

硫同位素的热电离质谱(TIMS)测定方法

张苗云^{1,2,3}, 王世杰¹, 洪 冰¹, 邱勇军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, 贵州 贵阳 550002;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 金华市环境监测中心站, 浙江 金华 321000)

摘要:环境样品的硫同位素比值能够提供硫的来源及其在环境中扩散迁移的相关信息。正离子热电离质谱测定硫同位素的方法, 所需的样品量极低, 适合无法采集到足够硫含量的环境样品中硫同位素的分析, 分析精度在 0.5‰~2‰之间, 为深入了解大气环境中挥发性硫化物的汇、源及全球环境的硫循环提供了可能。

关键词:硫同位素; 正离子; 热电离质谱

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2007)02-101-05

Determination of Sulfur Isotope by Thermal Ionization Mass Spectrometry

ZHANG Miao-yun^{1,2,3} WANG Shi-jie¹, HONG Bing¹, QIU Yong-jun³

(1. State Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. Graduate School of the Chinese Academy Sciences, Beijing 100049, China;
3. Jinhua Environmental Monitoring Center, Jinhua 321000, China)

Abstract: Sulfur isotope ratio of environmental sample can provide detail information regard to origin and transport of sulfur in the environment. The new method of the thermal ionization mass spectrometry permits analysis of sulfur isotope with a precision for $\delta^{34}\text{S}$ of 0.5‰—2‰. The new technology is extremely adequate to analyze sulfur isotope in environmental samples, which can not collect sufficient quantities of sulfur. Application of this methodology to complex environmental samples can understand the sources and sinks of volatile sulfur species in the atmospheric environment, as well as the sulfur global cycle.

Key words: sulfur isotope; positive ion; thermal ionization mass spectrometry(TIMS)

硫同位素的测定有多种方法, 诸如气体质谱法、等离子质谱(ICP-MS)法、二次离子质谱(SIMS)法、连续流质谱(CF-IRMS)法及热电离

质谱(TIMS)法等。热电离质谱是基于经分离纯化的试样在 Re、Ta、Pt 等高熔点的金属带表面上, 通过高温加热产生热致电离的一门质谱技

术。主要应用于地球化学、宇宙化学及地质年代学等领域的高精度同位素比值的测定,也可应用于原子量测定及高精度的同位素稀释分析。近年来,表面热电离质谱的研究又发展到环境和医学领域,用于痕量物质的准确定量以及提供同位素的有关信息。

1 热电离质谱仪工作原理

热电离质谱仪由离子源、磁分析器、离子检测器三个基本部件以及真空器械、电子部件、计算机等辅助部分构成。仪器采用表面热电离的方法使样品电离;然后将样品离子引出、聚焦和加速,使其进入磁分析器,按离子的质量与电荷之比分离;最后,分别检测各种离子流的强度,以计算同位素比值,其工作原理示于图 1。

热电离质谱仪主要经历了由单接收器到多接收器的发展过程。多接收器型的代表性仪器主要有 Finnigan 公司的 MAT261/262 及后来推出的 Triton TI 和 VG 公司的 VG354、356、VG Sector54、VG Sector54-30 等。多接收质谱的问世,使得高精度、高准确度、快速的同位素比值测定成为可能。

2 硫同位素正离子热电离质谱测定方法

热电离质谱测定硫同位素始于一个偶然的发现。1978 年,Kelly 等^[1]在测量 Ag 同位素比值 (¹⁰⁷Ag/¹⁰⁹Ag) 过程中,观察到 ⁷⁵As³²S⁺、⁷⁵As³⁴S⁺ 的同质异位素干扰现象。在这个发现的基础上,Paulsen 和 Kelly^[2]建立了同位素稀释热电离质谱(ID-TIMS)用于金属中痕量硫的准确定量技术,后来 Kelly 等^[3]将其扩展到化石燃料中痕量硫的定量,从而建立了 AsS⁺ 热电离质谱测定硫同位素的分析方法。热电离质谱测定 B、Cl 等稳定同位素的工作已相当成熟,80 年代末至 90 年代初,Spivack 等^[4]和 Xiao 等^[5-6]相继建立将样品中的 B、Cl 转化为 Cs₂BO²⁺ 和 Cs₂Cl⁺ 的正离子热电离质谱测定方法。但是,硫同位素热电离质谱测定在国内还没有开展,国际上这方面的工作也做得不多。硫同位素正离子热电离质谱测定方法主要包括两部分:一部分是 As₂S₃ 溶液的制备;另一部分是硫同位素的质谱测定。下面概要介绍 AsS⁺ 热电离质谱测定硫同位素的分析方法及其进展。

