

李子夏, 逯海. 一步离子交换-多接收电感耦合等离子体质谱法测定高钙生物样品的硼同位素组成[J]. 岩矿测试, 2020, 39(3):417-424.

LI Zi-xia, LU Hai. One-step Ion-exchange Separation and Measurement of Boron Isotope Ratios in High Calcium Biological Samples with MC-ICP-MS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(3):417-424.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201909290141】

一步离子交换-多接收电感耦合等离子体质谱法测定高钙生物样品的硼同位素组成

李子夏¹, 逯海²

(1. 西安医学院口腔医学院, 陕西 西安 710021;
2. 中国计量科学研究院, 北京 100013)

摘要: 硼是生物样品(牙齿或骨骼)中重要的微量元素,其含量和同位素组成可以指示宿主的食物摄入、迁移和健康信息,因此生物样品中的硼同位素是重要的环境示踪剂。但生物样品中钙含量较高(>90%),无法采用常规的硼特效树脂分离流程进行硼同位素的分离富集。本文采用醋酸-醋酸铵缓冲液(pH=6.0)替代以往使用的氨水作为树脂再生溶液,将硼特效树脂吸附硼的pH值从8~9降至6.0,从而避免了富含钙的生物样品在碱性条件下(pH=8~9)容易生成沉淀的难题,只需一步离子交换就能富集生物样品中的硼。样品经分离后其中的硼同位素采用多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)的“标准-样品-标准”交叉法进行测定。结果表明:采用一步离子交换法分离富集,MC-ICP-MS测定生物样品(牙齿)中硼同位素的测试精度小于0.42‰,达到与其他分离和测试方法相同的水平。该方法不仅适用于牙齿和骨骼等高钙生物样品的硼同位素示踪,且为高钙土壤和海洋沉积物样品的分析提供了借鉴。

关键词: 生物样品; 硼同位素; 离子交换; 硼特效树脂; 醋酸-醋酸铵缓冲液; 多接收电感耦合等离子体质谱法

要点:

(1) 醋酸-醋酸铵缓冲液(pH=6.0)作为硼特效树脂再生溶液,避免了富含钙的生物样品在碱性条件下(pH=8~9)生成沉淀。

(2) 采用硼特效树脂(pH=6.0)一步离子交换法富集生物样品中的硼。

(3) 采用MC-ICP-MS“标准-样品-标准”交叉法高精度测定生物样品的硼同位素。

中图分类号: O657.63; O628 **文献标识码:** A

硼是生物样品(牙齿和骨骼)中重要的一种微量元素^[1],硼的信息可以指示人或者动物的饮食结构、迁移特效或者健康状况^[2-5]。因此,考古学家和地质学家可以通过生物样品硼元素和同位素信息追溯历史时期人或者动物的饮食或者生活习性的改变,进而推测历史时期的气候环境变化^[6-8]。硼有两个同位素(¹⁰B、¹¹B),其相对质量差比较大,同位素分馏显著,自然界的分馏超过150‰。生物样品中的硼分馏显著,使得生物样品中硼同位素可以成为有效的环境示踪剂^[9]。国内外科学家通过对生物样品中硼同位素的初步研究均表明硼同位素具有巨大的应用潜力。如Bernard等^[10]将非洲哺乳动物牙齿或骨骼的硼同位素值($\delta^{11}\text{B}$)与生态学上其他稳定同位素指标进行比较,研究表明记录在哺乳动物骨骼中的 $\delta^{11}\text{B}$ 主要

著,自然界的分馏超过150‰。生物样品中的硼分馏显著,使得生物样品中硼同位素可以成为有效的环境示踪剂^[9]。国内外科学家通过对生物样品中硼同位素的初步研究均表明硼同位素具有巨大的应用潜力。如Bernard等^[10]将非洲哺乳动物牙齿或骨骼的硼同位素值($\delta^{11}\text{B}$)与生态学上其他稳定同位素指标进行比较,研究表明记录在哺乳动物骨骼中的 $\delta^{11}\text{B}$ 主要

是饮食的信号,且反映的是第二营养级;我国学者尝试用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对牙齿中硼同位素进行研究,结果表明,不同地区人齿中硼同位素差异较大^[6]。因受制于生物样品前处理的困难,对硼同位素的运用研究停滞不前。

