397.
- 蒋少涌. 2003. 过渡族金属元素同位素分析方法及其地质应用[J]. *地质前缘*, 10(2): 269~278.
- 李世珍, 朱祥坤, 唐索寒, 等. 2008. 多接收器等离子体质谱法 Zn 同位素比值的高精度测定[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 273~278.
- 孙小峰, 吴龙华, 骆永明. 2006. EDDS 对海州香薷修复重金属复合污染土壤的田间效应[J]. *土壤*, 38(5): 609~613.
- 唐索寒, 朱祥坤. 2006b. AG MP21 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.
- 唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 等. 2006a. 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, 李世珍, 等. 2005. 花岗岩岩石中铜铁锌的化学分离方法[J]. *地球学报*, 26(增刊): 53~53.