

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

李世珍¹⁾, 朱祥坤¹⁾, 吴龙华²⁾, 骆永明³⁾

1) 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,
大陆构造与动力学国家重点实验室, 北京 100037;

2) 中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心, 江苏南京 210008;

3) 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东烟台 264003

摘要: 测定有机样品中元素含量和同位素时, 处理样品常用的方法有干灰化法和湿法两种。目前, 测定样品中 Cu、Zn、Fe 同位素时, 多采用湿法处理样品。相对于湿法处理样品, 干灰化法溶样迅速、耗酸量少, 适合处理大量样品, 但高温灼烧过程可能会导致样品中 Cu、Zn、Fe 同位素的分馏。本研究利用海州香薷植株, 以湿法为基础, 对干灰化法和湿法处理植物样品的 Cu、Zn、Fe 同位素组成进行了对比研究, 结果如下, 在所用实验条件下: 1) 对于海州香薷的根样品, 干灰化法不会导致样品中 Cu、Zn、Fe 同位素的分馏; 2) 对于海州香薷的茎样品, 灰化法不会导致样品中 Cu、Zn 同位素的分馏, 但会导致 Fe 同位素的分馏; 3) 对于海州香薷的叶样品, 干灰化法会导致 Cu、Fe 同位素的分馏, 但对样品中 Zn 同位素没有明显的影响。因此, 测定植物样品中 Cu、Zn、Fe 同位素时, 需要根据所测样品和元素的特性, 对干法灰化的实用性进行审慎评估。研究结果也表明了干灰化过程中, Cu、Zn、Fe 同位素分馏效应不同, 表明挥发组分中元素的流失是导致同位素分馏的一个因素, 但全样和挥发组分中元素同位素组成的差别及元素损失的相对量影响了干灰化过程导致的同位素分馏程度。

关键词: 植物样品; 干灰化法; 湿法; Cu、Zn、Fe; 同位素; MC-ICPMS

中图分类号: O653; O611.7 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2011.06.14

A Comparative Study of Plant Sample Preparation by Dry Ashing and Wet Digestion for Isotopic Determination of Cu, Zn and Fe

LI Shi-zhen¹⁾, ZHU Xiang-kun¹⁾, WU Long-hua²⁾, LUO Yong-ming³⁾

1) *Laboratory of Isotope Geology, Ministry of Land and Resources, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, State Key Laboratory for Continental Tectonics and Dynamics, Beijing 100037;*

2) *Soil and Environment Bioremediation Research Center, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, Jiangsu 210008;*

3) *Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003*

Abstract: Dry ashing and wet digestion are common methods for determining the content and isotopic composition of elements in organic samples. Wet digestion has been used mostly to dissolved samples for determining Cu, Zn and Fe isotopes. Relative to wet digestion, dry ashing is not only more efficient in sample preparation, but also uses less acid, thus suitable for bulk treatment. However, under high temperature, it is

本文由国土资源部公益性行业基金(编号: 201011027-1E)和国家自然科学基金创新群体项目(编号: 40921001)联合资助。

收稿日期: 2011-08-09; 改回日期: 2011-09-27。责任编辑: 闫立娟。

第一作者简介: 李世珍, 女, 1977年生。助理研究员。从事地球化学专业研究。通讯地址: 100037, 北京市百万庄大街26号。电话: 010-68995979。E-mail: shizhenli@cags.ac.cn。

通讯作者: 朱祥坤, 男, 1961年生。研究员。从事同位素地球化学研究。通讯地址: 100037, 北京市百万庄大街26号。电话: 010-68999798。E-mail: xiangkun@cags.ac.cn。

possible to cause isotope fractionation of Cu, Zn and Fe during sample processing because of evaporation. A comparative study of *elsholtzia splendens* samples prepared by using dry ashing and wet digestion was carried out. The results show that: 1) for the *elsholtzia splendens* roots, the process of dry ashing does not cause isotope fractionation of Cu, Zn and Fe; 2) for *elsholtzia splendens* stems, the process of dry ashing does cause isotope fractionation of Fe, but no fractionation of Cu and Zn isotopes occurs; 3) for the *elsholtzia splendens* leaves, the process of dry ashing does cause isotope fractionation of Cu and Fe, but no fractionation of Zn isotopes occurs. In a word, the suitability of the dry ashing method for plant sample digestion needs to be evaluated specifically according to the features of the sample and the element studied. The loss of the elements in volatile components is a main cause leading to different fractionation effects of Cu, Zn and Fe, as in dissolving the organic samples by using dry ashing process. Both of the two factors, i.e., the isotopic difference between volatile components and the whole sample and the relative variation of the elements, result in different isotopic fractionation effects in the process of volatilization.