2.1 As₂S₃ 溶液的制备

用硫酸盐或硫化物制备 As₂S₃ 的还原装置示于图 2,该装置包括双颈烧瓶、冷凝管、水阱及

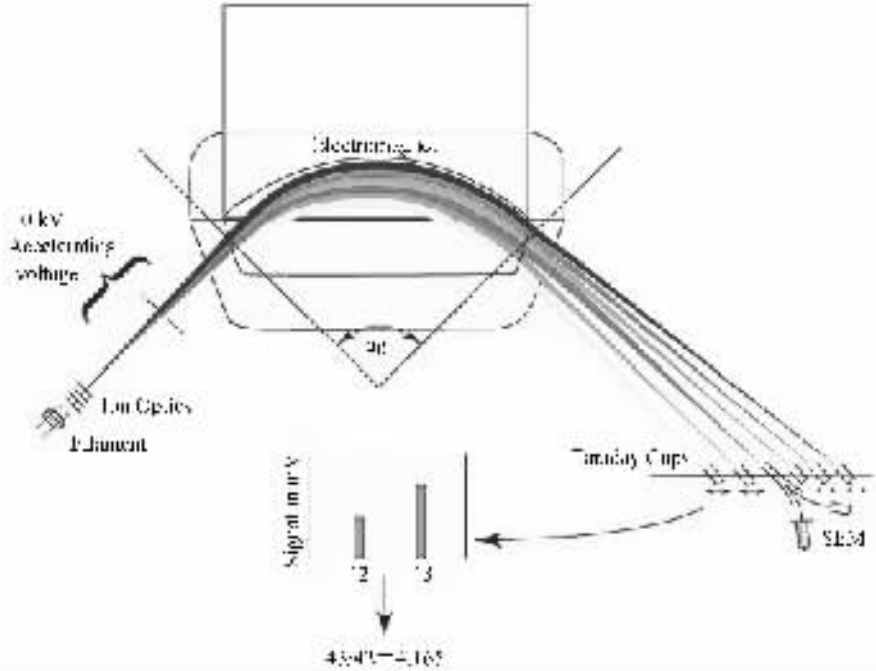


图 1 热电离质谱工作原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of thermal ionization mass spectrometry

离心管四部分。由于某些硫化物可能在聚合物表面引起吸附,因此所有的装置均使用玻璃仪器,为了防止 NH_3 的挥发损失,装有 $\text{As}^{3+}-\text{NH}_3$ 溶液的离心管必须浸泡在冰水中。将 25 mL $\text{HI} + \text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_2$ 还原溶液^[7]加入到双颈烧瓶中,通高纯 N_2 (纯度大于 99.999%),在 120 °C 下回流 45 min 除去酸中的痕量硫,然后冷却。再将硫酸盐样品加入到还原烧瓶中,通入 N_2 回流 45 min,还原生成的 H_2S 先通过 5 mL 蒸馏水阱,然后被离心管中的 1 mL $1\,000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{As}^{3+}-\text{NH}_3$ 溶液捕集。逐滴加入 HCl 使捕集的硫沉淀生成 As_2S_3 ,离心 10 min 使 As_2S_3 沉淀与溶液完全分离,移去上层水溶液。用 5 mL 蒸馏水清洗 As_2S_3 沉淀 5 次,离心分离除去沉淀中的杂质,然后用适量的 $312\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{As}^{3+}-\text{NH}_3$ 溶液重新溶解清洗干净的 As_2S_3 ,最终获得用于热电离质谱测定硫同位素的 As_2S_3 样品溶液,此时样品溶液含硫浓度为 $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,As 与 S 的原子比为 2。Wieser^[8] 和 Pritzkow 等^[9] 在使用该方法测定硫同位素的过程中对还原装置和实验过程做了相应的改进和完善,但整个实验方法的基本原理没有改变,这里不再做进一步的介绍。

