

多接收电感耦合等离子体质谱法高精度测定汞同位素组成

尹润生^{1,2} 冯新斌^{*1} FoucherDelphine² 侍文芳^{1,2} 赵志琦¹ 王静¹

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

²(中国科学院研究生院,北京 100039)

³(Department of Chemistry Trent University 1600 West Bank Drive Peterborough Ontario K9J 7B8 Canada)

摘要 采用多接收等离子体质谱(MC-ICP-MS)方法高精度测定了Hg同位素组成。本方法借助在线进样系统,最大程度上克服了同位素干扰和基体效应;采用同位素内标法和样品标准交叉法以消除仪器自身的质量分馏;通过实验条件(如测定时间、进样量等)的优化,方法的内精度显著提高。研究表明,为保证汞同位素组成的高精度测定,汞最低进样浓度为2 μg/L时,内精度<0.02%(RSD)。运用本方法对汞标准NIST SRM 3133和UM-Amade实验室室内标样长达7个月的测定,结果表明,本方法外精度<0.06%(2SD)。此外,对一系列环境样品的同位素组成进行了测定,样品的外精度<0.10%(2SD)。测定样品δ²⁰²Hg变化范围为-3.48‰~0.63‰,幅度达4.11‰。

关键词 汞; 同位素比值; 多接收电感耦合等离子体质谱

1 引言

稳定同位素地球化学是地球化学和同位素示踪研究的重要理论支柱之一^[1,2]。近年来,非传统元素(Li,Mg,Fe,Cu,Zn,Se,Cr,Cd,Mo,Tl)稳定同位素研究正成为地球化学基础研究领域备受关注的研究方向^[1~3]。计算地球化学的新理论——核场振动效应和核自旋效应^[4],都表明重同位素可能发生较大的分馏。汞是重要的有毒污染物^[5],具有极强的挥发性,在自然界中有¹⁹⁶Hg(0.15%),¹⁹⁸Hg(9.97%),¹⁹⁹Hg(16.87%),²⁰⁰Hg(23.10%),²⁰¹Hg(13.18%),²⁰²Hg(29.86%)和²⁰⁴Hg(6.87%)7个稳定同位素,同位素之间相对质量差达4%。汞是亲硫元素,可以以无机形式(Hg⁰,Hg(I),Hg(II))和有机形式(如MeHg等)存在,其形式影响其在环境中迁移、循环、生物有效性和毒性^[5]。同时,汞形态转化的生物与非生物反应都能导致汞同位素的质量分馏^[6~8]和非质量分馏^[9~11]。目前,初步建立的汞同位素体系已明确汞同位素可以作为汞污染源和生物地球化学反应及其发生程度的示踪剂^[1~12]。然而,汞同位素分析技术上的困难限制了它作为示踪剂的推广应用。自20世纪初,研究者采用比重法^[13]、中子活化(NAA)^[14]、气质质谱仪^[15]、Q-ICP-MS法、ICP-TOFMS法^[16]和Single collector ICP-MS法^[16]等技术测定汞的同位素组成。但由于自然界汞含量低,造成上述分析的精度较差^[17]。直到本世纪初,Lauretta等^[18]首次用MC-ICP-MS实现了汞同位素组成的高精度测定。目前,已有对陨石^[18]、岩石^[6]、煤^[10]、土壤和沉积物^[12~19]、水生系统^[9]、微生物^[8]等样品中Hg同位素组成测定的报道,显示Hg同位素在环境及地质过程研究中有着很好的应用前景。

汞同位素测定方法多着重探讨对环境样品汞同位素测定进样方式的选择,而对实验条件优化的细节讨论较少,影响了汞同位素测定的精确度。本实验借助连续流进样系统,实现了汞同位素的高精度测定。通过对Nu Plasma型MC-ICP-MS实验参数的优化,提高了汞同位素测定的内精度,而且Hg同位素测定的长期重现性优于0.06%(2SD),证明本方法稳定可信。运用本方法测定UM-Amade实验室室内标样,与文献^[20]的测定结果具有很好的一致性。测定环境样品的δ²⁰²Hg为-3.48‰~0.63‰。本方法为汞同位素在环境地球化学中的应用与发展奠定了基础。