生物样品硼含量的测定相对比较简单。样品研磨后,采用酸消解后即可采用仪器进行测定^[11-14]。而与之相比,硼同位素的测定要复杂得多。目前测定硼同位素常用的方法是热电离质谱法(TIMS)和多接收电感耦合等离子体质谱法(MC-ICP-MS)^[15-16]。在采用这两种质谱技术测试之前,都需要对样品中的硼进行纯化富集,去除基体元素和降低同质异位素对质谱测定的干扰。富集纯化硼同位素常用的方法是采用离子交换树脂 Amberlite IRA 743 交换分离法^[15-17]。该树脂是硼特效树脂,对硼具有选择性吸附,且主要吸附 $B(OH)_4^-$ 离子。前人实验方法均建议样品溶液的 pH 值在 8~9,硼的吸附效果较好,因此实验过程中通常采用氨水作为再生溶液对硼特效树脂进行处理。而高钙生物样品(如人齿)的主要成分为羟磷灰石,含有大量钙和镁等元素,在碱性条件下,钙和镁会形成能强烈吸附硼的、难溶于水的氢氧化物,如 $Ca(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 等,使得其中的硼无法被硼特效树脂吸附,硼的回收率大大降低,产生明显的硼同位素分馏。众多学者采用了不同的方法克服这种问题,如在过硼特效树脂之前,先过一步阳离子交换树脂,去除部分阳离子,或者通过多次溶解沉淀以及过三步离子交换离子的方法加以解决。这些方法虽然取得较好的实验结果,但是实验流程比较冗长,费时费力^[18-19]。

是否有一种合适的硼同位素前处理方法,既能满足高钙生物样品不生成沉淀,又能满足被硼特效树脂定量吸附的要求,这是生物样品硼同位素示踪得到广泛运用的基础。本文从硼特效树脂吸附特性出发,研究了 pH 值对硼特效树脂吸附性能的影响、不同 pH 值条件下溶液体积对硼特效树脂吸附性能的影响和高钙生物样品适宜的 pH 值等,最终采用醋酸-醋酸铵缓冲液(pH=6.0)替代以前使用氨水作为树脂再生溶液,将硼特效树脂 Amberlite IRA 743 吸附 pH 值从以前的 8~9 降至 6.0,以避免高钙生物样品在碱性条件下容易生成沉淀,由此建立了高钙生物样品的硼同位素前处理方法。分离富集溶液采用 MC-ICP-MS 的“标准-样品-标准”交叉法进行硼同位素测定,建立了高钙生物样品硼同位素的高精度测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器和主要装置

NeptunePlus 型多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS,美国 Thermo Scientific 公司):该仪器的同位素质量检测范围为 4~310amu(原子质量单位),最高分辨率(5%,95%) ≥ 8000 。配备 9 个法拉第杯、3 个二次电子倍增器、4 个小型离散电子倍增器和 1 个阻滞四极透镜。同时该仪器配备有 Aridus II 膜去溶雾化系统,可降低溶样所用溶剂对仪器检测系统的干扰,检测灵敏度提高 4~10 倍,改进了检测信号的稳定性。主要用于检测 B、Li、Mg、Fe、Cu、Zn 等非传统稳定同位素和 Hf、Sr、Nd 等放射成因的同位素,可广泛用于地球、环境、农业等科学领域。

NexION 300D 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国 PerkinElmer 公司):该仪器同时具备标准、碰撞和反应三种消除干扰模式的系统。标准模式可应用于简单的常规分析,碰撞模式适用于半定量分析、环境样品检测和未知物分析,反应模式可以获得最佳检测限。

UltraCLAVE 超级微波消解系统(意大利 Milestone 公司)。

离子交换柱:Saville 微柱(220-005-032-047-20,直径 3.2mm),使用时将微柱截到 3.5cm。

筛板(深圳逗点生物技术有限公司)。

亚沸蒸馏器:DST-1000(美国 Saville 公司)。

pH 计:梅特勒高精度 FiveEasy™ 台式 pH 计(FE28),pH 精度为 ± 0.01 pH。

1.2 标准物质和主要试剂

硼同位素标准物质(NIST 951)。其标准值 $^{11}B/^{10}B = 4.05229 \pm 0.00028$ ^[1]。

实验所用超纯水经 Milli-Q 系统纯化,电阻率为 $18.2 M\Omega \cdot cm$ 。

双氧水和硝酸为超纯(UP)级(苏州晶瑞化学股份有限公司),其中硝酸经 DST-1000 亚沸蒸馏纯化后使用。

硼特效离子交换树脂 Amberlite IRA 743 从国外购买,用时粉碎至约 80~100 目。

冰醋酸(色谱纯,美国 J. T. Baker 公司)。醋酸铵(色谱纯, $\geq 99.0\%$,美国 Fluka 公司)。

醋酸-醋酸铵缓冲液(pH=6.0):称取 100g 醋酸铵,加入 300mL 水使其溶解,加 7mL 冰醋酸,摇匀。

所有实验均在超净化学实验室完成。

1.3 实验方法

1.3.1 不同 pH 值和不同上样体积对 Amberlite IRA 743 硼特效树脂吸附性能影响实验

为了系统研究溶液 pH 值对硼特效树脂吸附性能的影响,配制不同 pH 值(1~14)的含硼溶液进行不同 pH 值和不同上样体积对 Amberlite IRA 743 硼特效树脂吸附性能影响实验。实验中用高纯硼酸配制硼浓度为 500μg/L 的溶液,溶液的 pH 用 pH 计测定。溶液的酸碱度通过滴加纯化后的硝酸或氨水进行调节。

