

张兴超, 刘超, 黄艺, 等. 干法灰化处理对含有机质土壤样品铜同位素测量的影响[J]. 岩矿测试, 2018, 37(4): 347 – 355.
ZHANG Xing-chao, LIU Chao, HUANG Yi, et al. The Effect of Dry-Ashing Method on Copper Isotopic Analysis of Soil Samples with Organic Matter[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(4): 347 – 355. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201803290033】

干法灰化处理对含有机质土壤样品铜同位素测量的影响

张兴超¹, 刘超², 黄艺², 黄方¹, 于慧敏^{1*}

(1. 中国科学技术大学地球与空间科学学院, 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 安徽 合肥 230026;
2. 成都理工大学地球科学学院, 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室, 四川 成都 610059)

摘要: 分析土壤样品的铜同位素时, 其中有机质会对化学纯化流程以及测试过程产生严重的干扰。因此, 在不改变样品铜同位素组成的前提下, 完全去除土壤中的有机质对于获取高精度的铜同位素数据至关重要。干法灰化是一种快速、有效的有机质处理方法, 并且能够减少氧化性试剂的使用。但是该流程可能会对挥发性元素(如铜)的组成产生影响, 因此需要在使用前进行条件实验探究。本文采用干法灰化流程对含有机质的土壤样品进行有机质处理, 同时使用高压湿法消解对相同的样品进行处理, 并分别在纯化后用 MC – ICP – MS 测量铜同位素组成, 通过两种处理方式测量结果的对比, 探求干法灰化法对土壤样品铜同位素组成的影响程度。结果表明: 高压湿法消解流程能够获得较为可靠的铜同位素组成数据; 干法灰化流程使铜同位素组成的测量值显著偏离真实值, $\delta^{65}\text{Cu}$ 最多可偏差 3.46‰。这是因为样品中铜的挥发丢失导致了铜同位素组成发生分馏, 并且其影响程度受到了多种因素控制, 如样品性质和灰化温度等。因此, 实验结果更推荐使用湿法消解对土壤样品进行处理。

关键词: 土壤样品; 有机质; 干法灰化; 挥发损失; 同位素分馏; 多接收器电感耦合等离子体质谱法
要点:

- (1) 探究了干法灰化处理土壤样品对样品的铜同位素组成产生的影响。
- (2) 干法灰化过程能够引起土壤样品中铜的挥发丢失和同位素分馏, 这一分馏过程受到灰化温度和样品性质的影响。
- (3) 在需要进行铜同位素测量时, 湿法消解处理样品得到的结果更加可靠。

中图分类号: O657.63; O614.121; S151.93 文献标识码: A

铜同位素已经被广泛运用于矿床学^[1-3]、高温地球化学^[4-5]、低温地球化学^[6-7]、环境科学^[8-9]、生命科学^[10-11]、科技考古^[12]、行星科学^[13-14]等研究领域。近年来, 关于铜同位素在风化剖面 and 土壤形成过程中分馏行为的研究越来越受到重视^[15-17]。这对于人类认识地球浅部金属元素的循环过程, 以及岩石圈、水圈、生物圈和大气圈的相互作用过程具有重要意义。

目前高精度的铜同位素组成测量主要以多接收

器电感耦合等离子体质谱仪(MC – ICP – MS)来实现^[18-26]。MC – ICP – MS 具有电离能力较强的优点^[27-29], 但同时其测量结果的准确度和精确度也更容易受到样品中基质的干扰^[18-26, 30-31]。这就要求实验人员需要尽可能地通过消解处理和化学纯化流程, 除尽样品中的基质^[18-26]。其中, 对于含有机质的土壤样品, 有效去除其中的有机质是消解样品过程中必要的步骤, 这对于后续化学纯化流程的有效进行以及获取高质量的铜同位素测量数据都至关重

收稿日期: 2018 – 03 – 29; 修回日期: 2018 – 04 – 27; 接受日期: 2018 – 06 – 11
基金项目: 国家重点研发计划项目“农田和农产品重金属源解析与污染特征研究”(2016YFD0800300); 国家自然科学基金项目(41503001, 41630206, 41673109)
作者简介: 张兴超, 硕士研究生, 地球化学专业。E-mail: zhangxc@mail.ustc.edu.cn。
通信作者: 于慧敏, 博士, 副研究员, 从事非传统稳定同位素研究。E-mail: huy16@ustc.edu.cn。

要。前人去除样品中有机质的方法主要采用湿法消解、微波消解和干法灰化等^[32-36]。湿法消解分为常压湿法消解和高压湿法消解,相对于传统的常压湿法消解,高压湿法消解能够提供较高的压力,对难溶有机物的消解能力更强。前人的工作已经证明,高压湿法消解处理的土壤样品,其铜同位素组成能够被精确测量^[15-17]。但干法灰化法操作更加简便,并且可以减少强氧化性酸的使用,其处理不同类型样品的可行性受到了广泛关注^[32-36]。然而对于铜这一中度挥发性元素^[37],干法灰化可能导致部分铜随挥发份丢失。如果丢失的铜与样品中残余的铜之间有同位素分馏,那么灰化过程就可能对最终测量的铜同位素组成产生影响^[32-35]。目前干法灰化流程对土壤样品铜同位素组成的影响程度还不够清楚,因此需要在使用该方法前进行严格的实验考察。