2010-01-25收稿; 2010-03-12接受

本文系国家自然科学基金(No.40825011)资助项目

* E-mail: fengxibin@vip.sina.com

2 实验部分

2.1 质谱仪与氢化物系统

分析测试实验在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成, 所用仪器为英国 Nu Instruments 公司的 Nu Plasma[®]型多接收电感耦合等离子体质谱仪。

进样系统采用连续流进样系统, 极大改善了因直接高温加热样品释放汞所带来的不确定性^[20]。氢化物系统如图 1 所示。样品与 SnCl_2 溶液还原生成 Hg^0 气体被引入等离子源, 最大程度克服了同位素干扰和基体效应。利用 ApexQ 雾化器 (CETAC Technologies, Omaha, USA) 产生的 T 离子完成仪器的质量歧视校正。整个进样过程由一台小型的蠕动泵 (Gilson Corp., USA) 完成, 进样流速为 $0.75 \text{ mL}/\text{min}$ 。

2.2 MC-ICP/MS 法拉第杯的接收装置

Nu Plasma[®]型离子体质谱仪是双聚焦磁质谱仪器的接收系统有 12 个固定的法拉第杯和 3 个离子接收器。测定 Hg 同位素用其中的 7 个法拉第杯 (见表 1)。由于 ^{196}Hg 和 ^{204}Hg 在自然界含量很低, 本研究未予测定。实验以高纯 Ar 气 (Low mercury) 为进样和等离子体载气, MC-ICPMS 的具体操作条件见表 2。

表 1 汞同位素比值测定的 MC-ICP/MS 法拉第杯设定

Table 1 Adjustment of Faraday collectors for Hg isotope ratio measurements

法拉第杯 Faradic cup	H5	H4	H3	H2	H1	Ax	L1
Hg & Tl	^{205}Tl	^{203}Tl	^{202}Hg	^{201}Hg	^{200}Hg	^{199}Hg	^{198}Hg

2.3 试剂与器皿洗涤

浓 HNO_3 (GR)、浓 HCl (GR)、 SnCl_2 (AR), MilliQ 超纯水 (电阻率 $> 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$); 高纯氩气; 30 g/L SnCl_2 - 10% HC 混合液经过无汞 N_2 吹脱过夜, 以除去溶液中残存汞。本研究采用的 Hg 和 T 同位素标准溶液采用美国国家标准局的 NIST SRM 3133 和 NIST SRM 997, 以及美国密歇根大学生物与环境地球化学实验室提供的汞同位素实验室内部标样 (UM-A made in secondary solution)^[19]。使用的器皿主要是 25 mL 硼硅玻璃比色管。所有聚四氟乙烯 (Teflon) 和玻璃器皿在使用前用 10% HC 和 HNO_3 分别浸泡 48 h 以上, 并用 MilliQ 水冲洗 3 次。

2.4 样品制备

自然样品包括稻米叶片、稻田土、汞矿石、汞矿渣和铅锌矿。

所有样品经王水在 95°C 水浴消解 30 min , 方法参照文献 [22], Hg 的平均回收率 $\geq 95\%$, 并保证各形态 Hg 氧化为 Hg^{2+} , 消解液中酸的浓度应低于 20% 。总汞测定应用 Tekran 公司生产的冷原子荧光分析仪 (Tekran 2500 CWAFS 梯度分析仪, 检出限 $< 0.1 \text{ pg Hg}$) 和汞蒸汽发生源 (Tekran 2505 自动汞蒸气源)。样品消解液引入 MC-ICP/MS 分析前, 用 MilliQ 水稀释到合适的浓度 (约 $5 \mu\text{g/L}$)。

