

植物的非传统稳定同位素前处理及测定技术研究进展

李杨子^{1,2},黄华字^{1*},贺茂勇^{2*},张婧雯^{2,3},张 帆^{2,4},邓 丽²,李峥岩^{2,4}, 张 宁^{2,4},周江迪^{2,3} 1.西北大学 城市与环境学院,西安 710127 2.中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室,西安 710061 3.长安大学 地球科学与资源学院,西安 710054

4. 太原理工大学 矿业工程学院,太原 030024

摘 要:一直以来植物都是多领域的研究重点,随着非传统稳定同位素的不断发展,植物非传统稳定同 位素研究日益增加。但因植物样品中有机物含量高,同位素分馏复杂,样品前处理及测定中存在诸多难 题。本文对植物样品非传统稳定同位素工作中常用的前处理方法和测定技术进行了总结。综述了直接萃 取法、湿法消解和高温灰化法的原理、操作和优缺点;以K、Ca、Mg、Fe、B等典型非传统稳定同位素 为例介绍了非传统稳定同位素常用测定技术,旨在为植物样品的非传统稳定同位素测定进行梳理,最后 对其应用方向和测试方法的发展方向进行了展望。 关键词:植物;非传统稳定同位素;植物消解;同位素测定

Advances in non-traditional stable isotope pretreatment and determination techniques for plants

LI Yangzi^{1, 2}, HUANG Huayu^{1*}, HE Maoyong^{2*}, ZHANG Jingwen^{2, 3}, ZHANG Fan^{2, 4}, DENG Li², LI Zhengyan^{2, 4}, ZHANG Ning^{2, 4}, ZHOU Jiangdi^{2, 3}

1. College of Urban and Environmental Science, Northwest University, Xi'an 710127, China

2. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China

3. School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, China

4. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

Abstract: *Background, aim, and scope* Plants are involved in the biogeochemical cycle of various elements and have been hot topics in the research of food safety, health care, pollution control, ecology and environment. Non-traditional stable isotopes as new techniques are being applied in plant isotope research. Due to the high organic matter content in plants, the complexity of isotopic fractionation, and the difficulties in sample processing and determination, the non-traditional stable isotope research in plants develop slowly compared with elemental

Corresponding Author: HUANG Huayu, E-mail: huanghy@nwu.edu.cn; HE Maoyong, E-mail: hemy@ieecas.cn

引用格式:李杨子,黄华宇,贺茂勇,等.2023.植物的非传统稳定同位素前处理及测定技术研究进展[J].地球环境学报,14(3):284-296.

Citation: Li Y Z, Huang H Y, He M Y, et al. 2023. Advances in non-traditional stable isotope pretreatment and determination techniques for plants [J]. Journal of Earth Environment, 14(3): 284–296.

收稿日期:2022-05-05;录用日期:2022-10-20;网络出版:2022-11-13

Received Date: 2022-05-05; Accepted Date: 2022-10-20; Online first: 2022-11-13

基金项目:中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB40000000);陕西省杰出青年科学基金(2022JC);国家自然 科学基金项目(41991252,42173012)

Foundation Item: Chinese Academy of Sciences Strategic Leading Science and Technology Project (XDB40000000); Shaanxi Provincial Science Fund for Distinguished Young Scholars (2022JC); National Natural Science Foundation of China (41991252, 42173012)

通信作者:黄华宇, E-mail: huanghy@nwu.edu.cn; 贺茂勇, E-mail: hemy@ieecas.cn

research. Materials and methods This paper summarizes the pre-treatment processes and determination methods of non-traditional stable isotopes (such as K, Ca, Mg, Fe and B) in plant samples. Results Relevant studies reported non-traditional stable isotope techniques used in the fields of food identification and traceability, migration and transformation of contaminants, and ecological and environmental status. **Discussion** We analyzed the sample pretreatment and isotope determination methods in plants. Plant samples need to be ablated into a transparent solution for subsequent processing and determination, and the most commonly used methods are direct extraction, wet ablation and high temperature ashing. The digested samples also need to be chemically purified to separate the target elements to avoid the interference in isotope determination. The isotope determination is performed by thermal ionization mass spectrometry (TIMS), inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) or multi-collector ICP-MS. The difference between laser ablation -ICP-MS and laser ablation -MC-ICP-MS does not require ablation and chemical separation for determining sample isotopes. Conclusions The high organic content and complex composition of plant samples make the pretreatment process more difficult and require more consideration of sample digestion conditions as well as the interference of organic matter may exist in the separation and purification and analytical determination processes. We should considerate the selection of suitable resins, exchange columns and leaching acids owing to the different properties of elements and the information on the fractionation of the isotope leaching, the residual of the resin blank and the contribution of the blank. Finally, during the mass spectrometry process, all factors affecting the determination of the target isotope should be correctly evaluated and deducted. On the other hand, an adaptive calibration method should be selected to obtain the correct results. *Recommendations and perspectives* There are still many potential non-traditional stable isotopes that have not yet been applied in plant-related studies. Moreover, laser exfoliation systems have a promising future in the field of isotope determination of plant samples. The advantages of simple pretreatment and the possibility of micro-regional in situ analysis will greatly increase the scope of application of non-traditional stable isotopes.

Key words: plant; non-traditional stable isotopes; plant digestion; isotope determination

元素周期表中有 51 个元素拥有两个及以上的 稳定同位素,但传统的气体质谱仪只能测定 H、 C、O、N、S 的同位素体系,这些元素被称为传 统稳定同位素。近年来随着多接收电感耦合等离 子体质谱仪(multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer, MC-ICP-MS)和热电 离质谱(thermal ionization mass spectrometry, TIMS)的发展,以前难以被测定的同位素逐渐发 展起来,这些同位素被称为非传统稳定同位素, 例如 Li、Ca、Cu、Fe、Ti、K、V、Ba等(黄方 和田笙谕,2018)。

植物不仅可以通过光合作用吸收大气中的 二氧化碳释放氧气供人类呼吸及调节碳氧平衡 (Dong et al., 2021),也通过食物链为动物(人 类)等提供食物。作为生物圈的重要组成部分, 植物还直接参与陆地与海洋中物质循环和能量循 环(Bianchi et al., 2018; Dahl and Arens, 2020; Chaplot, 2021)。因此对植物的研究一直是地球 化学、环境污染控制、食品药品安全、气候环境变 化等领域的关注重点。近些年来,随着分析手段的 进步,植物样品中的非传统稳定同位素分析在非传 统稳定同位素储库补充(Bao et al., 2020; Sauzéat et al., 2021)、污染物溯源(Kříbek et al., 2020; Wang et al., 2021)、物质循环(Wang et al., 2020; Li et al., 2021)等领域得到广泛应用,受 到了越来越多学者的关注,已经成为植物相关研 究领域的热门方向之一。

