

文章编号: 0254 - 5357(2008)01 - 0009 - 03

AG - MP - 1M 阴离子交换树脂分离 - 表面热电质谱法 测定沉积物中的铅同位素组成

高 博^{1,2}, 涂湘林³, 刘 颖³, 孙 可^{1,2}, 胡光黔³,
曾 文³, 梁细荣^{3*}, 盛国英¹, 傅家谟¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;

3. 中国科学院广州地球化学研究所同位素年代学与地球化学重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 利用新型阴离子交换树脂分离沉积物中的重金属 Pb, 采用表面热电质谱法(TIMS)测定了沉积物样品中的 Pb 同位素组成。新型树脂为大孔径阴离子树脂 AG - MP - 1M, 淋洗液采用低浓度的盐酸, 避免了使用难以纯化的氢溴酸, 可有效地降低试剂空白。通过对铅同位素标准物质 NIST NBS - 981 的重复测试, 方法的精密度($<0.5\%$, $2s$)和准确度均达到了应用研究的要求。对 5 个实际沉积物样品中的铅同位素组成进行测定, 获得了理想的分析效果。

关键词: 铅; 同位素组成; 阴离子交换树脂; 分离; 表面热电质谱法; 沉积物

中图分类号: O652.6; O614.433; O657.63

文献标识码: A

Separation of Lead in River Sediments Using AG-MP-1M Anion Exchange Resin and Measurement of Lead Isotope Composition by Thermal Ionization Mass Spectrometry

GAO Bo^{1,2}, TU Xiang-lin³, LIU Ying³, SUN Ke^{1,2}, HU Guang-qian³,
ZENG Wen³, LIANG Xi-rong^{3*}, SHENG Guo-ying¹, FU Jia-mo¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Key Laboratory of Isotope Geochronology and Geochemistry, Guangzhou Institute of
Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A method for the determination of lead isotope ratio ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) in sediment samples by thermal ionization mass spectrometry (TIMS) has been developed. A new-type of anion exchange resin AG-MP-1M is used in separation and purification of Pb in sediment samples with low concentration of HCl as eluting reagent to avoid the use of HBr, which is difficult for purification effectively reduce the reagent blank. Pb isotope Standard Reference Material NIST NBS-981 has been repeatedly measured and the results are in good agreement with certified values with precision of less than 0.5% ($2s$). The method has been applied to the determination of Pb isotope composition in 5 sediment samples with satisfactory results.

Key words: lead; isotope composition; anion exchange resin; separation; thermal ionization mass spectrometry; sediment

收稿日期: 2007-07-05; 修订日期: 2007-07-26

基金项目: 国家自然科学基金重大项目资助(40590392); 中国科学院广州地球化学研究所知识创新工程领域前沿项目资助(GIGCX 03 - 06); 中国科学院知识创新工程重要方向项目资助(KZCX2 - YW - 403)

作者简介: 高博(1978 -), 男, 河南鹤壁市人, 博士研究生, 环境科学专业。E-mail: gaosky34@163.com。

通讯作者: 梁细荣(1964 -), 男, 江西宜春市人, 研究员, 同位素地球化学专业。E-mail: xrliang@gig.ac.cn。

铅同位素已广泛应用于沉积学^[1]、地质年龄测定^[2-3]、环境示踪^[4-6]、考古^[7]等领域。铅同位素质谱分析要求铅的纯度高,因此,如何从环境样品中分离微量铅一直是国内外科技工作者研究和探索的问题。

目前,分离 Pb 通常采用 Dowex 1×8 或 AG-1×8 阴离子交换树脂装到交换柱上,以 HBr 和 HCl 作淋洗介质^[8],这种方法中用到的 HBr 不易纯化,试剂空白往往较高,且容易产生污染。对于 Pb 同位素比值的测定,国内采用等离子体质谱法(ICP-MS)进行测定的报道较多^[9-10];而表面热电离质谱法(TIMS)对 Pb 同位素比值的测定由于难以获得一个高度浓缩且稳定不变的同位素作为内标进行质量偏移校正,使其测定的准确度受到影响^[11]。本文以低浓度的 HCl 作淋洗液,避免了使用难以纯化的 HBr,可有效地降低试剂空白;利用 AG-MP-1M 新型阴离子交换树脂对沉积物样品中的 Pb 进行了分离,然后利用 TIMS 法进行 Pb 同位素组成的测定。建立的方法用于分析 5 个沉积物样品中的 Pb 同位素组成,获得了理想的结果,为环境样品的 Pb 同位素组成研究提供了一种简单有效的可选方法。

