

· 分析测试 ·

铁同位素测定化学前处理方法初步研究

宋柳霆^{1,2}, 王中良¹, 梁莉莉^{1,2}, 白莉^{1,2}

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

摘要: 样品纯化分离的效果对铁同位素比值的精确测定起着至关重要的作用。本文通过对 GSB Fe 试剂标准、重金属混和标准、水系沉积物标准、植物标准及自然样品(包括湖泊水、沉积物和颗粒物等)预处理实验研究,并在 Bio-Rad AGMP-1 100~200 目氯化物型阴离子交换柱上进行分离,回收率达 104%,基质的去除较为彻底,初步建立了铁同位素测定的化学纯化分离方法。

关键词: 铁同位素; 阴离子交换树脂; 分离纯化

铁同位素的研究可以为揭示自然界中各类生物作用过程和地质作用过程提供新的线索和依据。因此铁同位素在生命科学、环境科学、海洋学及地球与行星科学等领域都备受关注。自然界存在的 Fe 的稳定同位素有: ^{54}Fe 、 ^{56}Fe 、 ^{57}Fe 和 ^{58}Fe , 相对丰度分别为 5.85%、91.75%、2.12% 和 0.28%。铁同位素常用的表示方法有两种: $\delta^{56}\text{Fe} = [(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{sample}} / (^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{standard}} - 1] \times 10^3$, $\epsilon^{57}\text{Fe} = [(^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{sample}} / (^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{standard}} - 1] \times 10^4$, 且 $\delta^{56}\text{Fe} = 0.067 \times \epsilon^{57}\text{Fe}$ 。

由于同位素分析方法的改进和多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的使用, Fe 同位已成为国际地学领域的一个热点研究方向^[1]。与热离

子质谱(TIMS)相比, MC-ICP-MS 测试精度较高, 达士 0.05‰(2SD)。进行 MC-ICP-MS Fe 同位素比值测试可能存在的多原子同质异位素干扰及对仪器分辨率的要求见表 1^[2]。此外, $^{54}\text{Cr}^+$ 和 $^{58}\text{Ni}^+$ 可分别对 $^{54}\text{Fe}^+$ 和 $^{58}\text{Fe}^+$ 形成干扰。因此, 样品的化学前处理对铁同位素比值的精确测试显得尤为重要。本文通过对 GSB Fe 标准、重金属混合标准、沉积物标准、植物标准及自然样品(包括湖泊水、沉积物和颗粒物等)的预处理实验研究, 并应用 Bio-Rad AGMP-1 100~200 目氯化物型阴离子交换柱, 进行 Fe 的纯化分离, 回收率达 104%, 基质的去除较为彻底, 初步建立了进行铁同位素精确测试的化学前处理方法。

表 1 铁同位素测量过程中可能会出现的多原子同质异位素干扰及其所要求的分辨率

	$^{44}\text{Ca}^{12}\text{C}$	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$	$^{40}\text{Ca}^{14}\text{N}$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$	$^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}$	$^{40}\text{Ca}^{16}\text{OH}$	$^{28}\text{Si}^{28}\text{Si}$	$^{28}\text{Si}^{29}\text{Si}$	^{56}FeH
相对质量	55.955 480	53.965 458	53.965 665	55.957 299	55.957 506	56.965 124	55.965 331	55.953 854	56.953 422	56.942 764
^{54}Fe		2087	2070							
^{56}Fe	2723			2502	2479			2957		
^{57}Fe						1915	1902		3159	7671

注: 铁同位素的相对原子质量: $^{54}\text{Fe} = 53.939 612$; $^{56}\text{Fe} = 55.934 993$; $^{57}\text{Fe} = 56.935 396$

1 实验

所有样品上电感耦合等离子体光发射光谱仪(ICP-OES)或电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)进行分析, 分析测试过程中仪器状态稳定。

每次使用实验器皿前均用 HCl 或 HNO₃ 处理。

玻璃聚乙烯塑料器皿用 1:1 优级纯 HCl 或 1:3 优级纯 HNO₃ 浸泡十天以上; 特氟隆产品先用 1:1 优级纯盐酸煮一天, 再用 1:3 优级纯硝酸煮一天; 经酸处理之后再用 18.2MΩ Millpore 水多次清洗。