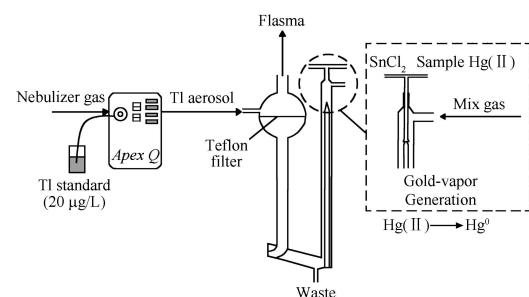


图 1 连续流进样系统示意图 (Foucher and Hinterman, 2006)

Fig. 1 Schematic of on line introduction systems (Foucher and Hinterman, 2006)

表 2 汞同位素比值测定的仪器工作参数

Table 2 Operating parameters of Nu-Plasma MC-ICP-MS and sample introduction systems

等离子参数 Plasma parameters	
载气 Nebulizer gas	$27.0 \sim 34.0 \text{ mL}/\text{min}$
混合气 Mix gas	$0.06 \sim 0.15 \text{ mL}/\text{min}$
功率 RF power	1300 W
ApexQ 雾化器 ApexQ nebulizer	
加热器温度 Heater temperature	100°C
Chiller temperature	2°C
^{205}Tl 灵敏度 Sensitivity for ^{205}Tl	$0.16 \sim 0.18 \text{ V}/(\mu\text{g/L})$
HGX-200 氢化物发生系统 HGX-200 Hydride generation system	
溶液提升速率 Solution uptake rate	$0.75 \text{ mL}/\text{min}$
^{202}Hg 灵敏度 Sensitivity for ^{202}Hg	$0.20 \sim 0.24 \text{ V}/(\mu\text{g/L})$

3 结果与讨论

3.1 仪器的质量歧视校正

质量歧视效应指在同位素分析过程中仪器和分析程序引起的分馏效应。本实验采用元素内标法和样品标准交叉法对¹⁹⁸Hg同位素测定的仪器质量分馏进行校正。有关元素内标法的原理详见文献[22]。简言之即在汞同位素测定时, 同时测定与¹⁹⁸Hg质量数相近的T同位素, 根据已知和测定的T同位素比值计算求得真实的质量分馏系数(β_0)由 β_0 计算自然样品汞同位素比值。本研究以浓度为20 μ g/L的NIST SRM 997 T标准溶液为内标准(²⁰⁵Tl=2 38714)。采用样品标准交叉法进行质量分馏校正, 要求仪器具有较高的稳定性。样品标准法是采用已知标准未知样品已知标准的测量顺序。假定已知标准和未知样品的仪器质量分馏相同, 用已知标准校正仪器的质量分馏, 这种方法又称为外标法。用外标法进行仪器自身的质量分馏校正获得的Hg同位素值被表达为δ值(‰), 公式如下:

$$\delta^{\text{xxx}}\text{Hg}(\%) = \left[\frac{\frac{\text{xxx}}{\text{xxx}}\text{Hg}^{198}\text{Hg}_{\text{sample}}}{\frac{\text{xxx}}{\text{xxx}}\text{Hg}^{198}\text{Hg}_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000$$

式中, δ^{xxx}Hg为¹⁹⁹Hg/²⁰⁰Hg/²⁰¹Hg或²⁰²Hg。目前, δ值一般表达为相对于国际标准NIST SRM 3133的值。

采用样品标准交叉法, 需要经常在标准与样品之间转换。为防止样品与标准相互污染, 采用3% HNO₃清洗进样系统以消除仪器的记忆效应, 从而保证了Hg的同位素组成的准确测定。系统背景使用On-peak zero(OPZ)校正方式, 3 min内可将²⁰²Hg信号降至背景值(约10 mV)。

3.2 同位素Hg测定参数的优化

3.2.1 测量时间对内精度的影响 汞同位素测定的内精度受到测量时间(测量时间为数据点与每点积分时间的乘积)的影响。通过反复测定5 μ g/L NIST SRM 3133汞标准溶液, 研究了数据点数(50~300次)、每点积分时间(2~12 s)及总测定时间(2~20 min)对内精度的影响(见图2)。最后确定了最优化的实验条件, 即用最少的数据点, 在最短的测定时间内, 精确测定汞的同位素组成。