高质量的同位素分析方法的建立是开展研究 的前提,植物样品的非传统稳定同位素测定方法 主要有两个关键环节,首先是样品的前处理及分 离纯化,需要将样品制备成分析仪器支持的形态; 其次是分析测定,根据待测同位素性质及实验室条 件选用合适的分析仪器及方法。植物样品通常成分 复杂,有机物含量高,往往需要复杂的前处理手段 和分析技术来保证分析结果的精准度。本文对非传 统稳定同位素测定过程中常用的前处理及分析方 法进行了总结。综述了直接萃取法、湿法消解和高 温灰化法的原理、操作和优缺点。结合 K、Ca、 Mg、Fe、B、Zn 等几种典型的非传统稳定同位素 的分析方法,对目前已有化学分离步骤(离子交 换柱和微升华法)及仪器分析测定技术,比如热 电离质谱、电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS)、多 接收电感耦合等离子体质谱及激光剥蚀-多接收电 感耦合等离子体质谱等(laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometer, LA-ICP-MS)的 仪器原理和发展历程进行介绍,并对目前存在的 不足和未来发展方向提出展望。以期为植物样品 中非传统稳定同位素测定体系的建立提供参考, 为植物非传统稳定同位素的储库探讨、机理解析 及应用研究提供技术支持。

1 植物样品前处理

植物样品中非传统稳定同位素的测定一般流

程如图1所示,在原位测试中不需要进行复杂的前 处理。因为植物中含有大量的有机物,这些有机 质有可能在同位素的前处理及分析检测过程中导 致同位素分馏,掩盖样品的真实信息,所以选取 合适的前处理方法和控制干扰的手段非常重要。 非传统稳定同位素分析测定的方法和其他同位素 分析方法一样,需要采用各种化学纯化的手段获 得纯净的样品,再进行质谱测定,包含样品制备、 化学分离和质谱测定。在前处理过程中,每一个 环节的操作不当都会导致最终测定的溶液和原始 样品中的同位素组成不同(Zhu et al., 2016)。样 品制备不当会引入过高的空白或污染,样品制备、 化学分离和质谱测定过程中都存在同位素分馏的 可能。这些情况的存在将直接体现在测试数据的 结果上,掩盖了同位素组成的真实变化和蕴藏的 科学价值。因此为获取自然界不同物质源区和生 物地球化学过程记录的真实同位素信息,必须保 证前处理过程的准确有效。



图 1 植物样品非传统稳定同位素测定流程



1.1 植物样品的消解

非传统稳定同位素的测定目前主要使用溶液 法,这就要求将样品制备成溶液才能使用仪器进 行测定。而植物样品由于其组织结构的特殊性, 消解方式需要根据植物样品的性质以及检测项目 的特性来确定。随着同位素分析精度的提高,由 于样品处理不当导致严重误差的风险越来越大, 因此样品前处理成为了分析测定成功的最关键点 (Hoenig, 2001)。目前植物样品处理最常用的 方法主要有萃取法、高温灰化法、湿式消解法、 微波消解法等(刘亚轩等, 2013)。表1对常用 的处理方法的优缺点及适用范围做了简单对比。

表 1 不同消解方法的对比 Tab. 1 Comparison of different digestion methods			
方法 Method	优点 Advantage	缺点 Shortcoming	适用范围 Scope of application
萃取法 Extraction	简单、可针对性提取 Simple, targeted extraction	样品分解不完全 Incomplete sample decomposition	游离形式存在或结合键易被破坏的元素,或能溶于浸提液的含 待测元素的分子 Elements with free form or easily broken binding bonds, or molecules containing elements to be tested that can be dissolved in the extract
高温灰化 High temperature ashing	去除有机物、避免污染 Removal of organic matter, avoids contamination	易高温挥发物质可能损失 High temperature volatile substances may be lost	有机物含量高,不易在高温下挥发或发生同位素分馏的样品 Samples with high organic content that are not easily volatilized at high temperatures or subject to isotopic fractionation
湿法消解 Wet digestion	设备简单、适用性强 Simple equipment and strong applicability	可能消解不完全 Possible incomplete digestion	适用于绝大部分植物样品 It is suitable for most plant samples
微波消解 Microwave digestion	时间短、无样品损失 Short time, no sample loss	成本高 High cost	可溶于酸溶液的样品 Sample soluble in acid solution

1.1.1 萃取法

萃取法的原理是利用萃取液能解离某些与待测元素结合的键,并对待测元素或含待测元素的结构有良好的溶解力,而从试样中将含有待测元素的部分萃取出来。萃取过程不需要加热,有时可以使用超声波进行辅助萃取。Marques and Nóbrega (2017)使用超声波辅助萃取对菠菜叶种的 Cu、

K、Mg、Mn和Na进行了快速有效的提取,提取 过程仅30s,可见结合超声波辅助的萃取法可以快 速分馏部分金属元素。新型的萃取材料也可以提高 萃取法的分离效果,Suquila et al.(2019)利用超 分子溶剂型微萃取物(SUPRAS)与超声波辅助 萃取相结合的方法对银杏叶中的Cd含量进行了提 纯测定。林立等(2011)使用1mol·L⁻¹KOH, 超声萃取紫菜、海带、圆白菜、茶叶、菠菜几种 常见植物中的I离子并使用IC-ICP-MS进行测定, 显示了萃取法对元素的针对性特效提取的良好性 能。这是一种比较简单、安全,并且在某种情况 下具有特殊意义的样品预处理方法。由于萃取法 未经激烈反应,被萃取的仅限于以游离形式存在 或结合键易被破坏的元素,或能溶于萃取液的含 待测元素的分子。萃取法因元素、样品基体、样 品颗粒大小、萃取液种类、浓度、萃取时间及萃 取温度等参数的变化而影响浸提的元素形态和溶 解量。因此,使用这类方法要结合样品、实验目 的并经过条件试验验证。

1.1.2 高温灰化消解

高温灰化是利用高温下空气中的氧作氧化 剂,样品经干燥一碳化一氧化过程后,有机物分 解挥发,剩余灰分主要为金属氧化物或耐高温盐 类,多数易溶于硝酸,且高温下有机物的分解更 加完全,因此在植物样品的消解中使用非常广泛。 Akinyele and Shokunbi (2015)对植物类食品样品 中的 Mn、Fe、Cu、Zn、Cr、Cd、Pb 和 Ni 进行了 分析,消解效果优于湿法消解。

高温灰化一般不需加其他试剂,可以避免使用 的试剂中含有待测元素导致空白值较高或污染样 品,已在农作物、药用植物、植物性食品等多种类 型的样品前处理中应用。但高温炉中可能会含有被 测元素,容易造成样品的污染,且某些元素会在高 温时损失,因此高温灰化不适用于挥发性元素的 样品前处理,特别是在高温条件下容易逸出的元 素。植物样品的灰化温度一般选择 400—600℃, 视待测元素而定,实际实验中考虑到元素挥发损

失多选用 500℃作为灰化温度,灰化时间多为 5 h (王莲珍等, 1991)。例如桃叶标准样品进行灰 化处理后检测其中的多种元素的损失状况,200℃ 时As、Sb、Cr、Hg、Se、Cl、Br 经5h 或更长时 间灰化均发生明显损失,500℃时 Na、K、Cs 开始 出现损失,随着温度升高、时间增长,各元素损 失率均上升,但当损失率达到某一较高的数值后 不再继续增长; Ba、Ca、Sc、Sm、La、Fe、Zn、 Mn、Mg、Al、Co在200-800℃均无明显损失 (邢大荣, 1986)。李世珍等(2011)通过对香 薷样品中的 Fe、Cu、Zn 同位素进行分析发现高温 灰化香薷根样品过程中未发生 Fe、Cu、Zn 同位素 分馏,但香薷茎样品的灰化过程中发生了 Fe 同位 素的分馏,香薷叶样品则发生了 Cu 和 Fe 的分馏。 显然使用高温灰化法时必须先确认目标元素是否 会发生损失以及分馏现象。

