

文章编号: 1674-9057(2020)04-0833-05

doi:10.3969/j.issn.1674-9057.2020.04.023

同位素稀释-多接收质谱测定铅同位素 分析的流程空白

袁永海, 杨 锋, 李政林, 余红霞, 丁姗姗, 钟玉龙

(桂林理工大学 广西隐伏金属矿产勘查重点实验室, 广西 桂林 541006)

摘 要: 化学处理过程中的流程空白是铅同位素比值的高精度测量的重要影响因素, 借助多接收电感耦合等离子体质谱仪, 利用同位素稀释法对本实验室基于 AG1×8 阴离子树脂和锆特效树脂所建立两种铅分离方法的全流程空白进行了准确测定。结果显示: 在 ^{206}Pb 浓缩同位素稀释剂加入量大于 50 ng 时, MC-ICP-MS 具有较优的测试精度; 两种方法加标回收实验的回收率和相对标准偏差分别为 97.61%、98.39% 和 2.45%、1.78% ($n=6$); 对样品的分析结果显示, 锆特效树脂的流程空白略优于 AG1×8 阴离子树脂, 分别在 0.011~0.034 ng、0.030~0.058 ng, 而测试时 MC-ICP-MS 一般要求样品中铅的浓度在 50~300 ng/mL, 故在此流程空白水平下均可获得高精度的铅同位素比值。

关键词: 同位素稀释法; MC-ICP-MS; 铅; 流程空白

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

0 引 言

铅同位素组成在示踪成岩、成矿以及污染物物质来源^[1-3]、划分大地构造单元^[4]、计算地质体的年龄^[5]、湖泊沉积速率^[6]和古气候环境的复原^[7]等方面有广泛的应用, 因此, 对铅同位素比值的高精度分析具有非常重要的意义。多接收器电感耦合等离子体质谱仪 (Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, MC-ICP-MS) 是近年来发展起来的高精度同位素组成测试仪器, 具有极高的灵敏度、分辨率和稳定性, 另外它还具有稳定的质量分馏行为和较低的记忆效应。然而, 极高的性能必然有极为苛刻的要求, 高纯的待测组分是获得高精度同位素比值的前提, 测试前必须除去样品中大量的基体元素和同质异位素的干扰。同位素组成分析中铅的提纯主要有电化学^[8]和离子交换^[9-11]两种技术, 电化学分离技术始于 20 世

纪 70 年代, 由于干扰元素的共沉积和复杂的电化学反应等弊端, 逐渐被离子交换色谱技术所取代; 目前, 国内外同位素地球化学实验室关于铅的离子交换分离技术主要是基于 AG1×8 阴离子树脂和锆特效树脂建立的化学纯化方法。其中, 方法的全流程空白是铅同位素比值高精度测定的基础, 对流程空白进行准确的评估和监控尤为重要。

同位素稀释法 (Isotopic Dilution method, ID) 与标准加入法类似, 是在未知样品中定量加入待测元素的一种富集同位素, 通过测定加入前后待测元素的富集同位素与参比同位素比值计算该元素的含量, 高分辨率 MC-ICP-MS 的出现极大地凸显了同位素稀释法在成分复杂和超低含量样品分析的优势^[12]。本文利用 ^{206}Pb 同位素稀释法和 MC-ICP-MS 的高精度测量, 对本实验室基于 AG1×8 阴离子树脂和锆特效树脂所建立两种铅分离方法的全流程空白进行了准确测定。

收稿日期: 2019-10-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41463002); 广西高校中青年教师科研基础能力提升项目 (2019KY0297; 2019KY0291)

作者简介: 袁永海 (1983—), 男, 博士研究生, 高级实验师, 研究方向: 分析化学, hg20109@163.com。

引文格式: 袁永海, 杨锋, 李政林, 等. 同位素稀释-多接收质谱测定铅同位素分析的流程空白 [J]. 桂林理工大学学报, 2020, 40 (4): 833-837.

