

不同赋存形态土壤铅同位素比值用于判别地域性差异的研究

陈成祥¹ 庄峙厦^{* 1} 刘海波¹ 黄荣夫¹ 谭芳¹ 陈石¹ 王小如^{1,2}

¹(厦门大学化学化工学院化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005)

²(国家海洋局第一海洋研究所, 青岛 266061)

摘要 由于各地区地质结构不同, 造成了铅同位素组成具有地域特征。本研究利用电感耦合等离子体质谱测定了福建不同茶园土壤的铅同位素比值, 比较了土壤全消解和残渣态两种赋存形态的铅同位素比值的差异, 发现残渣态的铅的地域性特征较强, 可用来作为地区土壤的判别依据。

关键词 电感耦合等离子体质谱, 铅同位素比值, 地域性差异

1 引言

Pb 有 4 种天然同位素, ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , 其中 ^{204}Pb 的半衰期很长, 为 1.4×10^{17} , 一般被当成稳定的参考同位素处理。而 ^{206}Pb , ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 是 U 和 Th 的衰变产物, 丰度值不断变化。由于 Pb 的同位素变化可用质谱精确测量, 因此这种变化通常被用于环境过程的示踪物^[1,2]。黄志勇等^[3]测定了不同地区丹参中 Pb 的比值; Cheng 等^[4]测定了 Columbus 地区自来水 Pb 同位素的比值, 验证了利用 Pb 同位素比值作为来源判别的可行性。

由于各地区在地质结构、地质年龄与矿质含量上存在差异以及地区降水分布的不同, 造成了各地区 Pb 的同位素组成的不同, 国外称之为“同位素特征 (isotopic signature)”。因此, Pb 同位素组成具有地域特征。利用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 精确测定同位素比值, 即可用来判定土壤来源。但是由于工农业生产的发展, 土壤污染问题越来越严重, 可能会使土壤的同位素比值地域性特征模糊化。本研究分别测定了福建各地茶园土壤全消解和残渣态的 Pb 同位素比值。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

HP4500 电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent 公司); MK- 型光纤压力自控密闭微波消解系统 (上海新科公司); MilliQ 超纯水装置 (Millipore)。

Pb 天然同位素标准物质 SRM 981 和 Pb 浓缩同位素标准物质 SRM 982 (美国国家标准局); 1000 mg/L Tl 标准储备液 GSBG62070-90(8101) (国家钢铁材料测试中心), 实验用超纯水 ($\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 由 MilliQ 净化水装置制得, 其余试剂均为优级纯。所用玻璃器皿均在 10% HNO_3 中浸泡 24 h 以上。

样品来源: 23 份茶园土壤采自福建省不同地区, 其中样品 1, 2 取自武夷山, 3, 4 取自建瓯, 5, 6 取自福鼎, 7~ 9 取自福安 a(城湖茶园), 10~ 13 取自福安 b(茶科所基地), 14, 15 取自安溪, 16, 17 取自龙岩, 18~ 20 取自漳浦, 21~ 23 取自福州。

2.2 ICP-MS 工作条件

以 $10 \mu\text{g/L}$ 的 Li, Y, Ce, Tl 的混合标准溶液对仪器条件进行最优化选择。仪器主要参考条件: 射频 (RF) 功率 1200 W; 载气流速 1.0 L/min ; 采样深度 6.5 mm; 分析模式: 同位素比值分析。

2.3 样品处理

本实验采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 的微波消解体系。对采自福建省各茶区的 23 份茶园土壤进行全消解

2006-02-30 收稿; 2006-08-28 接受

本文系福建省重点大科技项目资助课题 (Na 2003Y 005-04, 2003Y 003)

* E-mail: zzhuang@xmu.edu.cn

和对其进行 Tessier 连续分级提取^[6]后,对残渣态进行消解。

称取样品约 0.1 g 于 50 mL 密闭式聚四氟乙烯消解罐中,加入 4 mL HNO₃、1 mL HClO₄ 及 1 mL HF, 经微波消解 10 min, 电热板加热赶酸至近干, 再加入 1 mL 40 mg/L 硼酸, 近干后用 2% HNO₃ 定容。

