

氢化物发生-多接收杯电感耦合等离子体质谱同位素 稀释法测定硒同位素

朱建明^{*1,2,3} Johnson Thomas M.² Clark Scott K.² 朱祥坤³

¹(环境地球化学国家重点实验室,中国科学院地球化学研究所,贵阳 550002)

²(Department of Geology, 245 NHB, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL 61801, USA)

³(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 使用改进的巯基棉分离流程和⁷⁴Se-⁷⁷Se双稀释剂,在氢化物(HG)-多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)实现了高精度硒同位素组成的测定。巯基棉用于分离样品基质中的硒,随后使用HNO₃+H₂O₂消除干扰的有机质,⁷⁴Se-⁷⁷Se双稀释剂校正样品分离和质谱测定过程中的硒同位素质量分馏。硒标准溶液NIST SRM3149和MH495几个月的测定表明,该方法的外精度为0.1‰(2σ),样品的外精度为0.15‰~0.2‰(2σ)。以TCF分离硒的平均回收率85%计算,最小硒需要量为20 ng。实验结果以相对于NIST SRM3149的 $\delta^{82/76}\text{Se}$ 表达, $\delta_{\text{MH495}/\text{SRM3149}}^{82/76} = -3.44 \pm 0.1\text{‰}(2\sigma)$,优于已发表的数据 $\delta_{\text{MH495}/\text{SRM3149}}^{82/76} = -3.04 \pm 0.5\text{‰}$ 。测定样品的 $\delta_{\text{SRM3149}}^{82/76}$ 为-13.53‰~11.37‰,为硒同位素在环境、农业、生命和地球科学中的拓展应用与发展奠定了基础。

关键词 硒同位素,同位素稀释剂,巯基棉,氢化物发生,多接收杯电感耦合等离子体质谱仪

1 引 言

硒是人体和动物必需的微量营养元素^[1,2]。近年来,硒在环境地质学、生命科学、农业科学、食品与营养学的研究中已受到广泛关注^[1-4]。自然界中硒有⁷⁴Se、⁷⁶Se、⁷⁷Se、⁷⁸Se、⁸⁰Se和⁸²Se 6个稳定同位素,其丰度分别为0.89%、9.37%、7.64%、23.77%、49.61%和8.73%。硒的化学性质类似硫,可以以II、0、IV、VI价的无机和有机形式(如DMSe等)存在,影响着环境中硒的迁移、循环、生物有效性和毒性^[2-4]。同时,硒形态转化的生物与非生物反应也能够导致硒同位素的动力或平衡分馏^[6-10]。现阶段初步建立的硒同位素体系已明确硒同位素可以作为硒污染源和生物地球化学反应及其发生程度的示踪剂,肯定了微生物和无机氧化还原反应是引起硒同位素分馏的主要机制^[6-9]。

然而,硒同位素分析技术上的难题限制了它的推广应用。Krouse等^[6]在上世纪60年代早期首次利用气体质谱仪测定了⁸²Se/⁷⁶Se的比值,其分析精密密度约是 $\pm 0.5\text{‰}$ 。随后在上世纪90年代末期,Johnson等利用⁷⁴Se-⁸²Se双稀释剂在N-TIMS上实现了硒同位素的测定,在获得⁸⁰Se/⁷⁶Se比值的基础上初步构建了硒同位素体系,并推算了自然界中⁸²Se/⁷⁶Se的比值范围可以达到18‰。该方法的分析精密密度是 $\pm 0.2\text{‰}$ ^[7-10]。最近,Rouxel等^[11]利用巯基棉分离纯化流程,使用Standard-sample bracketing(SSB)法在氢化物-多接收杯电感耦合等离子体质谱仪(HG-MC-ICP-MS)上测定了⁸²Se/⁷⁶Se的比值,分析精密密度 $\pm 0.25\text{‰}$,并实现了10 ng低硒样品硒同位素的测定。尽管Rouxel等^[11]使用了带有碰撞池技术的MC-ICP-MS,但在背景和基体干扰的扣除上仍然遇到了问题,影响了硒同位素分析的准确度。在上述工作的基础上,本实验利用⁷⁴Se-⁷⁷Se双稀释剂和改进的巯基棉(TCF)分离纯化流程,在Nu plasma型MC-ICP-MS上使用连续流氢化物进样系统实现了硒同位素比值的高精度测定,标准溶液NIST SRM3149和MH495 $\delta^{82/76}\text{Se}$ 的外精度是0.1‰(2σ),自然样品 $\delta^{82/76}\text{Se}$ 的外精度低于 $\pm 0.2\text{‰}(2\sigma)$,为硒同位素在环境、农业、生命和地球科学中的应用与发展奠定了基础。