Key words: plant samples; dry ashing; wet digestion; Cu, Zn, Fe; Isotope; MC-ICPMS

Cu、Zn、Fe 同位素体系在地质学、生命科学、古气候学、海洋学、宇宙化学等领域已经展示了很好的应用前景(Maréchal et al., 1999; Zhu et al., 2000a, 2000b, 2001, 2002; Pichat et al., 2003; Stenberg et al., 2005; Weiss et al., 2005; Vance et al., 2008; Viers et al., 2007; 王跃等, 2010a, 2010b)。近年来, 生物作用导致的 Cu、Zn、Fe 同位素分馏现象逐渐引起人们的研究兴趣, 植物中 Cu、Zn、Fe 同位素组成的研究在生命科学、环境科学以及地圈与生物圈的相互作用等领域具有重要意义。

植物样品具有复杂的化学成分, 进行同位素分析时它们可能会产生同位素信号的谱峰干扰, 或导致测试过程中仪器质量歧视的变化, 即所谓的基质效应(Zhu et al., 2000a, 2002)。在进行同位素高精度分析之前, 需要对样品进行化学纯化, 分离提取样品中的 Cu、Zn、Fe 元素。唐索寒等(2006a, 2006b; 2005)利用 AG MP-1 树脂对 Cu、Zn、Fe 元素的分离效果进行了较为系统的研究, 但该研究是基于无机基体进行的。分离纯化富含有机质样品中的 Cu、Zn、Fe 同位素, 其前提是将样品中的有机质完全消解。李世珍等(2008b)对湿法处理植物样品的有效性进行了研究, 该方法处理的样品符合 AG MP-1 树脂分离纯化 Cu、Zn、Fe 的条件, 分离纯化后的 Cu、Zn、Fe 溶液满足 Cu、Zn、Fe 同位素高精度分析的要求。相对于湿法处理样品, 干灰化法可以方便、快捷地处理大量样品, 但高温灼烧过程可能会导致样品中 Cu、Zn、Fe 同位素的分馏。因此, 要利用干灰化法处理植物及其他有机样品, 需要对干灰化法处理样品过程中可能导致的 Cu、Zn、Fe 同位素分馏进行全面评估。迄今为止, 尚无关于干灰化法处理植物样品对 Cu、Zn、Fe 同位素组成影响的文献报道。Stenberg 等(2003)利用干灰化法处理了血液样品, 并测定了样品中 Fe 同位素组成, 但没有报道灰化过程

对样品中 Fe 同位素的影响。

海州香薷是唇形科(Labiata)香薷属(*Elsholtzia* Wiud.)的一类植物, 植株中的 Cu 含量明显高于一般植物中的 Cu 含量, 为植物样品中 Cu 同位素组成研究提供了很好的样本。本研究选取海州香薷作为研究载体, 探讨干灰化法处理样品的过程对 Cu、Zn、Fe 同位素组成的影响。

1 干灰化法和湿法方法对比

湿法是直接利用酸消解样品, 干灰化法是将样品高温灼伤后, 再利用少量酸将灰化后的残渣溶解。对植物等有机样品进行 Cu、Zn、Fe 分离的关键步骤之一是在样品处理过程中对有机质进行彻底破坏, 将有机样品转化为无机样品。干灰化法和湿法均可以破坏植物样品中有机质。

相对湿法处理植物样品, 干灰化法可以快速地灼烧掉植物样品中的有机成分, 不但能缩短消解样品的时间, 也可以减少溶解样品所需的酸量。但是利用干灰化法处理植物样品时, 在去除样品的水分和炭化过程中会部分元素挥发、容器吸附、灰化不完全等问题, 可能会影响样品中 Cu、Zn、Fe 同位素组成的测定。湿法处理植物样品的有效性已得到验证(李世珍等, 2008b), 为了检测样品干灰化法的可靠性和有效性, 选择干灰化法、湿法处理同个植物样品, 进行对比研究。

2 样品消解

将收割的海州香薷植株的根、茎、叶部位分开, 先用自来水冲洗掉表面粘连的土壤, 再用超纯水洗涤 3 次, 分别装入纸质样品袋, 105°C 杀青 30 分钟, 80°C 烘干至恒重, 粉碎。每个植物粉末样品均准确称取 2 份, 每份 150 mg 左右, 一份放入干净石英杯中, 另一份放入干净特氟隆杯子中, 分别用干灰