1.1.3 湿法消解

湿法消解是用酸在加热条件下破坏样品中的 有机物或还原性物质的方法,消解过程温度一 般较低,待测元素不容易逸失。由于所用设备简 单、消解易完全、适用性强等优点,在植物样 品的前处理中使用非常广泛。其缺点是消解液可 能会与个别元素形成沉淀,同时酸用量较大,导 致空白值增加,样品受试剂污染的可能性比高温 灰化大。湿法消解主要是利用硝酸、高氯酸、硫 酸、过氧化氢等氧化性试剂作氧化剂,样品经连 续的氧化一水解过程后,有机物降解逃逸,溶液 成分主要为水溶性金属盐类。湿法消解的研究主 要集中于所用强酸的种类及混合酸的配比。湿法 消解所用酸的种类及配比主要由样品性质决定。

硝酸是一种几乎通用的消化试剂,也是用于有机 物分解的最广泛的一级氧化剂。因为硝酸不干扰 大多数元素的测定结果,并且一般可以直接购买 到或使用亚沸蒸馏器制得足够纯度的硝酸。对于 易消解样品可用硝酸所占比例较大的混合酸进行 消解。盐酸和过氧化氢可有效地与硝酸结合使 用,作为改善消化质量的手段(Llorent-Martínez et al., 2013),对于样品中不易被消解的无机基 质而言使用硝酸与盐酸1:3的比例配置王水可以 有较好的消解效果。朱若华等(2007)以王水作 为消解体系消解了国槐、雪松、草坪草和小叶冬 青几种植物样品,取得了较好的消解效果。对于 样品量大、难消解的有机物选用硝酸与过氧化氢

为消解体系通常可以取得较好的消解效果,但过 氧化氢反应较为剧烈,需要先在室温下进行充分 的预反应以避免微波消解过程中发生危险。汪雨 和李家熙(2009),汪雨和刘晓端(2009)在硝 酸:过氧化氢=10:3的体系中对灌木枝叶和茶叶 进行消解,使用CS-AAS对样品中的P、S元素 进行了简单快速的测定。部分植物样品中含有的 硅酸盐不溶于大多数酸,该类样品需要额外加入 适量的氢氟酸进行消解,但氢氟酸在赶酸过程中 易生成氟化钙等沉淀物(Marguí et al., 2005), 通常通过加酸蒸发或加入硼酸以去除 (Niemelä et al., 2004)。植物样品中的硅酸盐含量一般 不高,并且氢氟酸的大量引入可能会导致某些 元素回收率降低,因此氢氟酸的用量不宜过多 (Sucharová and Suchara, 2006)。高氯酸作为一 种强氧化剂,对有机物的消解有很好的效果,但 因其反应非常剧烈,易发生危险,尽量不用于高 有机质含量样品的消解过程。邱爱军等(2012) 在硝酸:高氯酸=20:1的消解体系中对花粉样 品进行消解。苟体忠等(2012)使用了硝酸:高 氯酸=2:1的体系消解灌木枝叶,实验中使用了 KBH₄进行预还原并添加 EDTA 进行掩蔽以降低其 他元素干扰。通常对于含木质部分较高的植物根、 茎等较难消解样品,可提高高氯酸、过氧化氢等 强酸性、强氧化性试剂的用量,或提高分解温度, 使样品消解更加完全。在实际使用中,需要先根据 样品中可能含有的物质类型选择相对应的消解用 酸,再根据实际情况进行酸的类型和用量调整以 达到最佳的消解效果。为避免容器导致的污染, 实验室一般选用石英、硼硅酸盐玻璃和聚四氟乙 烯 (PTFE) 容器。

由于加热手段和所用容器类型的不同,湿法 消解又分为敞开式湿法消解、增压消解、冷凝回 流消解等多种消解方式,但其原理基本一致,且 容器密封性越好待测元素损失越小。敞开式消解 是最为便宜且最便于自动化的方法,但这种类型 的消解系统受到较低的最高消化温度的限制,最 高消化温度不能超过相应酸或酸混合物的环境压 力沸点。例如,硝酸对许多基体的氧化能力在 122℃的沸点下是不足以完成消解的。增压消解是 在湿法消解的基础上改进而来的消解方法中较为 优秀的一种。将样品置于耐压密闭的容器中进行 高温消解,在高温条件下,所加试剂挥发产生高 压环境,样品比在常压环境下湿法消解更加完全, 但增压消解有被微波消解所取代的趋势。施燕支 等(2005)使用硝酸,在160℃条件下消解茶叶、 小麦粉和大米粉样品并测定。李艳香等(2010) 通过添加过氧化氢并使用增压消解提高了对有机 物的消解效果,在硝酸:过氧化氢=6:1,190℃ 的条件下增压消解了灌木枝叶和杨树叶样品。

1.1.4 微波消解

微波消解是利用微波能加热、快速分解样品 的技术,也是湿法消解技术的改进和延伸。微波 消解增加了压力使得植物样品消解完全,减少与 外界环境的接触,降低了污染,避免了由于酸挥 发而造成的损失,同时提高了温度,又缩短了消 解时间,且大大减少了消解时酸量的消耗,空白 值也相对较低,是目前应用相对广泛的消解方法, 但微波消解的使用往往受限于设备成本。与传统 的湿法消解相比, 微波消解具有溶样速度快、试 剂消耗少、空白值低、操作简便、使用安全、易 控制、避免元素挥发损失、溶样重现性好等众 多优点,得到了越来越广泛的应用(Smith and Arsenault, 1996)。需要注意的是,实际应用中并 非微波加热一定优于其他加热方法,低反应压力、 低功率的微波消解仪相较于一般的增压消解而言 没有显著的优势,甚至效率可能更低(刘垒等, 2013)。而支持高温高压以及高功率的微波消解 仪则可以大幅缩短消解时间,优化消解效果,是 目前大多数样品消解最理想的手段。

微波消解植物样品所用的试剂中,多种酸及 其配比组合都有应用。常用的消解体系主要有: 硝酸、硝酸一过氧化氢、氢氟酸、高氯酸、硝 酸一盐酸等。除此之外为防止反应过于剧烈,使 用微波消解仪消解前需要进行预消解。吴志鹏等 (2019)使用微波消解法对小麦粉、菠菜、及固 体生物质燃料行了处理,对消解酸体系、预消解 及微波消解程序进行了优化实验,使用 ICP-OES 测定了其中的多种元素含量,研究结果表明预反 应温度、时间、加酸量都会影响最终回收率。

1.2 植物样品化学分离纯化

分离纯化用以除去各种基体元素,保留目标 元素。由于基体元素的存在会干扰目标元素的测 试,因此化学分离的好坏直接关系到测定结果的 准确度和精确度。不同元素的化学分离方案存在 一定的差异(He et al., 2017),植物样品常采用 的分离纯化方法有离子交换法和微升华方法两种。 1.2.1 离子交换树脂法