处理样品及分离样品过程中所用试剂: 亚沸二次蒸馏超纯 HCl, 对口瓶二次蒸馏超纯 HNO₃ 和

收稿日期: 2006-03-31 收到

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目资助(KZCX3-SW-140); 国家自然科学基金资助项目(40573005)

第一作者简介: 宋柳霆(1982-), 女, 博士研究生, 专业方向: 环境地球化学及同位素地球化学。

HF,水浴-冰浴法一次提纯 H_2O_2 , AGMP-1 100~200 目 氯化物型阴离子交换树脂装柱前用 0.5N 超纯 HNO_3 和 18.2M Ω Millpore 水循环浸泡三次,每次浸泡后倾去上浮物质。

本实验依次对 GSB Fe 试剂标准、重金属混合标准、沉积物和植物标准样品、红枫湖水和颗粒物样品等进行了化学前处理实验研究。

在 GSB Fe 标准及重金属混合标准实验过程中,使用石英柱(内径 6.9 mm,长 8 cm,柱杯 30 mL),预先处理好的 Bio-Rad AGMP-1 100~200 目 氯化物型阴离子交换树脂装至 4.3 cm 高,约 1.6 mL。处理其余样品时更换为 Bio-Rad 聚乙烯树脂柱,其他同上。

经化学前处理的样品上柱之前,参照 Maréchal

等^[3]的方法对树脂柱进行化学处理,先用 10 mL 0.5N HNO_3 和 2 mL 18.2 M Ω Millpore 水交替洗三次,最后一次可适量多加几 mL 水,为保证硝酸能够冲洗干净,再依次用 5 mL、4 mL 7N 超纯 HCl 洗树脂柱以待上样。

(1)GSB Fe 试剂标准:由国家标准物质研究中心提供。首先配制浓度均为 2×10^{-6} 的 Fe、Cu、Zn 标准溶液。取 1mL 标液上样,溶液流完片刻之后开始洗脱,先用 30mL 7N HCl+0.001% H_2O_2 洗脱基体,用 10mL 2N HCl+0.001% H_2O_2 洗 Fe,再用 10 mL 0.5N HNO_3 洗 Zn,洗脱液经蒸干处理之后转移至 2% 超纯 HNO_3 介质中上 ICP-OES 测定,Fe 的洗脱曲线见图 1A。