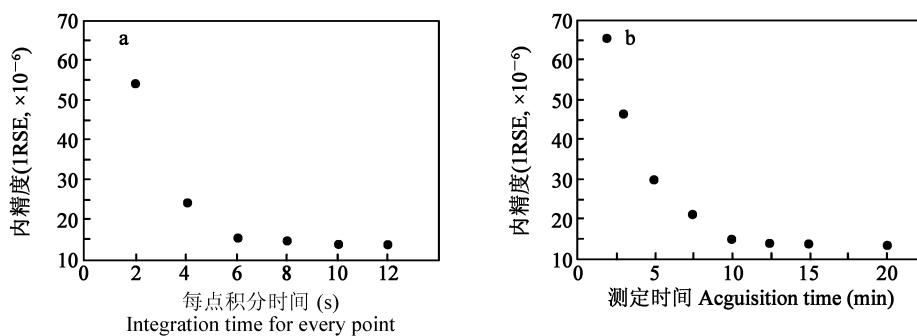


图2 每点积分时间(a)和样品测定时间(b)对^{202/198}Hg内精度的影响

Fig. 2 Effect of integration time (in second) (a) and acquisition time (in min) (b) on the isotope ratio precision (1 relative standard error RSE, 10⁻⁶) of^{202/198}Hg

Foucher等^[19]的研究表明, 测定的组数(Block)对内精度没有影响。本实验在测定样品同位素组成时, 采用10 min的测定方案(1 block采集100个数据点, 每点的积分时间为6 s), 可以使同位素的内精度<0.02‰(1 RSE)。

3.2.2 样品汞浓度对内精度的影响 待测样品中汞浓度可以影响MC-ICP-MS测定的内精度。如图3所示, 设定测量时间为10 min(1 block数据采集100个数据点, 每点的积分时间为6 s), 随着汞浓度升高, 汞同位素测定的内精度逐渐升高。样品浓度低于2 μ g/L同位素分析的内精度显著降低, 当样品浓度为2 μ g/L内精度<0.02‰(1 RSE), 随着样品浓度提高到5 μ g/L内精度<0.015‰(1 RSE); 样品浓度超过5 μ g/L时, 内精度无显著改善。

MC-ICP-MS质谱测量Hg同位素时, 要求保持样品和标准溶液的Hg浓度相近, 不能有太大差异(<10%)^[17]。Hg浓度差异过大会影响Hg同位素测量, 考虑到样品浓度过高会增加酸清洗系统的时

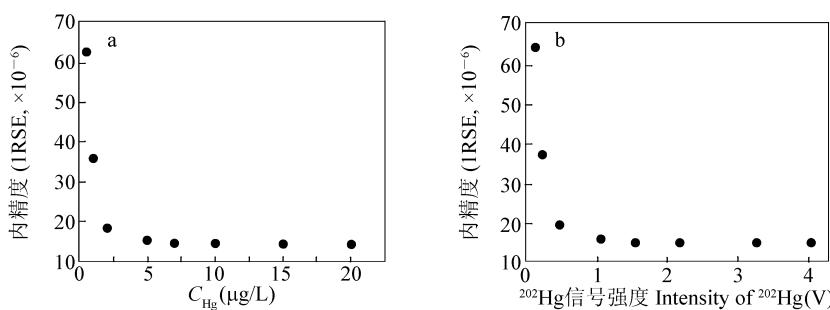


图 3 Hg浓度 (a) 和 ^{202}Hg 信号强度 (b) 对 $^{202}/^{198}\text{Hg}$ 内精度的影响

Fig. 3 Effect of Hg concentration ($\mu\text{g/L}$) (a) and signal sensitivity (b) on isotope ratio precision (1 RSE $\times 10^{-6}$) of $^{202}/^{198}\text{Hg}$