3 结果和讨论

3.1 Pb 同位素比值测定的精密度

作为放射性元素的衰变产物, Pb 的 3 个同位素 ²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb 在自然界中没有固定的同位素丰度。然而, 在很多样品中, 同位素比值 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 在 1.95~2.15 之间, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 在 0.78~0.86 之间, ²⁰⁴Pb/²⁰⁶Pb 在 0.05~0.06 之间变化^[7]。²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 变化范围是其平均比值的 ±5%, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 和 ²⁰⁴Pb/²⁰⁶Pb 的变化范围是各自平均比值的 ±10%。因此, 在实际样品测定中, 要区别不同地区来源的样品, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 的测定比值相对偏差必须小于 ±3%, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 和 ²⁰⁴Pb/²⁰⁶Pb 测定相对偏差必须小于 ±1%。

为了考察 ICP-MS 同位素比值测定的精密度, 实验用 50 μg/L SRM 982 作为标准 Pb 试剂多次连续测定看结果精密度的变化。结果如表 1 所示。

3.2 样品中 Pb 浓度对测定结果的影响

采用 ICP-MS 测定 Pb 同位素比值, 需要考虑选择最佳的样品溶液浓度。首先低浓度的

表 1 ICP-MS 测定 Pb 同位素比值的精密度

Table 1 Precision of Pb isotope ratios determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)

测量次数 (n) Measurement frequency	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁸ Pb RSD (%)	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb RSD (%)	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb RSD (%)
12	0.14	0.13	0.55
6	0.15	0.13	0.59
3	0.12	0.16	0.69

同位素比值测定的计数统计较大, 该误差可以由以下公式描述: $RSD(\%) = 100 \times \sqrt{1/N_a + 1/N_b}$ 。其中 N_a 和 N_b 分别为同位素 A 和 B 的计数值^[8]。从该公式可见, Pb 浓度越低, 误差就越大; 此外, 还要考虑 ICP-MS 的检测模式问题。当离子信号超过 6×10^6 计数/s 时, ICP-MS 自动使用模拟检测模式。当溶液中 Pb 浓度高达一定程度时, 即对高丰度的 ²⁰⁸Pb 采用模拟检测, 而其它较低丰度仍然使用脉冲检测模式, 两种检测模式之间会产生较大误差。实验考察了不同浓度 Pb 含量能否会对 Pb 同位素比值测定的影响。实验测定了 2~150 μg/L 的 SRM 982, 并测定其相对标准偏差, 分别为 0.28% (²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb)、0.24% (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb) 和 1.4% (²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb)。可以看出 ICP-MS 测定同位素比值符合测量的 RSD 要求。

采用以下分析步骤: (1) 预扫描样品 估计样品的浓度范围, 如浓度过高, 用超纯水稀释以保证测定 3 个同位素均采用脉冲检测模式; (2) 分析样品 每个样品都加入 0.1 mL 50 mg/L 的 Tl 标准溶液对质量歧视进行校正。

3.3 实际样品中 Pb 同位素比值测定结果

利用 Pb 同位素比值分析方法对实际土壤样品进行分析。对 23 份茶园土壤分别进行全消解测定的 ²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb 和 ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 同位素比值作图以判断其分布情况, 结果如图 1。由图 1 可以看出, 来自 8 个地区的茶园土壤全消解结果的同位素比值在地域上可以初步分开。对于地域相近的区域, Pb 的同位素比值分布也比较接近; 地域相隔越远, 同位素比值相差越大, 如建瓯和安溪两个不同地区的土壤样品, 建瓯的土壤全消解同位素比值 ²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb 和 ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 的平均值分别是 0.4784 和 1.1864, 而安溪的土壤全消解同位素比值 ²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb 和 ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 的平均值分别是 0.4850 和 1.2032。但其中地域相近区域, 如福安和福鼎、龙岩和漳浦、武夷山和建瓯土壤中 Pb 同位素比值无法区分, 这可能是土壤本身特性或是由于一些人为污染因素而造成同位素比值差异模糊化。

为了考察这一问题, 对土壤进行粗略提取后测定了残渣态的 Pb 同位素比值, 结果见图 2。从图 2 中可知, 残渣态 Pb 同位素比值的区分度明显提高。图 1 中无法区分的地区如龙岩和漳浦、武夷山和建瓯, 与全消解结果相比, 残渣态的同位素比值分布有了较好的聚类。只有福安和福鼎因地域最为接近仍无法区分。图 2 图 3 比较可以观察到全消解和残渣态的 Pb 同位素比值有显著差异, 如龙岩土壤全消解的 Pb 同位素比值 ²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb 和 ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 平均值分别是 0.4891 和 1.2024, 土壤残渣态消解 Pb 同位