1 实验部分

1.1 仪器及测量参数

VG-354 型表面热电离质谱(原英国 VG 公司):采用静态测量方式测定 Pb 同位素比值($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$)。仪器的具体测定参数见文献[12]。

Bio-Rad 石英柱离子交换柱(长 10 mm、内径 7 mm,美国 Bio-Rad 公司);AG-MP-1M 阴离子交换树脂(100~200 目,美国 Bio-Rad 公司)。

1.2 标准样品和主要试剂

所用的铅同位素比标准为美国国家标准技术研究所(NIST)提供的国际公认的 NBS-981 标准样品。

所有实验用水由 Milli-Q 高纯水发生器制得,电阻率 $>18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。HCl 在超洁净岩石化学实验室经由优级纯 HCl 等温吸收纯化得到。HNO₃ 在超洁净岩石化学实验室由优级纯 HNO₃ 经石英蒸馏器亚沸蒸馏获得。

1.3 样品化学消解

所有化学处理过程均在中国科学院广州地球化学研究所同位素超净化学实验室(100 级)进行。样品的化学消解主要参考刘颖等^[13]和 Cloquet 等^[14]的方法,具体步骤为:称取样品 10~400 mg,置于 10 mL 聚四氟乙烯(Teflon)消解罐中,加入 2 mL HNO₃ 和 0.2 mL H₂O₂,超声 1 h 后在电热盘上于 60℃ 下保温 24 h;蒸干样品,加入 2 mL

6 mol/L HNO₃,超声 1 h 后保温过夜,然后加入 2 mL HF 放在电热盘上,再于 60℃ 下保温 24 h;蒸干样品,加入 1 mL 6 mol/L HNO₃、1 mL HF 后,放入高压釜中在 190℃ 下消解 48 h。此消解程序可以保证沉积物样品完全消解并得到澄清的溶液。

1.4 样品化学分离流程

采用低浓度的 HCl 作淋洗介质。在实验开始之前,先用 20 mL 2 mol/L HCl 冲洗装有 3 mL AG-MP-1M 阴离子交换树脂的离子交换柱。实验时首先将溶于 2 mL 2 mol/L HCl 的样品溶液缓慢倒入离子交换柱中,用 8 mL 2 mol/L HCl 淋洗阴离子交换树脂,将样品中的基体元素和 Fe、Mn、Cu、Ag、Rb、Co、Ba 等洗脱出来;然后用 8 mL 0.3 mol/L HCl 冲洗树脂,以洗涤掉 In、U 元素;再用 8 mL 0.3 mol/L HCl 冲洗树脂,此时从树脂上洗脱下来的洗脱液就是包含 Pb 的部分。蒸干,封口,待上 TIMS 测定。

2 结果与讨论

2.1 基体干扰

测定铅同位素比值的过程中存在 Hg 和 Bi 干扰元素。样品经过阴离子交换树脂的分离后,没有发现 Hg、Bi 和其他基体元素的存在。铅的淋洗曲线是采用 ICP-MS 法测定沉积物标准样品 GBW 07312 而获得(图 1)。