化法和湿法处理植物样品。

2.1 试剂与器皿

实验过程所用的 H₂O 是经 EIGA 公司的 PURELAB Option-S 纯化系统纯化的超纯水,电阻为 18.2 MΩ; HNO₃、HF、HBr 为优级纯再次亚沸蒸馏, HCl 为优级纯加入少量 H₂O₂ 后经过二次亚沸蒸馏; H₂O₂、HClO₄ 为光谱纯试剂。所有的实验器皿在使用前均按超净化学实验要求进行了严格的清洗。

2.2 样品的湿法消解

湿法处理样品的流程已有详细描述(李世珍等, 2008b), 基本操作方法如下:

- 1) 浓 HNO₃ 浸泡样品(不加热, 让样品缓慢反应);
- 2) 将上述样品蒸干后, 用王水+少量 HF 浸泡样品;
- 3) 将上述样品蒸干, 加入 HClO₄(150℃)。

2.3 样品的干法灰化

借鉴前人进行植物样品元素含量测定时干灰化法消解样品的经验(范学森等, 1999; 成玉梅等, 2005; 王秀峰等, 2009), 本研究所用的干灰化流程如下:

- 1) 将装有植物样品的石英杯子, 放入马弗炉中, 20 分钟内, 从自然温度升至 200℃;
- 2) 200℃, 保持 2 小时, 使样品炭化;
- 3) 40 分钟内, 使温度从 200℃升温至 450℃;
- 4) 450℃, 保持 3 小时, 灰化样品至灰白色;
- 5) 自然冷却后将样品取出, 利用 HNO₃、HCl、HF 将残渣溶解。

3 Cu、Zn、Fe 的分离提取

将上述处理好的样品在低温电热板(120℃)上蒸干后, 转化成 HCl 介质。用 6 mol/L HCl 提取, 进行离子交换分离。样品的化学分离采用 Bio-Rad 公司生产的 AG MP-1 强碱性阴离子交换树脂, 聚乙稀做交换柱。树脂的处理和离子交换柱的制作方法以及样品的淋洗流程如文献报道(唐索寒等, 2006a, b)。

4 同位素测定

样品的 Cu、Zn、Fe 同位素组成的测定在本实验室的 Nu Plasma HR 型多接收电感耦合等离子体质谱仪上进行。Cu、Zn 样品和标准以 0.1 mol/L HCl 为介质, Fe 样品和标准以 0.1 mol/L HNO₃ 为介质, 以高纯 Ar 气为进样和等离子体载气, 通过自动进样器和膜去溶 DSN-100(dry-plasma)进入等离子体火炬离子化。样品之间用酸清洗 5 分钟, 以避免样品间的交叉污染。

数据采用牛津大学地球科学系 Nick S. Belshaw 博士提供的操作系统自动进行, 每组(block)数据采集 10 个数据点, 每点的积分时间为 10 秒, 每组数据采集之前进行 20 秒的背景测定。

Cu、Zn、Fe 同位素测定时的仪器质量歧视采用标样-样品交叉法校正, Cu、Zn、Fe 同位素的测定方法详见文献报道(蔡俊军等, 2006; 李世珍, 2008a; 李津等, 2008; 朱祥坤等, 2008)。长期重复性测定表明, Cu、Zn、Fe 同位素测定的外部精度优于 0.06‰ (2sd) amu⁻¹。Cu、Zn、Fe 样品的同位素组成以相对于标样的千分偏差表示:

$$\delta^{65}\text{Cu}=[(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{样品}} / (^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{标准}} - 1] \times 1000$$

$$\delta^X\text{Zn}=[(^X\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{样品}} / (^X\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{标准}} - 1] \times 1000 \quad (X=66, 67, 68)$$

$$\delta^X\text{Fe}=[(^X\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{样品}} / (^X\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{标准}} - 1] \times 1000 \quad (X=56, 57)$$

$$\Delta^X\text{M}_{\text{干灰化法-湿法}} = \delta^X\text{M}_{\text{干灰化法}} - \delta^X\text{M}_{\text{湿法}} \quad (\text{M}=\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}; X=65, 66, 56)$$

其中 Cu 同位素标准物质为 NBS-976; Zn 同位素标准物质为 IRMM-3702 Zn; Fe 同位素标准物质为 IRMM-014 Fe。

5 结果与讨论

5.1 测试结果

用不同消解方法处理后的样品 Cu、Zn、Fe 同位素的测定结果, 列入表 1。

图 1A 是植物样品中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 、 $\delta^{67}\text{Zn}$ 、 $\delta^{68}\text{Zn}$ 的质量分馏关系图, 图 1B 是植物样品中 $\delta^{56}\text{Fe}$ 、 $\delta^{57}\text{Fe}$ 的质量分馏关系图, 测定结果均符合质量分馏规律。湿法消解样品的效果已经过验证(李世珍等, 2008a), 二者比较, 结果表明相对湿法, 干灰化法也可以完全破坏植物样品中有机成分, 样品经过 AG MP-1 树脂分离提取的 Cu、Zn、Fe 的纯化程度符合 MC-ICPMS 的测定要求, 没有干扰谱峰的存在。

