

· 同位素地质年代学和同位素地球化学 ·

利用氢化物-多接收杯电感耦合等离子体 质谱仪(HG-MC-ICP-MS)和 ^{74}Se - ^{77}Se 双稀释剂高精度测定硒的同位素组成

朱建明^{1,2,3}, Johnson Thomas M², Clark Scott K², 朱祥坤³

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. 伊利诺伊大学 厄巴纳-香槟分校地质系, 61801, 美国; 3. 中国地质科学院 地质研究所 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037

自然界中硒有 6 个稳定同位素 ^{74}Se 、 ^{76}Se 、 ^{77}Se 、 ^{78}Se 、 ^{80}Se 和 ^{82}Se , 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, 在环境中可以 -II (Se^{2-} , HSe^-)、0 (Se^0)、IV (SeO_3^{2-} , HSeO_3^- , H_2SeO_3)、VI (SeO_4^{2-} , HSeO_4^- , H_2SeO_4) 价的无机和有机形式 (DMS₂, DMDSe 等) 存在, 不同形态的硒具有显著差异的地球化学特性, 影响着环境中硒的迁移、循环、生物可利用性和毒性。同时, 硒形态转化的生物与非生物反应也诱导着硒同位素的动力或平衡分馏。现阶段初步建立的 Se 同位素系统学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, 肯定了生物 (主要是微生物) 和非生物 (无机) 氧化还原反应是引起硒同位素分馏的主要机制。

然而, Se 同位素由于存在分析技术上的难题限制了它的推广应用。Krouse 与 Thode 在上世纪 60 年代早期首次利用气体质谱仪测定了 $^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ 的比值, 分析精度约为 $\pm 0.5\%$ 。上世纪 90 年代末期, Johnson 博士等利用 ^{74}Se - ^{82}Se 双稀释剂技术在 N-TIMS 上实现了硒同位素的测定, 在获得 $^{80}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ 值的基础上初步构建了硒的同位素系统学, 并推算了自然界中 $^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ 值的范围可达 15%, 其分析精度为 $\pm 0.2\%$ 。最近 Rouxel 利用巯基棉分离纯化流程, 使用 Standard-sample bracketing 法在配备有氢

化物进样系统的多接收杯电感耦合等离子体质谱仪上测定了 $^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ 值, 分析精度达 $\pm 0.25\%$, 并实现了 10 ng 低硒样品的测定。不过, 尽管 Rouxel 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, 我们利用 ^{74}Se - ^{77}Se 双稀释剂和改进的 TCF 分离纯化流程, 在 Nu plasma 型 MC-ICPMS 上使用连续流氢化物进样系统实现了 Se 同位素比值的高精度测定, 巯基棉用于分离样品基质中的硒, 随后用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 消除产生干扰的有机质, 使用 ^{74}Se - ^{77}Se 双稀释剂校正样品分离和质谱测定过程中的 Se 同位素质量分馏。对硒标准溶液 NIST SRM3149 和 MH495 进行连续几个月的测定表明, 该方法的外精度为 0.1% (2σ), 自然样品的外精度在 0.15%~0.2% (2σ)。以 TCF 分离硒的平均回收率 85% 计算, 最小样品需要量为 20 ng 硒。实验结果以相对于 NIST SRM3149 的 $\delta^{82/76}\text{Se}$ 表达, $\delta_{\text{MH495 VS SRM3149}}^{82/76} = -3.44 \pm 0.1\% (2\sigma)$, 优于已发表的数据 $\delta_{\text{MH495 VS SRM3149}}^{82/76} = -3.04 \pm 0.5\%$ 。已测定的自然样品 Se 同位素 $\delta_{\text{SRM3149}}^{82/76}$ 为 -14.20%~11.37%, 变化区间为 25.57%, 是迄今所知的最大变化范围。这为 Se 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。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40573050); 国家 863 计划 (2007AA06Z125); 教育部留学回国人员科研启动基金资助