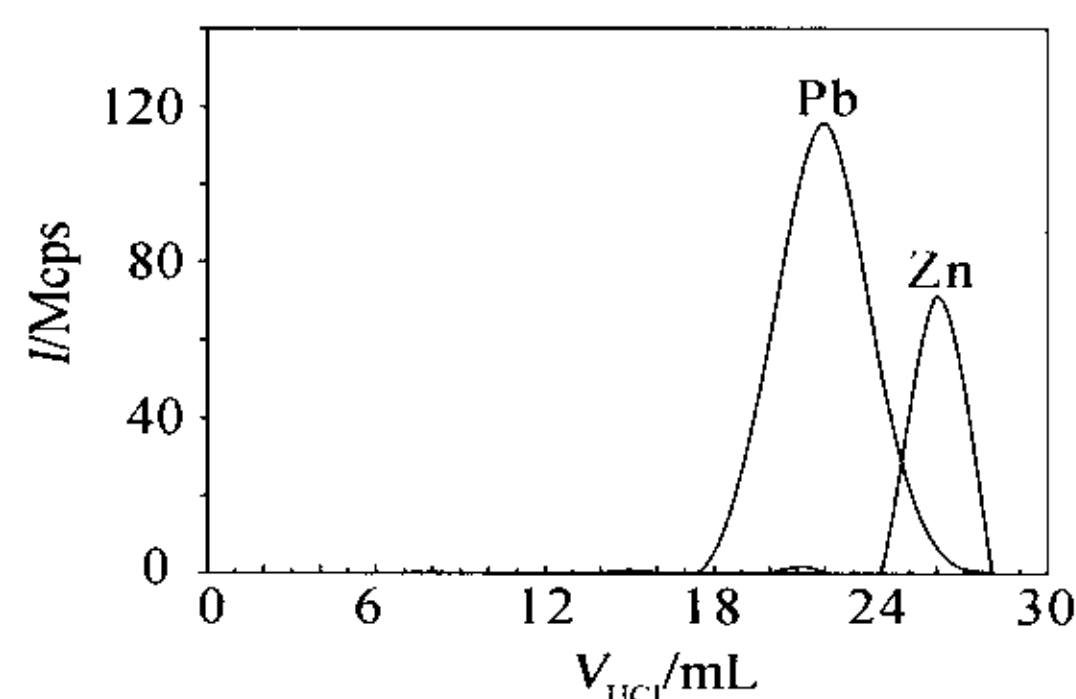


图1 沉积物标准物质溶液(GBW 07312)的淋洗曲线

Fig. 1 Eluting curves of Pb and Zn in sediment National Standard Material GBW 07312 solution

从图 1 可以看出,淋洗曲线中 Pb 淋洗曲线的最后部分会有少量的 Zn 进入 Pb 的洗脱部分,进而对 Pb 的分离和测定产生干扰。事实上,Zn 和 Pb 在自然界是共生矿物,在 Zn 含量较低的情况下,虽然 Pb 的含量也会相应地降低,但是通过长期的实验测定发现,如此少量的 Zn [$w(\text{Zn})/w(\text{Pb}) < 0.5\%$]对 Pb 测定的干扰是可以忽略的;而在 Zn 含量比较高的情况下,Pb 含量也会相应地增加,这时只收集前一部分的 Pb 即可达到 TIMS 测定的含量要求,有效地避开 Zn 对 Pb 同位素测定的干扰。

因此,建立的分离方法是可行的。

2.2 铅分离的流程空白和回收率

采用 ICP - MS 技术结合外标校正法和 Rh 内标法对上述分离纯化方法的全流程空白进行了多次重复测量。按 3 倍标准偏差计算,全流程空白低于 0.5 ng,这表明采用 HCl 作淋洗介质的分离纯化方法流程空白较使用 HBr 淋洗的要低,更适合于精确分析环境样品中低含量 Pb 同位素组成。另外,经过长期的测定,本分离流程 Pb 的回收率大于 85%。

2.3 仪器测定的准确度及精密度

通过测定 Pb 同位素标准物质 NIST NBS - 981 来验证方法的准确度及精密度。采用 TIMS 法测定沉积物样品的 Pb 同位素比值,结果表明,Pb 同位素测定值的平均值分别为:²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 16.934 ± 0.007、²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 15.486 ± 0.012 和 ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb 36.673 ± 0.033,方法精密度 (2s) < 0.5%。测定值在误差范围内,与相应标准值 16.932、15.486 和 36.686 相符^[15]。

2.4 沉积物样品分析

表 1 列出了 5 个沉积物样品的 Pb 同位素测定结果。样品采自广东省北江上游,其中样品 4 和样品 5 的采样点位于韶关冶炼厂排放口下游,它们的铅含量为 50.98 ~ 2 625.0 mg/kg。使用上述化学分离纯化流程对样品进行了分离富集,并采用了常规的 TIMS 法测量其铅同位素组成。结果表明,北江上游沉积物中存在 Pb 污染。样品 4 和样品 5 中 Pb 的浓度大大高于样品 1 ~ 3;同时显示了较低的²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 同位素比值,说明了其中 Pb 的来源与其他 3 个样品不同。研究表明,样品 4 和样品 5 与韶关凡口铅锌矿的 Pb 同位素组成^[16]相同,表明这两个样品中的 Pb 来源于凡口铅锌矿。事实上,韶关冶炼厂的原料主要是来自于凡口铅锌矿。

