

李津, 唐索寒, 马健雄, 等. 金属同位素质谱中分析样品处理的基本原则与方法[J]. 岩矿测试, 2021, 40(5): 627 - 636.
LI Jin, TANG Suo-han, MA Jian-xiong, et al. Principles and Treatment Methods for Metal Isotopes Analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(5): 627 - 636.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202012150166】

金属同位素质谱分析中样品处理的基本原则与方法

李津, 唐索寒*, 马健雄, 朱祥坤

(中国地质科学院地质研究所, 自然资源部同位素地质重点实验室, 自然资源部深地动力学重点实验室, 北京 100037)

摘要:二十年来, 国内外相继建立了多种金属(铁铜锌镁钙锂钼铀汞铬镉钨钽钛等)同位素的分析方法。金属同位素分析中的样品处理包括两个过程: 样品的消解和样品中待测元素的分离纯化。为了获得真实、准确的金属同位素数据, 样品处理过程必须遵守两个基本原则: ①不引入待测元素以及可能会对待测元素同位素分析产生干扰的元素; ②待测元素不发生损失。金属同位素分析常用的样品消解方法是酸溶法(包括高压闷罐法和微波消解法)。待测元素的分离纯化主要使用离子交换分离法。相同的树脂可以用于不同元素的化学分离, 同一种元素也可以使用不同的树脂进行化学分离。不同类型样品的基质差异较大, 需要不同的流程对待测元素进行分离。研究人员可以通过改变前人的分离流程, 包括改变树脂的用量、变换淋洗液或用量、增加分离步骤等方法来满足不同样品的分离要求。本文提出了金属同位素样品处理中需要注意的一些细节: ①如果消解样品时使用了高氯酸, 必须将高氯酸在高温下彻底去除, 因为残余的高氯酸具有强氧化性会使后续化学分离中使用的离子交换树脂失效, 影响分离效果; ②同一体积的树脂放入不同内径的交换柱中, 树脂柱越细越长, 淋洗液流速越慢、洗脱时间越长, 并且待测元素洗脱出来越滞后; ③离子交换过程中, 每次加入的试剂体积越小, 淋洗出来的元素越集中, 分离效果越好。

关键词: 金属同位素; 样品处理; 消解; 离子交换分离

要点:

- (1) 样品处理过程须遵守两个基本原则: 不引入待测元素以及可能会对待测元素同位素分析产生干扰的元素; 待测元素不发生损失。
- (2) 金属同位素分析常用的样品消解方法是酸溶法, 包括高压闷罐法和微波消解法。
- (3) 离子交换分离前必须彻底去除消解时加入的高氯酸。
- (4) 相同体积的树脂放入越细越长的树脂柱中, 待测元素洗脱出来越滞后。

中图分类号: O628; O652.6

文献标识码: A

金属同位素地球化学是相对于氢、碳、氧、硫等传统稳定同位素地球化学而言, 包括铁、铜、锌、钼、镁、钛等同位素体系。与传统稳定同位素相比, 金属同位素具有几个明显的地球化学特征: ①这些元素多为微量元素, 在不同地质储集层中浓度差异较大; ②这些元素有高挥发性的元素(如 Zn 和 K), 也有难熔的元素(如 Ca 和 Ti); ③这些元素中有许多是

氧化还原敏感元素; ④其中许多具有生物必需的营养元素(如 Cu 和 Zn)^[1]。不同元素受不同的同位素分馏机制控制, 使它们成为宇宙化学、地质和生物过程的独特示踪剂, 为地球科学研究打开了新的窗口。例如, Mo 同位素在示踪中元古代古海洋氧化还原状态中取得了一系列重要进展^[2-4]; Cd 同位素显示了在示踪古海洋初级生产力中的潜力^[5-6];

收稿日期: 2020-12-13; 修回日期: 2021-06-29; 接受日期: 2021-07-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41973020, 41473005); 国家重点研发计划项目(2019YFA0708400)

第一作者: 李津, 博士, 副研究员, 主要从事金属同位素研究。E-mail: lijn80119@hotmail.com。

通信作者: 唐索寒, 研究员, 主要从事地球化学研究。E-mail: tangsuohan@163.com。

Cr 同位素在示踪地质历史时期大气氧含量中发挥了重要的作用^[7-9]。

金属同位素分析包括样品处理和质谱测试。样品处理就是将样品转变成质谱可以测试的对象。具体而言,就是对样品进行消解并对待测元素进行提取、纯化和浓缩,使样品的待测组分转变成多接收器等离子体质谱(MC-ICP-MS)或热电离质谱(TIMMS)可以测定的形式。如果样品处理方法不当,会使样品待测元素损失、基质去除不彻底,甚至引入新的杂质,使测试结果偏离真值。因此,样品处理是金属同位素分析中的重要环节。

本文阐述了金属同位素分析中样品处理的基本原则是不引入待测元素以及可能会对待测元素同位素分析产生干扰的元素;且待测元素不发生损失;常用的消解方法是酸溶法;常用的化学分离方法是离子交换分离法。此外,结合本文作者在实际工作中的积累,提出在样品处理过程需要注意的一些细节,以促进金属同位素分析技术的提高。