(1)为了研究不同 pH 值对 Amberlite IRA 743 交换吸附硼的影响,取不同 pH 下,含硼 500μg/L 的溶液 10mL,利用硼特效树脂进行动态吸附,用 2% 硝酸作为洗脱液进行洗脱,洗脱过后的溶液用 ICP-MS测定硼的含量,计算硼的回收率。

(2)为了研究不同 pH 值下,溶液上样体积对 Amberlite IRA 743 交换吸附硼的影响,获得不同 pH 值(pH=1.0、2.5、3.2、4.4、5.0、6.0、7.2)的含硼溶液。实验时取不同体积的溶液上样,利用硼特效树脂进行动态吸附,用 2% (V/V) 硝酸作为洗脱液进行洗脱,洗脱过后的溶液用 ICP-MS 测定硼的含量,计算硼的回收率。

1.3.2 牙齿样品消解

采集不同地区(三亚、重庆和西宁)的现代人离体牙样品,样品编号为:牙齿-1、牙齿-2 和牙齿-3。收集离体牙样品进行牙釉质和牙本质分离,首先采用金刚石线切割机将离体牙切割两半,再用塑料钳子将牙釉质和牙本质分开,获得的牙釉质用玛瑙研钵研磨至 200 目(75μm)。

微波消解是目前样品微量元素测定前普遍使用的消解方法^[20-21]。本实验采用微波消解的方法对牙齿样品进行消解。实验中称取 50mg 牙齿样品加入 3mL 50% 的硝酸和 2mL 30% 的双氧水溶液,轻轻晃动消解罐,放入 UltraCLAVE 微波消解系统中,待消解完毕、样品冷却后用 2% 的高纯硝酸定容至 25mL,待用。同步进行试剂空白实验,为了控制消解质量,对国际骨灰(SRM NIST 1400)和骨粉(SRM NIST 1486)标准样品也采用同样方法进行消解备测。

1.3.3 离子交换柱准备

分离实验所用的离子交换柱为 PFA(聚四氟乙烯),用时截取 3.5cm,首次用 Milli-Q 水浸泡,弃去上浮颗粒,再用 3mol/L 硝酸清洗多次,湿法装柱。硼特效树脂 Amberlite IRA 743 在使用前均用“硝酸

－水－再生溶液(醋酸－醋酸铵缓冲液)－水”进行清洗和再生。

1.3.4 牙齿样品硼同位素分离富集流程

取经消解的牙齿样品,首先用醋酸－醋酸铵缓冲溶液调节溶液 pH 为 6.0,然后将样品溶液通过硼特效树脂 Amberlite IRA 743 分离富集,树脂经 Milli-Q 超纯水洗至中性后,用醋酸－醋酸铵缓冲液去除其他杂质离子,再用 Milli-Q 超纯水洗至中性,最后采用 5mL 2% 硝酸洗脱所吸附的硼,收集淋洗液。溶液的浓度约为 50ng/mL。将其进行编号,待测。详细的实验步骤列于表 1。

表 1 硼同位素分离富集步骤

Table 1 Precedure of seperation and enrichment for boron using Amberlite IRA 743 resin

步骤	离子交换程序	试剂
1	样品准备(pH=6)	－
2	树脂柱平衡	2% 硝酸(0.5mL×4)
		超纯水(0.5mL×8)
		醋酸－醋酸铵缓冲液(0.5mL×4)
3	上样(pH=6)	超纯水(0.5mL×2)
		－
		超纯水(0.5mL×4)
4	清洗	醋酸－醋酸铵缓冲液(0.5mL×4)
		超纯水(0.5mL×4)
		超纯水(0.5mL×4)
5	洗脱	2% 硝酸(0.5mL×10)
6	拖尾检测	2% 硝酸(0.5mL×2)