离子交换树脂与交换柱的选择是离子交换法 的第一步。离子交换树脂,是带有官能团(有交 换离子的活性基团)、具有网状结构、不溶性的 高分子化合物。根据吸附离子类型划分为阴离子 和阳离子交换树脂。在选择离子交换树脂时,需 要考虑目标元素的性质和不同类型树脂的吸附能 力,通常以络合物形式存在的元素需要使用阴离 子树脂,而常以离子形式存在的元素需要使用阳 离子树脂进行纯化。针对某些特定的元素优先考 虑特效树脂,如分离 Sr 优先选择 Sr 特效树脂进行 纯化(贺茂勇等, 2012; Erban Kochergina et al., 2021), B元素分离也有对应的B特效树脂(He et al., 2015)。树脂种类确定后还需要选择适当 的树脂体积,树脂的体积决定了树脂柱上的最大 离子承载量,同时树脂体积越大淋洗时间越长, 虽然会导致实验成本和空白的提高,但更容易区 分不同元素的淋洗区间,提升分离效果。在化学 分离的过程中不同质量的同位素被洗脱出的顺序 不同,比如重的⁴¹K 会比轻的³⁹K 先流出,这导致 了当回收率不足时,样品的同位素值很可能失真 (王昆等, 2020)。基体元素的残留也会对树脂 的活性产生影响。为了降低实验成本,所用的树 脂往往会在清洗后重复使用,但不恰当的清洗溶 液无法洗净树脂上的某些元素,进而造成基体元 素的不断累积,使得淋洗曲线发生偏移,例如 HCl 作为清洗酸时 Ba 会残留在树脂上(刘峪菲等, 2015)。同时植物样品本身基质复杂,含有多种 有机物,这些有机物可能会对树脂与离子的交换 能力产生影响,例如Li et al. (2021)研究发现苹 果酸含量的增加会导致 K 在进行化学分离时发生 分馏现象。

1.2.2 微升华法

B 因其自身的性质可以选用微升华法进行分 离提纯,Gaillardette et al. (2001)首次应用了微升 华进行同位素样品的分离提纯。其理论基础是, 在酸性条件下,B(OH)₃是B的唯一存在形态,在 低温下很容易挥发,而其他成则分保留在残留物 中。将阳离子纯化溶液放置在5 mL Savillex PFA 锥形瓶盖内表面的中心。然后,将小瓶置于电热 板上,温度95℃加热18 h,使B升华并在小瓶的 锥形尖端冷凝。之后冷却至室温并收集锥形底部

地球环境学报

的冷凝液。微升华法因其高效 B 净化、低程序空 白和高通量的优势而受到欢迎。贺茂勇等(2011) 和 Xiao et al.(2019)分别对微升华的器具等进 行改装以提高分离效率,将单次可处理样品量从 0.5 mL 提升至 3 mL,对待处理样品浓度的要求显 著降低。研究表明了这一手段可以高效去除有机 物,同时保证 B 元素回收率,因此对植物样品的 处理非常有效。



图 2 B 同位素微升华分离装置(Gaillardette et al., 2001) Fig. 2 Boron isotope micro sublimation separation device (Gaillardette et al., 2001)

2 植物样品的非传统稳定同位素测定

随着质谱仪器的发展,植物非传统稳定同位素 最早使用热电离质谱进行测定,之后逐渐开始采 用电感耦合等离子体质谱和多接收电感耦合等离 子体质谱进行测定,同时与激光剥蚀系统的联用 也逐渐应用于同位素测定中。测定时需要考虑仪 器测定过程中所产生的干扰以及质量歧视效应以 保证所得结果的真实准确(白江昊等,2020)。

2.1 TIMS

热电离质谱一直是国际公认的同位素组成分 析最经典、最精密、最准确的仪器之一。其原理 是首先通过进样系统把待分析的样品送进离子源; 离子源把样品中的原子、分子电离成离子;质量 分析器使离子按照质荷比的大小分离开来;检测 器用以测量、记录离子流强度而得出质谱图。随 着仪器发展,多接受热电离质谱仪的应用有效地 克服了离子流强度的波动对测量结果精密度和准 确度的影响,但其测量的准确度仍受到检测器之 间差异的影响。同时在热电离质谱分析中,待测 元素在高熔点、高功函的高纯金属带(Re、Ta、 Pt、W)表面发生蒸发、电离,离子经聚焦分离 后进入检测器,获得同位素丰度比值。Midwood et al. (2000)使用对苏格兰松的针叶、茎木、茎 皮、细根和粗根中的天然 Mg 和 K 同位素进行了 测定,其中 Mg 同位素测定结果与标准一致,但 K 同位素测定结果偏高。在这个过程中,由于轻、重 质量同位素的蒸发速率不同,使得前期测得的轻 质量同位素比重偏高,随着时间的推移,重质量 同位素逐渐富集,其比重逐渐升高,这便是 TIMS 测量中的同位素分馏效应(颜妍等,2019)。同 位素分馏效应导致 TIMS 测得的同位素丰度比具有 明显的时间相关性,需要对测量结果进行合理的 校正。Borovička et al. (2021)对松针、番茄叶、 菠菜叶、地衣等样品中的 Cd 同位素进行了测定, 精度(2SD, *n*=47)为 0.029‰。

2.2 **ICP-MS**

电感耦合等离子体质谱是上世纪 80 年代发展起来的新的分析测试技术。它以将 ICP 的高温(7726.85℃)电离特性与四极杆质谱计的灵敏快速扫描的优点相结合而形成一种新型的强有力的元素分析、同位素分析和形态分析技术。在 ICP-MS 中, ICP 作为质谱的高温离子源使样品在通道中进行蒸发、解离、原子化、电离等过程。离子通过样品锥接口和离子传输系统进入高真空的MS 部分, MS 部分使用四极快速扫描质谱仪,浓度线性动态范围达 9 个数量级,可测定浓度范围从 ng·L⁻¹到 mg·L⁻¹。因此与传统无机分析技术相比, ICP-MS 技术提供了最低的检出限、最宽的动态线性范围、干扰最少、分析精密度高、分析速度快、可进行多元素同时测定以及可提供精确的同位素信息等分析特性。

ICP-MS 主要用作元素含量测试,其同位素测 试值因受到质量分馏的影响,尤其是低质量数的 同位素测定误差较大,在植物非传统稳定同位素 研究中相对其他仪器而言使用较少。离子经由磁 场或者四级杆进行分离,从而实现对不同质量数 的元素进行测定。与 TIMS 不同的是,在 ICP-MS 中,质量区分是空间电荷效应的结果。在电感耦 合等离子体中形成的离子离开截取锥后,带正电 的离子在库仑力的作用下的分离,轻离子比重离 子偏转得更多。因此在 ICP-MS 中,较轻与较重同 位素的测量同位素比小于真实值。而 TIMS 中,质 量区分效应是较轻同位素从样品灯丝中优先蒸发 的结果,这导致较轻与较重同位素的测量同位素 比值大于真实值(Becker, 2002)。ICP-MS 的主 要优势在于测定过程中发生的质量分馏与时间无 关,并且电感耦合等离子体作为离子源使得可测定 元素不再受限于元素的电离电位。同时也拥有高 于 TIMS 的灵敏度。多原子质谱干扰一直是 ICP-MS 测试中面临的主要难题,碰撞 / 反应池(简称 CRC)技术近年来取得了较大的发展,在降低多 原子质谱干扰方面取得了很好的应用效果(李冰 等,2010)。