5.2 干法灰化过程对样品中 Cu、Zn、Fe 同位素组成的影响

为了更直观地比较干法灰化和湿法消解样品的 Cu、Zn、Fe 同位素组成的差别, 对干法灰化和湿法处理的样品的 Cu、Zn、Fe 同位素测定结果进行了图例比较(图 2A、B、C)。

图 2A 为两种方法处理的样品的 Cu 同位素测定结果对比, 由图可知两种方法消解的海州香薷根和茎样品的 Cu 同位素组成测试结果在误差范围内基本一致, 而利用干灰化法处理的叶样品的 Cu 同位素组成明显轻于湿法处理的叶样品的 Cu 同位素组成;

表 1 用不同方法处理的样品的 Cu、Zn、Fe 同位素结果
Table 1 Isotopic analyses of Cu, Zn and Fe in samples digested by different methods

消解方法	$\delta^{65}\text{Cu}$	$\delta^{66}\text{Zn}$	$\delta^{67}\text{Zn}$	$\delta^{68}\text{Zn}$	$\delta^{56}\text{Fe}$	$\delta^{57}\text{Fe}$
根						
湿法消解	0.02	-0.72	-0.98	-1.57	0.41	0.68
干法灰化	0.08	-0.62	-0.74	-1.33	0.42	0.60
Δ^{XM} 干法灰化-湿法消解	0.06	0.10	0.24	0.24	0.01	-0.08
茎						
湿法消解	-0.77	-1.02	-1.35	-2.16	1.61	2.45
干法灰化	-0.61	-0.99	-1.31	-2.05	0.87	1.33
Δ^{XM} 干法灰化-湿法消解	0.16	0.03	0.04	0.11	-0.74	-1.12
叶						
湿法消解	-0.17	-0.86	-1.13	-2.01	1.32	1.94
干法灰化	-0.49	-0.98	-1.36	-1.98	0.42	0.62
Δ^{XM} 干法灰化-湿法消解	-0.32	-0.12	-0.23	0.03	-0.90	-1.32

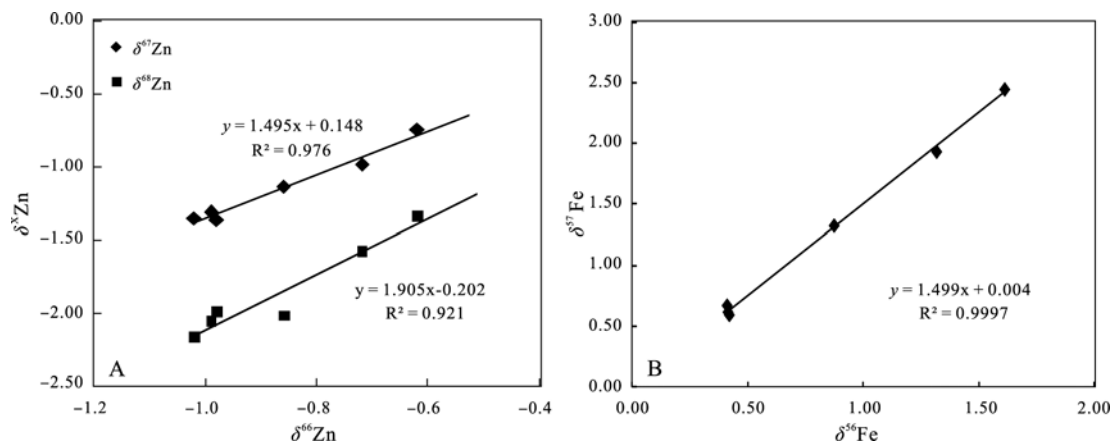


图 1 样品中 Zn、Fe 同位素比值的关系
Fig. 1 Correlations between Zn and Fe isotope ratios of samples

图 2B 为两种方法处理的样品的 Zn 同位素测定结果对比, 由图可知两种方法处理的海州香薷的根、茎、叶的 Zn 同位素组成测试结果在误差范围内均一致; 图 2C 为两种方法处理的样品的 Fe 同位素测定结果对比, 由图可知两种方法处理的根样品的 Fe 同位素组成测试结果在误差范围内基本一致, 但干灰化法处理的叶和茎的样品的 Fe 同位素组成明显要轻于湿法处理的样品的 Fe 同位素组成。