1.3.5 硼含量和硼同位素测定

ICP-MS 是目前测定微量元素含量及其形态的主要技术手段之一^[22-24],本实验对硼含量的测定也采用 ICP-MS,测定流程按照 ICP-MS 通用调谐方法。首先以浓度为 1.00μg/L,含 Li、Be、Co、In、U 等元素的调谐液按仪器操作要求将仪器调节至最佳状态。射频功率、采样深度和载气流量是 ICP-MS 最重要的工作参数,条件优化以灵敏度、氧化物和双电荷产率为考察指标。仪器的主要工作参数如下:射频功率 1400W,辅助气流速 0.4L/min,冷却气流速 1.26L/min,镍采样锥深度 1.1mm,截取锥深度 0.9mm,数据采集模式为主跳峰。仪器调谐完成后,对硼标准系列溶液和牙齿样品进行测定。

硼同位素的测定采用 NeptunePlus 型 MC-ICP-MS。MC-ICP-MS 是目前实验室普遍使用的测定固体同位素的仪器^[25-26]。测量采用多接收同时测量方式,Faraday 接收器 H3 和 L3 分别接收¹¹B

和¹⁰B。将分离后的样品以 2% 硝酸介质引入仪器^[27-28]。

实验中,采用 100ng/mL NIST 951 调谐仪器参数,以取得最佳灵敏度,同时排列检测器的位置,以满足同时接收、同时检测的要求。用 MC-ICP-MS 测定硼同位素,尽管不能用内标进行仪器的质量分馏校正,但可以如同 O、C 和 N 等气体同位素一样采用“标准-样品-标准”交叉技术(“standard-sample-standard” bracketing technique, SSB),消除质谱仪的质量歧视效应。硼同位素值计算式为:

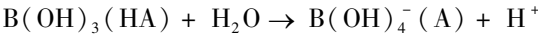
$$\delta^{11}\text{B}(\text{‰}) = \left\{ \left(\frac{{}^{11}\text{B}}{{}^{10}\text{B}} \right)_{\text{sample}} / \left[\left(\frac{{}^{11}\text{B}}{{}^{10}\text{B}} \right)_{\text{std-1}} + \left(\frac{{}^{11}\text{B}}{{}^{10}\text{B}} \right)_{\text{std-2}} \right] / 2 - 1 \right\} \times 1000$$

测样时每组 (block) 收集 20 个数据,共采集 3~5 组,统计获得该样品的硼同位素比值。相邻两次测试之间用 2% 硝酸、Milli-Q 水和 2% 硝酸交叉清洗。

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 值对硼特效树脂吸附性能的影响

Amberlite IRA 743 是一种广泛采用的硼特效离子交换树脂,主要与硼酸根离子结合形成络合物,达到对硼的选择性吸附。研究表明,硼酸在水中可以结合水中的 OH⁻ 形成 B(OH)₄⁻,水溶液中硼酸一般以 B(OH)₃ 和 B(OH)₄⁻ 两种形式存在,二者随 pH 值的变化可以互相转化:



因此,当溶液为碱性时,溶液中 B(OH)₄⁻ 丰度比高,硼特效树脂的吸附效果要好。不同的学者曾研究不同 pH 值下硼特效树脂的吸附性能。其中,Leeman 等^[29] 和 Xiao 等^[30] 建议溶液的 pH 值为碱性,而 Davidson 等^[31] 则认为溶液的 pH 值为 5.0 即可达到较高吸附效果。

图 1 是吸附回收率和溶液 pH 值的关系。结果表明,当溶液 pH 值在 3~13 之间时,硼的回收率接近 100%。只有当 pH 值为 1、2 和 14 时,回收率才明显变化,分别是 13%、101% 和 94.3%。为什么硼特效树脂能在一定酸性条件下吸附硼呢? 这是因为 Amberlite IRA 743 树脂的叔胺离子交换基团除了能强烈地吸附硼酸根阴离子以外,还能吸附 NO₃⁻、Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 等阴离子。在较强酸性溶液中,硼主要以 B(OH)₃ 形式存在,但溶液中存在的 NO₃⁻、Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 等阴离子首先会部分被 Amberlite IRA 743 树脂吸附而置换出 OH⁻ 离子,使交换柱中溶液的 pH

升高,当溶液 pH 达到一定值时,溶液中的 B(OH)₃ 会形成 B(OH)₄⁻,被 Amberlite IRA 743 树脂吸附。NO₃⁻、Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 等阴离子是大量的,交换柱中溶液的 pH 值将很快升高,保证了硼以 B(OH)₄⁻ 的形式被定量吸附^[32-33]。

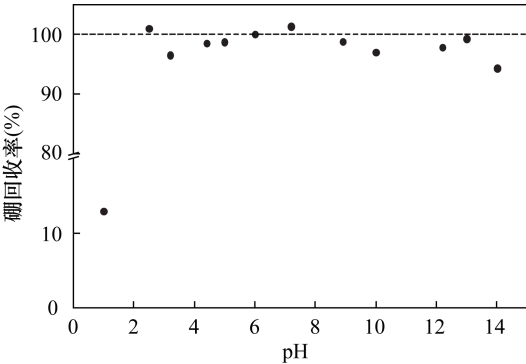


图 1 硼特效树脂的吸附回收率和上样溶液 pH 值关系
Fig. 1 Relationship of adsorption recoveries of boron-special resin and solution pH