本研究对九个含有有机质的土壤样品(包括一个含炉渣样品、两个矿区土壤样品和六个普通土壤样品)和一个重复样进行了灰化处理。为了进行对比,高压湿法消解流程也被用来对同一批样品以及三个国际岩石标样和一个重复样进行消解。实验中将两种方法处理得到的样品分别进行了化学纯化流程,再采用 MC-ICP-MS 测量铜同位素组成,通过对比铜同位素组成测量结果来考察干法灰化流程对铜同位素测量的可能影响。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

铜同位素测量仪器:多接收器电感耦合等离子体质谱仪(NeptunePlus 型,美国 ThermoFisher 公司)。

样品消解流程所需设备和器材:箱式电阻炉(SX₂-5-12,上海博讯实业有限公司医疗设备厂);电热鼓风干燥箱(DHG-9053A,上海一恒科学仪器有限公司);压力消解罐(滨海正红塑料仪器厂);瓷坩埚(上海垒固仪器有限公司);30 mL PFA 材质溶样杯(Saville);微控数显电热板(EH20A plus,北京莱伯泰科仪器股份有限公司)。

化学纯化流程所需器材:AG-MP-1M 阴离子交换树脂(100~200 目,美国 Bio-Rad Laboratories 公司);聚丙烯材质的化学层析柱(美国 Bio-Rad Laboratories 公司)。

盐酸、硝酸、氢氟酸:分析纯试剂,购自美国 ThermoFisher 公司,使用前进行二次蒸馏提纯;二次去离子水(电阻率 18.2 MΩ·cm)。

1.2 样品前处理

本实验选用的样品包括一个含炉渣样品(USTC-1)、两个矿区土壤样品(USTC-2、USTC-3)和六个普通土壤样品(USTC-4~USTC-9)。这三类土壤样品都是在实际研究过程中可能广泛涉及的土壤类型。含炉渣样品和矿区土壤样品对于判断人类活动如何影响表生环境非常重要,普通土壤样品能够反映自然风化过程的影响,对这些土壤样品的地球化学性质的研究具有重要意义。样品采集地点位于四川省攀枝花攀钢厂区与河门口居民区附近,样品的铜含量已经在成都理工大学 ICP-MS 实验室完成测量。

由于目前较缺乏土壤标样的铜同位素数据,因此本文选择了三个常用的国际火成岩石标样(BHVO-2、BCR-2、AGV-2),以验证高压湿法消解以及化学流程对同位素测量是否有影响。同时结合重复样来对实验流程进行监控,确保实验结果的准确性。

1.2.1 干法灰化

样品在使用前已经破碎至 200 目以下。样品称取量为 10~30 mg,保证每个样品中含有铜量约 1.2 μg。将九个称量完毕的样品、一个重复样(USTC-3)和一个空白样置于洗净的瓷坩埚内,盖上盖子后在箱式电阻炉内于 550℃ 进行灰化,灰化时间持续 24 h。之后发现,六个普通土壤样品的灰化效果较好,于是将这六个样品转移到干净的 30 mL PFA 溶样杯内,以(I)标记在样品名称后方。另外的四个样品,包括一个含炉渣和两个矿区土壤以及一个重复样,它们在 550℃ 灰化后仍有黑色有机质颗粒存在。为了彻底去除有机物,本研究对这些样品又进行了 600℃ 灰化处理,灰化时间为 24 h。灰化完成后,样品中无肉眼可见的黑色有机物颗粒。之后将样品转移至干净的 30 mL PFA 材质溶样杯内,以(II)标记在样品名称后方。

在样品内加入 2 mL 浓氢氟酸-硝酸混合酸(约 3:1, V/V),盖上盖子,在电热板上 140℃ 加热 72 h,使硅酸盐矿物完全消解。样品在电热板上 130℃ 完全蒸干后,加入 2 mL 王水(盐酸与硝酸比例约 3:1, V/V),在电热板上 120℃ 加热 24 h 溶解,以进一步去除样品中的有机质和上一步骤中生成的氟化钙。待样品完全溶解后,在电热板上 100℃ 蒸干,加入 1 mL 6 mol/L 盐酸+0.001% 过氧化氢溶液等待后续化学纯化流程。

1.2.2 高压湿法消解

称取含铜量约 1.2 μg 的九个样品,一个重复样(USTC-7),三个国际岩石标准样品(AGV-2、BHVO-2和BCR-2)和一个空白样置于洗净的压力消解罐(PFA 材质)内胆内,向其中加入 4 mL 浓氢氟酸-硝酸混合酸(约 3:1,V/V)。将内胆盖盖上密封后套入聚四氟乙烯保护套内,置于钢制外套中,旋紧钢套盖子形成密闭环境。这样对装置加热后,能够由于热膨胀获得较大内压,从而实现高压消解。组装完毕后把样品置于电热鼓风干燥箱内于 195℃加热,反应时间持续 72 h。冷却后将样品由压力消解罐内胆中转移到洗净的 30 mL PFA 材质溶样杯内,以(Ⅲ)标记在样品名称后方。