总之, 样品处理方法对不同元素同位素的影响是不一样的, 结果如下:

1)就海州香薷根样品而言, 两种方法处理的样品的 Cu、Zn、Fe 同位素组成在误差范围内一致, 说明干法灰化过程没有导致海州香薷根样的同位素分馏;

2)就海州香薷茎样品而言, 两种方法处理的茎样品的 Cu、Zn 同位素组成在误差范围内基本一致, 但干灰化法处理的茎样品的 Fe 同位素组成要明显轻于湿法处理的样品的 Fe 同位素组成, 说明灰化过

程导致了海州香薷茎样的 Fe 的同位素分馏;

3)就海州香薷叶样品而言, 干灰化法处理的叶样品明显低于湿法处理的样品的 Cu、Fe 同位素组成, 而两种方法处理的叶样品的 Zn 同位素组成差别较小, 说明灰化过程导致了海州香薷叶样的 Fe 和 Cu 的同位素分馏。

5.3 灰化过程导致样品中 Cu、Zn、Fe 同位素变化的因素

由上文描述可知, 在高温下灼烧样品, 在升温过程或者高温状态时部分成分会挥发, 可能会导致元素的流失, 从而可能影响样品中元素的同位素组成。

本研究所选择样品, 经过灰化灼烧后, 装有海州香薷根样品的杯子里没有明显可见的挥发组分, 但装有海州香薷茎和叶样品的杯子的杯壁上有明显可见的组分, 呈棕褐色均匀地附着在杯壁上, 少量附着在杯口和杯盖上, 并且装茎样品的杯子壁上附着的挥发组分的量明显少于装叶杯子壁上的挥发组

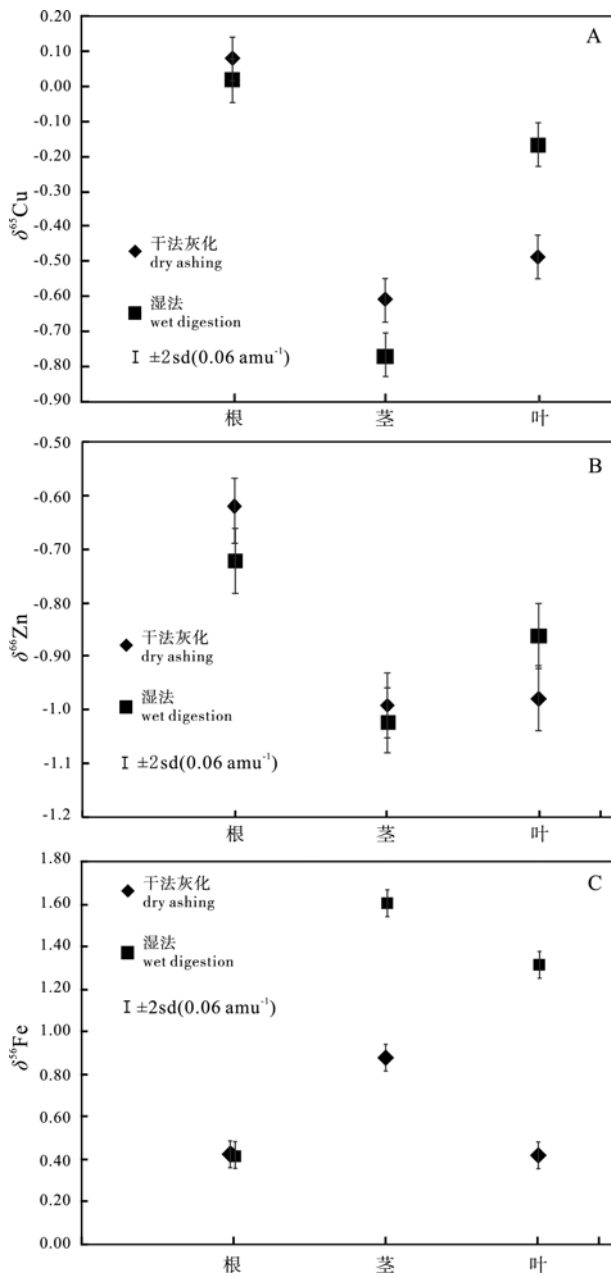


图 2 利用不同消解方法样品的 Cu、Zn、Fe 同位素测定结果对比

Fig. 2 Diagram of isotopic compositions of Cu, Zn, Fe in samples digested by different methods