2.2 不同 pH 值下溶液体积对硼特效树脂吸附性能的影响

图 2 是不同 pH 值下,上样体积对硼特效树脂吸附性能的影响。实验结果清楚地表明,随着溶液 pH 值的降低,若要硼回收率达到 100% 时,上样的溶液体积逐渐减少。当溶液 pH 值为 1.0 时,0.5mL 交换溶液中硼回收率为 98.0%,而交换体积增加到 3.0mL 和 6.0mL 时,硼回收率则降低到 43.2% 和 15.8%;当溶液 pH 值为 2.5、上样体积为 10mL 时,硼回收率才明显降低。当溶液 pH > 4.0,上样体积达 400mL 时硼仍能定量回收。经过不同 pH 值和不同溶液体积对硼特效树脂吸附性能的研究,当 pH 值在 6.0 时,溶液体积在 1000mL 以内都可以定量吸附。

2.3 高钙生物样品适宜的 pH 值

牙齿和骨等高钙生物样品含有大量 Ca 和 Mg 等元素,在碱性溶液中,会形成能强烈吸附硼的难溶于水的氢氧化物,因此溶液只有在酸性环境下 (pH < 7.0) 才不会出现沉淀。为了研究高钙生物样品出现沉淀的 pH 值,分别取若干份消解的牙齿或骨样品,缓慢滴加 0.01mol/L 稀氨水,调节 pH 值至刚出现沉淀物,离心后取上层清液,采用 pH 计测定溶液 pH 值,此时溶液 pH 值为 6.4 ± 0.1。通过多次实验,发现牙齿和骨头等溶液的 pH < 6.3 时,溶液是澄清的,不会出现沉淀。

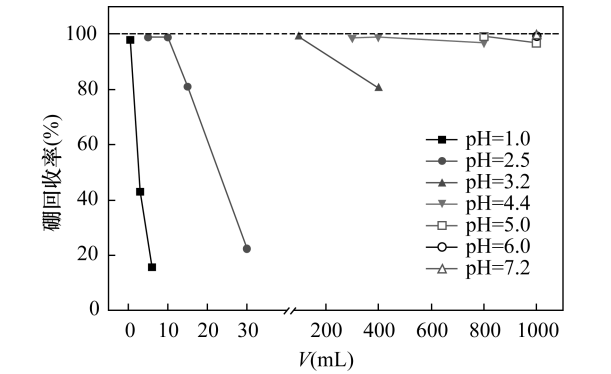


图2 硼特效树脂吸附回收率与不同 pH 值下溶液体积关系

Fig. 2 Relationship of adsorption recoveries of boron – special resin and solution volume at different pH values

综合 2.1 节和 2.2 节不同 pH 值对硼特效树脂吸附的影响,将整个实验流程中 pH 值设置为 6.0,不仅保证了溶液中硼能被特效树脂定量吸附,而且牙齿的样品不会产生沉淀。

2.4 牙齿、海水标准样品、海洋沉积物和黄土酸溶相样品的硼同位素值

采用 MC – ICP – MS 对分离纯化的牙齿、海水标准样品 (NASS – 5)、海洋沉积物和黄土的酸溶相进行硼同位素测定。从表 2 测定结果可以看出,所有样品的硼同位素值 ($\delta^{11}\text{B}$) 测试精度小于 0.42‰,海水标准的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $40.43\text{‰} \pm 0.29\text{‰}$,与文献值 ($39.88\text{‰} \pm 0.27\text{‰}$) 吻合^[34]。另外,研究结果表明,三个不同地区 (三亚、重庆和西宁) 牙齿样品的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-26.60\text{‰} \sim 6.20\text{‰}$,硼同位素值变化范围比较大,这为以后利用牙齿硼同位素进行环境示踪奠定了实验基础。

表 2 牙齿、海水标准样品、海洋沉积物和黄土样品测定的 $\delta^{11}\text{B}$ 值

Table 2 Measured $\delta^{11}\text{B}$ values of tooth, seawater standard sample, sea sediment and yellow earth samples