将样品置于电热板上 120℃蒸干,加 2 mL 王水,再在电热板上 120℃加热 24 h 溶解,进一步去除样品中有机质和上一步骤中生成的氟化钙。待完全溶解后在电热板上 100℃蒸干,加 1 mL 6 mol/L 盐酸+0.001%过氧化氢溶液等待后续化学纯化流程。

1.3 化学纯化与质谱测量

本实验采用 AG-MP-1M 树脂(100~200 目) 2 mL 对样品中的铜元素进行纯化,具体操作步骤参照 Maréchal 等(1999)^[18],所用试剂和体积及操作步骤具体见表 1。各 1 mL 铜元素洗脱区间前后的基质溶液被接取,并在中国科学技术大学中国科学院壳幔物质与环境重点实验室采用电感耦合等离子体质谱仪(Elan DRC II 型,美国 PerkinElmer 公司)检测其中的铜含量^[38],以计算化学纯化流程的回收率。

表 1 铜同位素化学纯化流程

所用试剂	试剂体积 (mL)	操作步骤
0.5 mol/L 硝酸	30	清洗树脂
二次去离子水	30	清洗树脂
6 mol/L 盐酸+0.001%过氧化氢	8	平衡树脂
6 mol/L 盐酸+0.001%过氧化氢	1	上样
6 mol/L 盐酸+0.001%过氧化氢	4	淋洗基质
6 mol/L 盐酸+0.001%过氧化氢	1	接取基质
6 mol/L 盐酸+0.001%过氧化氢	26	接取铜
6 mol/L 盐酸+0.001%过氧化氢	1	接取基质
0.5 mol/L 硝酸	10	清洗树脂
二次去离子水	10	清洗树脂

铜同位素组成的测定在中国科学技术大学中国科学院壳幔物质与环境重点实验室的多接收器电感耦合等离子体质谱仪(Neptune Plus 型,美国

ThermoFisher 公司)上进行。测试步骤主要参照 Maréchal 等(1999)^[18]。仪器的进样系统包括了进样速率约 50 μL/min 的 PFA 材质雾化器(ESI)、石英材质的双路气旋式雾室(ESI)、H 截取锥和 Jet 样品锥(美国 ThermoFisher 公司)。测量时采用低分辨模式进行。⁶³Cu 和⁶⁵Cu 的信号分别用 L3 和 C 法拉第杯接取。⁶³Cu 的信号强度约为 30 V/(μg/g)。每个样品的测量按照 1 block(40 cycles)进行,每个 cycle 的积分时间为 4.097 s。测量结果使用样品-标样间插法(SSB)进行校正,最终结果以 NIST SRM976 为标准,以 δ 的形式表示:

δ⁶⁵Cu = [(⁶⁵Cu/⁶³Cu)_{样品} / (⁶⁵Cu/⁶³Cu)_{NIST SRM976} - 1] × 1000‰

在铜同位素测量过程中,也对国际纯溶液标样 ERM-AE-647 进行测量,以此来检测测量数据的可靠性。并且在样品测试前,完成对空白中铜含量的测量。

2 结果与讨论

三个国际岩石标样的铜同位素数据列在表 2 中,来自不同采样地点的样品的铜同位素数据列在表 3 中。经过干法灰化和高压湿法消解两种方法处理的样品,其 δ⁶⁵Cu 测量值的差值从 0.00‰到 3.46‰,差别较大(表 3)。

从样品前处理到完成铜同位素组成测量,总共经历了三个过程:样品消解过程(干法灰化或高压湿法消解)、化学纯化过程和仪器测试过程。这三个过程中都有可能造成铜同位素的分馏。同时,来自周围环境的污染也可能影响铜同位素的测量。根据实验结果,本文先排除了仪器测量、化学纯化过程和周围环境污染可能带来的对铜同位素测量的影响,进而着重讨论干法灰化处理土壤样品可能对其铜同位素产生的影响。

2.1 仪器测量过程的影响

国际纯溶液标样 ERM-AE-647 被直接用来进行仪器测量,它的测量结果能够检验仪器测量结果的可靠性。本实验室对 ERM-AE-647 的铜同位素组成测量结果为 δ⁶⁵Cu = 0.19‰ ± 0.05‰ (2SD, n = 24),与参考文献中的推荐值 δ⁶⁵Cu = 0.21‰ ± 0.05‰ (2SD, n = 60) 在误差范围内一致^[39],这说明仪器的测量结果准确。因此,仪器测量过程不是导致铜同位素组成差异的原因。