1 金属同位素分析中样品处理的基本原则

金属同位素分析中的样品处理主要包括两个过程:样品的消解;样品中待测元素的分离纯化。为了获得真实、准确的金属同位素数据,样品处理过程中必须遵守两个基本原则:①不引入待测元素以及可能会对待测元素同位素分析产生干扰的元素。因此,样品处理过程中使用的试剂和器皿必须足够干净。如使用的酸必须是超纯酸;使用器皿的材质通常是聚四氟乙烯(PFA)、聚丙烯(PP)和石英材质;②待测元素不发生损失。地质和环境样品必须彻底溶解,并且在分离纯化过程中回收率尽可能达到全回收(~100%)。

2 金属同位素分析中样品的消解方法

地质和环境样品常用的消解方法包括:酸溶解法、熔融法和烧结法(半熔法)、高压闷罐法和微波消解法^[10-12]。高压闷罐法和微波消解法本质上都是一种酸溶法。熔融法和烧结法(半熔法)都要使用助熔剂,助熔剂不易提纯,其本身所含金属元素和无法去除的杂质,都可能会影响同位素测定结果,并不适用于金属同位素的样品消解。酸溶法只使用超纯酸,在样品处理过程中不引入阳离子。因此,金属同位素分析中的样品消解通常采用酸溶法。有机质会影响之后的分离纯化过程^[13],故消解结束的样品中不能含有有机质。在满足质谱测试需要的前提

下,消解的样品量尽可能地少,这样可以减少试剂用量并缩短消解时间,从而降低本底、提高工作效率。但当消解的样品量太少时,来自于样品处理过程中所用试剂、离子交换树脂等杂质引起的基质效应相对更显著^[14],导致同位素分析结果不能反映真值。消解样品时还需要考虑样品的代表性,如果样品不够均匀,消解的样品量太少,可能导致测试结果不能反映样品的真值。

2.1 常见岩石样品的消解方法

2.1.1 硅酸盐岩样品

硅酸盐岩样品一般使用硝酸-氢氟酸消解。消解时先在样品中加入少量硝酸润湿样品,然后加入氢氟酸后拧紧瓶盖,超声或手动摇匀样品,最后将溶样杯置于120℃的电热板上加热溶解。硝酸与氢氟酸的比例根据样品的SiO₂含量确定。当样品中的铝含量较高时可加入高氯酸蒸发,再用盐酸溶解剩余残渣。当样品中含有较多难溶矿物时,可以采用高压闷罐法^[15]。

2.1.2 碳酸盐样品

碳酸盐矿物(如方解石、白云石、菱镁矿等)和较纯的碳酸盐岩石,可以直接使用盐酸溶解。

2.1.3 铁矿石和金属矿物样品

铁矿石样品通常使用盐酸-水(体积比1:1)加热进行消解。消解黄铁矿可用少量硝酸,在样品中加入硝酸后,待产生的气体挥发完后再拧紧瓶盖。含铁的硅酸盐岩样品需加入氢氟酸才能使样品完全分解。王水可以分解大部分金属的硫化物、铜矿石、钨矿石等矿物。逆王水用于形式为MeS的许多金属硫化物矿物的分解^[10]。

2.1.4 含有机质样品

页岩、泥岩等有机质含量高的样品,通常先低温炭化(即100~105℃烘干)去除样品中的水分及挥发物质,再通过干灰化法去除样品中的有机质,最后用硝酸、盐酸、氢氟酸等溶解剩余的灰分^[16]。灰化温度高、时间长,去除有机质彻底,但会使易挥发的待测元素损失,同时导致待测元素发生同位素分馏^[17];灰化温度低、时间短则会使灰化不完全,残存的小碳颗粒易吸附某些金属元素,很难用常用酸溶解。因此在使用干灰化法前,必须通过实验确定灰化的温度和时间等条件,确保在此条件下灰化不会造成待测元素同位素发生分馏。消解有机质含量低的样品时,可以在样品中加入强氧化剂(浓硝酸、王水、逆王水、高氯酸和过氧化氢)并加热,使样品中的有机物转化为无机物^[18]。

2.1.5 环境样品

金属同位素研究的环境样品,主要包括地表淡水、地下淡水、海水以及这些水体的颗粒物、悬浮物和沉积物。此类样品首先需要用 $0.20\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤,将颗粒物、悬浮物、沉积物与淡水、海水分开。颗粒物等固体样品需要先烘干再按照含有有机质的样品进行处理^[19]。海水中含量高的元素(如Ca和Mg)可以直接蒸干,使用常规酸消解^[20-22];海水中含量低的元素需要进行脱盐和富集。不同的元素使用不同的脱盐、富集方法,如Cr元素使用与Fe共沉淀的方法^[23]。淡水样品通常在蒸干后使用盐酸进行消解^[24]。

2.2 样品消解需要注意的问题

(1)当使用微波消解有机质含量高的样品后,消化液看似清澈,其实含有很多胶质,需要进一步去除有机质才能进行分离纯化^[25]。

(2)根据本文作者经验,如果消解样品时使用了高氯酸,必须将高氯酸在高温下彻底去除,因为残余的高氯酸具有强氧化性会导致化学分离使用的离子交换树脂失效,影响其分离效果。

3 样品中待测元素的分离纯化方法——离子交换分离法

在样品消解之后和使用质谱仪分析金属同位素之前,须将消解后样品的待测元素与基质分离,同时富集待测元素。常用的分离纯化方法包括:沉淀和共沉淀、溶剂萃取、离子交换、色谱和电化学分离等。目前,绝大部分金属同位素分析的分离纯化都采用离子交换分离法。该方法的优点是:①使用的容器便于清洗;②大多数树脂可重复使用;③操作方便,交换容量可变;④试剂易于提纯且用量少,流程的空白相对于其他方法比较低^[26]。也有一些元素采用其他方法,如Se同位素采用巯基棉分离技术^[27],Hg同位素采用在线汞蒸气发生系统^[28]。这些方法仅适用于特定元素的化学纯化,与离子交换分离法没有共性。因此,本文不作详细阐述。