样品	$\delta^{11}\text{B} (n = 3, 2\sigma)$
牙齿 – 1 (三亚)	$-26.60\text{‰} \pm 0.17\text{‰}$
牙齿 – 2 (重庆)	$6.20\text{‰} \pm 0.42\text{‰}$
牙齿 – 3 (西宁)	$0.18\text{‰} \pm 0.28\text{‰}$
海水标准 NASS – 5	$40.43\text{‰} \pm 0.29\text{‰}$
海洋沉积物酸溶相	$13.94\text{‰} \pm 0.23\text{‰}$
黄土酸溶相	$5.78\text{‰} \pm 0.38\text{‰}$

高钙样品在碱性条件下容易生成沉淀,会造成硼的损失进而影响 $\delta^{11}\text{B}$ 测定值的准确性。前人采

用两步或三步离子交换树脂法解决该问题^[18–19],但前处理流程繁冗,且实验步骤过多,容易引进更多硼的本底。本文提出一步离子交换法,在满足硼同位素测定要求的情况下,简化处理流程,使之高效,是高钙样品硼同位素处理和测定优选方法。

3 结论

本文采用醋酸 – 醋酸铵缓冲液 (pH = 6.0) 替代以前使用氨水作为硼特效树脂的再生溶液,降低了硼特效树脂分离富集硼时的溶液 pH 值,避免了样品在碱性条件下生成沉淀,采用硼特效树脂实现了一步离子交换就能富集生物样品中的硼。样品经分离富集后其中的硼同位素采用多接收电感耦合等离子体质谱 (MC – ICP – MS) 测定,获得的硼同位素值与文献值一致。

本文建立了分析高钙生物样品硼同位素值的样品快速前处理方法及高精度 MC – ICP – MS 测定方法。该方法不仅可以快速处理高钙牙齿和骨头样品,还适用于处理高钙黏土沉积物或者土壤样品。

4 参考文献

[1] Uluisik I, Karakaya H C, Koc A, et al. The importance of boron in biological systems [J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2018, 45: 156 – 162.

[2] Usuda K, Kono K, Dote T, et al. An overview of boron, lithium, and strontium in human health and profiles of these elements in urine of Japanese [J]. Environmental Health and Preventive Medicine, 2007, 12 (6): 231 – 237.

[3] Toker H, Ozdemir H, Yuce H B, et al. The effect of boron on alveolar bone loss in osteoporotic rats [J]. Journal of Dental Sciences, 2016, 11 (3): 331 – 337.

[4] Abdelnour S A, El – Hack M E A, Swelum A A, et al. The vital roles of boron in animal health and production; A comprehensive review [J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2018, 50: 296 – 304.

[5] Nielsen F H. Update on human health effects of boron [J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2014, 28 (4): 383 – 387.

[6] He M Y, Jin Z D, Luo C G, et al. 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, 2015, 26 (5): 949 – 954.