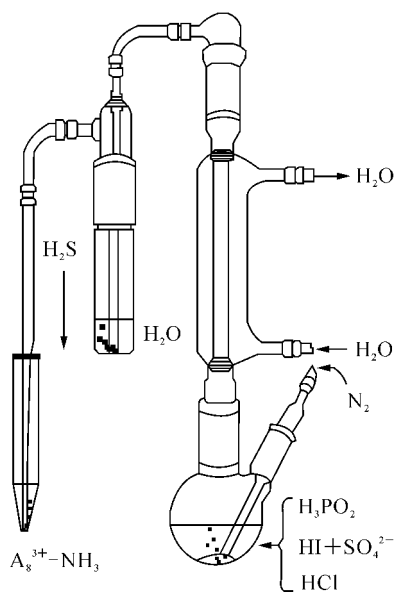


图 2 制备 As_2S_3 溶液的还原装置示意图

Fig. 2 Schematic view of the reduction apparatus for the preparation of As_2S_3 solution

2.2 质谱测定

将 $5\text{ }\mu\text{L } \rho(\text{硅胶})=20\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硅胶悬浮液滴加到 Re 带上,使其在 0.9 A 电流下干燥,然后把 $15\text{ }\mu\text{L } \text{As}_2\text{S}_3$ 样品溶液(相当于 $1.5\text{ }\mu\text{g S}$)加到去气后涂覆了硅胶悬浮液的 Re 带上,同样使其在 0.9 A 电流下干燥,然后在大约 2 A 的电流下加热 60 s,形成薄而均匀的白色覆盖层,然后用热电离质谱进行测定。Re 带在计算机控制下被加热到 800 °C 时开始产生 AsS^+ 信号,这时的温度相当于 Re 带电流约为 1.1 A,聚焦离子源的最大 AsS^+ 信号强度可以慢慢增加到 $1 \times 10^{-13}\text{ A}$ 。随着带温的增加离子流强度逐渐增加,用 10 min 将 Re 带温度升高到 1 000 °C,这时 AsS^+ 信号强度达到 10^{-11} A ,相应的 Re 带电流大约为 1.6 A。Re 带温度达到 1 000 °C 开始同位素比值测定,每次测定收集五组数据,每一组数据对 $m/z\ 107(^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+)$ 和 $109(^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+)$ 扫描 10 次,每次积分时间为 10 s,一次完整的测定大约需要 55 min^[10]。

这种方法用硅胶作为发射剂,由于 As 只有一个 ^{75}As 同位素,因此通过热电离质谱测定 $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$ 与 $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$ 的比例来直接获得 $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ 的比值,可以对含硫量极低($0.2\text{ }\mu\text{g}$)的样品进行硫同位素分析^[8],但是由于仪器等原因的限制,这个方法并没有得到广泛的应用。不同作者在 Re 带温度的控制上也略有不同,Wieser^[8] 选择的最佳带温是 880 °C,Ostermann 等^[10] 选择的最佳带温是 1 000 °C,而 Paulsen 和 Kelly^[2] 则认为 950 °C 时得到的离子流强且稳定,更强的离子流在 950 °C 以上能够得到,但它们是不稳定的。因此,上面质谱测定的具体过程仅供参考,实际的分析操作还需要在各自的仪器上具体选择。

3 热电离质谱法的应用和比较

不同硫同位素分析方法的比较结果列于表 1。

Paulsen and Kelly^[2] 最早建立 AsS^+ 热电离质谱测定硫同位素的分析方法是结合同位素稀释技术用于金属中痕量硫的准确定量,他们用这个方法测定了铜、铁合金中硫的含量,浓度范围在 $(2.8 \pm 0.2)\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(81 \pm 1)\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间。后来人们将这种同位素稀释-热电离质谱法应用到化石燃料含硫量的精确测定中,煤和石油中低含量硫的精确定量是迄今为止该方法最主要的

应用领域^[3,9-12]。Calhoun 等^[13]首次将该方法应用到大气环境化学和全球硫循环研究领域,分析测定了太平洋上空亚微米硫酸盐气溶胶的硫同位素组成,并且观察到这些硫酸盐气溶胶与直接来源于海水的硫酸盐存在 5.5‰ 的同位素分馏。Wieser^[8]则在纳克数量级硫同位素质谱分析的研究过程中,系统分析了 AsS⁺ 热电离质谱测定硫同位素的方法和原理,建立了高灵敏度热电离质谱硫同位素分析方法,可以测定 200 ng 硫样品的硫同位素,分析精度达到 2‰,对于硫含量