2.2 化学纯化流程和周围环境污染的影响

全流程空白能够反映化学流程中(包括样品消

解和化学纯化过程)周围环境对样品的影响。本研究测试结果显示:干法灰化流程的空白中含有4.1 ng 的铜,高压湿法消解流程的空白中含有0.8 ng 的铜。由于所有样品的化学纯化流程基本一致,流程的空白差异主要反映了样品消解过程带来的影响。可以看出,干法灰化流程的空白值明显高于高压湿法消解流程,这可能是由于瓷坩埚的密封性相对较差、外界物质更容易进入样品导致的。对某些在环境中本底较高的同位素体系(例如铁元素)的测量,灰化法处理样品可能会引入较高的本底。不过对于铜元素而言,即使是4.1 ng 的铜也显著低于约1.2 μg 的铜称样量,因此周围环境污染带来的影响可以忽略不计。

回收率是指样品在化学纯化流程之后的铜总量相比纯化之前的铜总量的比例,能够反映化学纯化过程中铜元素的损失情况。本研究中所有样品的回收率都高于99%,说明化学纯化过程中没有显著的铜元素丢失,因此纯化过程引起的铜同位素组成变化应该是非常有限的^[18-26]。

为了进一步验证化学纯化流程的可靠性,本研究对干法灰化流程和高压湿法消解流程分别设置了重复样,并且在高压湿法消解流程中还设置了岩石标样。测量结果显示,干法灰化流程和高压湿法消解流程的样品重复性都很好(表3),进一步证明了化学纯化流程没有引入明显的铜同位素分馏。三个岩石标样的测量结果与文献中的推荐值在误差范围内一致(表2),这也再次证明了化学纯化流程没有对样品的铜同位素组成产生显著的影响。

表2 国际地球化学标准物质的铜同位素组成测量结果
Table 2 Copper isotopic compositions of international geochemical standard reference materials

样品编号	$\delta^{65}\text{Cu}$ ^① (‰)	2SD ^② (‰)	<i>n</i>	来源文献
AGV-2	0.13	0.03	3	本研究
	0.10	0.10	8	Moynier 等(2010) ^[40]
	0.11	0.04	3	Moeller 等(2012) ^[39]
BHVO-2	0.07	0.04	3	本研究
	0.13	0.06	18	Liu 等(2014) ^[26]
	0.10	0.05	9	Huang 等(2017) ^[4]
	0.07	0.06	-	Dekov 等(2013) ^[41]
BCR-2	0.27	0.05	3	本研究
	0.22	0.04	2	Liu 等(2014) ^[26]
	0.20	0.04	3	Huang 等(2017) ^[4]

注: ① $\delta^{65}\text{Cu} = \left[\frac{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{样品}}}{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{NIST SRM976}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰}$ 。
② 2SD:一份溶液测量 *n* 次的标准偏差的2倍。

2.3 干法灰化流程对土壤样品铜同位素组成的影响

三个岩石标样高压湿法消解的测量值与文献中报道的推荐值在误差范围内一致(表2),这说明高压湿法消解得到的测量结果能够代表样品的真实铜同位素组成。然而,对于同一样品,经过灰化法处理后测量获得的铜同位素组成与高压湿法消解后的测量结果相比, $\delta^{65}\text{Cu}$ 差别从0.00‰到3.46‰(表3),说明干法灰化处理过程导致了铜同位素的分馏。

为了更直观地判断两种方法处理的样品的铜同位素的差别,这里将干法灰化流程和高压湿法消解流程得到的铜同位素组成差异,用它们的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 差值表示:

$$\Delta^{65}\text{Cu} = \delta^{65}\text{Cu}_{\text{干法灰化}} - \delta^{65}\text{Cu}_{\text{高压湿法消解}}$$

同时,将两种方法处理的样品中铜的最终剩余量与初始称样量进行对比,结果用相对偏差表示:

$$\Delta[\text{Cu}] = \left([\text{Cu}]_{\text{剩余}} / [\text{Cu}]_{\text{初始}} - 1 \right) \times 100\%$$

以上的计算结果也列在表3中。之前讨论到化学纯化流程没有显著地引起样品中铜的丢失,因此, $\Delta[\text{Cu}]$ 能够直接地反映样品消解过程的铜元素损失的比例。又因为化学纯化流程没有显著地改变样品的铜同位素组成,仪器的测量结果也是真实可靠的,并且高压湿法消解流程得到的测量结果与样品的真实铜同位素组成一致,因此 $\Delta^{65}\text{Cu}$ 能够直接反映干法灰化流程对样品铜同位素组成的影响。

通过计算显示(表3),高压湿法消解流程得到的 $\Delta[\text{Cu}]$ 值处于±4.5%以内。考虑到使用ICP-MS测量铜元素含量的相对标准偏差约为±5%^[38],本文认为这一结果反映了高压湿法消解流程中几乎没有铜的损失。而对于干法灰化流程,得到的 $\Delta[\text{Cu}]$ 值从-3.8%到-50.2%,整体上呈现铜丢失的现象。