样品分离纯化最理想的情况是将所有基质的阳离子彻底去除,接收液中只包含待测元素一种金属阳离子,并且待测元素达到接近100%全回收。但离子交换分离法的实际情况是很难达到这样的效果。因此,首要考虑的就是彻底去除其中会对待测元素同位素分析产生同质异位素干扰和基质效应的元素。例如,分析Cd同位素时,必须把Mo在离子交换中彻底去除,因为 $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ 会对 ^{114}Cd 产生同质异

位素干扰^[29]。如果某种元素在离子交换中可以回收大部分待测元素但达不到全回收,且该元素有4个或4个以上同位素时,可以采用双稀释剂法校正离子交换过程中发生的同位素分馏^[30-31]。

3.1 离子交换树脂的类型和主要参数

离子交换树脂是一种高分子聚合物,具有网状结构。网状结构的骨架上有许多可以与溶液中的离子起交换作用的活性基团。根据活性基团,离子交换树脂分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂^[32]。阳离子交换树脂的活性基团是酸性基团,分为强酸性基团(如磺酸基, $-\text{SO}_3\text{H}$)和弱酸性基团(如羧基, $-\text{COOH}$)等,与溶液中的阳离子交换。阴离子交换树脂的活性基团是碱性基团,分为强碱性基团[如季胺基, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$]和弱碱性基团(如胺基, $-\text{NH}_2$)等,与溶液中的阴离子交换。除此以外,还有螯合树脂和特效树脂。螯合树脂是将高选择性的有机试剂引入树脂骨架,此类树脂具有高选择性和稳定性。在化学分离时,树脂上同时发生离子交换和螯合反应。特效树脂包括冠醚树脂和萃淋树脂,冠醚树脂对碱金属和碱土金属元素等有特殊的选择性。树脂在吸附阳离子的同时也伴随着吸附等量阴离子,以保持电中性,故此树脂可用于阴阳离子的分离。萃淋树脂是将常用的酯类或芳香族等萃取剂附着在以苯烯-二乙烯为骨架的大孔径结构上形成的共聚物,对金属离子的选择性取决于所含的萃取剂^[33]。

离子交换树脂的主要参数包括:①交联度,指树脂中所含交联剂的质量分数。交联度代表网状结构的紧密程度和孔径大小。树脂的交联度大,网眼小,交换的选择性高,对水的溶胀性小,交换速度慢。树脂的交联度以符号“X-”表示,通常为X-4至X-12,即表示树脂的交联度为4%~12%。②粒度,指树脂颗粒的大小,通常以筛的网目或直径表示,如100目($150\mu\text{m}$)和200目($75\mu\text{m}$)。树脂颗粒小,交换速度快,但若颗粒太小,淋洗液的流速会减慢。③交换容量,指每克干树脂所能交换离子物质的量(mmol),由树脂网状结构中所含活性基团的数目决定,可通过实验方法利用酸碱滴定原理测得。树脂的交换容量一般为3~6mmol/g。④亲和力,指离子在交换树脂上的交换能力。亲和力与水合离子的半径、电荷和离子的极化程度有关,水合离子的半径越小,电荷越高,离子的极化程度越大,亲和力就越大^[12]。

3.2 离子交换分离法的工作过程

离子交换分离法是利用离子交换剂与溶液中离

子发生交换反应进行元素分离的方法^[32-34]。样品溶液流经交换柱中的树脂层时,由上至下一层一层地发生交换,由于树脂与溶液中不同离子的亲和力不同,形成不完全重叠的吸附带。选择适当的淋洗剂(也称洗脱剂或洗提剂),通过反复解吸和吸附过程,随着淋洗剂不断流过,元素的吸附带被逐渐分开,不同元素依次洗脱,此过程称为淋洗过程(也称洗脱过程)。这种方法既能用于带相反电荷离子间的分离,也可用于带相同电荷离子间的分离,甚至可

以用于某些性质相近的离子之间的分离(如 Ti、Zr、Hf 之间的分离,稀土元素之间的分离)^[32]。离子交换树脂和淋洗剂的种类与浓度都是决定分离效果的主要因素^[35]。一般应用于金属同位素分析的离子交换分离多以无机酸作为淋洗剂,有时为改善分离效果可使用两种酸的混合酸。

3.3 部分金属同位素分析常用的离子交换方法

部分金属元素所使用的离子交换树脂和树脂用量汇总于表1。由表1可知,相同的树脂可以用于

表1 部分金属元素稳定同位素分析中常用的离子交换树脂及用量

Table 1 Ion exchange resin and the volume of resin commonly used in metal element stable isotope analysis