稍高的样品,分析精度可以达到 0.5‰^[3]。
与常规的气体同位素质谱法相比,热电离质谱法最大的优点是所需的样品量极低,甚至比连续流质谱法低一个数量级,最低只需 0.2 μg 硫样品量^[8],适合环境样品,特别是微量挥发性硫化物,诸如 H₂S、DMS 等无法采集到足够硫含量的气体样品的硫同位素分析,为深入了解大气环境中挥发性硫化物的汇、源及全球环境的硫循环提供了可能。

表 1 不同硫同位素分析方法的比较

Table 1 Comparison of analytical methods used for sulfur isotope ratio determination				
分析方法 Analytical method		参考文献 Reference	硫样品量 Amount	分析精度 Precision/‰
气体同位素质谱	SO ₂ 法	Wieser ^[8]	1 000 μg	0.008
	SF ₆ 法	Beaudoin 等 ^[14]	—	0.03
连续流质谱(CF-IRMS)		Giesemann 等 ^[15]	10 μg	0.3
热电离质谱(AsS ⁺ -TIMS)		Kelly 等 ^[3] Wieser ^[8]	0.2~1.5 μg	0.5~2
激光探针质谱	SO ₂ 法	Fallick 等 ^[16]	1 μmol	0.2
	SF ₆ 法	Rumble 等 ^[17]	1 μmol	0.1
二次离子质谱(SIMS)		Eldridge 等 ^[18] Riciputi ^[19]	0.5~5ng	0.25~1
		Paterson 等 ^[20]		

参考文献:

[1] KELLY W R, TERA F, WASSERBURG G J. I-isotopic determination of silver in picomole quantities by surface ionization mass spectrometry[J]. Anal Chem, 1978, 50(9): 1 279-1 286.

[2] PAULSEN P J, KELLY W R. Determination of sulfur as arsenic monosulfide ion by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry[J]. Anal Chem, 1984, 56: 708-713.

[3] KELLY W R, PAULSEN P J, MURPHY K E, et al. Determination of sulfur in fossil fuels by i-isotope dilution thermal ionization mass spectrometry[J]. Anal Chem, 1994, 66: 2 505-2 513.

[4] SPIVACK A J, EDMOND J M. Determination of boron isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry of the dicesium metaborate cation [J]. Anal Chem, 1986, 58: 31-35.

[5] XIAO Y K, BEARY E S, FASSETT J D. An improved method for the high-precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry[J]. Int J Mass Spectrom Ion Process, 1988, 85(2): 203-213.

[6] XIAO Y K, ZHANG C G. High precision isotopic measurement of chlorine by thermal ionization mass spectrometry Cs²Cl⁺ ion[J]. Int J Mass Spectrom Ion Process, 1992, 116: 183-192.

[7] THODE H G, MONSTER J, DUNFORD H B. Sulphur isotope geochemistry[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, 25(3): 150-174.

[8] WIESER M E. Stable isotope ratio mass spectrometry of nanogram quantities of boron and sulfur[D]. Alberta: University of Calgary, 1997.

[9] PRITZKOW W, VOGL J, KOPPEN R, et al. Determination of sulfur isotope abundance ratios for SI-traceable low sulfur concentration measurements in fossil fuels by ID-TIMS[J]. Int J Mass Spectrom, 2005, 242: 309-318.

[10] OSTERMANN M, BERGLUND M, TAYLOR P D P. Measurement of the content of sulfur in gas oils using a high pressure asher, isotope dilution and thermal ionization mass spectrometry [J]. J Anal Atom Spectrom, 2002, 17: 1 368-1 372.

[11]

OSTERMANN M, KETTISCH K, BECKER D, et al. Measurements of sulfur in oil using a pressurised wet digestion technique in open vessels and isotope dilution mass spectrometry[J]. Anal Bioanal Chem, 2003, 377(4): 779-783.

[12]

HEARN R, BERGLUND M, OSTERMANN M, et al. A comparison of high accuracy isotope dilution techniques for the measurement of low level sulfur in gas oils[J]. Anal Chimica Acta, 2005, 532(1): 55-60.

