

古人类骨骼中锶同位素分析预处理方法

周 燕 王铁夫 张延洁 郑培玺

吉林大学测试科学实验中心,吉林 长春,130026

摘 要 采用超声波清洗及离子交换分离等技术,对新疆青铜时代古人类骨骼中样品进行预处理及分离,该方法制备的同位素锶样品,保证了样品在前处理过程中不受外界物质的污染,并提取纯度高的锶用于质谱测试。

关键词 古人类 骨骼 锶同位素 质谱

Pretreatment Method of Strontium Isotopic Samples in Ancient Human Bone

ZHOU Yan WANG Tiefu ZHANG Yanjie ZHENG Peixi

Center of Test Science, Jilin University, Changchun, Jilin, 130026

Abstract The separation and the pretreatment of ancient human bone in the Bronze Age from Xinjiang sample by the ultrasound wave and ion exchange separation are the method to prepare the strontium isotope samples described in the paper. The advantage of the method is to make sure the contamination by other materials can be reduced to the minimum, and the high pure strontium collected can also be used in mass spectrum analysis.

Key words ancient human bone isotope strontium mass spectrum

古人类骨骼中锶同位素的测定为研究古代人群的食谱提供了重要的科学依据,是现代生物考古学的一个重要组成部分,也是当前国际考古学研究领域的一项前沿课题。同位素锶的分析主要是通过分析骨头中无机组分来进行,分析中要充分考虑外界环境中土壤无机盐的可能污染,所以分析前的处理过程非常重要。但从古人类的骨骼中提取锶并在制样的过程中如何防止样品的污染目前少有报道。

要准确测定锶同位素比值,就要制备纯的样品锶,但在处理样品时如没有利用正确的方法则实验数据很可能不能反映样品的实际情况,这是因为同位素分析比其他化学分析更容易被污染。本文利用超声波清洗及离子交换分离等技术制备出适合质谱测试的锶同位素,测试结果平均值为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 0.707592,国际标准 NBS987 测试结果为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 $0.710347 \pm 15 (2\sigma)$ 。该方法为进一步研究古代人群的食谱结构提供了科学依据。

1 样品来源及实验方法

1.1 样品来源

分析样品为新疆罗布诺地区孔雀河下游古墓地

出土的古代人骨,该基地的 ^{14}C 年代数据多数距今 3 000 a 以上,属于新疆考古文化的青铜时代,是该地区的一项重大考古发现。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的清洗 选取股骨骨干,用钢锯将腿骨剖开,尽量切成长方体状,将其放在 30 mL 的石英烧杯中,加 Millipore 的超纯水于石英烧杯中,淹没样品,置于超声波机里震荡 8 min,可见杯中液体浑浊。倒净杯中的水,用超纯水冲洗样品 3 次,然后在杯中加入 99% HCOOH ,置于超声波机里超声震荡 5 min,再用稀释的高纯盐酸清洗,去除氧化物,最后用冷生理盐水洗净骨髓。用超纯水冲洗样品 3 次,然后放在电热烘箱中烘干,温度控制在 120 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.2 样品的粉碎 烘干的样品,用钢乳体粉碎至 40~80 目左右,然后用玛瑙乳钵粉碎至 200 目。完成一个样品后,要对乳钵进行冲洗,(如果清洗不好,会污染下一个样品)。钢乳体用去离子水冲洗干净后,再用超纯水冲洗 3 次,烘干待用。玛瑙乳钵用去离子水反复冲洗,再加入稀释的高纯盐酸,置于超声波机里震荡 10 min,用超纯水冲洗样品 3 次,烘干待用。

1.2.3 样品的灰化 在 500 ℃ 的高温下将粉碎至 200 目的骨样在马福炉中灰化 12 h,除去有机成分,最后成为均匀分布的微粒。

1.2.4 样品的溶解 由于骨样含钙高,故样品的称取量不能太大,目的是引入相对少的钙,便于与锶分离。但骨样中锶的含量较低,称取样品也不能太少。根据实验采用 80 mg 的称样量符合实验室的分离条件。在天平上称取 80 mg 的样品,用浓 HNO₃ 3 mL+HClO₄ 0.5 mL 溶解,硝化至冒尽白烟。

1.2.5 锶同位素与干扰元素的分离 将蒸干的样品,加入 0.75 M HNO₃ 3 mL 不断搅拌,然后转移至离心管中,在 4 000 rad/min 下离心 20 min,将清液留待下一步分离。

(1) 一次离子交换分离 :离子交换柱条件为美国进口阳离子交换树脂 Dowex 50×8,200~400 目,约 4 g 湿树脂,树脂柱内径 6 mm,树脂高度 100 mm,流速约为 1 滴/4 s。

将离心后的上部清液倒入交换柱中(已用 20 mL 1.5 mol/L HCl 平衡),待流干后,加 34 mL 1.5 M HCl,丢弃 ;再加入 5 mL 2.5 M HCl,丢弃 ;再加入 14 mL 2.5 M HCl,用石英小烧杯收集,蒸干。

(2) 二次离子交换分离 :离子交换柱条件与一次离子交换相同。蒸干的样品加入 1 mL 1.5 M HCl 溶解,再倒入已用 20 mL 1.5 mol/L 平衡过的离子交换柱中,待流干后,加 34 mL 1.5 M HCl,丢弃 ;再加入 5 mL 2.5 M HCl,丢弃 ;再加入 8 mL 2.5 M HCl,用石英小烧杯收集,蒸干,送质谱测试。

2 测定结果

待测样品点在铯带上,采用磷酸做发射剂,在 VG54E 质谱上测试。调整最佳的仪器参数,可见 Sr 峰易发射,且发射稳定,无干扰峰,无抑制发射现象。每个样品的数据采集为每 10 个数据为一组,共取 6 组计 60 个数据,取平均值(表 1)。

表 1 骨 Sr 同位素测试结果
Table 1 The strontium isotope of bone

样品号	称样量/g	⁸⁶ Sr/ ⁸⁸ Sr	⁸⁴ Sr/ ⁸⁸ Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
骨样 1	0.08346	0.114732	0.007343	0.707533
骨样 2	0.08057	0.113246	0.007545	0.707625
骨样 3	0.08458	0.113194	0.007321	0.707469
骨样 4	0.08349	0.114155	0.007549	0.707744
平均值	—	—	—	0.707592

3 结果讨论

(1) 采用超声处理样品可除去样品的表面污染,达到分析的要求条件。

(2) 骨岩化作用的污染是人类的骨骼材料的微量元素分析的一个众所周知的问题。用酸清洗骨样品对于去除多数污染物是相当有效的

(3) 基体影响主要来自钙,钙抑制锶的发射,获得的锶峰极小,无法测量。化学分离的目的主要是去除钙及其他元素的干扰,通过二次离子交换分离可完全去除 Ca 对 Sr 的抑制发射,获得稳定的离子流。