分析元素	方法	分离步骤	树脂(粒径),类型	树脂量 (内径×高)	参考文献
Cu, Fe, Zn	方法一	一步	AG MP-1 (74~147μm), Cl ⁻ 型	0.68cm×4.0cm	Maréchal 等 ^[39] , 唐索寒等 ^[40]
Cu, Fe	方法一	一步	AG1-X8 (38~74μm), Cl ⁻ 型	0.62cm×10.5cm	Tang 等 ^[38]
Fe	方法一 方法二	一步	AG1-X8 (38~74μm), Cl ⁻ 型	0.8cm×2.0cm	Dauphas 等 ^[37]
		一步	AG1-X4 (38~74μm), Cl ⁻ 型	0.35cm×2cm	唐索寒等 ^[46]
Mg	方法一	第一步	AG 50W-X12 (38~74μm), H ⁺ 型	0.3cm×18cm	Chang 等 ^[47]
		第二步	AG 50W-X12 (38~74μm), H ⁺ 型	0.3cm×3.5cm	
	方法二	第一步	AG 50W-X12 (38~74μm), H ⁺ 型	0.39cm×10cm	李世珍等 ^[48]
第二步	AG 50W-X12 (38~74μm), H ⁺ 型	0.39cm×2cm			
Ca	方法一	第一步	AG MP-1M (74~150μm), Cl ⁻ 型	0.6cm×4cm	Bolou-Bi 等 ^[49]
		第二步	AG 50W-X12 (38~74μm), H ⁺ 型	0.6cm×8.4cm	
	方法二	一步	Dowex 50W-X8 (38~74μm)	1.0cm×30cm	Marshall 等 ^[50]
Mo	方法一	一步	Temex 50W-X8 (38~74μm)	0.6cm×3.5cm	Schmitt 等 ^[22]
		两步	AG 50W-X12 (38~74μm)	0.3cm×11cm	He 等 ^[51]
	方法二	一步	AG1-X8 (74~147μm), Cl ⁻ 型	0.6cm×34cm	Pietruszka 等 ^[52]
Cd	方法一	第一步	AG 50W-X8 (38~74μm), H ⁺ 型	0.6cm×12.5cm	Pearce 等 ^[53] , Li 等 ^[54]
		第二步	AG1-X8 (74~147μm), Cl ⁻ 型	0.68cm×4.3cm	
Cr	方法一	第一步	AG 1-X8 (74~147μm), Cl ⁻ 型	1.5mL	Ripperger 等 ^[45]
		第二步	AG 1-X8 (74~147μm), Cl ⁻ 型	100μL	
Cr	方法二	第三步	TRU	100μL	
		一步	AG MP-1 (74~147μm), Cl ⁻ 型	0.68cm×4.1cm	Cloquet 等 ^[43] , 张羽旭等 ^[44]
Cr	方法一	一步	AG1-X8 (74~147μm), Cl ⁻ 型	2mL	Schoenberg 等 ^[55]
		一步	AG 50W-X8 (38~74μm), Cl ⁻ 型	0.64cm×9.0cm	Bonnand 等 ^[23]
	方法三	第一步	AG1-X4 (38~74μm), Cl ⁻ 型	2mL	Schiller 等 ^[56]
		第二步	AG 50W-X8 (38~74μm), Cl ⁻ 型	2mL	
方法四	第三步、四步	TODGA	0.75mL		
Ti	方法一	第一步	Ln Spec resina	2mL	Li 等 ^[57]
		第二步	AG1-X8 (74~147μm), Cl ⁻ 型	1.5mL	
	方法二	一步	AG1-X8 (74~147μm), Cl ⁻ 型	0.68cm×2.0cm	Makishima 等 ^[58] , 唐索寒等 ^[59]
第二步	U/TEVA	0.3cm×2.5cm			
Ti	方法二	第三步	AG1-X8 (74~147μm), Cl ⁻ 型	0.68cm×2.0cm	
		第一步	TODGA	0.8cm×4.0cm	Zhang 等 ^[60] , 唐索寒 等 ^[41] , Hibiya 等 ^[61]
	方法三	第二步	AG1-X8 (38~74μm), Cl ⁻ 型	0.32cm×10cm	
Ti	方法三	第一步	Ln-spec (50~100μm)	0.7cm×6cm	He 等 ^[62]
		第二步	AG 50W-X12 (38~74μm)	0.7cm×3.5cm	

注: 分离步骤是指同一个交换柱、同一树脂, 使用相同或不同淋洗剂为一步。

不同元素的化学分离。例如 AG1 - X8 树脂可以用于 Fe、Mo 和 Cd 的离子交换分离。同一种元素也可以使用不同的树脂进行化学分离,如 Fe 的分离纯化既可以使用 AG1 - X8 树脂,也可以使用 AG MP - 1 树脂。AG MP - 1 与 AG1 - X8 唯一的区别是 AG MP - 1 的孔径大^[36]。当只需要分离样品中的 Fe 时,可以使用树脂柱(长 2.0cm,内径 0.8cm)中装入 1mL AG1 - X8 树脂^[37]。当需要同时分离纯化样品中的 Cu 和 Fe 时,需要在很长的树脂柱(长 10.5cm,内径 0.62cm)中装入 3mL AG1 - X8 树脂^[38]。当需要同时分离纯化样品中的 Fe、Cu 和 Zn 时,只需在树脂柱(长 0.68cm,内径 4.3cm)中装入 1.6mL AG MP - 1 树脂^[39-40]。