间,因此为了保证同位素测定的准确性,所测样品汞浓度应保持在 $2 \sim 5 \mu\text{g/L}$ 之间。

3.3 Hg标准溶液的测定

本研究通过对无前处理的汞标准 NIST SRM 3133 ($5 \mu\text{g/L}$) 进行 7 个月反复测定来评估 MC-ICP/MS 分析 Hg 同位素的重现性, 获得了 $\delta^{202}\text{Hg}_{\text{NIST}3133}$ 比值的外精度, 即 Hg 同位素测定的外部精度, 其标准偏差 $< 0.06\%$ ($2\text{SD}, n=45$), $\delta^{202}\text{Hg}_{\text{NIST}3133} = 0.00 \pm 0.06\%$ 。同时, 在无前处理的情况下, 同步检测了 UMA made in 相对于 NIST SRM 3133 的同位素组成。测试结果与文献 [19] 一致, 其标准偏差 $< 0.05\%$, $\delta^{202}\text{Hg}_{\text{UMA made in}} = -0.53 \pm 0.05$ ($2\text{SD}, n=15$)。

3.4 自然样品的 Hg同位素组成分析

应用 MC-ICP/MS 质谱分析技术, 测定了汞含量较高的样品, 包括: 稻米叶片、稻田土、汞矿石、汞矿渣和铅锌矿, 相对于 NIST SRM 3133 标准的测定结果见表 3。大多数重复样分析结果几乎一致, 且精度均在 0.10% 范围内。图 5 为样品的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\delta^{200}\text{Hg}$ 值均在理论质量分馏线的误差范围之内 (理论拟合线: $y = 0.502x$), 证明测试过程中没有同质异位素干扰, 样品的前处理、分析流程和分析结果是可靠的。在已分析样品的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 中, 其变化范围 $-3.48\% \sim 0.63\%$, 幅度达 4.11% , 高于实验测量精度 ($< 0.10\%, 2\text{SD}$) 两个数量级。

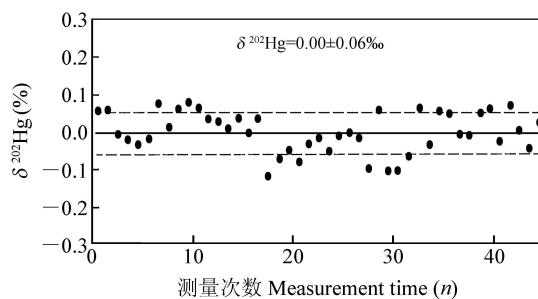


图 4 NIST SRM 3133 Hg 标准溶液同位素测定实验的重现性

Fig. 4 Long term reproducibility achieved for $\delta^{202}\text{Hg}_{\text{NIST}3133}$ determined from repeated measurements of NIST SRM 3133 Hg standard at $5 \mu\text{g/L}$ over a time period of 7 months. Data were acquired in 1 block 100 cycles and with a 6-s integration time per cycle resulting in a 10-min acquisition time.

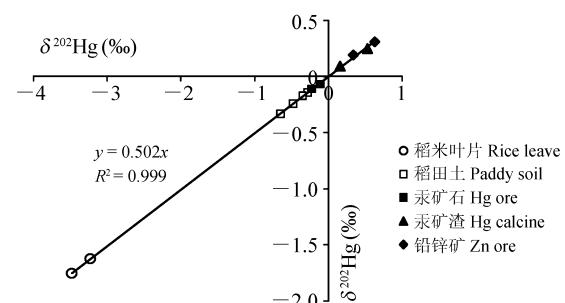


图 5 样品中 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\delta^{200}\text{Hg}$ 的相关性与理论拟合曲线的比较

Fig. 5 Comparison between theoretical relationship of $\delta^{200}\text{Hg}$ and $\delta^{202}\text{Hg}$ and their correlation for natural samples

结果表明,采用元素内标法和“样品 标准”交叉技术,解决 MC-ICP-MS 仪器自身的质量分馏;借助在线进样系统,减少了同位素干扰和基体效应;确定了合适的测定时间与进样量,保证 Hg 同位素比值测量时具有较高的内精度; Hg 同位素测定的长期重现性优于 0.06% (2SD)。运用该方法测定一系列