1 实验部分

1.1 主要仪器及工作参数

SF-TDL-4A 台式低速离心机(上海菲恰尔分析仪器有限公司)。DST-1000 PFA 亚沸纯化装置(美国 Savillex 公司)。Elix3/Milli-Q Acabim 超纯净水净化系统(美国 Millipore 公司)。Milestone ethos1 微波消解仪(意大利 LabTech 公司),配有高压消解罐、温度传感器,工作参数见表 1。

表 1 微波消解程序

Table 1 Program of the microwave digestor

步骤	温度/℃	功率/W	加热时间/min	保持时间/min
1	120	400	5	2
2	160	800	5	5
3	180	1 200	4	10

Neptune Plus 多接收器电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司),仪器工作参数见表 2。该仪器为扇形双聚焦离子光路设计,配有 9 个高分辨的法拉第杯和 1 个离子计数检测器,雾化室为气旋式和斯克特型的双通道石英雾化室,分析过程采用静态法测试。

表 2 MC-ICP-MS 仪器工作参数

Table 2 Working parameters of MC-ICP-MS

工作参数	设定值
冷却气流量/(L·min ⁻¹)	16
辅助器流量/(L·min ⁻¹)	0.85
雾化气气压/Pa(via DSN)	2.6×10 ⁵
射频功率/W	1 148
每次测量积分时间/s	0.419 4
每组测量次数	10
测量组数	3
杯结构	L3(²⁰² Hg), L2(²⁰³ Tl), L1(²⁰⁴ Pb), C(²⁰⁵ Tl), H1(²⁰⁶ Pb), H2(²⁰⁷ Pb), H3(²⁰⁸ Pb)

1.2 主要试剂和器皿

盐酸、硝酸、氢氟酸及氢溴酸均为国药集团化学试剂有限公司的优级纯试剂(使用前盐酸、硝酸、氢溴酸均经 2 次纯化,氢氟酸经 3 次纯化);聚丙烯层析柱 0.2 cm(i. d.)×2.5 cm、1 mL 容量,购自美国 Bio-Rad 公司;AG1×8 阴离子交换树脂(200~400 目,0.075~0.038 mm)和 Sr-special 树脂(100~150 目,0.150~0.106 mm)分别购自美国 Bio-Rad 公司和法国 Triskem 公司;SRM 981 铅同位素标准物质、SRM 991 ²⁰⁶Pb 浓缩同位素标准物质(²⁰⁶Pb 99.979%、²⁰⁸Pb 0.013%、浓度 0.322 61 mmol·kg⁻¹)、SRM 997 铊同位素标准物质均购自美国国家标准局;100 μg·mL⁻¹ 铅单元素标准储备液购自国家有色金属及电子材料分析测试中心;实验用水为电阻率 18.2 MΩ·cm 超纯水。

1.3 样品前处理

由于痕量水平上铅的分离技术都极易受到环境中铅的污染,这种污染以颗粒和气溶胶两种形式存在。因此,除了必须仔细选择和清洗所使用的材料外,样品处理的所有流程均在桂林理工大学广西隐伏金属矿产勘查重点实验室的百级超级洁净处理台完成。

本文的样品消解按硅质岩类地质样品步骤进行^[13],称取一定量稀释后的 SRM 991 ²⁰⁶Pb 浓缩同位素标准物质于消解罐中,加入 1 mL 50%硝酸和 2 mL 氢氟酸,按设定的消解程序(表 1)分解消化,冷却后取出,转至 7 mL 带盖特氟龙消解罐中,蒸干,加 1 mL 硝酸再次蒸干;然后按过柱要求转成 1.0 mol·L⁻¹氢溴酸或 3.0 mol·L⁻¹硝酸介质,加盖,100 ℃保温 1 h,冷却;最后分别经 AG1×8 阴离子树脂和铈特效树脂分离流程接取铅馏分(表 3),其中离子交换柱和树脂在使用前

表 3 铅的离子交换分离流程

Table 3 Ion exchange separation process for lead

AG1×8 树脂 ^[9]				Sr-special 树脂 ^[11]			
步骤	体积/mL	目的	馏分	步骤	体积/mL	目的	馏分
0.2 mL AG1×8 树脂装柱				0.2 mL Sr-special 树脂装柱			
6.0 mol·L ⁻¹ HCl	3.0	清洗树脂		8.0 mol·L ⁻¹ HCl	3.0	清洗树脂	
Milli-Q 水	1.0	清洗树脂		Milli-Q 水	1.0	清洗树脂	
1.0 mol·L ⁻¹ HBr	2.0	平衡树脂		3.0 mol·L ⁻¹ HNO ₃	2.0	平衡树脂	
上样(介质为 1.0 mol·L ⁻¹ HBr)	1.0	样品引入	1-1	上样(介质为 3.0 mol·L ⁻¹ HNO ₃)	1.0	样品引入	2-1
1.0 mol·L ⁻¹ HBr	4.0	洗脱基体	1-1	3.0 mol·L ⁻¹ HNO ₃	5.0	洗脱基体	2-1
2.0 mol·L ⁻¹ HCl	1.0	洗脱基体	1-2	Milli-Q 水	3.0	接铈	2-2
6.0 mol·L ⁻¹ HCl	2.0	接铅	1-3	8.0 mol·L ⁻¹ HCl	5.0	接铅	2-3