2 实验部分

2.1 试剂与器皿洗涤

2008-02-28 收稿;2008-04-18 接受

本文系国家自然科学基金项目(40573050),国家863计划项目"若干同位素体系测试方法研究(No. 2007AA06Z125)"和教育部留学回国人员科研启动基金联合资助

* E-mail: zhu Jianming@vip.gyig.ac.cn

浓 HNO_3 、浓 HCl 、 HF 、 H_2O_2 (30%)、 NaOH 和药片状 NaBH_4 (98%) 均购自美国 Fisher 公司, 为分析纯。实验用水为 Milli-Q 超纯水。氮气为高纯氮气。 ^{74}Se 和 ^{77}Se 同位素双稀释剂(美国 ISOFLEX 公司); Se 同位素标准溶液采用美国国家标准局的 NIST SRM3149 和美国 UIUC 大学地质系 Johnson 博士的实验室内标准 MH495。使用的器皿主要是 15 mL 带盖 PFA 杯和 Parr Bomb 高压密闭溶样器。所有特富龙和玻璃器皿在使用前均用 8 mol/L HNO_3 热浴并在亚沸状态保持 30 min, 随后用 Milli-Q 水冲洗器皿 3 次。

2.2 Se 的同位素双稀释剂

同位素双稀释剂技术已广泛用于 Fe、Cr、Mo、Pb 等金属元素的同位素分析^[12~15], 主要用于校正样品前处理和质谱测定过程中的质量分馏。有关同位素双稀释剂技术的原理已有文献详细介绍^[7,14]。简言之, 就是向自然样品中加入已知一定比值的两种同位素作为稀释剂, 根据双稀释剂已知和测定的比值计算初始假定的质量分馏系数(β), 应用数学迭代方法进行自然样品中双稀释剂的剥离和求得真实的质量分馏系数(β_0)。之后计算出自然样品中所求的同位素比值。本研究中使用 Johnson 博士针对 Nu plasma 型 MC-ICP-MS 开发的数学迭代处理程序, 该程序中设定自然样品和仪器的质量分馏均都遵从指数律。由于同位素双稀释剂的准确组成及其与样品中某一设定同位素的比值是影响误差传递的重要因素, Se 同位素双稀释剂的制备使用了纯度较高的 ^{74}Se (99.7%) 和 ^{77}Se (99.5%) 同位素, 按照约 1:1 的比例配制 ($\delta^{74/77}\text{Se} = 1.05413$)。分析时要求 $^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}} \approx 2$, 实际分析过程中 $^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}} \approx 1.5 \sim 3.5$ 范围内并不影响 $\delta^{82/76}\text{Se}$ 的比值。

2.3 样品处理与化学分离

2.3.1 样品消解 地质样品, 如含有有机质较高的碳质页岩、土壤等, 使用 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 的混合消解液。硫化物使用浓 HNO_3 , 于高压密闭罐中消解。样品称样量控制在 25 ~ 100 mg 之间, 消解温度 155 °C 左右, 时间约为 16 ~ 18 h。然后转移 15 mL PFA 杯中, 在 70 °C 下蒸至近干后, 用 10% HNO_3 定容至 5 mL, 离心后稀释至 10 ~ 20 mL 保存。