样品, $\delta^{202}\text{Hg}$ 变化幅度达 4.11% , 证明本方法在汞同位素地球化学研究中具有较好的应用前景。

表 3 连续氢化物发生多接受电感耦合等离子体质谱法对自然样品 Hg 的同位素测定结果

Table 3 Hg isotope compositions in several nature samples measured by MC-ICP-MS

样品类型 Sample type	样品号 Sample ID	汞浓度 Hg($\mu\text{g/g}$)	$\delta^{202}\text{Hg}$ (‰)	标准偏差 2SD	$\delta^{200}\text{Hg}$ (‰)	标准偏差 2SD
稻米叶片 Rice leaf	(5#2)	0.86	-3.23	0.03	-1.62	0.02
	R(GX-1)	3.56	-3.48	0.05	-1.75	0.04
稻田土 Paddy soil	S(GX-1)	151.1	-0.48	0.10	-0.24	0.05
	S(GX-2)	145.2	-0.65	0.08	-0.33	0.05
	S(WK-2)	102.4	-0.35	0.02	-0.17	0.02
汞矿石 Hg ore	(WC-2)	820.4	-0.11	0.03	-0.07	0.02
	C(WC-4)	1015.9	-0.23	0.05	-0.11	0.03
汞矿渣 Hg calcine	T(WC-2)	28.14	0.53	0.04	0.25	0.02
	T(WC-3)	61.87	0.16	0.01	0.09	0.02
铅锌矿 Zinc ore	Z(HN-1)	20.61	0.34	0.02	0.19	0.00
	Z(HN-2)	14.40	0.63	0.06	0.31	0.04

致谢 感谢美国密歇根大学 J D Blum 教授提供汞同位素内标样。

References

- Johnson CM, Beard BL, Albarede F. Geochimistry of Non-traditional Stable Isotopes. **2004**, 55: 1~24.
- TANG SuoHai(唐索寒), WANG JinHui(王进辉), ZHU XiangKun(朱祥坤), WEIYiMing(魏益民), GUO BoLi(郭波莉). Chinese J Anal Chem(分析化学), **2008**, 38(1): 52~56.
- Schauble EA. Geochimica et Cosmochimica Acta, **2007**, 71(9): 2170~2189.
- Buchachenko AL, Ivanov V L, Roznyatovskii VA. Dokl Phys Chem, **2007**, 413(1): 39~41.
- Fitzgerald WF, Engstrom DR, Lamborg CH, Tseng CM, Balcom PH, Hammerschmidt CR. Environ Sci Technol, **2005**, 39(2): 557~568.
- Smith CN, Keslera SE, Blum JD, Ryuba JJ. Earth and Planetary Science Letters, **2008**, 269(3-4): 399~407.
- Sherman LS, Blum JD, Nordstrom DK, McCleskey R B, Barkay T, Vetrani C. Earth and Planetary Science Letters, **2009**, 29(1-2): 86~96.
- Kritee K, Blum JD, Barkay T. Environ Sci Technol, **2008**, 42(24): 9171~9177.
- Bergquist BA, Blum JD. Science, **2007**, 318(5849): 417~420.
- Biswas A, Blum JD, Bergquist BA, Keeler G J, Xie ZQ. Environ Sci Technol, **2008**, 42(22): 8303~8309.
- Estrade N, Carignan J, Sonke JE, Donard O FX. Geochimica et Cosmochimica Acta, **2009**, 73(10): 2693~2711.
- Foucher D, Ogring N, Hintemann H. Environ Sci Technol, **2009**, 43(1): 33~39.
- Bønsted JN, von Hevesy. Nature, **1920**, 106: 144~147.
- Kumar P, Goel PS. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **1994**, 178(1): 55~62.
- Nier AQ, Schlüter D. Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets, **1986**, 91(B13): E124~E128.
- Jackson TA, Can J Fish Aquat Sci, **2001**, 58(1): 185~196.
- Blum JD, Bergquist BA. Anal Bioanal Chem, **2007**, 388(2): 353~359.
- Lauretta DS, Klaue B, Blum JD, Buseck PR. Geochimica et Cosmochimica Acta, **2001**, 65(16): 2807~2818.
- Foucher D, Hintemann H. Anal Bioanal Chem, **2006**, 384(7-8): 1470~1478.
- Xie QL, Lu S, Evans D, Dilton P, Hintemann H. J Anal At Spectro, **2005**, 20(6): 515~522.
- Liang L, and Bønsted N S. J Anal Atomic Spectro, **1993**, 8(4): 591~594.
- Magchal C, Albarede F. Geochimica et Cosmochimica Acta, **2002**, 66(9): 1499~1509.