分的量, 即根_{挥发组分的量} < 茎_{挥发组分的量} < 叶_{挥发组分的量}。研究发现: 没有观测到挥发组分的根样品, 干法灰化和湿法消解样品的 Cu、Zn、Fe 同位素测定值在仪器测试误差范围内一致; 含挥发组分较多的叶样品, 干法灰化处理样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 、 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值明显小于湿法消解的样品; 而含有少量挥发组分的茎样品, 干法灰化处理样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 、 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值也略小于湿法消解的样品, 结果表明, 干法灰化消解样品中元素同位素的分馏变化和挥发性组分的丢失有关。虽然由于灰化过程中, 有一部分挥发组分可能已溢出杯子, 没

有收集到所有的挥发组分, 因此无法准确地测定挥发组分的量及挥发组分中 Cu、Zn、Fe 含量。根据对收集到的挥发组分的判断, 仍可初步认定, 针对同一个元素, 挥发组分含量越多的样品, 干灰化过程中同位素的分馏越大。

除了 Zn 元素, 干灰化的茎和叶样品的 Cu、Fe 同位素组成轻于湿法消解样品的 Cu、Fe 同位素组成。相对于全样, 灰化后残余样品的 Cu、Fe 同位素组成变轻, 根据质量平衡原理, 表明流失部分—海州香薷的挥发组分中 Cu、Fe 同位素组成要重于全样。在干灰化过程中, 如果直接挥发的物质是单一的元素, 则挥发物中元素的同位素组成应该轻于全样 (Zhu et al., 2006), 而本研究中挥发物质的 Cu、Fe 同位素组成要重于全样, 二者结果相反, 表明海州香薷的挥发组分是一种复杂的化合物, 挥发组分中元素同位素组成取决于该物质中的同位素组成。而不同方法处理植物样品的 Zn 同位素在测试误差范围内一致, 根据质量平衡原理, 可以推测海州香薷挥发组分可能更倾向富集 Cu、Fe 重同位素, 而挥发组分和全样品中的 Zn 同位素差别可能相对较小。总之, 原始样品和挥发组分的成分及 Cu、Fe 同位素的差异可能是导致灰化过程中 Cu、Fe 同位素分馏的一个主要原因。挥发组分和全样的元素同位素差别越大, 则干灰化过程越可能导致元素同位素的分馏。

除了上述因素, 挥发组分中 Cu、Zn、Fe 元素含量占全样总量比值的大小可能也是引起同位素分馏程度不同的另一个因素。全样中 Cu、Zn、Fe 含量的比值为 1:1.5:11.5, 而可收集挥发组分的 Cu、Zn、Fe 含量的比值约为 1:1.4:2000, 挥发组分中 Fe 的相对含量明显较大, 说明和 Cu、Zn 相比, 挥发性组分相对富集 Fe。因此, 干灰化过程导致的 Fe 同位素的分馏最大 (图 2C)。而全样和挥发性组分中 Cu、Zn 的比值接近, 意味着干灰化过程中, Cu、Zn 的挥发情况类似, 但挥发分的丢失对 Cu、Zn 同位素组成的影响不同 (对 Zn 同位素几乎没有影响) (图 2A、B), 说明挥发分中的 Zn 同位素组成与全样的相近。

6 结论

通过对干法灰化处理的海州香薷根、茎、叶样品的 Cu、Zn、Fe 同位素组成变化的研究, 结果发现, 在所用实验条件下: 1) 对于海州香薷的根样品, 干灰化过程不会导致样品中 Cu、Zn、Fe 同位素的分馏; 2) 对于海州香薷的茎样品, 干灰化过程不会导致样品中 Cu、Zn 同位素的分馏, 但会导致 Fe 同位素的分馏; 3) 对于海州香薷的叶样品, 干灰化过程会导致

Cu、Fe 同位素的分馏,但对样品中 Zn 同位素没有明显的影响。结果表明,虽然干灰化法可以完全破坏植物样品中的有机成分,但是,受样品成分和元素特性的影响,干灰化法处理样品的过程会导致某些样品中 Cu、Zn、Fe 同位素的分馏。这表明,虽然干灰化法消解样品相对快捷、方便,但是在测定有机样品中 Cu、Zn、Fe 同位素时,需要审慎使用。针对需要利用干法灰化消解的具体样品,首先需要开展条件实验,检测干灰化过程对具体样品中 Cu、Zn、Fe 同位素的影响。

研究表明了相对全样,海州香薷的挥发组分相对富集 Cu、Fe 重同位素,而 Zn 同位素组成没有明显不同。干灰化过程中,海州香薷不同部位的样品(根、茎、叶)和不同元素(Cu、Zn、Fe)的同位素分馏效应不同。海州香薷的挥发组分中元素的流失,是导致同位素分馏的主要原因, ${}^X\text{M}_{\text{挥发组分}/\text{全样}}(X=65、66、56, M=\text{Cu、Zn、Fe})$ 及元素流失量的相对值影响了同位素分馏效应的程度。