2.3.2 浓度测定 取 0.2 ~ 1 mL 样品储备液加入 0.5 mL 浓 HNO_3 , 于 70 °C 下蒸至近干, 使用 5 mL 5 mol/L HCl 溶解后转移至 25 mL 带盖的硼硅玻璃管中, 于 95 ~ 100 °C 下恒温加热 1 h, 然后冷却稀释、定容至 20 mL (HCl 浓度 2 mol/L), 使用氢化物(HG)-MC-ICP-MS 测定标准与样品中的 ^{82}Se 强度来计算 Se 浓度, 即样品 Se 浓度 = 标准 Se 浓度 \times ($^{82}\text{Se}_{\text{sample}}/^{82}\text{Se}_{\text{standard}}$)。

2.3.3 Se 同位素双稀释剂的加入 取已知 Se 浓度的样品, 加入 Se 同位素双稀释剂 (^{74}Se - ^{77}Se), 并使 $^{77}\text{Se}_{\text{spike}}/^{78}\text{Se}_{\text{sample}} \approx 2$ 。样品与稀释剂均匀混合静置一段时间后, 重复上述 Se 浓度测定的步骤, 冷却的样品稀释为 30 mL 0.83 mol/L HCl 溶液后进入巯基棉(TCF)化学分离步骤。

2.3.4 Se 同位素的化学分离 对于加入 Se 同位素双稀释剂的预纯化样品, 其化学分离有两种方法。一种是氢化物分离纯化方法^[7,9,10]; 另一种是 TCF 化学分离法^[11]。由于氢化物化学分离法相对比较复杂, 在此不作介绍。TCF 化学分离法操作较为简单, 且 TCF 制备的成本也较低^[11], Se 分离的具体流程是: ①称取 0.145 ± 0.005 g TCF, 装于聚丙烯或玻璃柱中压实, 依次用 3 mL Milli-Q 超纯水、1 mL 6 mol/L HCl 、1 mL 0.8 mol/L HCl 淋洗柱子; ②含样品的 0.83 mol/L HCl 溶液过柱, 流速为 1.0 ~ 1.5 mL/min, 然后使用 2 mL 6 mol/L HCl 、3 mL 超纯水淋洗柱子; ③吸干巯基棉柱中的水份, 转入 15 mL 聚丙烯离心管中, 滴加 1 mL 按比例配制的 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 混合液, 密封离心管后置于 95 ~ 100 °C 水浴杯中水浴 20 min; ④冷却后加入 3.5 mL 超纯水, 使用涡流混合器混匀后离心 20 min (8000 r/min), 倾倒入约 4.5 mL 上层清液于 15 mL PFA 杯中; ⑤加入 1 mL 浓 HNO_3 , 于 75 °C 下蒸至约 80 μL 时, 加入按比例配制的 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 混合液, 反复几次后完全除去有机质, 到溶液清亮透明时蒸至 3 ~ 5 μL ; ⑥用 5 mL 5 mol/L HCl 溶解并转移至 25 mL 带特富龙盖的硼硅玻璃管中, 于 95 ~ 100 °C 下恒温加热 1 h, 冷却后使用高纯氮气鼓泡 15 min, 待机测定 Se 同位素。

该流程 Se 的平均回收率 $\geq 85\%$ (与制备 TCF 的保存时间有关)。如果按分析的最小进样量 5 mL 和正常电压信号 1.2 ~ 1.5 V 时的 Se 浓度 4 $\mu\text{g/L}$ 计算, 20 ng Se 即可满足 Se 同位素的测定。

2.4 氢化物系统与质谱

Se 同位素测定时, 样品以 H_2Se 气体形式引入炬管。 H_2Se 气体的产生由自行设计的简易连续流氢

化物系统完成。关于氢化物系统的详细描述可参见文献[10,11]。本实验中 HCl 的浓度始终保持在 $2 \pm 0.1 \text{ mol/L}$, NaOH(0.3%) 溶液中的 NaBH_4 浓度为 0.3%, 样品吸入的流速为 0.25 mL/min 。