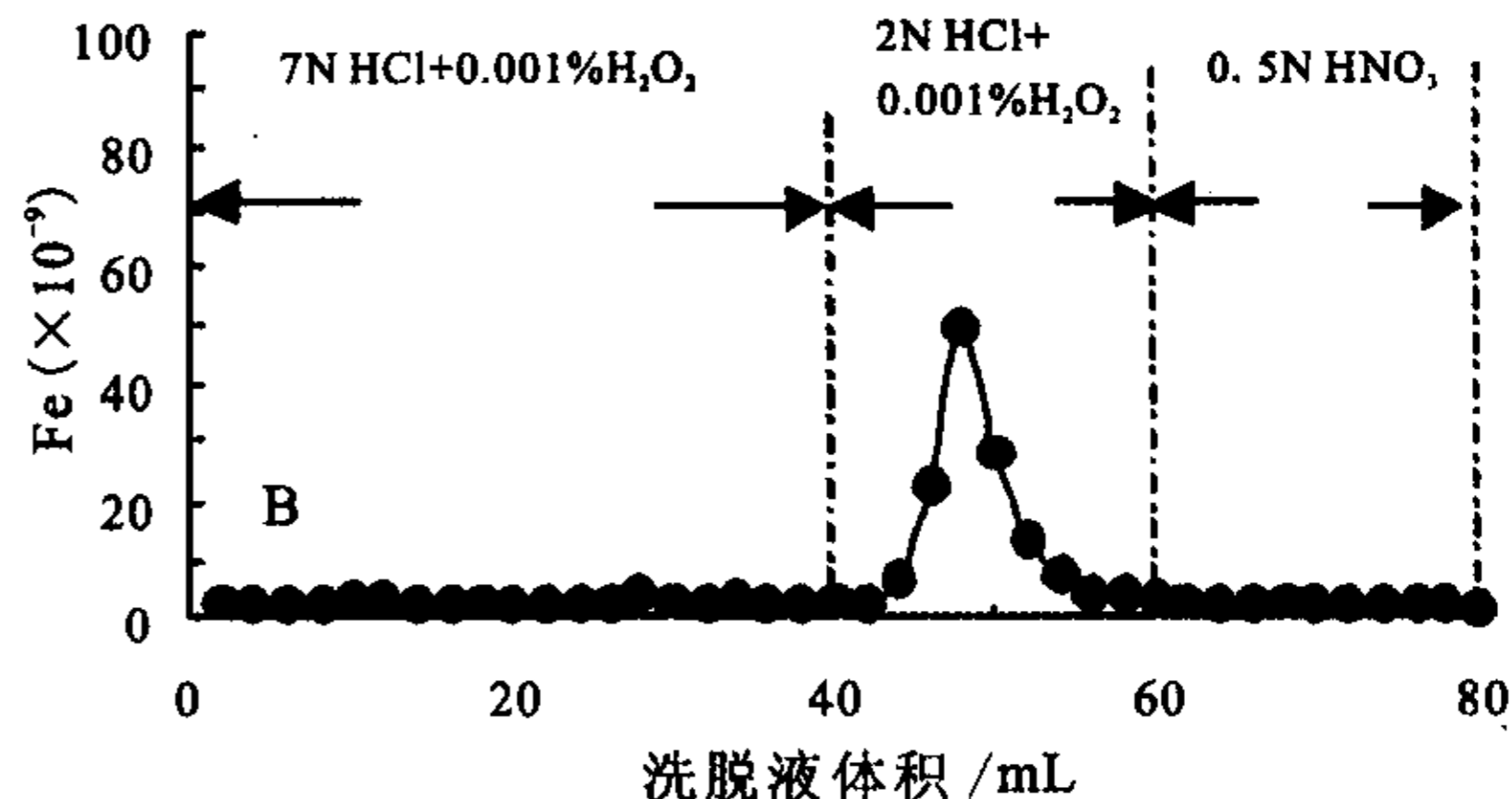
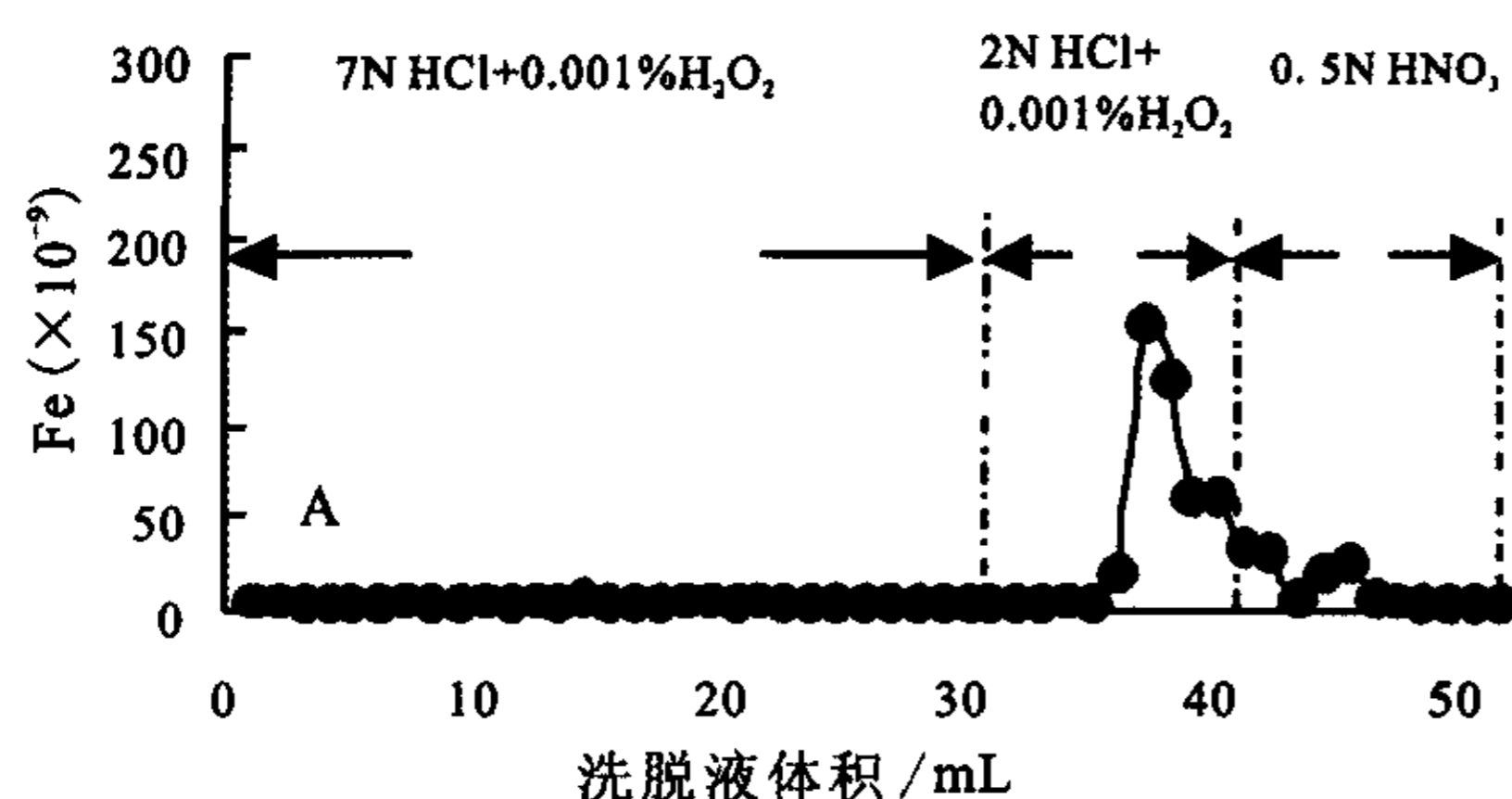