致谢:感谢中国科学院地球化学研究所朱建明研究员对本文提出的修改意见;感谢中国地质科学院地质研究所唐索寒研究员在实验过程中给予的帮助;感谢中国地质科学院地质研究所李志红博士在仪器测试过程中给予的帮助。

参考文献:

- 蔡俊军,朱祥坤,唐索寒,李世珍,何学贤. 2006. 多接收电感耦合等离子体质谱 Cu 同位素测定中的干扰评估[J]. 高校地质学报, 12(3): 392-397.
- 成玉梅,孙鲜明,康业斌. 2005. 灰化温度对测定植物样微量元素含量的影响[J]. 食品科学, 26(2): 165-169.
- 范学森,张新印,王彩兰,孙瑞霞. 1999. 仓颉菊的微量元素含量与功用[J]. 微量元素与健康研究, 16(1): 51-52.
- 李津,朱祥坤,唐索寒. 2008. 酸及其浓度对多接收器等离子体质谱法测定 Cu 和 Zn 同位素的影响[J]. 分析化学, 36(9): 1196-1200.
- 李世珍,朱祥坤,唐索寒,吴龙华,骆永明,闫斌. 2008b. MC-ICP-MS 测定积累植物中 Cu、Zn 同位素的化学分离方法研究[J]. 岩石矿物学杂志, 27(4): 335-340.
- 李世珍,朱祥坤,唐索寒,何学贤,蔡俊军. 2008a. 多接收器等离子体质谱法 Zn 同位素比值的高精度测定[J]. 岩石矿物学杂志, 27(4): 273-278.
- 唐索寒,朱祥坤,蔡俊军,李世珍,何学贤,王进辉. 2006b. 用于多接收器等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法[J]. 岩矿测试, 25(1): 5-8.
- 唐索寒,朱祥坤,李世珍,王进辉. 2005. 花岗岩岩石中铜铁锌的化学分离方法[J]. 地球学报, 26(z1): 53-53.
- 唐索寒,朱祥坤. 2006a. AG MP-1 阴离子交换树脂元素分离方法研究[J]. 高校地质学报, 12(3): 398-403.
- 王秀峰,冯梅,陈朝平. 2009. 3 种淡水鱼肉中 Ca、Fe、Cu、Zn 含量测定[J]. 水生态学杂志, 2(3): 121-123.
- 朱祥坤,李志红,赵新苗,唐索寒,何学贤, BLESCHAW N S. 2008. 铁同位素的 MC-ICP-MS 测定方法与地质标准物质的铁同位素组成[J]. 岩石矿物学杂志, 27(4): 236-272.
- 王跃,朱祥坤. 2010a. 铜同位素在矿床学中的应用: 认识与进展[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 40(4): 739-751.
- 王跃,朱祥坤. 2010b. 锌同位素在矿床学中的应用: 认识与进展[J]. 矿床地质, 29(5): 843-852.
- CAI Jun-jun, ZHU Xiang-kun, TANG Suo-han, LI Shi-zhen, HE Xue-xian. 2006. Assessment of Interferences in Cu Isotope Ratio Measurements Using Multiple-Collector Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry[J]. Geological Journal of China Universities, 12(3): 392-397(in Chinese with English abstract).
- CHENG Yu-mei, SUN Xian-ming, KANG Ye-bin. 2005. Effects of incinerating Temperatures on Assaying Microelements in Plant Leaves[J]. Food Science, 26(2): 165-169(in Chinese with English abstract).
- FAN Xue-sen, ZHANG Xin-yin, WANG Cai-lan, SUN Rui-xia. 1999. The trace element content and function of Cangjie chrysanthemum[J]. Studies of Trace Elements and Health, 16(1): 51-52(in Chinese).
- LI Jin, ZHU Xiang-kun, TANG Suo-han. 2008. Effects of Acid and Concentration on Cu and Zn Isotope Measurements by Multi-collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 36(9): 1196-1200(in Chinese with English abstract).
- LI Shi-zhen, ZHU Xiang-kun, TANG Suo-han, WU Long-hua, LUO Yong-ming, YAN Bin. 2008b. Separation of Cu and Zn in accumulators for Isotope Determination by MC-ICP-MS[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 27(4): 335-340(in Chinese with English abstract).
- LI Shi-zhen, ZHU Xiang-kun, TANG Suo-han, HE Xue-xian, CAI Jun-jun. 2008a. The application of MC-ICP-MS to high-precision measurement of Zn isotope ratios[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 27(4): 273-278.
- MARÉCHAL C N, TÉLOUK P, ALBARÈDE F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. Chemical Geology, 156(1-4): 251-273.