Se 同位素分析在美国伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校地质系和国土资源部同位素地质重点实验室的 Nu plasma 型 MC-ICP-MS 上进行。该仪器具有双聚焦系统, 配备了 12 个法拉第杯和 3 个离子计数器, 测定同位素的最大相对质量偏差为 17%。Se 同位素分析时使用了 9 个法拉第杯, 其中 H6、H4、Ax、L2、L3 和 L5 分别对应 Se 的 82、80、78、77、76、74 同位素; L4、H2、H5 对应 ^{75}As 、 ^{79}Br 和 ^{81}Br 。Ge 强度通过离子计数器(ICO)测定, 并在得知离子计数器与法拉第杯间转换系数的基础上获得。待测的样品溶液浓度一般为 $4 \sim 6 \mu\text{g/L}$ 。此时 ^{78}Se 的信号强度可达到 $1.2 \sim 2 \text{ V}$ 。背景使用 on-peak zero (OPZ) 校正方式, 测定时间持续 2 min。之后立即依次进行样品和 Ge 的干扰测定。为了避免因使用 ^{74}Se 和 ^{77}Se 双稀释剂造成的记忆效应, 应保证空白溶液洗涤氢化物系统后的背景信号稳定和一致。

2.5 数据处理

仪器采集的数据直接输入 EXCEL 数据处理表。数据处理的第一步是干扰的扣除和校正, 如 SeH^+ 、 GeH^+ 、 AsH^+ 等。校正的 $^{74}\text{Se}/^{78}\text{Se}$ 、 $^{76}\text{Se}/^{78}\text{Se}$ 、 $^{77}\text{Se}/^{78}\text{Se}$ 和 $^{82}\text{Se}/^{78}\text{Se}$ 比值输入双稀释剂的迭代处理程序中, 获得每个 CYCLE 的 $\delta^{82/76}\text{Se}$ 和 $\delta^{82/78}\text{Se}$ 值, 求其均值和内标准误差。本文中报道的 Se 同位素比值均相对于 NIST SRM3149。表达式是: $\delta^{82/76}\text{Se} (\text{‰}) = [\delta(^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se})_{\text{sample}}/\delta(^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se})_{\text{std}} - 1] \times 1000$ 。对于标准溶液, $\delta^{82/76}\text{Se}$ 精度是 $\pm 0.1\text{‰}$ (2σ), 样品是 $\pm 0.15\text{‰} \sim \pm 0.2\text{‰}$ (2σ), 样品的实际精度 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

3 结果与讨论

3.1 Se 标准溶液的测定

目前, Se 同位素虽无统一的国际标准, 但均倾向使用 NIST SRM3149 作为 Se 同位素的标准^[16]。在对无前处理 NIST SRM3149 标准液 6 个月测定的数据基础上, 获得了 $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM3149}}$ 比值的外精度, 其标准偏差均小于 0.1‰ ($2\sigma = 0.08\text{‰}$; $n = 42$), $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM3149}} = 0.00 \pm 0.1\text{‰}$ 。实验室内无前处理标液 MH495 的同步检测也得到了上述一致的结果, 2σ 为 0.04‰ ($n = 9$), $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM3149}} = (-44 \pm 0.1)\text{‰}$ 。为检查 TCF 分离纯化的处理流程, 经过 TCF 纯化的 SRM3149 ($n = 10$) 和 MH495 ($n = 9$) 标液也进行了 6 个月的测定, 它们的外精度与无前处理标准 SRM3149 和 MH495 的结果一致, 均在 0.1‰ (2σ) 的范围之内, 其比值分别是 $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM3149}} = (-0.02 \pm 0.1)\text{‰}$ 和 $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM3149}} = (-3.44 \pm 0.1)\text{‰}$ 。其中, MH495 的 $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM3149}}$ 比值的准确范围远高于 Carignan 与 Wen 发表的数据 $\delta^{82/76}\text{Se}_{\text{SRM3149}} = (-3.04 \pm 0.5)\text{‰}$ ^[16]。这从侧面反应了在 Se 同位素遵从质量分馏规律的基础上, 使用 ^{74}Se 和 ^{77}Se 双稀释剂法分析 Se 同位素组成有着 SSB 法突出的优越性。