High Precision Determination of Mercury Isotope Ratios Using Online Mercury Vapor Generation System Coupled with Multi-collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

YIN Run-Sheng², FENG Xin-Bin¹, Delphine Foucher³, SHI Wen-Fang², ZHAO Zhi-Qi¹, WANG Jing¹

¹(State Key Laboratory of Environmental Geochronology Institute of Geochemistry)

Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

²(Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

³(Department of Chemistry, Trent University, 1600 West Bank Drive, Peterborough, Ontario K9J 7B8, Canada)

Abstract A method was developed for high precision measurement of Hg isotope ratios by multi tiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS) using an on line Hg reduction technique. The procedure was evaluated to get high precision measurements that were good enough to significantly detect the anticipated small differences in Hg isotope compositions in natural samples. Typically internal precision was better than 0.02‰ (1 Relative standard error, RSE) on all Hg ratios investigated. The external reproducibility for standard NIST SRM3133 and UM-A made in secondary solution nature samples were 0.06‰ (2SD) and 0.10‰ (2SD) over the course of 7 months respectively. The extent of fractionation has been investigated in a series of natural samples from different locations in China. The ratio ²⁰²Hg/¹⁹⁸Hg expressed as δ values (permil deviations relative to NIST SRM3133 Hg standard solution) was from -3.48‰ to 633‰.

Keywords Mercury Isotopes ratio Multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry

(Received 25 January 2010 accepted 12 March 2010)

《分析化学》电子导刊创刊

《分析化学》是中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办的科技期刊,创刊至今已38年。谨此向关心和支持本刊发展并做出贡献的广大读者、作者及厂商致以深深的敬意。

在信息技术、生物、纳米、能源、制药、食品等前沿领域,《分析化学》已经逐渐渗透其中并将这些领域带入了分析科学的时代。本刊通过不断地改进和创新,为科研技术、国民经济和社会发展作出了贡献,同时也促进了分析化学学科自身的迅速发展。

在信息传播快速发展的新形势下,本刊紧随形势发展的步伐,在大家共同努力下历经二个月的时间,于2010年1月20日《分析化学》电子导刊终于诞生了。电子导刊每月一期,内容丰富,汇集了行业前沿信息及精萃,主要栏目包括行业要闻、企业动态、阅读推荐、技术应用讲座、仪器新品、会展培训、人才招聘、品牌企业等栏目的导读和重点推荐。发行对象为从事分析化学研究领域的广大读者、专家。希望通过创建电子导刊能为您带来最新最具有影响的内容,同时加速科技信息交流,为分析仪器厂商提供新产品新技术的展示平台。

我们也寄望于广大读者,一如既往地关注本刊,您的肯定、建议和批评是我们赖以生存和不断发展的基础和动力。由于涉及内容广泛,尽管投入了极大的热情和艰苦的劳动,但难免存在很多的纰漏和不足,敬请广大读者提出宝贵意见,以利于我们在今后的办刊工作中加以改进。

《分析化学》电子期刊在线订阅开通

《分析化学》是目前国内科技期刊行业最早建立在线支付平台的网站之一。它可以不受时间、地域的限制,随时随地享受在线支付服务。基于支付宝的在线支付系统,用户可以实时、迅捷地下载所购买的期刊。用户可以更优惠的价格购买到当期的电子期刊,方便检索。具体可光临本刊网站(<http://www.analchen.cn/articles.php?id=2769>)。