素比值 $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 平均值分别是 0.4929 和 1.2101。实验结果表明,全消解态与残渣态相比, Pb 同位素组成总体向 ^{206}Pb 减小的方向漂移, 贫 ^{206}Pb 是硫化物矿床矿石 Pb 的特征, 而人类使用的 Pb 正是取自各种硫化物矿。土壤全消解和残渣态的 Pb 同位素比值显著差异说明除来自原始土壤 Pb 源外, 土壤受外来污染的作用仍不可小视。但这种 Pb 污染主要保留在土壤表层, 且随土层的加深 Pb 含量急剧下降, 难以进入土壤矿物晶格结构中。残渣态的 Pb 的同位素组成几乎不受外来污染的影响, 故残渣态的 Pb 同位素比值比全消解的同位素比值更具有地域特征。

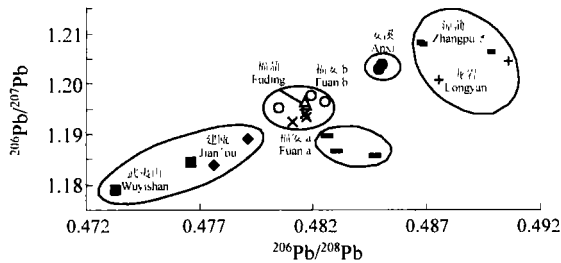


图 1 各地土壤全消解 Pb 同位素比值分布图

Fig. 1 Distribution of Pb isotope ratios of total digests of soil fractions from different regions

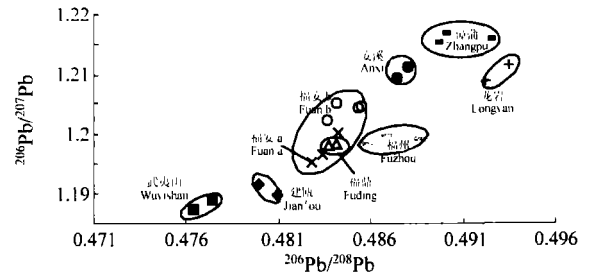


图 2 各地土壤残渣态 Pb 同位素比值分布图

Fig. 2 Distribution of Pb isotope ratios of soil residual fraction from different regions

References

- 1 Munksgaard N C, Batterham G J, Parry D L. *Marine Pollution Bulletin*, **1998**, 36 (7): 527 ~ 534
- 2 Stukas V J, Wong C S. *Science*, **1981**, 211: 1424 ~ 1427
- 3 Huang Zhijiong (黄志勇), Yang Miaofeng (杨妙峰), Zhuang Zhixia (庄峙厦). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2003**, 31 (9): 1036 ~ 1039
- 4 Cheng Z Q, Foland K A. *Applied Geochemistry*, **2005**, 20: 353 ~ 365
- 5 Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. *Anal. Chem.*, **1979**, 51 (7): 844 ~ 851
- 6 Viczian M, Lasztyl A, Bames R M. *J. Anal. At. Spectrom.*, **1990**, 5: 293 ~ 300
- 7 Latkoczy C, Prohaska T, Stingeder G, Nicola M T. *J. Anal. At. Spectrom.*, **1998**, 13: 561 ~ 566

Source Differentiation by Lead Isotope Ratios in Total Digests of Soil Fractions and Residual Fractions

Chen Cheng-Xiang¹, Zhuang Zhixia^{1,2}, Liu Haibo¹, Huang Rong-Fu¹, Tan Fang¹, Chen Shi¹, Wang Xiaoru^{1,2}
¹(Department of Chemistry, the Key Laboratory of Analytical Sciences of the Ministry of Education, Xiamen 361005)
²(First Institute Oceanography of State Oceanic Administration, Qingdao 266061)

Abstract The isotope ratios of lead vary with geographic location. In this study, the precision obtained for the $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratio, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio was considerably better than 0.5%. Isotope ratio studies. It is found that the isotope values of the soil samples from different sources have their own special pattern. Lead isotope ratios of tea soil from different regions in Fujian Province were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. The differences of lead isotope ratios ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$) of the total digests of soil fractions and the residual fractions were compared. The results show lead isotope ratios of residual fraction are more efficiently than that of total digests of soil fractions in identifying sources of soil.

Keywords Inductively coupled plasma mass spectrometry, lead isotope ratios, regional differentiation

(Received 30 February 2006, accepted 28 August 2006)