3.2 同位素干扰的评估与基体效应

在 Se 同位素测定中, 干扰主要来自两个方面^[11,17]: ①仪器背景, 这主要是使用 Ar 载气和 Ni 锥; ②基体干扰。主要是样品经过 TCF 纯化后溶出的有机质与干扰氢化物形成的元素如 As、Ge、Sb 等的不完全去除。使用 Ni 锥和 Ar 载气, 等离子体中易形成 Ni 氧化物和 Ar 的多原子离子。在 Nu plasma 型 MC-ICP-MS 上 Ni 氧化物的信号微弱, $^{58}\text{Ni}^{16}\text{O}$ 信号一般低于 0.005 mV 。相反, Ar 多原子离子的信号多在 1 mV 之上(表 1), 且在氢化物发生过程中使用了 HCl。Ar 与 CL 也可形成多原子离子造成对 ^{77}Se 信号的干扰。此外, 载气 Ar 中均不同程度地含有少量杂质 Kr 气, 大量 ^{82}Kr 的存在也能够对 ^{82}Se 信号造成干扰。因此, 在测定 Se 同位素时, 不仅要求背景信号稳定, 而且也要准确定量氢化物系统中的 HCl 浓度。这样, 通过 on-peak zero (OPZ) 校正后, 可获得比较可靠的 Se 同位素信号。

TCF 是目前进行 Se 分离纯化的一种常用方法, 特别是使用 SSB 法测定 Se 的同位素。其假设是制备了含有高巯基(—SH)的巯基棉, 在酸性条件下使 Se^{4+} 达到完全吸附, 然后用微量 HNO_3 破坏 TCF, 又完全释放吸附的 Se。在使用 TCF 对 Se 分离纯化的过程中, 有两个不可避免的问题出现: ①使用 HNO_3 造成脱脂巯基棉中不明有机质的溶出, 而有机质干扰氢化物发生^[7,10,11]; ②TCF 不能够完全去除样品中的 Ge、As, 特别是后者, 取决于样品中 As 的浓度^[11]。Ge、As 的存在将对 ^{76}Se 、 ^{77}Se 的信号产生干

扰(表 1)。由于目前还未发现样品基质中的 Ge、As 浓度与 TCF 中巯基(—SH)间的关系,造成纯化后样品中 Ge、As 浓度的不可预测性,这为利用 Ge/GeH⁺ 和 As/AsH⁺ 比进行 Ge、As 干扰的扣除增加了难点。

表 1 Se 同位素测定的法拉第杯排列及其干扰离子的背景信号

Table 1 Faraday collector array for Se isotopes measurement and their blank signal of interfering species

接收杯 Collectors	L5	L4	L3	L2	Ax	H2	H4	H5	H6
质量 Mass	74	75	76	77	78	79	80	81	82
Se 同位素 Se isotopes	⁷⁴ Se		⁷⁶ Se	⁷⁷ Se	⁷⁸ Se		⁸⁰ Se		⁸² Se
多原子离子干扰 Isobaric interferences	³⁸ Ar ³⁶ Ar ⁺ ⁷⁴ Ge ⁺ ⁵⁸ Ni ¹⁶ O ⁺	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺ ³⁸ Ar ³⁷ Cl ⁺ ³⁸ Ar ³⁶ ArH ⁺ ⁷⁵ As ⁺ ⁷⁴ GeH ⁺	⁴⁰ Ar ³⁶ Ar ⁺ ³⁸ Ar ³⁸ Ar ⁺ ⁷⁶ Ge ⁺ ⁷⁵ AsH ⁺ ⁶⁰ Ni ¹⁶ O ⁺	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ⁺ ⁴⁰ Ar ³⁶ ArH ⁺ ⁷⁶ SeH ⁺ ⁷⁶ GeH ⁺ ⁶¹ Ni ¹⁶ O ⁺	⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ⁺ ⁷⁷ SeH ⁺ ⁶² Ni ¹⁶ O ⁺	⁷⁹ Br ⁺ ⁷⁸ SeH ⁺	⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ⁺ ⁸⁰ Kr ⁺ ⁷⁹ BrH ⁺	⁴⁰ Ar ⁴⁰ ArH ⁺ ⁸¹ Br	⁸² Kr ⁺ ⁸¹ BrH ⁺ ¹² C ³⁵ Cl ₂ ⁺ (?)
背景信号 Blank signal (mV)	4	2	32	5	11	5	5500	140	2