不同类型样品的基质差异较大,需要不同的流程对待测元素进行分离。在交换柱规格、树脂填充量和淋洗剂相同的情况下,基质相对单一的样品(如碳酸盐、单矿物)分离时,待测元素洗脱比较靠前、集中;当样品基质元素含量过高、待测元素含量很低时,有可能导致待测元素直接被洗脱,这种情况必须要格外慎重^[41]。当研究人员不确定被分析样品的基质对待测元素分离的影响时,可以按照参考文献的方法进行分离,将被测元素接收液及其前后 1mL 的淋洗液分别收集,进行检测,计算回收率,从而判断文献的分离方法是否适用于所研究的对象。当不适用于所研究的对象时,可以通过改变分离流程(包括:改变树脂的用量,变换淋洗液或用量,增加分离步骤等方法)来满足不同样品的分离要求。例如,Maréchal 等^[39]建立的 Fe、Cu、Zn 分离流程对于大多数地质样品都适用,但是对于富钴结壳样品需要改变淋洗液盐酸的浓度实现 Cu 与 Co 的分离^[42]。分离一般岩石样品中的 Ti,需两步分离;而对于高 Mg/Ti 的橄榄岩样品,就需要三步分离^[41]。分离一般岩石样品中的 Cd,只需要一步分离^[43-44];而分离海水样品中的 Cd,就需要三步分离^[45]。

3.4 离子交换分离中需要注意的问题

(1)装树脂:装树脂柱时,需要在溶液自然流动的情况下加入树脂(有的需要振动,加速树脂下沉并防止树脂柱中有气泡),一批树脂柱中树脂的疏密程度尽量保持一致。

(2)树脂的用量:同一体积的树脂放入不同内径的交换柱中,树脂床高度是不同的,淋洗流程也不一样。根据本文作者实际经验,树脂柱越细越长,淋洗液流速越慢、洗脱时间越长,并且待测元素洗脱出来滞后。

(3)树脂柱的再生:部分金属元素分离使用的树脂是可以重复使用的,树脂再生(使用过的树脂恢复至初始状态的过程)所使用的溶液和体积需要经过实验确定。

(4)树脂柱的淋洗:根据本文作者经验,进行离子交换分离时,在总淋洗液体积一定时,每次加入的试剂体积越小,淋洗出来的元素越集中,分离效果越好。

4 金属同位素分析的发展方向

随着金属同位素应用范围的扩大和研究深度的增加,金属同位素分析发展的趋势是:①从普通的地质、环境样品具体到特殊的地质、环境样品的金属同位素分析^[42,63-64];②从地质、环境样品拓展到生物样品和人体组织的金属同位素分析^[65];③从全岩细化到不同相态、不同矿物的金属同位素分析^[5,66-67];④从微量金属同位素分析扩大到痕量金属同位素分析^[29,68]。因此,在待测样品类型越来越多元、样品的基质越来越复杂、待测元素含量越来越低的情况下,在不引入待测元素以及干扰元素和不损失待测元素的原则下,样品处理也需要注意更多的细节,才能做到对待测样品低空白、高效率的消解和化学分离纯化。

本文总结了金属同位素分析样品中处理的原则、消解样品的方法、分离纯化待测元素的方法,并根据本文作者工作经验提出了在样品处理中需要注意的一些细节,以期对提高金属同位素分析水平、获得更高质量的分析数据有参考和借鉴意义。

致谢:国家地质实验测试中心温宏利教授级高级工程师在干扰元素分析方面提供了帮助,中国地质科学院地质研究所王进辉工程师在样品消解部分提出了宝贵修改意见,在此一并表示感谢。

5 参考文献

- [1] Teng F Z, Dauphas N, Watkins J M. Non - traditional stable isotopes: Retrospective and prospective [J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2017, 82: 1 - 26.
- [2] Zhang S, Wang X, Wang H, et al. Sufficient oxygen for animal respiration 1400 million years ago [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113: 1731 - 1736.
- [3] Ye Y, Zhang S, Wang H, et al. Black shale Mo isotope record reveals dynamic ocean redox during the

