

专题21: 分析测试新技术和新方法

地质与环境样品中镉同位素的高精度分析

谭德灿^{1,3}, 朱建明^{2*}, 韩贵琳², 王相力^{4,5},
卢卓², 徐文坡^{1,2}, 秦海波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 550081; 2. 中国地质大学(北京) 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. Department of Marine Sciences, University of South Alabama, AL 36688, USA; 5. Dauphin Island Sea Lab, Dauphin Island, AL 36528, USA

Cd 是一种典型的亲铜元素, 地球化学性质与锌类似, 在地壳中平均丰度约为 0.2mg/kg。表生环境下, 含 Cd 的硫化物矿物易被氧化, 并以 CdSO₄ 等的形式进入水体中。随着 Cd²⁺ 进入环境, 经食物链的富集放大作用危害到人类的健康(Fischer, 2010)。Cd 在自然界中有 8 个稳定同位素, 分别是 ¹⁰⁶Cd(1.25%), ¹⁰⁸Cd(0.89%), ¹¹⁰Cd(12.47%), ¹¹¹Cd(12.80%), ¹¹²Cd(24.11%), ¹¹³Cd(12.23%), ¹¹⁴Cd(28.74%) 和 ¹¹⁶Cd(7.51%)。20 世纪 70 年代, 由于测试仪器的制约, 单聚焦-TIMS 测定 Cd 同位素比值的分析精度 >16ε(2SD)(Rosman and de Laeter, 1975, 1978), 在该分析精度内难以区分地质与环境样品中 Cd 的同位素分馏, 因此仅局限于分析 Cd 同位素分馏较大的地外样品。近年来, 随着 MC-TIMS 和 MC-ICPMS 仪器的出现, 以及同位素双稀释剂方法的应用, Cd 同位素成为一个新兴的地球化学指标, 被广泛应用于海洋初级生产力的估算、P-Zn 等营养物质循环及 Cd 污染物来源的研究。

地质与环境样品中 Cd 同位素的分馏较小, 如 Fe-Mn 结核中 Cd 的同位素组成相对于深层海水 <1ε(Schmitt et al., 2009)。因此, 分析测试中数据质量的监控和高精度数据的获取尤为重要。目前, 获取高精度 Cd 同位素数据的关键在于镉的分离纯化流程和仪器测试方法的选择。地质与环境样品的 Cd 含量一般较低, 基质成分相对复杂, 如低 Cd 的玄武岩样品(BCR-2) 中 Mo/Cd 可高达 783.13, 水系沉积物 GSD-12 中的 Sn/Cd=500。目前, 采用前人使用 AGMP-1M 树脂的单柱法分离 Cd 时(Cloquet et al., 2005; Gao et al., 2008; Pallavicini et al., 2014), Mo、Zr 等基质元素的洗脱并不理想, 严重制约了 Cd 同位素高精度数据的获取。

本文在前人研究的基础上, 提出了一种适合于低 Cd 含量高基质地质与环境样品的改进型纯化分离方法。样品在分离纯化过程中得到的 Cd 回收率高于 90%, 部分样品回收率在 95% 以上。在样品纯化与质谱测定过程中引起的 Cd 同位素分馏可以通过 ¹¹¹Cd-¹¹³Cd 双稀释剂法予以校正。纯化后, 样品中的 Na/Cd、Mg/Cd、Ca/Cd、Fe/Cd 等常量元素与 Cd 的比值均 <0.1, 而 Zn/Cd、Mo/Cd、Zr/Cd、Sn/Cd 等的微量元素与 Cd 的比值 <0.01。在 Nu Plasma III 和 Neptune Plus 型 MC-ICPMS 平台上, 对 25ng/mL NIST 3108 进行长期的测定, 其分析精度为 ±0.30ε。对地质标样(2711a) 进行了多次测量, 分析精度为 ±0.67ε。不同类型的地质标样 NOD-A-1(0.94±0.32ε)、NOD-P-1(1.21±0.29ε), 2711a(5.34±0.67ε), GSD-11(-2.74±0.37ε), GSV-2(0.80±0.77ε) 也与前人报道的数据吻合, 表明了我们的改进型分离纯化流程的可靠性, 已能够进行低 Cd 含量样品 Cd 同位素的高精度分析。

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 41673017, U1612441)

第一作者简介: 谭德灿(1988-), 男, 博士研究生, 研究方向: 非传统稳定同位素地球化学. E-mail: tandecan@mail.gyig.ac.cn

*通信作者简介: 朱建明(1969-), 男, 教授, 研究方向: 非传统稳定同位素和环境地球化学. E-mail: jmzhu@cugb.edu.cn