- PICHA T S, DOUCHET C, ALBARÈDE F. 2003. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 210: 167-178.
- STENBERG A, MALINOVSKY D, ÖHLANDER B, ANDRÉN H, FORSLING W, ENGSTRÖM L M, WAHLIN A, ENGSTRÖM E, RODUSHKIN I, BAXTER D C. 2005. Measurement of iron and zinc isotopes in human whole blood: preliminary application to the study of HFE genotypes[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19(1): 55-60.
- STENBERG A, MALINOVSKY D, RODUSHKIN I, ANDRÉN H, PONTÉR C, ÖHLANDER B, BAXTER D C. 2003. Separation of Fe from whole blood matrix for precise isotopic ratio measurements by MC-ICP-MS: a comparison of different approaches[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18: 23-28.
- TANG Suo-han, ZHU Xiang-kun, CAI Jun-jun, LI Shi-zhen, HE Xue-xian, WANG Jin-hui. 2006b. Chromatographic Separation of Cu, Fe and Zn using AG MP-1 Anion Exchange Resin for Isotope Determination by MC-ICPMS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 25(1): 5-8(in Chinese with English abstract).
- TANG Suo-han, ZHU Xiang-kun, LI Shi-zhen, WANG Jin-hui. 2005. The Separation of Cu, Fe and Zn from Granitic Rocks[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 26(z1): 53-53(in Chinese with English abstract).
- TANG Suo-han, ZHU Xiang-kun. 2006a. Separation of Some Elements Using AG MP-1 Anion Exchange Resin[J]. *Geological Journal of China Universities*, 12(3): 398-403(in Chinese with English abstract).
- VANCE D, ARCHER C, BERMIN J, PERKINS J, STATHAM P J, LOHAN M C, ELLWOOD M J, MILLS R A. 2008. The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans[J]. *Earth and Planet Science Letters*, 274(1-2): 204-213.
- VIERS J, OLIVA P, NONELL A, GELBERT A, SONKE J E, FREYDIER R, GAINVILLE R, DUPRE B. 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon)[J]. *Chemical Geology*, 239(1-2): 124-137.
- WEISS D J, MASON T F D, ZHAO F J, KIRK G J D, COLES B J, HORSTWOOD M S A. 2005. Isotopic discrimination of zinc in higher plants[J]. *New Phytologist*, 165(3): 703-710.
- WANG Xiu-feng, FENG Mei, CHEN Chao-ping. 2009. Determination of Elements Ca, Fe, Cu and Zn contents in Fish[J]. *Journal of Hydroecology*, 2(3): 121-123(in Chinese with English abstract).
- WANG Yue, ZHU Xiang-kun. 2010a. Applications of Cu Isotopes on Studies of Mineral Deposits: A Status Report[J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 40(4): 739-751(in Chinese with English abstract).
- WANG Yue, ZHU Xiang-kun. 2010b. Application of Zn Isotopes to study of Mineral Deposits: A review[J]. *Mineral Deposits*, 29(5): 843-852(in Chinese with English abstract).
- ZHU X K, O'NIONS R K, GUO Y, BLESCHAW N S, RICKARD D. 2000b. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers[J]. *Chemical Geology*, 163(1-4): 139-149.
- ZHU X K, O'NIONS R K, GUO Y L, REYNOLDS B C. 2000a. Secular Variation of Iron Isotopes in North Atlantic Deep Water[J]. *Science*, 287(5460): 2000-2002.
- ZHU X K, GUO Y L, O'NIONS R K, YOUNG E D, ASH R D. 2001. Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula[J]. *Nature*, 412(6844): 311-313.
- ZHU X K, GUO Y, WILLIAMS R J P, O'NIONS R K, MATTHEWS A, BELSHAW N S, CANTERS G W, DE WAAL E C, WESER U, BURGESS B K, SALVATO B. 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 200(1-2): 47-62.
- ZHU Xiang-kun, LI Zhi-hong, ZHAO Xin-miao, TANG Suo-han, HE Xue-xian, BLESCHAW N S. 2008. High-precision measurements of Fe isotopes using MC-ICP-MS and Fe isotope compositions of geological reference materials[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 236-272(in Chinese with English abstract).
- ZHU X K, WU X H, CUI J F, YANG C, YANG Y L. 2006. Pb isotope fractionation during evaporation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18): 754.