对干法灰化流程的 $\Delta^{65}\text{Cu}$ 和 $\Delta[\text{Cu}]$ 结果进行详细考察,可以看到不同地区采集的土壤样品受到干法灰化的影响程度存在一定的差异,样品表现出较大的 $\Delta^{65}\text{Cu}$ 和 $\Delta[\text{Cu}]$ 值变化范围(图1)。这说明样品的性质差异可能影响着铜在灰化过程中的行为。干法灰化流程的 $\Delta^{65}\text{Cu}$ 和 $\Delta[\text{Cu}]$ 的关系显示,该流程最大能够引起约3.46‰的铜同位素组成偏差,并且样品的 $\Delta^{65}\text{Cu}$ 整体上随着干法灰化流程的 $\Delta[\text{Cu}]$ 绝对值增加而增加(图1)。对于 $\Delta[\text{Cu}]$ 绝对值<5%的样品,经过灰化后其 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与高压湿法消解样品的测量值基本一致。这反映了在干法灰化的过程中,样品中铜的丢失导致了铜同位素组成发生分馏。前人的研究显示,在铜元素的挥发过程中,轻

表 3 干法灰化和高压湿法消解处理土壤样品的铜同位素组成测量结果

Table 3 Copper isotopic compositions of soil samples pretreated with dry-ashing and high-pressure wet digestion methods

样品名称 ^①	干法灰化					
	样品类型	$\Delta[\text{Cu}]^{\text{②}}(\%)$	$\Delta^{65}\text{Cu}^{\text{③}}(\text{‰})$	$\delta^{65}\text{Cu}^{\text{④}}(\text{‰})$	$2\text{SD}^{\text{⑤}}(\text{‰})$	n
USTC-1(Ⅱ)	高炉渣	-50.2	3.46	4.75	0.38	3
USTC-2(Ⅱ)	矿区土壤	-4.7	0.16	0.15	0.05	3
USTC-3(Ⅱ)	矿区土壤	-8.3	1.74	1.77	0.16	3
Repeat ^⑥	-	-6.6	-	1.81	0.01	3
USTC-4(Ⅰ)	普通土壤	-5.5	-0.45	0.47	0.01	3
USTC-5(Ⅰ)	普通土壤	-16.3	0.02	0.14	0.04	3
USTC-6(Ⅰ)	普通土壤	-7.1	-0.37	0.35	0.03	3
USTC-7(Ⅰ)	普通土壤	-16.4	0.53	0.66	0.06	3
USTC-8(Ⅰ)	普通土壤	-3.8	0.00	0.11	0.07	3
USTC-9(Ⅰ)	普通土壤	-6.8	-0.61	0.07	0.04	3

样品名称 ^①	高压湿法消解					
	样品类型	$\Delta[\text{Cu}]^{\text{②}}(\%)$	$\Delta^{65}\text{Cu}^{\text{③}}(\text{‰})$	$\delta^{65}\text{Cu}^{\text{④}}(\text{‰})$	$2\text{SD}^{\text{⑤}}(\text{‰})$	n
USTC-1(Ⅲ)	高炉渣	2.6	-	1.29	0.08	3
USTC-2(Ⅲ)	矿区土壤	-3.4	-	-0.01	0.04	3
USTC-3(Ⅲ)	矿区土壤	3.2	-	-0.07	0.01	3
USTC-4(Ⅲ)	普通土壤	-2.2	-	0.92	0.03	3
USTC-5(Ⅲ)	普通土壤	-4.3	-	0.12	0.04	3
USTC-6(Ⅲ)	普通土壤	1.7	-	0.72	0.04	3
USTC-7(Ⅲ)	普通土壤	-3.0	-	0.14	0.02	3
Repeat ^⑥	-	2.2	-	0.16	0.04	3
USTC-8(Ⅲ)	普通土壤	1.9	-	0.10	0.03	3
USTC-9(Ⅲ)	普通土壤	2.2	-	0.68	0.02	3

注:① 样品名称中后缀(Ⅰ)代表 550℃ 灰化的样品,(Ⅱ)代表 600℃ 灰化的样品,(Ⅲ)代表使用压力消解罐进行高压湿法消解。

② 样品经过化学流程处理后的铜最终剩余量和铜初始称样量的相对偏差, $\Delta[\text{Cu}] = ([\text{Cu}]_{\text{剩余}}/[\text{Cu}]_{\text{初始}} - 1) \times 100\%$ 。

③ $\Delta^{65}\text{Cu} = \delta^{65}\text{Cu}_{\text{干法灰化}} - \delta^{65}\text{Cu}_{\text{高压湿法消解}}$ 。

④ $\delta^{65}\text{Cu} = \left[\frac{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{样品}}}{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{NIST SRM976}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰}$ 。