[7] Tasli P N, Dogan A, Demirci S, et al. Boron enhances

- odontogenic and osteogenic differentiation of human tooth germ stem cells (hTGSCs) in vitro[J]. *Biological Trace Element Research*, 2013, 153(1-3): 419-427.
- [8] Tütken T, Vennemann T W. Fossil bones and teeth: Preservation or alteration of biogenic compositions[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2011, 310(1): 1-8.
- [9] He M Y, Xiao Y K, Jin Z D, et al. Accurate and precise determination of boron isotopic ratios at low concentration by positive thermal ionization mass spectrometry using static multicollection of Cs_2BO_2^+ ions[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(13): 6248-6253.
- [10] Bernard A, Tütken T, Gerdes A. Boron isotopes in bones and teeth: A new proxy for dietary reconstructions and its resistance to diagenetic alteration [C]//The 7th International Bone Diagenesis Meeting, 2013: 19.
- [11] Sun A D, Xu Q C, Xu S J, et al. Determination of boron using headspace liquid phase micro-sublimation coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Analytical Letter*, 2013, 46(16): 2610-2619.
- [12] Kumagai A, Fujita Y J, Endo S, et al. Concentrations of trace element in human dentin by sex and age[J]. *Forensic Science International*, 2012, 219(1-3): 29-32.
- [13] 张莉娟, 徐铁民, 方蓬达, 等. 超细固体悬浮液进样-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的微量元素[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(2): 147-153.
- Zhang L J, Xu T M, Fang P D, et al. Determination of trace elements in soil by inductively coupled plasma-mass spectrometry with ultrafine slurry sampling[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(2): 147-153.
- [14] 阳国运, 唐裴颖, 张洁, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的硼碘锡锆[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(2): 154-159.
- Yang G Y, Tang P Y, Zhang J, et al. Determination of boron, iodine, tin and germanium in geochemical samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(2): 154-159.
- [15] 孙爱德, 徐庆彩, 刘丽华, 等. 植物体中硼分离方法的建立及其同位素质谱测定[J]. *分析化学*, 2014, 42(1): 83-87.
- Sun A D, Xu Q C, Liu L H, et al. Separation and analysis of boron and its isotopic composition in plants[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 42(1): 83-87.
- [16] Chen X Y, Teng F Z, Catling D C. Fast and precise boron isotopic analysis of carbonates and seawater using Nu Plasma II multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry and a simple sample introduction system [J]. *Rapid Communications on Mass Spectrometry*, 2019, 33(14): 1169-1178.
- [17] Farmer J R, Hönlisch B, Uchikawa J. Single laboratory comparison of MC-ICP-MS and N-TIMS boron isotope analyses in marine carbonates[J]. *Chemical Geology*, 2016, 447: 173-182.
- [18] Zhang Y L, Xiao Y K, Ma Y Q, et al. Sample preparation for isotopic determination of boron in clay sediments[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2013, 32(2): 203-211.
- [19] 张艳灵, 肖应凯, 马云麒, 等. 三步离子交换方法用于粘土沉积物酸溶相中硼同位素测定[J]. *分析化学*, 2016, 44(5): 809-815.
- Zhang Y L, Xiao Y K, Ma Y Q, et al. Sample preparation for isotope determination of boron in clay sediments by three-step ion-exchange method[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 44(5): 809-815.
- [20] Arica E, Yuksel B, Yener I, et al. ICP-MS determination of lead levels in autopsy liver samples: An application in forensic medicine[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018, 39(2): 62-66.
- [21] Tel-Cayan G, Ullah Z, Ozturk M, et al. Heavy metals, trace and major elements in 16 wild mushrooms species determined by ICP-MS[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018, 39(1): 29-37.
- [22] Karaaslan N M, Yaman M. Assessment and ICP-MS determination of toxic metal content (Cd, Cr, Ni, and Pb) in Turkish chicken meat for use as bioindicator for human health[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018, 39(1): 16-21.
- [23] Satyanarayanan M, Balaran V, Sawant S S, et al. Rapid determination of REEs, PGEs, and other trace elements in geological and environmental materials by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018, 39(1): 1-15.
- [24] Yin X, Wang X, Chen S, et al. Trace element determination in sulfur samples using a novel digestion bomb prior to ICP-MS analysis[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018, 39(4): 137-141.
- [25] 刘纯瑶, 苟龙飞, 邓丽, 等. 离子交换过程中锂同位素分馏对锂同位素测试准确度的影响[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(1): 35-44.
- Liu C Y, Gou L F, Deng L, et al. Effects of Li isotopic fractionation during ion exchange on the measurement accuracy of Li isotopes[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(1): 35-44.

[26]

袁永海,杨锋,余红霞,等.微波消解-多接收电感耦合等离子体质谱高精度测定锶钕同位素组成[J].岩矿测试,2018,37(4):356-363.
Yuan Y H, Yang F, Yu H X, et al. High-precision measurement of strontium and neodymium isotopic composition by multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37 (4): 356-363.

[27]

He M Y, Jin Z D, Lu H, et al. Efficient separation of boron using solid-phase extraction for boron isotope analysis by MC-ICP-MS [J]. Analytical Methods, 2015, 24(7):10322-10327.

[28]

He M Y, Deng L, Lu H, et al. Elimination of boron memory effect for rapid and accurate boron isotope analysis by MC-ICP-MS using NaF [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019, 34 (5): 1026-1032.

[29]

Leeman W P, Vocke R D, Beary E S, et al. Precise boron isotopic analysis of aqueous samples; Ion exchange extraction and mass spectrometry [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(12):3901-3907.

[30]

Xiao Y K, Liao B Y, Liu W G, et al. Ion exchange extraction of boron from aqueous fluids by Amberlite IRA 743 resin [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2003, 21 (8):1073-1079.

[31]

Davidson G R, Bassett R L. Application of boron isotopes for identifying contaminants such as fly ash leachate in groundwater [J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(1):172-176.

[32]

肖应凯,刘卫国,肖云,等.硼特效树脂离子交换法分离硼的研究[J].盐湖研究,1997,5(2):1-6.
Xiao Y K, Liu W G, Xiao Y, et al. The investigation of ion exchange technique for extracting boron from aqueous fluids by boron specific ion exchange resin [J]. Journal of Salt Lake Science, 1997, 5(2):1-6.

[33]

Wang B S, You C F, Huang K F, et al. Direct separation of boron from Na- and Ca-rich matrices by sublimation for stable isotope measurement by MC-ICP-MS [J]. Talanta, 2010, 82(4):1378-1384.

[34]

Tanimizu M, Nagaishi K, Ishikawa T. A rapid and precise determination of boron isotope ratio in water and carbonate samples by multiple collector ICP-MS [J]. Analytical Sciences, 2018, 34(6):667-674.