图 1 Fe 的洗脱曲线

如图 1A 所示,更换为 0.5N HNO_3 洗 Zn 时仍有少量的 Fe 流出,故下续实验中应适当增加洗脱液量,40 mL 7N HCl+0.001% H_2O_2 洗脱基体,再用 20 mL 2N HCl+0.001% H_2O_2 洗 Fe,20 mL 0.5N HNO_3 洗 Zn。同时进行空白实验(不加 GSB Fe)实验发现空白在误差允许的范围之内。样品过柱后洗脱液及时处理,同样转成 2% 超纯 HNO_3 介质用 ICP-MS 测定,整理数据得图 1B 即为 Fe 的洗脱曲线。如图 1B 所示,Fe 的峰值在 43~56 mL。

(2)重金属混和标准:取含 Fe 约 1.441×10^{-6} 的重金属混和标准 20 mL,并浓缩、转移到 5 mL 7N HCl+0.001% H_2O_2 介质中,每柱取 1 mL 上样分离,把整个流程中洗脱液分成七部分,接取第四部分(43~56 mL)溶液作为 Fe 的洗脱液,洗脱曲线如图 2 所示,可以看出 Fe 的洗脱液中除 Na、Ca 含量稍高之外,其他杂质的去除都比较彻底。通过计算,Fe 的回收率达 104%,足以用于 Fe 同位素比值的分析测定。