- Mesoproterozoic Era [J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 2021, 18: 16–21.
- [4] Luo J, Long X, Bowyer F T, et al. Pulsed oxygenation events drove progressive oxygenation of the Early Mesoproterozoic Ocean [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 559: 116754.
- [5] Hohl S V, Jiang S Y, Wei H Z, et al. Cd isotopes trace periodic (bio)geochemical metal cycling at the verge of the Cambrian animal evolution [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2019, 263: 195–214.
- [6] Zhang Y, Wen H, Zhu C, et al. Cadmium isotopic evidence for the evolution of marine primary productivity and the biological extinction event during the Permian—Triassic crisis from the Meishan Section, South China [J]. *Chemical Geology*, 2018, 481: 110–118.
- [7] Mänd K, Planavsky N J, Porte S M, et al. Chromium evidence for protracted oxygenation during the Paleoproterozoic [J]. *Science Advances*, 2021, doi: 10.31223/X5NP6G.
- [8] Wei W, Kläbe R, Ling H F, et al. Biogeochemical cycle of chromium isotopes at the modern Earth's surface and its applications as a paleo-environment proxy [J]. *Chemical Geology*, 2020, 541: 119570.
- [9] Wei W, Frei R, Kläbe R, et al. A transient swing to higher oxygen levels in the atmosphere and oceans at ~1.4 Ga [J]. *Precambrian Research*, 2021, 354: 106058.
- [10] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第四版) [M]. 北京:地质出版社, 2011.
The Editorial Committee of 《Rock and mineral analysis》. *Rock and mineral analysis (The Fourth Edition)* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011.
- [11] 黄敏文, 苑星海, 林穗云, 等. 化学分析的样品处理 [M]. 北京:化学工业出版社, 2007.
Huang M W, Yuan X H, Lin S Y, et al. *Sample processing for chemical analysis* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [12] 余自立, 程光磊. 金属离子分析技术 [M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
Yu Z L, Cheng G L. *Analysis technology of metal ion* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [13] Malinovsky D, Rodushkin I, Baxter D C, et al. Molybdenum isotope ratio measurements on geological samples by MC-ICPMS [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, 245: 94–107.
- [14] 闫斌, 朱祥坤, 陈岳龙. 样品量的大小对铜锌同位素测定值的影响 [J]. *岩矿测试*, 2011, 30(4): 400–405.
- Yan B, Zhu X K, Chen Y L. Effects of sample size on Cu and Zn isotope ratio measurements [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(4): 400–405.
- [15] 张宗清, 叶笑江. 稀土元素的质谱同位素稀释分析和¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd比值的精确测定方法 [J]. 中国地质科学院地质研究所所刊, 1987, 17: 108–128.
Zhang Z Q, Ye X J. Mass-spectrometric isotope dilution analysis of REE and precise measurement of ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd ratios [J]. *Bulletin of the Institute of Geology Chinese Academy of Geological Sciences*, 1987, 17: 108–128.
- [16] Goldberg T, Gordon G, Izon G, et al. Resolution of inter-laboratory discrepancies in Mo isotope data: An intercalibration [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28: 724–735.
- [17] 李世珍, 朱祥坤, 吴龙华, 等. 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]. *地球学报*, 2011, 32(6): 754–760.
Li S Z, Zhu X K, Wu L H, et al. A comparative study of plant sample preparation by dry ashing and wet digestion for isotopic determination of Cu, Zn and Fe [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2011, 32(6): 754–760.
- [18] Andersen M, Vance D, Archer C, et al. The Zn abundance and isotopic composition of diatom frustules, a proxy for Zn availability in ocean surface seawater [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 301: 137–145.
- [19] Abouchami W, Galer S J G, de Baar H J W, et al. Modulation of the Southern Ocean cadmium isotope signature by ocean circulation and primary productivity [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 305: 83–91.
- [20] Foster G L, Pogge von Strandmann P A E, Rae J W B. Boron and magnesium isotopic composition of seawater [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2010, 11: 8.
- [21] Ling M X, Sedaghatpour F, Teng F Z, et al. Homogeneous magnesium isotopic composition of seawater: An excellent geostandard for Mg isotope analysis [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25: 2828–2836.
- [22] Schmitt A D, Bracke G, Stille P, et al. The calcium isotope composition of modern seawater determined by thermal ionization mass spectrometry [J]. *Geostandards Newsletter*, 2001, 25: 267–275.
- [23] Bonnand P, Parkinson I J, James R H, et al. Accurate and precise determination of stable Cr isotope compositions in carbonates by double spike MC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26: 528–535.

- [24] Vance D, Archer C, Bermin J, et al. The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 274: 204 – 213.
- [25] 唐索寒, 王进辉, 朱祥坤, 等. 肉类制品中微量锶的分离及 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值测定[J]. *分析化学*, 2008, 36(1): 52 – 56.
Tang S H, Wang J H, Zhu X K. Separation and isotopic measurement of Sr in meat products [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2008, 36(1): 52 – 56.
- [26] 燕娜, 赵小龙, 赵生国, 等. 红土镍矿样品前处理方法和分析测定技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(1): 1 – 11.
Yan N, Zhao X S, Zhao S G, et al. Research progress on sample preparation methods and analytical techniques for nickel laterite [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(1): 1 – 11.
- [27] Rouxel O, Ludden J, Carignan J, et al. Natural variations of Se isotopic composition determined by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2002, 66: 3191 – 3199.
- [28] Foucher D, Hintelmann H. High – precision measurement of mercury isotope ratios in sediments using cold – vapor generation multi – collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 384: 1470 – 1478.
- [29] Tan D, Zhu J M, Wang X, et al. High – sensitivity determination of Cd isotopes in low – Cd geological samples by double spike MC – ICP – MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35: 713 – 727.
- [30] Millet M A, Dauphas N. Ultra – precise titanium stable isotope measurements by double – spike high resolution MC – ICP – MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(8): 1444 – 1458.
- [31] Schoenberg R, Merdian A, Holmden C, et al. The stable Cr isotopic compositions of chondrites and silicate planetary reservoirs [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2016, 183: 14 – 30.
- [32] 《化学分离富集方法及应用》编委会. 化学分离富集方法及应用[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2001.
The editorial committee of 《Method and application of chemical separation and preconcentration》. *Method and application of chemical separation and preconcentration* [M]. Changsha: Zhongnan University of Technology Press, 2011.
- [33] 石影, 訾言勤. 定量化学分离方法[M]. 北京: 中国矿业大学出版社, 2001.
Shi Y, Zi Y Q. Quantitative chemical separation method [M]. Beijing: China University of Mining and Technology Press, 2001.
- [34] Korkish J. Handbook of ion exchange resins: Their application to inorganic analytical chemistry [M]. 1989.
- [35] 唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 等. 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*, 2006, 25(1): 5 – 8.
Tang S H, Zhu X K, Cai J J, et al. Chromatographic separation of Cu, Fe and Zn using AGMP – 1 anion exchange resin for isotope determination by MC – ICPMS [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2006, 25(1): 5 – 8.
- [36] AG[®] 1, AG MP – 1 and AG 2 strong anion exchange resin instruction manual [R].
- [37] Dauphas N, Janney P E, Mendybaev R A, et al. Chromatographic separation and multicollection – ICPMS analysis of iron: Investigating mass – dependent and – independent isotope effects [J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(19): 5855 – 5863.
- [38] Tang H, Dauphas N, Craddock P R. High precision iron isotopic analyzes of meteorites and terrestrial rocks: ^{60}Fe distribution and mass fractionation laws [C] // Proceedings of the 40th Lunar and Planetary Science Conference, 2009: 1903.
- [39] Maréchal C, Albarède F. Ion – exchange fractionation of copper and zinc isotopes [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2002, 66: 1499 – 1509.
- [40] 唐索寒, 朱祥坤. 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*, 2006, 12(3): 398 – 403.
Tang S H, Zhu X K. Separation of some elements using AG MP – 1 anion exchange resin [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2006, 12(3): 398 – 403.
- [41] 唐索寒, 李津, 马健雄, 等. 地质样品中钛的化学分离及双稀释剂法钛同位素测定 [J]. *分析化学*, 2018, 46(10): 1618 – 1627.
Tang S H, Li J, Ma J X, et al. Titanium separation and titanium isotope determination by double spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(10): 1618 – 1627.
- [42] 何莲花, 刘季花, 张俊, 等. MC – ICPMS 测定富钴结壳中的铜锌同位素的化学分离方法研究 [J]. *分析测试学报*, 2016, 35(10): 1347 – 1350.
He L H, Liu J H, Zhang J, et al. Separation of Cu and Zn in cobalt – rich crusts for isotope determination by MC – ICPMS [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2016, 35(10): 1347 – 1350.
- [43] Cloquet C, Rouxel O, Carignan J, et al. Natural cadmium