⑤ 2SD:一份溶液测量 n 次的标准偏差的 2 倍。

⑥ Repeat:同一样品分别进行化学纯化流程和测试。

的铜同位素更容易丢失^[40]。但是本研究发现,也有一些经过灰化处理的样品的铜同位素测量值比真实值偏轻,说明其在灰化时丢失的是重的铜同位素(图 1)。

铜同位素的分馏受到铜元素的配位环境变化的影响^[42]。这一同位素分馏方向的差异,可能与铜在土壤和挥发物质中的存在形式有关。综合来看,土壤样品灰化后的铜同位素组成出现偏轻的现象,主要出现在灰化温度相对较低(550℃)、铜丢失量相对较小的普通土壤样品中。而对于含炉渣样品和矿区样品,经第一次 550℃ 灰化处理后,再在 600℃ 下灰化,则显著地表现为轻的铜同位素丢失。由此可以推测:①不同性质的土壤可能具有不同种类的有机物,其分解难易程度和同位素组成存在差别,可能会影响铜在灰化过程中丢失的难易程度和分馏过程^[32];②对于灰化温度较高(灰化效率较高,有机物

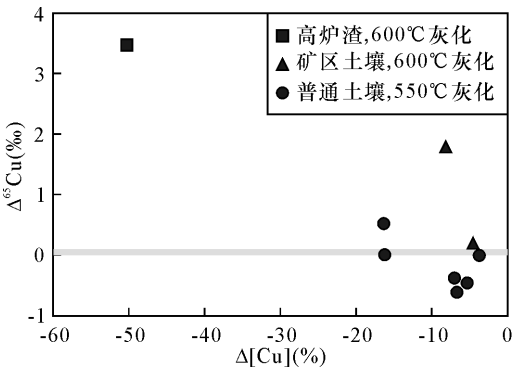


图 1 干法灰化处理对土壤样品铜同位素组成的影响

Fig. 1 Effect of dry-ashing method on Cu isotopic compositions of soil samples

分解较彻底),且铜大量丢失的情况,铜的挥发过程起主导作用,优先带走轻的铜同位素^[40];③需要指出的是,瓷坩埚本身的吸附作用同样可能产生影响,

不过这一效应可能并非主导作用^[43]。具体的铜同位素在灰化过程中的分馏机制还有待进一步研究。

3 结论

本研究认为干法灰化流程能够造成土壤样品铜同位素的分馏,这一效应是通过铜挥发丢失所形成的,并且分馏尺度和分馏方向可能受到样品性质和灰化温度等因素的影响。研究的结果表明,干法灰化流程不适合用来处理需要测量铜同位素组成的土壤样品,这一结论对其他挥发性元素体系(例如锌、镉等)可能同样适用。对于含有机质的土壤样品,可以通过高压湿法消解来进行处理,这一方法能够有效地去除有机质,并且保证土壤样品的铜同位素组成在处理过程中不受到影响。

4 参考文献

- [1] Mathur R, Titley S, Barra F, et al. Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2009, 102: 1–6.
- [2] Asael D, Matthews A, Bar-Matthews M, et al. Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel) [J]. *Chemical Geology*, 2007, 243: 238–254.
- [3] Larson P B, Maher K, Ramos F C, et al. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments [J]. *Chemical Geology*, 2003, 201: 337–350.
- [4] Huang J, Huang F, Wang Z, et al. Copper isotope fractionation during partial melting and melt percolation in the upper mantle: Evidence from Massif peridotites in Ivrea-Verbano Zone, Italian Alps [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 211: 48–63.
- [5] Li W Q, Jackson S E, Pearson N J, et al. The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan fold belt, SE Australia [J]. *Chemical Geology*, 2009, 258: 38–49.
- [6] Bigalke M, Weyer S, Wilcke W. Stable Cu isotope fractionation in soils during oxic weathering and podzolization [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75: 3119–3134.
- [7] Vance D, Archer C, Bermin J, et al. The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 274: 204–213.
- [8] Gonzalez R O, Strekopytov S, Amato F, et al. New insights from zinc and copper isotopic compositions into the sources

of atmospheric particulate matter from two major European cities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50: 9816–9824.

- [9] Thapalia A, Borrok D M, van Metre P C, et al. Zn and Cu isotopes as tracers of anthropogenic contamination in a sediment core from an urban lake [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44: 1544–1550.
- [10] Télouk P, Puisieux A, Fujii T, et al. Copper isotope effect in serum of cancer patients: A pilot study [J]. *Metallomics*, 2015, 7: 299–308.
- [11] Navarrete J U, Borrok D M, Viveros M, et al. Copper isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75: 784–799.
- [12] Mathur R, Titley S, Hart G, et al. The history of the United States cent revealed through copper isotope fractionation [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2009, 36: 430–433.
- [13] Moynier F, Albarède F, Herzog G. Isotopic composition of zinc, copper, and iron in Lunar samples [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70: 6103–6117.
- [14] Luck J M, Othman D B, Albarède F. Zn and Cu isotopic variations in chondrites and iron meteorites: Early Solar nebula reservoirs and parent-body processes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69: 5351–5363.
- [15] Vance D, Matthews A, Keech A, et al. The behaviour of Cu and Zn isotopes during soil development: Controls on the dissolved load of rivers [J]. *Chemical Geology*, 2016, 445: 36–53.
- [16] Liu S A, Teng F Z, Li S, et al. Copper and iron isotope fractionation during weathering and pedogenesis: Insights from saprolite profiles [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 146: 59–75.
- [17] Grybos M, Davranche M, Gruau G, et al. Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 314: 490–501.
- [18] Maréchal C N, Télouk P, Albarède F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 1999, 156: 251–273.
- [19] Mason T F, Weiss D J, Horstwood M, et al. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass

- spectrometry. Part 1. Spectral interferences and their correction [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19: 209 – 217.
- [20] Mason T F, Weiss D J, Horstwood M, et al. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry. Part 2. Correcting for mass discrimination effects [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19: 218 – 226.
- [21] Bermin J, Vance D, Archer C, et al. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater [J]. *Chemical Geology*, 2006, 226: 280 – 297.
- [22] Peel K, Weiss D, Chapman J, et al. A simple combined sample-standard bracketing and inter-element correction procedure for accurate mass bias correction and precise Zn and Cu isotope ratio measurements [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23: 103 – 110.
- [23] Sossi P A, Halverson G P, Nebel O, et al. Combined separation of Cu, Fe and Zn from rock matrices and improved analytical protocols for stable isotope determination [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2015, 39: 129 – 149.
- [24] Zhu X, O'Nions R, Guo Y, et al. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: Implications for use as geochemical tracers [J]. *Chemical Geology*, 2000, 163: 139 – 149.
- [25] Larnier F, Rehkämper M, Coles B J, et al. A new separation procedure for Cu prior to stable isotope analysis by MC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26: 1627 – 1632.
- [26] Liu S A, Li D, Li S, et al. High-precision copper and iron isotope analysis of igneous rock standards by MC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29: 122 – 133.
- [27] Albarède F, Telouk P, Blichert-Toft J, et al. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 2725 – 2744.
- [28] Yang L. Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS: A review [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2009, 28: 990 – 1011.
- [29] Douthitt C B. The evolution and applications of multi-collector ICPMS (MC-ICPMS) [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2008, 390: 437 – 440.
- [30] Fontaine G H, Hattendorf B, Bourdon B, et al. Effects of operating conditions and matrix on mass bias in MC-ICPMS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24: 637 – 648.
- [31] Barling J, Weis D. An isotopic perspective on mass bias and matrix effects in multi-collector inductively-coupled-plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27: 653 – 662.
- [32] 李世珍, 朱祥坤, 吴龙华, 等. 干法灰化和湿法消解植物样品的铜锌铁同位素测定对比研究 [J]. *地球学报*, 2011, 32(6): 116 – 122.
- Li S Z, Zhu X K, Wu L H, et al. A comparative study of plant sample preparation by dry ashing and wet digestion for isotopic determination of Cu, Zn and Fe [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2011, 32(6): 116 – 122.
- [33] Jenkins E. Phytolith taphonomy: A comparison of dry ashing and acid extraction on the breakdown of conjoined phytoliths formed in *Triticum Durum* [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2009, 36: 2402 – 2407.
- [34] Sahrawat K, Ravi K G, Rao J. Evaluation of triacid and dry ashing procedures for determining potassium, calcium, magnesium, iron, zinc, manganese, and copper in plant materials [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2002, 33: 95 – 102.
- [35] Enders A, Lehmann J. Comparison of wet-digestion and dry-ashing methods for total elemental analysis of biochar [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2012, 43: 1042 – 1052.
- [36] 乔爱香, 曹磊, 江冶, 等. 干法灰化和微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定植物样品中 22 个主次量元素 [J]. *岩矿测试*, 2010, 29(1): 29 – 33.
- Qiao A X, Cao L, Jiang Y, et al. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometric determination of 22 major and minor elements in plant samples with sample pretreatment methods of dry ashing and microwave digestion [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(1): 29 – 33.
- [37] Lodders K. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements [J]. *Astrophysical Journal*, 2003, 591: 1220 – 1247.
- [38] 侯振辉, 王晨香. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中 35 种微量元素 [J]. *中国科学技术大学学报*, 2007, 37(8): 940 – 944.
- Hou Z H, Wang C X. Determination of 35 trace elements in geological samples by inductively coupled plasma

mass spectrometry [J]. Jouenal of University of Science and Technology of China,2007,37(8):940-944.

[39] Moeller K,Schoenberg R,Pedersen R B,et al. Calibra-tion of the new certified reference materials ERM - AE633 and ERM - AE647 for copper and IRMM - 3702 for zinc isotope amount ratio determinations [J]. Geostandards and Geoanalytical Research,2012,36:177-199.

[40] Moynier F,Koeberl C,Beck P,et al. Isotopic fractiona-tion of Cu in Tektites[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2010,74:799-807.

[41] Dekov V M,Rouxel O,Asael D,et al. Native Cu from the oceanic crust: Isotopic insights into native metal origin [J]. Chemical Geology,2013,359:136-149.

[42] Young E D,Galy A,Nagahara H. Kinetic and equilibri-um mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66: 1095-1104.