所以,在使用 SSB 法测定 Se 同位素时存在干扰扣除上的难题,影响了 Se 同位素比值的准确获得。相反,在改进 TCF 纯化流程的基础上,使用 Se 同位素的双稀释剂技术,在 Se 标准溶液中加入不同浓度的 Ge、As 评估了 As、Ge 干扰。图 1 中表明了 $\delta^{82/76}\text{Se}$ 值随 As/Se、Ge/Se 浓度比的变化状况。可以得知,在要求精度 $\pm 0.1\%$ 范围内,As/Se 与 Ge/Se 比值不应超过 1.5 和 0.05。然而,在数据处理程序中由于 As 干扰对 Se 的贡献相对偏正,Ge 相对偏负,在 As、Se、Ge 共存的溶液中,As/Se 与 Ge/Se 比值范围可以达到 4 和 0.1。

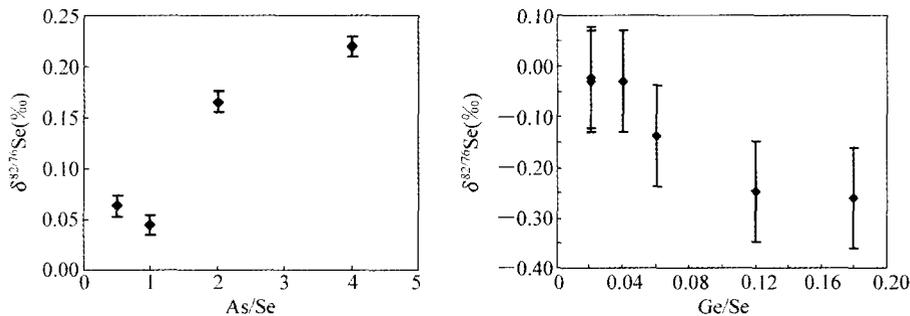


图 1 利用 ⁷⁴Se-⁷⁷Se 双稀释剂校正标准溶液 NIST SRM3149 中加入一定比例 As 和 Ge 对 Se 同位素测定的干扰

Fig. 1 Corrected Se isotope ratios using ⁷⁴Se-⁷⁷Se double spike for NIST SRM3149 standard doped with As and Ge

3.3 实际样品的 Se 同位素组成分析

选择富硒地质样品检测 Se 同位素组成。这些样品的 Se 浓度从数 mg/kg 到 3%, 具有较宽的浓度范围, 并且样品是富含有机质(最高达 47%)的碳质页岩, 基质比较复杂。从大多数重复样分析的结果来看, 结果几乎是一致的, 且分析精密度均在 0.20‰ 的范围之内。图 2 中给出了样品的 $\delta^{82/76}\text{Se}$ 和 $\delta^{82/78}\text{Se}$ 值均在理论质量分馏曲线的误差范围之内(理论拟合线: $y = 0.661x$), 表明样品的分离流程和分析结果是可靠的。不过, 个别样品中也出现了较大的 $\delta^{82/76}\text{Se}$ 值差异, 如 ytbcoal 和 ytbfault 样品(表 2), 这是样品粉末不均一混合造成的。因为这种现象只出现在特高硒样品中, 而在其它中低硒样品中却没有发现。在已分析样品的 $\delta^{82/76}\text{Se}$ 比值中, 其变化范围从 -14.20‰ 到 11.37‰, 幅度达 25.57‰, 是目前发现 Se 同位素变化幅度最宽的一组样品。这表明 Se 同位素在环境、农业、生命和地球科学中的应用有着巨大的潜力。

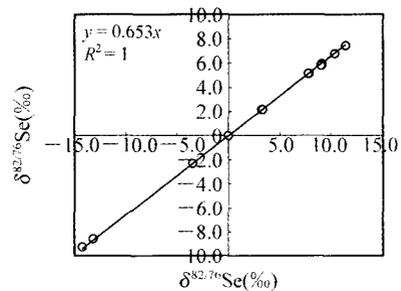


图 2 样品中 $\delta^{82/76}\text{Se}$ 、 $\delta^{82/78}\text{Se}$ 的相关性与理论拟合曲线的比较

Fig. 2 Comparison between theoretical relationship of $\delta^{82/76}\text{Se}$ and $\delta^{82/78}\text{Se}$ and their correlation for standard solution (NIST SRM3149, and MH495) and a suite of samples