- isotopic variations in eight geological reference materials (NIST SRM 2711, BCR 176, GSS - 1, GXR - 1, GXR - 2, GSD - 12, Nod - P - 1, Nod - A - 1) and anthropogenic samples, measured by MC - ICP - MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2005, 29 (1): 95 - 106.
- [44] 张羽旭, 温汉捷, 樊海峰, 等. Cd 同位素地质样品的预处理方法研究 [J]. *分析测试学报*, 2010, 29 (6): 633 - 637.
Zhang Y X, Wen H J, Fan H F, et al. Chemical pre-treatment methods for measurement of Cd isotopic ratio on geological samples [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2010, 29 (6): 633 - 637.
- [45] Ripperger S, Rehkämper M. Precise determination of cadmium isotope fractionation in seawater by double spike MC - ICPMS [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2007, 71 (3): 631 - 642.
- [46] 唐索寒, 闫斌, 李津. 少量 AG1 - X4 阴离子交换树脂分离地质标样中的铁及铁同位素测定 [J]. *地球化学*, 2013, 42 (1): 46 - 52.
Tang S H, Yan B, Li J. Separation of Fe using a small amount of AG1 - X4 anion exchange resin and Fe isotope compositions of geological reference materials [J]. *Geochimica*, 2013, 42 (1): 46 - 52.
- [47] Chang V T C, Makishima A, Belshawa N S, et al. Purification of Mg from low - Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP - MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18: 296 - 301.
- [48] 李世珍, 朱祥坤, 何学贤, 等. 用于多接收器等离子体质谱 Mg 同位素测定的分离方法研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27 (5): 449 - 456.
Li S Z, Zhu X K, He X X, et al. Separation of Mg for isotope determination by MC - ICPMS [J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2008, 27 (5): 449 - 456.
- [49] Bolou - Bi E B, Vigier N, Brenot A, et al. Magnesium isotope compositions of natural reference materials [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2009, 33 (1): 95 - 109.
- [50] Marshall B D, DePaolo D J. Precise age determination and petrogenetic studies using the K - Ca method [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1982, 46: 2537 - 2545.
- [51] He Y, Wang Y, Zhu C W, et al. Mass - independent and mass - dependent Ca isotopic compositions of thirteen geological reference materials measured by thermal ionization mass spectrometry [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2017, 41 (2): 283 - 302.
- [52] Pietruszka A J, Walker R J, Candela P A. Determination of mass - dependent molybdenum isotopic variations by MC - ICP - MS: An evaluation of matrix effects [J]. *Chemical Geology*, 2006, 225: 121 - 136.
- [53] Pearce C R, Cohen A S, Parkinson I J. Quantitative separation of molybdenum and rhenium from geological materials for isotopic determination by MC - ICP - MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2009, 33 (2): 219 - 229.
- [54] Li J, Zhu X K, Tang S H, et al. High - precision measurement of molybdenum isotopic compositions of selected geochemical reference materials [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40 (3): 405 - 415.
- [55] Schoenberg R, Zink S, Staubwasser M, et al. The stable Cr isotope inventory of solid earth reservoirs determined by double spike MC - ICP - MS [J]. *Chemical Geology*, 2008, 249: 294 - 306.
- [56] Schiller M, van Kooten E, Holst J C, et al. Precise measurement of chromium isotopes by MC - ICPMS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29: 1406 - 1416.
- [57] Li C F, Feng L J, Wang X C, et al. Precise measurement of Cr isotope ratios using a highly sensitive Nb₂O₅ emitter by thermal ionization mass spectrometry and an improved procedure for separating Cr from geological materials [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31 (12): 2375 - 2383.
- [58] Makishima A, Zhu X K, Belshaw N S, et al. Separation of titanium from silicates for isotopic ratio determination using multiple collector ICP - MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17: 1290 - 1294.
- [59] 唐索寒, 朱祥坤, 赵新苗, 等. 离子交换分离和多接收等离子体质谱法高精度测定钛同位素的组成 [J]. *分析化学*, 2011, 39 (12): 1830 - 1835.
Tang S H, Zhu X K, Zhao X M, et al. Ion exchange chromatography and multicollector - inductively coupled plasma - mass spectrometry for high precision isotopic measurements of titanium isotope ratios [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39 (12): 1830 - 1835.
- [60] Zhang J J, Dauphas N, Davis A M, et al. A new method for MC - ICPMS measurement of titanium isotopic composition: Identification of correlated isotope anomalies in meteorites [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26: 2197 - 2205.
- [61] Hibiya Y, Iizuka T, Yamashita K, et al. Sequential chemical separation of Cr and Ti from a single digest for high - precision isotope measurements of planetary