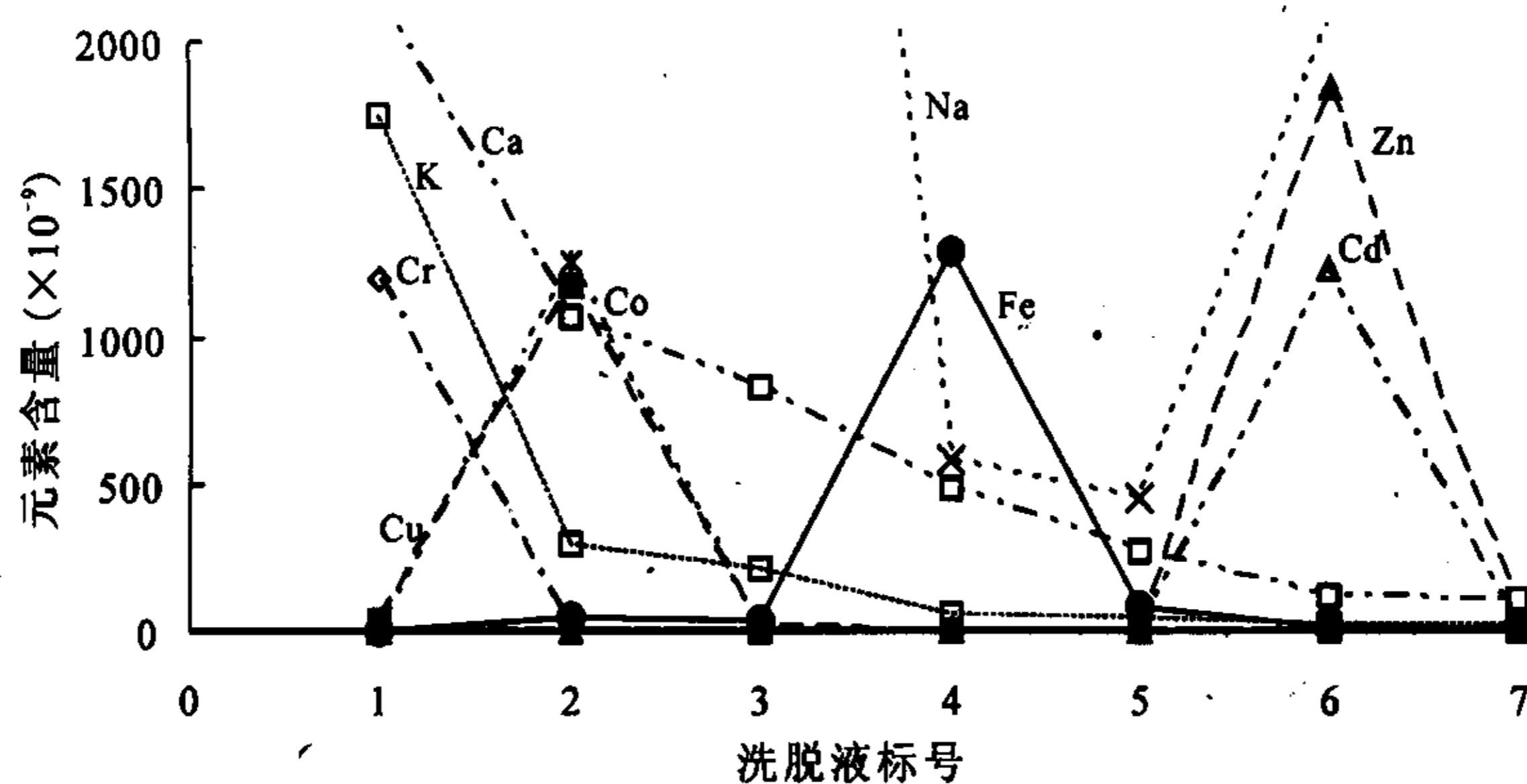


图 2 重金属混和标准洗脱曲线

(3)水系沉积物与植物的标样和天然样品:沉积物和颗粒物等用 HNO_3 和 HF 溶解,必要时加入适量 H_2O_2 。系列标样、湖泊水、沉积物和颗粒物的实验研究发现,水样很难处理。湖泊水中 Fe 含量太低,含量仅十亿分之几。我们尝试用蒸发浓缩法、 MgCl_2 和 NaOH 或 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 产生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共沉淀、 KMnO_4 和 MnCl_2 或 D-葡萄糖产生 MnO_2 共沉淀等方法,效果都不理想,主要问题是蒸干浓缩倍数过高,盐大量析出无法上柱,共沉淀时所用试剂纯度不够,有些试剂不易提纯,使本底过高,即使富集倍数足够高且回收率足够好时,也不能用于 Fe 同位素比值的精确测试。因此湖泊水样中 Fe 的富集成为最大障碍。我们正在尝试进一步改进或试用其他水样中 Fe 的富集方法,结合湖泊沉积物、颗粒物和动植物样品的数据来反映整个湖泊小生态系统中 Fe 的生物地球化学循环,并了解水-沉积物界面作用、水-生物的相互作用,以及颗粒物的吸附解吸等作用对铁同位素分馏的贡献。