[13]

CALHOUN J A, BATES T S, CHARISION R J. Sulfur isotope measurements of submicrometer sulfate aerosol particles over the pacific ocean [J]. Geophysical Research Letters, 1991, 18 (10): 1 877-1 880.

[14]

BEAUDOIN G, TAYER B E, RUMBLE D, et al. Variations in the sulfur isotope composition of CDT in: reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements[R]. proceedings of a consultants meeting held in Vienna, 1-3 December, 1995: 47-48.

[15]

GIESEMANN A, JAGER H J, NORMAN A L, et al. On-line sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer[J]. Anal Chem, 1994, 66: 2 816-2 819.

[16]

FALLICK A E, MCCONVILLE P, BOYCE A J, et al. Laser microprobe stable isotope measurements on geological materials[J]. Chem Geology, 1992, 101: 53-61.

[17]

RUMBLE D, PALIN J M, HOERING T C. Laser fluorination of sulfide minerals with F₂ gas [R]. Annual Report of the Director, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, 1990-1991, 2 250: 30-34.

[18]

ELDRIDGE C S, COMPSTON W, WILLIAMS I S, et al. In situ microanalysis for ³⁴S/³²S ratios using the ion microprobe SHRIMP [J]. Int J Mass Spectrom Ion Process, 1987, 76: 65-83.

[19]

RICIPUTI L R. A comparison of extreme energy filtering and high mass resolution techniques for the measurement of ³⁴S/³²S ratio by ion microprobe[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1996, 10(3): 282-286.

[20]

PATERSON B A, RICIPUTI L R, MCSWEEN H Y. A comparison of sulfur isotope ratio measurement using two ion microprobe techniques and application to analysis of troilite in ordinary chondrites[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(3): 601-609.

2007 临床蛋白质组学高峰论坛在京召开

2007 年 4 月 14 日, 07 临床蛋白质组学高峰论坛在北京会议中心召开。本次蛋白质组学论坛由中国生物化学与分子生物学会临床应用生物化学与分子生物学分会、国家生物医学分析中心和北京协和医院主办, 由博扬通(北京)科技有限公司和布鲁克·道尔顿公司共同承办。大会主题为临床蛋白质组学与重大疾病早期预警和诊疗, 共计 200 多位临床专家参加了此次论坛。

本届论坛邀请了中国医学科学院肿瘤医院程书钧院士、医学分子生物学家姚开泰院士作临床蛋白质组学专题学术报告。程书钧院士介绍了肿瘤的个体化诊疗方案, 以及如何用 profiling 概念做肿瘤的早期诊断。姚开泰院士则从基因表达谱、基因过甲基化谱、血浆或血清蛋白质组和 microRNA 表达谱四个方面讨论鼻咽癌分子分型的研究。

卫生部相关领导、国家 863 计划生物和医药技术领域负责人到会发言, 指出新技术应当在重大疾病早期预警和诊疗上发挥重要作用。

来自军事医学科学院医学分析中心、协和肿瘤医院、台湾长庚医院、北京大学肿瘤医院、华大基因研究中心、北京医院、首都医科大学宣武医院等多家著名临床研究机构和医院的专家在论坛上做了专题报告, 共同探讨血清多肽谱、SNP(单核苷酸多态性)基因分型和生物质谱成像等技术在肿瘤、老年神经性疾病的早期预警、个体化诊疗以及临床微生物鉴定和诊断等领域的最新进展和应用前景。

美国布鲁克·道尔顿公司的技术专家介绍了生物质谱成像技术(MALDI-IMAGING)和液体蛋白芯片指纹图谱技术(CLIN-PROT)在肿瘤诊断方面的应用, 引起了多位专家的关注和现场讨论。大家期待新技术在可靠性、适用性和实用性等方面不断取得进步, 早日进入应用领域并得到广泛推广。

论坛集中探讨了临床蛋白质组学与重大疾病早期预警和诊疗的前沿技术, 交流了临床蛋白质组学、血清多肽谱测定、SNP(单核苷酸多态性)基因分型和生物质谱成像等技术在肿瘤早期预警、个体化诊疗等领域的最新进展, 期望能全面推动我国临床蛋白质组学和重大疾病早期诊断和治疗的发展。