[43] Bowen H. The determination of copper and zinc in biolo-gical material by activation analysis [J]. The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 1959,4:214-220.

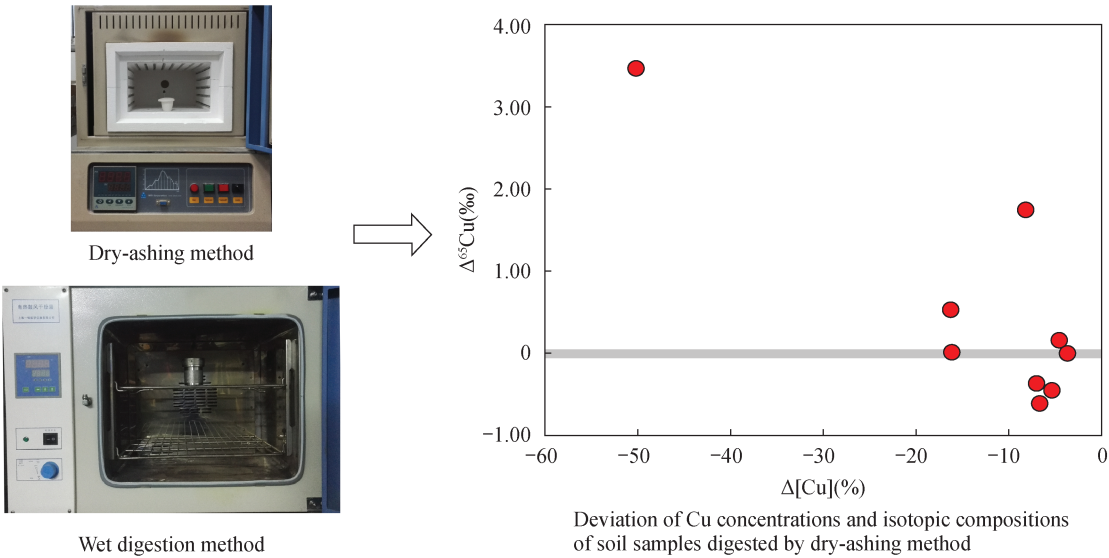
The Effect of Dry-Ashing Method on Copper Isotopic Analysis of Soil Samples with Organic Matter

ZHANG Xing-chao¹, LIU Chao², HUANG Yi², HUANG Fang¹, YU Hui-min^{1*}

- (1. Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, Chinese Academy of Sciences; Department of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;
2. State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection; Department of Geosciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The effect of dry-ashing method on copper isotopic analysis of soil samples was investigated in this study.
- (2) The dry-ashing process can cause copper volatilization loss and isotope fractionation in soil samples. This fractionation process is affected by the ashing temperature and the nature of the sample.
- (3) Wet-digestion method is more reliable to prepare samples for Cu isotope analysis.



ABSTRACT

BACKGROUND: When analyzing copper isotopes in soil samples, organic matter can cause serious interference on chemical purification and analysis processes. Therefore, the complete removal of organic matter from the soil is critical to obtain high-precision copper isotope data without changing the copper isotope composition of the sample.

OBJECTIVES: To carry out the condition experiments before using the dry-ashing method, because the method may influence the compositions of volatile elements, such as Cu, in soil samples.

METHODS: Soil samples containing organic matter were treated by dry-ashing and then digested by the high-pressure wet digestion method. The copper isotope composition was measured by Multi-collector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry after purification. Through the comparison of the results of the two treatment methods, the extent of influence of the dry-ashing method on the copper isotopic composition of soil samples was investigated.

RESULTS: The results demonstrate that the wet-digestion method can provide more precise results, while the dry-ashing method can significantly fractionate Cu isotopes of soil samples. The deviation of $\delta^{65}\text{Cu}$ values varies from -0.61‰ to 3.46‰ for the dry-ashing method, which was caused by volatilization loss of Cu. Moreover, the degree of influence is controlled by a few factors such as sample nature and ashing temperature.

CONCLUSIONS: The dry-ashing method is not an appropriate method for soil sample digestion. The wet-digestion method is a better choice to prepare samples for Cu isotopic analysis.

KEY WORDS: soil samples; organic matter; dry-ashing method; volatilization loss; isotope fractionation; Multi-collector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

关于出版国际 SCI 期刊《X – Ray Spectrometry》中国专辑的征文通知

《X – Ray Spectrometry》,ISSN 0049 – 8246,是由 Wiley 出版集团出版发行的国际 SCI 期刊。根据《X – Ray Spectrometry》编委会讨论商定,拟于 2019 年出版《X – Ray Spectrometry》中国专辑。现征集符合《X – Ray Spectrometry》标准和范围的中国作者英文论文。凡未公开发表,采用 X 射线光谱技术开展的理论、应用及仪器研发论文均可投稿。

投稿邮箱: ykcs_zazhi@163.com。请在邮件标题中注明:《X – Ray Spectrometry》投稿。
收稿截止时间: 2019 年 6 月 30 日

中国地质学会岩矿测试技术专业委员会
2018 年 7 月 26 日