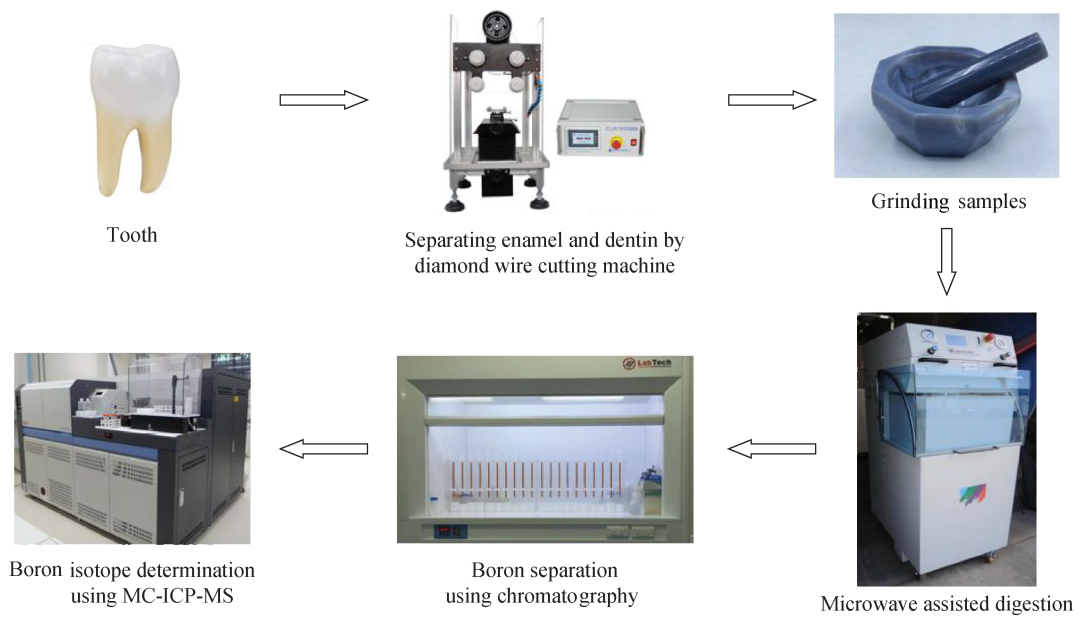
One-step Ion-exchange Separation and Measurement of Boron Isotope Ratios in High Calcium Biological Samples with by MC-ICP-MS

LI Zi-xia¹, LU Hai²

- (1. School of Stomatology, Xi'an Medical University, Xi'an 710021, China;
2. National Institute of Metrology, Beijing 100013, China)

HIGHLIGHTS

- (1) An acetic acid-ammonium acetate buffer (pH=6.0) was used as a resin regeneration solution to avoid the precipitation of calcium-enriched biological samples under alkaline conditions (pH=8-9).
- (2) A one-step ion exchange method was used for enriching boron in biological samples with boron special resin (pH=6.0).
- (3) The 'standard-sample-standard' bracketing method was suitable for the high precision of boron isotopic measurement in high calcium biological samples.



ABSTRACT

BACKGROUND: Boron is an important trace element in high calcium biological samples, such as teeth and bones. Boron content and isotopic composition are important environmental tracers. However, the calcium content in biological samples is relatively high (>90%), and it is impossible to separate and enrich boron isotopes by using the conventional boron – special resin separation process.

OBJECTIVES: To establish an efficient method for treatment of boron isotopes in high calcium samples.

METHODS: An acetic acid – ammonium acetate buffer (pH = 6.0) was used as a resin regeneration solution to replace ammonia. The adsorption pH of boron resin, boron – special resin (Amberlite IRA 743) was dropped from 8 – 9 to 6.0, thus the precipitation was avoided during digestion of the high calcium biological samples under alkaline conditions. Only one step of ion exchange is necessary to enrich boron in biological samples. The boron isotope of samples after separation was determined by multi – collector inductively coupled plasma – mass spectrometry (MC – ICP – MS) using a standard – sample – standard bracketing method.

RESULTS: A one – step ion exchange method was used for separation and enrichment. The analytical accuracy of MC – ICP – MS for the determination of boron isotopes in teeth was less than 0.42‰, reaching the same level as other separation and determination methods.

CONCLUSIONS: This method is not only suitable for boron isotope tracing of high calcium biological samples such as teeth and bones, but also provides a reference for the analysis of high calcium soil and marine sediment.

KEY WORDS: biological samples; boron isotope; ion exchange; boron – special resin; acetate – ammonium acetate buffer; multi – collector inductively coupled plasma – mass spectrometry