2.3 MC-ICP-MS

多接收电感耦合的等离子体质谱是在 ICP-MS 的基础上发展而来的,通过磁场偏转,多接收器 接收等改进,进一步完善了 ICP-MS 对同位素的测 定能力。MC-ICP-MS 方法目前是非传统稳定同位 素测定中精度及测定范围最优秀的检测仪器之一(Yu et al., 2020),大有取代其他仪器测定同位 素的趋势。

影响 MC-ICP-MS 测定结果稳定性的主要因素 包括外部环境干扰、仪器自身的特性产生的干扰 以及质量歧视效应。外部环境主要是指仪器所在 环境的温度、气流、洁净度、电压等影响因素。

在仪器上引起的干扰划分为质谱干扰和非质 谱干扰。质谱干扰又分为多原子离子干扰(如 ⁴⁰ArH⁺对⁴¹K⁺)、双电荷离子干扰(如⁸⁸Sr²⁺对 ⁴⁴Ca⁺)和同质异位素干扰(如⁴⁰K 对⁴⁰Ca)(Xu et al., 2019)。其中,多原子离子干扰是最复杂 的,受仪器参数(如膜去溶和高分辨等)显著影 响。对于原子离子干扰和双电荷离子干扰可以考 虑高分辨率模式将干扰原子和离子与目标元素进 一步区分,或是优化化学分离过程尽可能去除其 他元素进而抑制干扰原子和离子的生成。MC-ICP-MS 使用 Ar 气作为载气,会出现⁴⁰Ar⁺对⁴⁰Ca⁺、 ⁴⁰ArH⁺对⁴¹K⁺的干扰,可以使用碰撞池来消除干 扰离子或是在冷等离子体模式下尽可能消减 Ar 所 产生的信号后直接测定(Li et al., 2020)。

非质谱干扰是在已经完成信号的分辨后其他 因素所导致的干扰,最常见的干扰因素来源于样 品一标样的酸度、浓度和基质不同。首先测定过 程中溶液的酸度往往会影响最终测定结果,An et al. (2014)对不同酸度 HNO₃ 稀释的标准溶液分 析时,发现酸度的差异引起了 Mg 同位素的分馏。 其次样品浓度也影响同位素测定结果,包括 K、 Mg 在内的大多数同位素测定中样品与标样中的目 标元素浓度不同都会导致明显的结果差异,如 Lin et al.(2016)调查表明样品浓度的改变,Li同位 素组成也相应改变。同时测定过程中也必须保证 待测溶液中的目标元素和干扰元素的含量符合测 定要求,否则测试结果将出现偏差,影响数据的 准确性,如Li/Na比会影响Li同位素的测定(苟 龙飞等,2017),而Na、Mg、Ca会影响K同位 素的测定(Chen et al.,2021)。与质谱干扰相比, 非质谱干扰来源更复杂,仪器型号、参数设置、 实验室环境、溶液配制等很多因素都会导致出现 非质谱干扰。

除了干扰因素外,影响实际测定的另一个主要 因素是质量歧视效应。质量歧视效应是指在同位 素分析过程中仪器和分析程序引起的分馏效应. 用以区分天然的同位素分馏。通常所采用的矫正 方法有标样--样品间插法、稀释剂法和双稀释剂 法,几种矫正方法可以联用。标样一样品间插法 是在每两个实际样品之间加入一个标准样品进行 交替测定。在 MC-ICP-MS 中随时间产生的仪器偏 移较小,连续测定的标样与实际样品产生的质量 歧视效应可以被认为是相同的,从而依靠前后两 个标样对实际样品进行校正。间插法在实际使用 中还需要注意样品和标样之间的污染,需要使用 合适的清洗液冲洗掉进样系统中残余的元素再测 定下一个样品。通常使用 2% HNO, 进行冲洗, 也 可以考虑加入 HF 或 NaF 等试剂提高清洗效率。 He et al. (2019)研究发现使用 0.6 mg·g⁻¹ NaF 相 对于使用 2% HNO, 可以明显缩短 B 同位素的清洗 时长。外标法则通过向待分析的样品中添加已知 同位素组成的其他元素作为外标,将仪器分析过 程中两种元素发生的分馏行为视为一致,以此计 算出分馏系数来矫正目标元素的质量歧视效应。 例如可用 Cu 校正 Zn 同位素(陈沙, 2016)。双 稀释剂法则专门用于4个及以上数量的稳定同位 素体系。选择两个已知组成的同位素样品与实际 样品混合,再对样品进行分离纯化和测定,最后 使用数学算法反复迭代至剥离出样品的真实同位 素值。Rudge et al. (2009)建立了双稀释剂的成 分、与样品间的配比和误差之间的数学模型,并 据此模型计算了 Ca、Fe 和 Mg 等 33 个元素的最 优稀释剂组合。

MC-ICP-MS 是目前植物样品的非传统稳定同 位素测定使用最多的仪器, Kříbek et al. (2020) 对矿区的桦树枝叶中的 Cu、Zn 同位素进行了测 定,取得了精度理想的结果。Bao et al. (2020)使 用 MC-ICP-MS 对多种地质及生物样品中的 Ca、 Mg 同位素进行分离测定, Ca 同位素的外部精度 达到 0.08‰ (2SD), Mg 同位素的外部精度达到 0.11‰ (2SD)。Sauzéat et al. (2021)测定了扁豆 标准样品及其他几种生物样品中的 Fe、Cu、Zn 同 位素比值,所得精度分别为±0.10‰,±0.05‰, 和±0.05‰。这些研究获得的测定精度显著优于 其他仪器, 这也是 MC-ICP-MS 逐渐取代其他测 试手段的主要原因。而高精度的测定使得很多植 物种同位素迁移转化行为的研究得到发展, Vaněk et al. (2019) 对白芥末中的 Ti 同位素使用 MC-ICP-MS 进行了测定; Li et al. (2021) 对夏威夷地 区的土壤及植物样品中的 K 同位素进行了测定, 反映了K同位素在土壤和植物间的迁移机制。由 于其相较于其他仪器的明显优势,可以预见未来 很长一段时间 MC-ICP-MS 将仍是植物样品同位素 测定最主要的仪器。

2.4 LA-ICP-MS 与 LA-MC-ICP-MS

激光剥蚀系统(Laser Ablation System)通过 激光将固体样品剥蚀出来,再将剥蚀出的样品颗 粒传输至电感耦合等离子体中进行离子化,以 实现对固体样品直接进行微区原位分析。激光剥 蚀系统与电感耦合等离子体质谱的联用实现了固 体样品中金属稳定同位素的直接测定(Pickhardt et al., 2005)。在很长一段时间里 TIMS 都是最 常用的固体质谱技术,用于测定电离电位低于 7 eV 的金属稳定同位素。但由于 LA-ICP-MS 和 LA-MC-ICP-MS 仪器相对于 TIMS 而言具有高灵 敏度、高精密度和准确度、几乎不限制化学元素 的电离电位、与时间无关的质量分馏以及更多的 痕量和超痕量元素分析的可能性等优势。TIMS 将 在未来越来越多地被 LA-ICP-MS 与 LA-MC-ICP-MS 取代。LA-ICP-MS 的主要干扰来自于质量歧 视效应,同时限制 LA-ICP-MS 测量精度的其他影 响因素还包括探测器死区时间、丰度灵敏度、仪 器背景、污染、质量漂移、等离子体不稳定性、 分馏效应、计数统计以及其他元素同位素的干扰 (Pickhardt et al., 2005; Becker et al., 2008) 特别是当使用低分辨率质谱仪时,干扰会严重妨碍 分析测量。目前 LA-ICP-MS 主要应用在岩石、玻 璃等固体样品的同位素测定中。Wu et al. (2009) 使用 LA-ICP-MS 对植物叶片中的 Cu 同位素进行 了高精度测定。