表 2 使用 ^{74}Se - ^{77}Se 双稀释剂对自然样品 Se 的同位素测定
Table 2 Se isotope ratios in several nature samples using double spike ^{74}Se - ^{77}Se

样品 Sample	样品类型 Sample type	Se 浓度 (mg/kg) Se concentration	$\delta^{82/76}\text{Se}$ (‰, 平行样测定 (duplicate))			均值 $\pm 2\sigma$ Mean $\pm 2\sigma$
Cp0A	碳质页岩 Carbonaceous shale	2588	9.01	9.13	8.95	9.03 \pm 0.18
CP0D	碳质泥岩 Carbonaceous mudstone	26054	7.88	7.73	7.72	7.78 \pm 0.17
Gypsum 1	含碳石膏 Carbon bearing gypsum	16.4	3.23	3.28		
ytfault	碳质页岩 Carbonaceous shale	5859	11.37	10.39		
ytfcoal	碳质页岩 Carbonaceous shale	2622	-13.19	-13.19	-14.20	-13.53 \pm 1.16

致谢 本研究得到美国 UIUC 大学地质系 Lundstrom 副教授、Glessner 先生、黄方博士、张兆峰博士和地科院地质所同位素室唐索寒、何学贤和金彪的帮助, 谨此致谢。

References

- 1 Rayman M P. *The Lancet*, **2000**, 356: 233 ~ 241
- 2 Wang Jun(王 军), Liu Cong-Qiang(刘丛强), Lu Hai(逯 海), Wei Chao(韦 超), Zhou Tao(周 涛). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2007**, 35(6): 814 ~ 818
- 3 Zhu J M, Wang N, Li S H, Li L, Su H C, Liu C X. *Science of Total Environment*, **2008**, 392: 252 ~ 261
- 4 Zhu J M, Zuo W, Liang X B, Li S H, Zheng B S. *Applied Geochemistry*, **2004**, 19: 461 ~ 467
- 5 Frankanberger W T, Benson S. *Selenium in the Environment*. Marcel Dekker Inc, New York, **1994**: 1 ~ 416
- 6 Krouse H R, Thode H G. *Can. J. Chem.*, **1962**, 40: 367 ~ 375
- 7 Johnson T M, Herbel M J, Bullen T D, Zawislanski P T. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1999**: 63: 2775 ~ 2783
- 8 Johnson T M. *Chemical Geology*, **2004**, 204: 201 ~ 214
- 9 Johnson T M, Bullen T D. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2003**, 67: 413 ~ 419
- 10 Ellis A S, Johnson T M, Herbel M J, Bullen T D. *Chem. Geol.*, **2003**, 195: 119 ~ 129
- 11 Rouxel O, Ludden J, Carignan J, Marin L, Fouquet Y. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2002**, 66: 3191 ~ 3199
- 12 Dideriksen K, Baker J A, Stipp S L S. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2006**, 70: 118 ~ 132
- 13 Ellis A S, Johnson T M, Bullen T D. *Science*, **2002**, 295: 2060 ~ 2062
- 14 Christopher S, Nagler T F, Kramers J D. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **2001**, 2: paper No. 2000GC000124
- 15 Thirlwall M F. *Chemical Geology*, **2002**, 184: 255 ~ 279
- 16 Carignan J, Wen H J. *Chemical Geology*, **2007**, 242: 347 ~ 350
- 17 Inagaki K, Takatsu A, Nakama A, Eyama S, Yarita T, Okamoto K, Chiba K. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, 385: 67 ~ 75

High Precision Measurement of Selenium Isotopic Composition by Hydride Generation Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with a ^{74}Se - ^{77}Se Double Spike

ZHU Jian-Ming ^{*1,2,3}, Johnson Thomas M. ², Clark Scott K. ², ZHU Xiang-Kun ³

¹(State Key lab of environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002)