经 50% 盐酸、50% 硝酸、超纯水依次浸泡 24 h，以除去铁、钙、铅等无机杂质和小分子单体、添加剂等有机杂质。

将铅馏分 1-3 和 2-3 分别接到 7 mL PFA 烧杯中，置于电热板 120 ℃ 蒸干，加 0.5 mL 硝酸，再次蒸干以除尽氯离子，加入 1 mL 2% HNO₃，盖紧盖子，100 ℃ 保温 30 min，摇匀，转移到 1.5 mL 离心管中，5 000 r/min 离心 10 min（以防止穿透滤膜的细小树脂颗粒堵塞质谱仪的进样系统），取清液到另一 1.5 mL 离心管中，待测。

1.4 质谱测试

铅的质谱测试在桂林理工大学广西隐伏金属矿产勘查重点实验室的 Neptune Plus 高分辨多接收电感耦合等离子体质谱仪上进行。测试前用 200 ng · mL⁻¹ SRM981 铅标准溶液优化仪器状态，使其达到最优的峰形和灵敏度，优化后的仪器参数及法拉第杯结构见表 2。质谱测试过程中，由于采样锥进入真空环境时超声射流现象、双聚焦和离子透镜中的离子传输效率和空间电荷效应等都会导致质量歧视现象，因此，本文采用 SRM 997 Tl 作为内标进行校正。

按下式计算流程空白样品中铅的质量

$$m = \frac{M}{M_s} \times \frac{A_s - B_s R}{BR - A} \times m_s, \tag{1}$$

式中： m 、 m_s 分别为流程空白样品和加入同位素稀释剂中铅的质量（ng）； A 、 B 分别为 ²⁰⁸Pb、²⁰⁶Pb 在自然界中的天然丰度（%）； A_s 、 B_s 分别为 ²⁰⁸Pb、²⁰⁶Pb 在同位素稀释剂中的丰度（%）； R 为仪器测定的混合样品中 ²⁰⁸Pb 与 ²⁰⁶Pb 同位素丰度比（无量纲）； M_s 、 M 分别为同位素稀释剂和待测元素的原子量。

2 结果与讨论

2.1 同位素丰度比对的选择

自然界中铅有 4 种稳定同位素 ²⁰⁴Pb、²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb，相对丰度分别为 1.48%、23.6%、22.6%、52.6%。测试时由于 ²⁰⁴Pb 的丰度较低且存在 ²⁰⁴Hg 干扰，校正非常繁琐；而 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 约为 ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 值的 2.5 倍，且 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 的分馏行为更容易被仪器测量，在稳定同位素化学领域更能被广泛的应用，因此本实验采用 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 作为研究对象。

2.2 同位素稀释剂加入量的选择

铅同位素响应信号值的稳定性（电压值 V ）受其浓度的影响，在上述最优仪器条件下，本文考查了响应信号的相对标准偏差（ RSD ， $n = 30$ ，内精度）随 SRM 991 ²⁰⁶Pb 浓缩同位素标准物质浓度的变化情况如图 1 所示。随浓度的增大，仪器的内精度呈减小趋势，当 ²⁰⁶Pb 浓度小于 10 μg/L 时， RSD 较大，降幅显著；当 ²⁰⁶Pb 浓度大于 10 μg/L 时， RSD 降幅变小；当 ²⁰⁶Pb 浓度增大至 50 μg/L 时， RSD 已降至 0.01% 左右，之后趋于平稳。考虑到仪器状态的优化和测试过程的监控均采用 200 ng/mL SRM 981 铅标准溶液，又由于本实验的测定体积为 1 mL，故选择加入稀释剂的量为 200 ng。