MC-ICP-MS 在同位素测定方面明显优于 ICP-MS,因此与激光剥蚀系统的联用也成为必然的趋 势。Walder et al. (1993) 最早尝试将激光剥蚀系 统与 MC-ICP-MS 联用,开展微区原位同位素组成 分析。以硅酸盐标准物质 NIST 610 作为分析测试 对象,采用了 Ti 作为外标元素校正 Pb 同位素的质 谱歧视,利用法拉第杯接收离子信号,^{20x}Pb/²⁰⁴Pb 的测试精度达到了 0.1% (2RSD)。但是 LA-MC-ICP-MS 测定金属稳定同位素的技术方法没有得到 进一步的推广,主要原因是大多数金属稳定同位 素在样品中的含量较低,早期的 LA-MC-ICP-MS 技术很难准确测定样品中低丰度元素的同位素。 墨尔本大学 Paul et al. (2005) 建立的微区原位低 Pb 矿物 Pb 同位素分析测试方法对 LA-MC-ICP-MS 技术进行了一次重要的改进。他们利用更为灵 敏的离子计数器(SEM)收集²⁰⁴Pb 弱离子信号, 结合法拉第杯接收器收集 208Pb、207Pb 和 206Pb 强离 子信号。采用这种新的测试技术,可将空间分辨 率提高到 100 μ m,测试铅含量低至 10 μ g·g⁻¹以 下的地质样品。之后飞秒激光剥蚀系统的发展极 大的促进了微区原位同位素分析的发展(Shaheen et al., 2012)。飞秒激光在消除剥蚀过程的热效 应、提高样品剥蚀效率和降低颗粒物粒径方面具 有显著的进步。同LA-ICP-MS一样,目前激光 剥蚀系统与多接受电感耦合等离子体质谱的联用 基本都用于地质样品的测定,而植物样品的测定 少有涉及。主要是因为一方面植物样品原位分析 时精度不如溶液法,另一方面目前激光剥蚀系统 测定同位素的研究人员多为地质领域,植物领域 的研究人员较少,导致国际上少有成熟且适用于 LA 的植物标准样品。Frick et al. (2019)使用 LA-MC-ICP-MS 对几种植物样品中的硅同位素进行测 定,标准样品所测得结果基本与溶液法一致,但 原位分析的精度低于溶液法两倍以上,激光剥蚀 在植物样品同位素高精度测定方面的技术仍需要 更多的研究与探索,也需要加强多学科之间的交 叉联合,以更好的发挥该技术具有的潜力。

3 展望

(1)植物样品非传统稳定同位素储库数据仍 待完善。目前非传统稳定同位素储库研究多聚焦 于地质样品,植物样品的同位素储库还相当不完 善,很多近年来新兴的同位素储库测量都比较有 限,不少储库数据也存在一定争议。

(2)目前仍需要建立更精确的同位素分析方法,获得更精确数据的能力将助力于更多新成果的发现。一方面碰撞反应池与多接收电感耦合等离子体质谱联用技术对很多元素干扰有着良好的消除效果,是近期新的非传统稳定同位素研究的重点。另一方面使用激光剥蚀系统进行微区原位分析也将成为未来植物样品中非传统稳定同位素研究努力的方向。

(3)需要更加简便快捷的非传统稳定同位素 分析测定方法。目前非传统稳定同位素样品前处 理及测定过程耗时长、成本高,多被用来进行理 论研究。而更加简便快捷的方法将有助于非传统 稳定同位素进行实时分析,从而拓宽应用范围。

(4)实验研究植物样品同位素分馏机制的工作仍然不足。受限于实验条件和分析技术,加上不同植物在不同的生长阶段、环境条件下发生的同位素分馏机制非常复杂多样,开展这类研究的课题组相对不足。但这类研究本就是植物非传统稳定同位素研究的核心方向,也是未来很长一段时间的研究热点。

参考文献

- 白江昊, 刘 芳, 张兆峰, 等. 2020. 非传统稳定同位素分 析技术要点 [J]. *地学前缘*, 27(3): 1–13. [Bai J H, Liu F, Zhang Z F, et al. 2020. Key aspects of non-traditional isotope analysis [J]. *Earth Science Frontiers*, 27(3): 1–13.]
- 陈 沙. 2016. Zn 同位素分析方法及地幔交代过程中 Zn 同 位素分馏 [D]. 合肥:中国科学技术大学. [Chen S. 2016. Zn isotope analysis method and Zn isotope fractionation during mantle metasomatism [D]. Hefei: University of Science and Technology of China.]
- 苟龙飞,金章东,邓 丽,等.2017. 高效分离 Li 及其同 位素的 MC-ICP-MS 精确测定 [J]. *地球化学*,46(6): 528-537. [Gou L F, Jin Z D, Deng L, et al. 2017. Efficient purification for Li and high-precision and accuracy determination of Li isotopic compositions by MC-ICP-MS [J]. *Geochimica*, 46(6): 528-537.]
- 荷体忠,唐文华,张文华,等.2012.氢化物发生-原子荧光 光谱法测定植物样品中的硒 [J]. 光谱学与光谱分析, 32(5):1401-1404. [Gou T Z, Tang W H, Zhang W H, et al. 2012. Determination of selenium in plant samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 32(5): 1401-1404.]

- 贺茂勇, 逯 海,金章东,等. 2012. 人牙齿中锶的特效树脂 分离及其同位素测定 [J]. 分析化学, 40(7): 1109–1113.
 [He M Y, Lu H, Jin Z D, et al. 2012. Separation and isotopic measurement of Sr in tooth samples using selective specific resins [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 40(7): 1109–1113.]
- 贺茂勇,肖应凯,赵志琦,等. 2011. 低硼富含有机质的河/ 雨水正热电离硼同位素的测定 [J]. 分析化学, 39(4): 552-555. [He M Y, Xiao Y K, Zhao Z Q, et al. 2011. Positive thermal ionization mass spectrometric analysis of boron isotope on river/rain water with low content and rich organic matter [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 39(4): 552-555.]
- 黄方,田笙谕.2018.若干金属稳定同位素体系的研究 进展:以中国科大实验室为例 [J]. 矿物岩石地球化 学通报,37(5):793-811. [Huang F, Tian S Y. 2018. Recent advances of metal stable isotope geochernistry studies [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 37(5):793-811.]
- 李 冰,胡静宇,赵墨田. 2010. 碰撞 / 反应池 ICP-MS 性 能及应用进展 [J]. 质谱学报, 31(1): 1-11. [Li B, Hu J Y, Zhao M T. 2010. The performance and application on the collision/reaction cell ICP-MS [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 31(1): 1-11.]
- 李世珍,朱祥坤,吴龙华,等.2011. 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]. *矿物学报*, 31(S1):1009. [Li S Z, Zhu X K, Wu L H, et al. 2011. 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]. Acta Mineralogica Sinica, 31(S1):1009.]
- 李艳香,梁 婷,汤 行,等.2010. 乙醇基体改进 ICP-MS 法直接测定植物中的痕量 As、Se、Sb 和 Te [J]. 分析试验室, 29(5): 29-32. [Li Y X, Liang T, Tang X, et al. 2010. Direct determination of As, Se, Sb and Te in plants by inductively coupled plasma mass spectrometry using ethanol as a matrix modifiers [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 29(5): 29-32.]
- 林 立,陈 光,陈玉红.2011. 离子色谱-电感耦合等 离子体质谱法测定植物性样品中的碘及其形态 [J]. *色谱*, 29(7): 662-666. [Lin L, Chen G, Chen Y. 2011. Determination of iodine and its species in plant samples using ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 29(7): 662-666.]