²(Department of Geology, 245 NHB, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL 61801, USA)

³(Key Lab of Isotopic Geology, The Ministry of Land and Resources, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037)

Abstract A method was developed for high precision measurement of selenium isotopes by hydride generator-

multiple collector inductively couple plasma mass spectrometry (HG-MC-ICP-MS) using ^{74}Se - ^{77}Se double spike and modified thio-cotton purification procedures. Thio-cotton was first used to chemically separate selenium from sample matrix, followed by removing unknown organic matter from thio-cotton using $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ for possibly interfering hydride generation. ^{74}Se - ^{77}Se double spike allowed us to effectively correct analytical isotope fractionation during sample chemical purification and mass spectrometry measurement. The external reproducibility for standard NIST SRM3149 and MH495, nature sample were 0.1‰ (2σ) and 0.15‰ - 0.2‰ (2σ) over the course of several months, respectively. Based on the average yield (85%) of Se separation using thio-cotton, the minimum quantity of Se needed for isotope analysis was approximately 20 ng. Se isotope ratios was reported relative to NIST SRM3149, house standard $\delta_{\text{MH495/RM3149}}^{82/76} = (-3.44 \pm 0.1)\text{‰}$ (2σ), which was in agreement with previously published data $\delta_{\text{MH495/SRM3149}}^{82/76} = (-3.04 \pm 0.5)\text{‰}$ from sample-standard bracketing techniques. Selenium isotopes were measured in several sedimentary samples with a range in $\delta^{82/76}\text{Se}$ between -13.53‰ and 11.37‰ relative to NIST SRM3149, these results indicated a wide perspective application of Se isotopes in environmental, geological, agricultural and life field.

Keywords High precision measurement of Selenium isotopes, double spike, thio-cotton, hydride generator, multiple collector inductively couple plasma mass spectrometry

(Received 28 February 2008; accepted 18 April 2008)

《分析测试学报》

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

国内刊号: CN44-1318/TH

国际刊名化代码 CODEN: FCEXES

国外代号: BM6013

国际标准刊号: ISSN 1004-4957

邮发代号: 46-104

广告经营许可证: 440000100186

《分析测试学报》是由中国分析测试协会、中国广州分析测试中心共同主办的全国性学术刊物,中文核心期刊。刊登质谱学、光谱学、色谱学、波谱学、电化学、电子显微学等方面的分析测试新理论、新方法、新技术的研究成果,介绍新仪器装置及在生物、医药、化学化工、商检、食品检验等方面实用性强的实验技术。适合科研院所、高等院校、检测机构、医药、卫生以及厂矿企业分析测试工作和管理人员阅读。

经过多年的发展,本刊已成为国内知名的化学类核心期刊。2006年,影响因子在全国分析学科刊物排名中列第1名,被引频次每年递增约30%,稿源丰富,基金论文比超过70%。近几年,本刊刊发的论文被CA(美国化学文摘)收录率达94%,2006年引文频次在CA千种表中国部分中列第38名,并被国际上其它知名的数据库如日本科技文献速报、俄罗斯文摘、英国分析文摘(AA)、《质谱公报》等收录。中文核心期刊(入选《中文核心期刊要目总览》2004年版);进入由全国8000种期刊遴选出的500种科技期刊组成的“中国科技期刊精品数据库”;中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)统计刊源;中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊);《中国科学引文数据库》来源期刊;中国期刊全文数据库(CJFD)收录期刊;《中国核心期刊(遴选)数据库》收录;《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊;《中国期刊网》全文收录期刊;《中国学术期刊文摘(中、英文版)》收录为源期刊等。

本刊为月刊,国内外公开发行人。大16开,单价:12.00元/册,全年144元。请在全国各地邮局订阅。未在邮局订到者可直接向本编辑部补订。补订办法:请从邮局汇款至广州市先烈中路100号《分析测试学报》编辑部,邮编:510070,写明订户单位、详细地址、收刊人姓名、邮编及补订份数(全年或某期),电话:(020)87684776或37656606,http://www.fxcxb.com,E-mail: fxcxb@china.com。