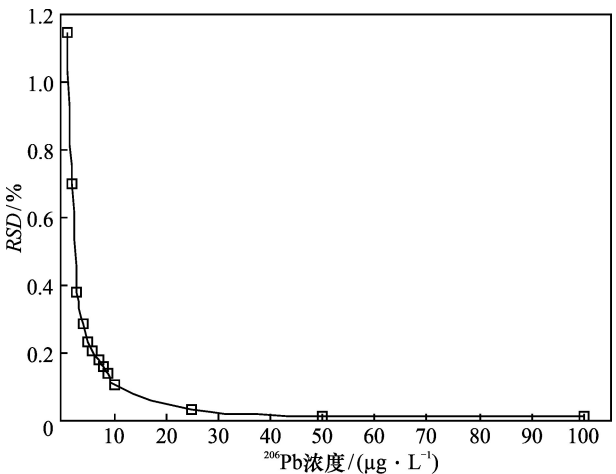


图 1 ²⁰⁶Pb 的浓度对 MC-ICP-MS 内精度的影响
Fig. 1 Effect of ²⁰⁶Pb concentration on precision of MC-ICP-MS

2.3 方法的准确性和稳定性验证

以 2% 硝酸将铅单元素标准储备液逐级稀释至 100 μg/L，用此溶液进行加标回收实验，验证方法的准确性。取 1 mL 上述溶液 12 份，分别与 200 ng 的稀释剂混合均匀，蒸干，然后按 1.3 节流程对样品进行消解、过柱等步骤处理。两种树脂分别过柱 6 份，得到铅的回收率分别为 97.61% 和 98.39%， RSD 分别为 2.45% 和 1.78%，说明本方法具有较好的准确性和稳定性。

2.4 样品分析结果

按 1.3 节步骤处理 12 份含同位素稀释剂样品，在最优仪器状态下测试铅的同位素比值，测试顺序为 SRM981→6 份过 AG1×8 阴离子树脂柱样品→SRM981→6 份过锆特效树脂柱样品→SRM981，结果见表 4，其中流程空白中铅的量按式（1）计算。

表 4 流程空白中铅含量的分析结果
Table 4 Results of Pb content in process blank

样品号	加入稀释剂 量/ng	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	流程空白中 铅的量/ng
SRM981	/	2.166 07±0.000 05	/
1-AG1×8	199	0.000 25±0.000 06	0.046
2-AG1×8	202	0.000 28±0.000 05	0.058
3-AG1×8	200	0.000 21±0.000 04	0.030
4-AG1×8	200	0.000 22±0.000 04	0.034
5-AG1×8	199	0.000 27±0.000 05	0.053
6-AG1×8	198	0.000 23±0.000 06	0.038
SRM981	/	2.166 10±0.000 07	/
1-Sr-Special	201	0.000 20±0.000 05	0.027
2-Sr-Special	200	0.000 21±0.000 03	0.030
3-Sr-Special	200	0.000 16±0.000 05	0.011
4-Sr-Special	202	0.000 19±0.000 06	0.023
5-Sr-Special	200	0.000 22±0.000 04	0.034
6-Sr-Special	198	0.000 17±0.000 05	0.015
SRM981	/	2.166 09±0.000 07	/

分析结果显示，锆特效树脂的流程空白略优于 AG1×8 阴离子树脂，铅含量分别在 0.011 ~ 0.034 ng、0.030~0.058 ng，样品测试时铅的含量一般在 50~300 ng/mL，故此流程空白水平下均可获得高精度的铅同位素比值。

3 结 论

利用同位素稀释法结合多接收质谱准确测定了铅同位素化学前处理过程中的流程空白。加入²⁰⁶Pb 稀释剂后的空白样品经与地质样品一样的微波消解、赶酸、过柱等一系列流程后，以 SRM 997 Tl 作为内标测试其²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 值，计算流程空白中超痕量铅的含量。在²⁰⁶Pb 稀释剂加入量大于 50 μg/L 时，MC-ICP-MS 中响应信号的漂移可以忽略(*RSD*≈0.01%，*n*=30)。加标回收实验显示该方法具有较好的准确性和稳定性，应用于桂林理工大学广西隐伏金属矿产勘查重点实验室中两种树脂的铅化学分离流程空白检测，结果均处于极低的水平(优于 58 pg)。实验室中两种铅的流程空白均可满足地质样品中高精度铅同位素分析的需要，但锆特效树脂价格昂贵，其优势在于一次过柱可将锆和铅同时分离，分析时可根据要求选择使用。