地球环境学报

- 刘 垒,张相龙,李博仑,等. 2013. 预处理方法对植物生物质中钾元素含量测定的影响 [J]. 天津科技大学学报, 28(5): 38-42. [Liu L, Zhang X L, Li B L, et al. 2013. Effect of pretreatment on the measurement of potassium content in plant biomass [J]. Journal of Tianjing University of Science & Technology, 28(5): 38-42.]
- 刘亚轩,李晓静,白金峰,等.2013. 植物样品中无机元素分析的样品前处理方法和测定技术 [J]. *岩矿测试*,32(5): 681-693. [Liu Y X, Li X J, Bai J F, et al. 2013. Review on sample pretreatment methods and determination techniques for inorganic elements in plant samples [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 32(5): 681-693.]
- 刘峪菲,祝红丽,刘 芳,等.2015. 钙同位素化学分离方法 研究 [J]. *地球化学*,44(5): 469–476. [Liu Y F, Zhu H L, Liu F, et al. 2015. Methodological study of chemical separation of calcium for TIMS measurements [J]. *Geochimica*, 44(5): 469–476.]
- 邱爱军, 汪河滨, 马 玲. 2012. 胡杨、灰叶胡杨花粉中矿 质元素含量的测定 [J]. *江苏农业科学*, 40(3): 298-299. [Qiu A J, Wang H B, Ma L. 2012. Determination of mineral elements in pollen of *Populus euphratica* and *Populus pruinosa* [J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 40(3): 298-299.]
- 施燕支, 王英锋, 贺闰娟, 等. 2005. 应用普通 ICP-MS 和八 极杆碰撞 / 反应池 (ORS) 技术测定动植物样品中的 As 和 Se 的比较 [J]. 光谱学与光谱分析, 25(6): 955–959. [Shi Y Z, Wang Y F, He R J, et al. 2005. Determination of As and Se in animal and plant samples by the normal ICP-MS with and without octupole reaction system and the ICP-MS with ORS [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 25(6): 955–959]
- 汪 雨,李家熙. 2009. 高分辨连续光源原子吸收光谱 法测定植物中的硫 [J]. 光谱学与光谱分析, 29(5): 1418–1421. [Wang Y, Li J. 2009. Determination of sulfur in plant using a high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 29(5): 1418–1421.]
- 汪 雨,刘晓端. 2009. 高分辨连续光源原子吸收光谱法测 定植物中的磷 [J]. 岩矿测试, 28(2): 113-118. [Wang Y, Liu X. 2009. Determination of phosphorus in plants using high resolution continuum source-atomic absorption spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 28(2): 113-118.]
- 王 昆,李伟强,李石磊.2020. 钾稳定同位素研究综

述 [J]. 地学前缘, 27(3): 104–122. [Wang K, Li W Q, Li S L. 2020. Stable potassium isotope geochemistry and cosmochemistry [J]. *Earth Science Frontiers*, 27(3): 104–122.]

- 王莲珍,李国会,樊守忠. 1991. 植物样品的八种分解方法以及灰化温度和元素损失的关系 [J]. 物探与化探, 15(2): 99-105. [Wang L Z, Li G H, Fan S. 1991.
 Eight methods for decomposition of vegetation samples and the relation between ashing temperature and loss of element concentration [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 15(2): 99-105.]
- 吴志鹏,肖 伟,关 雎,等. 2019. 微波消解-电感耦合等 离子体发射光谱法测定固体生物质燃料中 8 种元素 [J]. 化学分析计量, 28(2): 83-88. [Wu Z P, Xiao W, Guan J, et al. 2019. Determination of 8 elements in solid biomass fuels by microwave digestion-ICP-OES [J]. Chemical Analysis and Meterage, 28(2): 83-88.]
- 邢大荣. 1986. 干式灰化法植物标准试样桃叶中元素的损失 [J]. 国外医学(卫生学分册), (3): 182-183. [Xing D R. Loss of elements in peach leaves of plant standard samples by dry ashing method [J]. Foreign Medicine (Health Division), (3): 182-183.]
- 颜 妍,崔建勇,张天睿,等.2019. 表面热电离同位素 稀释质谱法的计算及质量分馏效应校正 [J]. *质谱学* 报,40(5): 492–498. [Yan Y, Cui J Y, Zhang T R. 2019. Calculation methods and mass fractionation correction of spiked isotopic with thermal ionization isotope dilution mass spectrometry [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 40(5): 492–498.]
- 朱若华,王 娟,施燕支.2007. 电感耦合等离子体质谱法 测定植物中痕量钯的光谱干扰消除方法的研究 [J]. 光 谱学与光谱分析, 27(4): 792–795. [Zhu R H, Wang J, Shi Y Z. 2007. Elimination of spectral interference in the determination of trace palladium in plants by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 27(4): 792–795.]
- Akinyele I O, Shokunbi O S. 2015. Comparative analysis of dry ashing and wet digestion methods for the determination of trace and heavy metals in food samples [J]. *Food Chemistry*, 173: 682–684.
- An Y J, Wu F, Xiang Y X, et al. 2014. High-precision Mg isotope analyses of low-Mg rocks by MC-ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 390: 9–21.

Bao Z A, Zong C L, Chen K Y, et al. 2020. Chromatographic

purification of Ca and Mg from biological and geological samples for isotope analysis by MC-ICP-MS [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 448: 116268. DOI: 10.1016/j.ijms.2019.116268.

- Becker J S, Sela H, Dobrowolska J, et al. 2008. Recent applications on isotope ratio measurements by ICP-MS and LA-ICP-MS on biological samples and single particles [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 270(1/2): 1–7.
- Becker J S. 2002. State-of-the-art and progress in precise and accurate isotope ratio measurements by ICP-MS and LA-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(9): 1172–1185.
- Bianchi T S, Cui X Q, Blair N E, et al. 2018. Centers of organic carbon burial and oxidation at the land-ocean interface [J]. Organic Geochemistry, 115: 138–155.
- Borovička J, Ackerman L, Rejšek J. 2021. Cadmium isotopic composition of biogenic certified reference materials determined by thermal ionization mass spectrometry with double spike correction [J]. *Talanta*, 221: 121389. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121389.
- Chaplot V. 2021. Evidences of plants' impact on land degradation and climate change: an urgent call for new multidisciplinary research [J]. *Geoderma*, 392: 114984. DOI: 10.1016/j.geoderma.2021.114984.
- Chen H, Saunders N J, Jerram M, et al. 2021. High-precision potassium isotopic measurements by collision cell equipped MC-ICPMS [J]. *Chemical Geology*, 578: 120281. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2021.120281.
- Dahl T W, Arens S K M. 2020. The impacts of land plant evolution on Earth's climate and oxygenation state an interdisciplinary review [J]. *Chemical Geology*, 547: 119665. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2020.119665.
- Dong Y X, Cui Y, Wang J Y, et al. 2021. Paleozoic carbon cycle dynamics: insights from stable carbon isotopes in marine carbonates and C3 land plants [J]. *Earth-Science Reviews*, 222: 103813. DOI: 10.1016/j.earscirev.2021.103813.
- Erban Kochergina Y V, Novak M, Erban V, et al. 2021. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotope ratios in trees as an archaeological tracer: limitations of linking plant-biomass and bedrock Sr isotope signatures [J]. *Journal of Archaeological Science*, 133: 105438. DOI: 10.1016/j.jas.2021.105438.
- Frick D A, Schuessler J A, Sommer M, et al. 2019. Laser ablation *in situ* silicon stable isotope analysis of phytoliths [J].