2 实验结果与讨论

实验研究表明,在整个洗脱流程中,影响 Fe 回收率的主要因素有洗脱液及其体积、树脂柱流速、上样量及杂质含量等。

(1)洗脱液及其体积:上述实验可以看出,实验中采用的 $2\text{NHCl} + 0.001\% \text{H}_2\text{O}_2$ 体积为 10 mL 时,Fe 并没有完全被洗出,加大为 20 mL 后,Fe 被完全回收,所以需根据条件实验的实际情况适当调整酸的用量。除 $2\text{NHCl} + 0.001\% \text{H}_2\text{O}_2$ 做洗脱液外,也有学者利用更低浓度的 HCl 或使用 H_2O 和 HNO_3 ,如 1N HCl ^[4] 和 0.05NHCl ^[5]; Schoenberg 等^[6] 则用 H_2O 和 5N HNO_3 ,配合使用类似的离子树脂交换柱和进一步的纯化方法,以保证 Fe 的回收率。

(2)树脂柱流速:Fe 的回收率的高低也受到树脂柱流速的影响,重金属混合标准实验发现,流速快的交换柱交换反应有可能会不彻底,有的 Fe 则会提前洗出,如果仅接收 43~56 mL 间的洗脱液,会使 Fe 的回收率明显降低,这对交换柱上易发生分馏的 Fe 同位素^[7] 非常不利。而 AGMP-1 树脂具有一定的可压缩性^[3],因此为控制好流速,装柱过程中一定要调整好树脂柱的高度和紧密程度。

(3)上样量及杂质含量:一定的交换树脂的负荷能力是有限的,因此如果上柱样品量过大,可能会导致部分 Fe 在树脂柱上吸附不够牢固甚至吸附不

住,特别是一些杂质含量较高的自然样品更为明显。一般来说,样品含 Fe 较高的话,在洗脱过程中会看到有明显黄色的圈层在下移。如果含 Fe 过高,极有可能在更换 $2\text{N HCl} + 0.001\% \text{H}_2\text{O}_2$ 时就会立即流出,甚至在这之前就流出,以致不易把握 Fe 的峰值范围而难以保证 Fe 的回收率。如果样品 Fe 浓度过高且杂质含量也高,仅分离一遍很难达到要求,而分离次数越多就越难保证 Fe 的回收率。根据每根交换柱的树脂量,一般上样几十微克为宜;此时,浓度适当提高而上样体积适当减少可使 Fe 的峰值更为集中。

3 结 论

研究表明,本研究建立的铁同位素测定化学前处理方法是可行的,可以根据实验室自身条件和样品的实际情况进一步完善铁同位素分析的化学纯化分离方法,特别是水样中 Fe 的富集和纯化分离方法,为今后铁同位素分析研究打下良好的基础。

致谢:感谢袁芷云、赵志琦、梁重山和张国平等老师在实验过程中给予的指导和帮助。

参考文献:

- [1] 宋柳霞,刘丛强,王中良,梁莉莉. 铁同位素方法在环境地球化学研究中的应用与进展[J]. 地球与环境,2006,34(1):69-79.
- [2] Arnold G L, Weyer S, Anbar A D. Fe isotope Variations in natural Materials measured using high mass resolution multiple collector ICP MS[J]. Analytical Chemistry, 2004, 76: 322-327.
- [3] Maréchal C N, Telouk P, Albarède F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. Chemical Geology, 1999, 156: 251-273.
- [4] Mullane E, Russell S S, Gounelle M. Nebular and asteroidal modification of the iron isotope composition of chondritic components[J]. Earth Planet. Sci. Lett., 2005, 239: 203-218.
- [5] Dideriksen K, Baker J A, Stipp S L S. Iron isotopes in natural carbonate minerals determined by MC-ICP-MS with a ^{58}Fe - ^{54}Fe double spike[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2006, 70: 118-132.
- [6] Schoenberg R, Blanckenburg F V. An assessment of the accuracy of stable Fe isotope ratio measurements on samples with organic and inorganic matrices by high-resolution multicollector ICP-MS[J]. Inter. J. Mass Spectr., 2005, 242: 257-272.
- [7] Anbar A D, Roe J E, Barling J, Neelson K H. Nonbiological fractionation of iron isotopes[J]. Science, 2000, 288: 126-128.