参考文献：

[1] 金灿海, 李坤, 黄林, 等. 黔西北纳雍枝铅锌矿硫铅同位素组成特征及成矿物质来源 [J]. 矿物岩石, 2015, 35

(3): 81–88.
[2] Xiong S F, Jiang S Y, Ma Y, et al. Ore genesis of Kongxigou and Nanmushu Zn–Pb deposits hosted in Neoproterozoic carbonates, Yangtze Block, SW China: constraints from sulfide chemistry, fluid inclusions, and *in situ* S–Pb isotope analyses [J]. Precambrian Research, 2019, 333: 105405. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.105405>.
[3] 孙境蔚, 于瑞莲, 胡恭任, 等. 应用铅锆同位素示踪研究泉州某林地垂直剖面土壤中重金属污染及来源解析 [J]. 环境科学, 2017, 38 (4): 1566–1575.
[4] Halla J. Pb isotopes–A multi-function tool for assessing tectonothermal events and crust-mantle recycling at late Archaean convergent margins [J]. Lithos, 2018, 320–321: 207–221.
[5] Tian Y F, Ye H S, Mao J W, et al. Geochronology and geochemistry of the Dianfang gold deposit, western Henan Province, central China: implications for mineral exploration [J]. Ore Geology Reviews, 2019, 111: 102967.
[6] Child A W, Moore B C, Vervoort J D, et al. Tracking long-distance atmospheric deposition of trace metal emissions from smelters in the upper Columbia River valley using Pb isotope analysis of lake sediments [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25: 5501–5513.
[7] Höfig T W, Hoernle K, Hauff F, et al. Hydrothermal versus active margin sediment supply to the eastern equatorial Pacific over the past 23 million years traced by radiogenic Pb isotopes: Paleooceanographic and paleoclimatic implications [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 190: 213–238.
[8] Arden J W, Gale N H. New electrochemical technique for the separation of lead at trace levels from natural silicates [J]. Analytical Chemistry, 1974, 46 (1): 2–9.
[9] 宗春蕾, 袁洪林, 戴梦宁. 一次溶样分离地质样品中 Pb–Sr–Nd 方法的可行性研究 [J]. 岩矿测试, 2012, 31 (6): 945–949.
[10] Bao Z A, Zong C L, Fang L R, et al. Determination of Hf–Sr–Nd isotopic ratios by MC-ICP-MS using rapid acid digestion after flux-free fusion in geological materials [J]. Acta Geochimica, 2018, 37 (2): 244–256.
[11] 李潮峰, 李献华, 郭敬辉, 等. 微量岩石样品中 Rb–Sr 和 Pb 一步分离及高精度热电离质谱测试 [J]. 地球化学, 2011, 40 (5): 399–406.
[12] 王琛, 赵永刚, 王同兴, 等. 同位素稀释多接收电感耦合等离子体质谱法测定血铅 [J]. 质谱学报, 2008 (2): 84–87.
[13] 袁永海, 杨锋, 余红霞, 等. 微波消解–多接收电感耦合等离子体质谱高精度测定锆钽同位素组成 [J]. 岩矿测试, 2018, 37 (4): 356–363.

Determination of lead by isotopic dilution and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry in the blank process of lead isotope assay

YUAN Yong-hai, YANG Feng, LI Zheng-lin, YU Hong-xia, DING Shan-shan, ZHONG Yu-long

(Guangxi Key Laboratory of Hidden Metallic Ore Deposits Exploration, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China)

Abstract: The blank process in the chemical analysis of lead isotope has a great influence on the accurate measurement of lead isotope ratio. With the help of multi-collector inductively coupled plasma mass spectrum, the whole process of blank in two kinds of separation methods based on AG1×8 anion resin and Sr-special resin was determined by isotope dilution method in our laboratory. The results showed that MC-ICP-MS had the best accuracy when the concentration of ^{206}Pb isotopic diluents is about 50 ng. The recoveries and RSD of the two methods were 97.61%, 98.39% and 2.45%, 1.78% ($n=6$), respectively. The analysis results of the samples showed that the blank flow of Sr-special resin was slightly better than that of AG1×8 anion resin, which was between 0.011–0.034 ng and 0.030–0.058 ng. The lead concentration of the sample was required to be between 50–300 ng/mL, so the high-precision lead isotope ratio could be obtained under the blank.

Key words: isotopic dilution method; MC-ICP-MS; lead; process blank