Geostandards and Geoanalytical Research, 43(1): 77–91.

- Gaillardet J, Lemarchand D, Göpel C, et al. 2001. Evaporation and sublimation of boric acid: application for boron purification from organic rich solutions [J]. *Geostandards Newsletter*, 25(1): 67–75.
- He M Y, Deng L, Lu H, et al. 2019. Elimination of the boron memory effect for rapid and accurate boron isotope analysis by MC-ICP-MS using NaF [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(5): 1026-1032.
- He M Y, Jin Z D, Luo C G, et al. 2015. Determination of boron isotope ratios in tooth enamel by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after matrix separation by ion exchange chromatography [J]. *Journal* of the Brazilian Chemical Society, 26(5): 949–954.
- He Y S, Wang Y, Zhu C W, et al. 2017. Mass-independent and mass-dependent Ca isotopic compositions of thirteen geological reference materials measured by thermal ionisation mass spectrometry [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(2): 283–302.
- Hoenig M. 2001. Preparation steps in environmental trace element analysis— facts and traps [J]. *Talanta*, 54(6): 1021-1038.
- Kříbek B, Míková J, Knésl I, et al. 2020. Uptake of trace elements and isotope fractionation of Cu and Zn by birch (*Betula pendula*) growing on mineralized coal waste pile [J]. *Applied Geochemistry*, 122: 104741. DOI: 10.1016/j. apgeochem.2020.104741.
- Li W S, Liu X M, Hu Y, et al. 2021. Potassium isotopic fractionation in a humid and an arid soil-plant system in Hawai'I [J]. *Geoderma*, 400: 115219. DOI: 10.1016/ j.geoderma.2021.115219.
- Li X Q, Han G L, Zhang Q, et al. 2020. An optimal separation method for high-precision K isotope analysis by using MC-ICP-MS with a dummy bucket [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(7): 1330–1339.
- Lin J, Liu Y S, Hu Z C, et al. 2016. Accurate determination of lithium isotope ratios by MC-ICP-MS without strict matrix-matching by using a novel washing method [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(2): 390–397.
- Llorent-Martínez E J, Fernández-de Córdova M L, Ortega-Barrales P, et al. 2013. Characterization and comparison of the chemical composition of exotic superfoods [J]. *Microchemical Journal*, 110: 444–451.
- Marguí E, Queralt I, Carvalho M L, et al. 2005. Comparison

of EDXRF and ICP-OES after microwave digestion for element determination in plant specimens from an abandoned mining area [J]. *Analytica Chimica Acta*, 549(1/2): 197–204.

- Marques T L, Nóbrega J A. 2017. Fast and simple flowbatch extraction procedure for screening of macro and micronutrients in dried plant leaves by ICP OES [J]. *Microchemical Journal*, 134: 27–34.
- Midwood A J, Proe M F, Harthill J J. 2000. Use and analysis by thermal ionisation mass spectrometry of ²⁶Mg and ⁴¹K to assess mineral uptake in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) [J]. *Analyst*, 125(3): 487–492.
- Niemelä M, Perämäki P, Piispanen J, et al. 2004. Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS [J]. *Analytica Chimica Acta*, 521(2): 137–142.
- Paul B, Woodhead J D, Hergt J. 2005. Improved in situ isotope analysis of low-Pb materials using LA-MC-ICP-MS with parallel ion counter and Faraday detection [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(12): 1350–1357.
- Pickhardt C, Dietze H J, Becker J S. 2005. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for direct isotope ratio measurements on solid samples [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 242(2/3): 273-280.
- Rudge J F, Reynolds B C, Bourdon B. 2009. The double spike toolbox [J]. *Chemical Geology*, 265(3/4): 420–431.
- Sauzéat L, Costas-Rodríguez M, Albalat E, et al. 2021. Intercomparison of stable iron, copper and zinc isotopic compositions in six reference materials of biological origin [J]. *Talanta*, 221: 121576. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121576.
- Shaheen M E, Gagnon J E, Fryer B J. 2012. Femtosecond (fs) lasers coupled with modern ICP-MS instruments provide new and improved potential for in situ elemental and isotopic analyses in the geosciences [J]. *Chemical Geology*, 330/331: 260–273.
- Smith F E, Arsenault E A. 1996. Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry [J]. *Talanta*, 43(8): 1207–1268.
- Sucharová J, Suchara I. 2006. Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures [J]. *Analytica Chimica Acta*,

576(2): 163-176.

- Suquila F A C, Scheel G L, de Oliveira F M, et al. 2019. Assessment of ultrasound-assisted extraction combined with supramolecular solvent-based microextraction for highly sensitive cadmium determination in medicinal plant sample by TS-FF-AAS [J]. *Microchemical Journal*, 145: 1071–1077.
- Vaněk A, Holubík O, Oborná V, et al. 2019. Thallium stable isotope fractionation in white mustard: implications for metal transfers and incorporation in plants [J]. *Journal* of Hazardous Materials, 369: 521–527.
- Walder A J, Abell I D, Platzner I, et al. 1993. Lead isotope ratio measurement of NIST 610 glass by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 48(3): 397–402.
- Wang L W, Jin Y L, Weiss D J, et al. 2021. Possible application of stable isotope compositions for the identification of metal sources in soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 407: 124812. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124812.
- Wang Y, Wu B, Berns A E, et al. 2020. Magnesium isotope fractionation reflects plant response to magnesium deficiency in magnesium uptake and allocation: a greenhouse study with wheat [J]. *Plant and Soil*, 455: 93–105.
- Wu B, Zoriy M, Chen Y X, et al. 2009. Imaging of nutrient elements in the leaves of *Elsholtzia splendens* by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) [J]. *Talanta*, 78(1): 132–137.
- Xiao J, Vogl J, Rosner M, et al. 2019. A validated analytical procedure for boron isotope analysis in plants by MC-ICP-MS [J]. *Talanta*, 196: 389–394.
- Xu Y K, Hu Y, Chen X Y, et al. 2019. Potassium isotopic compositions of international geological reference materials [J]. *Chemical Geology*, 513: 101–107.
- Yu Y, Siebert C, Fietzke J, Goepfert T, et al. 2020. The impact of MC-ICP-MS plasma conditions on the accuracy and precision of stable isotope measurements evaluated for barium isotopes [J]. *Chemical Geology*, 549(3): 119697. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2020.119697.
- Zhu H L, Zhang Z F, Wang G Q, et al. 2016. Calcium isotopic fractionation during ion-exchange column chemistry and thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) determination [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(2): 185–194.