表 1 沉积物样品中 Pb 同位素组成分析
Table 1 Analytical results of Pb isotope composition in sediment samples

样品 编号	w(Pb) / (mg · kg ⁻¹)	Pb 同位素比值		
		²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb
1	50.98	18.884	15.718	38.983
2	89.87	18.816	15.699	38.941
3	89.55	18.711	15.695	38.875
4	2625.0	18.261	15.648	38.459
5	1420.2	18.335	15.725	38.735

3 结语

本文采用了新型的 AG-MP-1M 阴离子交换树脂,以低浓度的 HCl 作淋洗剂,对沉积物样品中的重

金属元素 Pb 进行了分离富集,并且利用表面热电质谱法测定了样品中的 Pb 同位素组成。方法适合于土壤和沉积物中重金属 Pb 的有效分离纯化与富集,精确度和准确度均达到了应用研究的要求。

4 参考文献

[1] 彭秀红,倪师军,尹观,等.海相化学碳酸盐沉积中的铅同位素测定[J].矿物岩石地球化学通报,2001,20(1):66-68.

[2] 王秀丽,李向辉,王芳,等.静态测量方式的单颗粒锆石蒸发铅同位素定年方法[J].岩矿测试,2006,25(3):201-205.

[3] 梁细荣,李献华,刘永康,等.激光探针等离子体质谱同时测定锆石微区铀-铅年龄及微量元素[J].岩矿测试,1999,18(4):253-258.

[4] 杨红梅,路远发,吕红,等.土壤及其他背景样品中铅同位素比值的测定方法[J].分析化学,2005,33(11):1603-1606.

[5] Cloquet C, Carignan J, Libourel G. Isotopic Composition of Zn and Pb Atmospheric Depositions in An Urban/ Periurban Area of Northeastern France[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(21): 6594-6600.

[6] Wong C S C, Li X D, Zhang G, et al. Atmospheric Deposition of Heavy Metals in the Pearl River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2003a, 37(6): 767-776.

[7] 金正耀. 铅同位素示踪方法应用于考古研究的进展 [J]. 地球学报, 2003, 24(6): 548-551.

[8] 杨红梅,路远发,段桂玲,等.茶叶中铅同位素比值的测定方法[J].地球化学,2005,34(4):77-80.

[9] 靳兰兰,姜劲峰,胡圣虹,等.双气流路-激光剥蚀电感耦合等离子体质谱测定铅同位素比值[J].分析化学,2007,35(2):191-195.

[10] 胡圣虹,杨薇,帅琴,等.电感耦合等离子体质谱测定地质样品中 Pb 同位素比值[J].高等学校化学学报, 2003, 24(1): 55-57.

[11] Weiss D, Boyle E A, Chavagnac V, et al. Determination of Lead Isotope Ratios in Seawater by Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Mg(OH)₂ Co-precipitation[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2000, 55(4): 363-374.

[12] 刘海臣,涂湘林. VG-354 质谱仪磁流部件 DAC 故障诊断及措施[J]. 质谱学报, 1994, 15(3): 373-378.

[13] 刘颖,刘海臣,李献华. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素[J]. 地球化学, 1996, 25(6): 552-558.

[14] Cloquet C, Rouxel O, Carignan J, et al. Natural Cadmium Isotopic Variations in Eight Geological Reference Materials (NIST SRM 2711, BCR 176, GSS-1, GXR-1, GXR-2, GSD-12, Nod-P-1, Nod-A-1) and Anthropogenic Samples, Measured by MC-ICP-MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2005, 29(1): 95-106.

[15] Todt W, Cliff R A, Hanser A, et al. Re-calibration of NBS Lead Standards Using a ²⁰²Pb + ²⁰⁵Pb Double Spike [J]. *Terra Nova*, 1993, 5(Suppl): 396.

[16] Zhu B Q, Chen Y W, Peng J H. Lead Isotope Geochemistry of the Urban Environment in the Pearl River Delta[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(4): 409-417.