- materials[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2019,43(1):133-145.
- [62] He X, Ma J, Wei G, et al. A new procedure for titanium separation in geological samples for $^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ ratio measurement by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020,35:100-106.
- [63] 孙剑,朱祥坤,唐索寒,等. AG MP-1 阴离子交换树脂元素分离方法再研究[J]. *现代地质*, 2010,24(5):48-51.
Sun J, Zhu X K, Tang S H, et al. Further investigation on elemental separation using AG MP-1 anion exchange resin[J]. *Geoscience*, 2010,24(5):48-51.
- [64] 闻静,张羽旭,温汉捷,等. 特殊地质样品中钼同位素分析的化学前处理方法研究[J]. *岩矿测试*, 2020,39(1):30-40.
Wen J, Zhang Y X, Wen H J, et al. Research on the chemical pretreatment for Mo isotope analysis of special geological samples [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020,39(1):30-40.
- [65] Hastuti A A M B, Costas - Rodríguez M, Anoshkina Y, et al. High - precision isotopic analysis of serum and whole blood Cu, Fe and Zn to assess possible homeostasis alterations due to bariatric surgery [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020,412:727-738.
- [66] Frank A B, Kläbe R M, Löhr S, et al. Chromium isotope composition of organic - rich marine sediments and their mineral phases and implications for using black shales as a paleoredox archive [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2020,270:338-359.
- [67] Yan B, Zhu X, He X, et al. Zn isotopic evolution in Early Ediacaran ocean: A global signature [J]. *Precambrian Research*, 2019,320:472-483.
- [68] Fan J J, Li J, Wang Q, et al. High - precision molybdenum isotope analysis of low - Mo igneous rock samples by MC - ICP - MS [J]. *Chemical Geology*, 2020,545:119648.

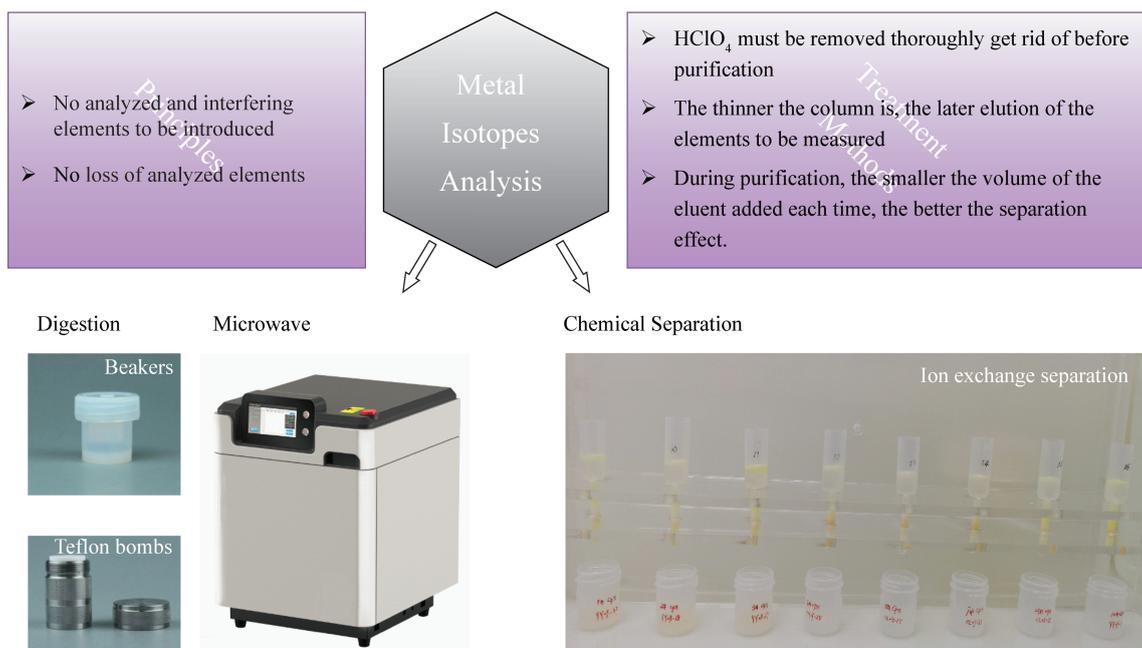
Principles and Treatment Methods for Metal Isotopes Analysis

LI Jin, TANG Suo - han*, MA Jian - xiong, ZHU Xiang - kun

(Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences; Key Laboratory of Isotope Geology, Ministry of Natural Resources; Key Laboratory of Deep - Earth Dynamics, Ministry of Natural Resources, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) In order to obtain accurate and precise metal isotopes data, two principles must be followed. No analyzed and interfering elements to be introduced; and no loss of analyzed elements.
- (2) Acid dissolution method (including Teflon bombs and microwave digestion) is a common technique for metal isotope analysis.
- (3) HClO_4 must be removed thoroughly at high temperature during sample digestion, because its strong oxidization will destroy the effectiveness of resins.
- (4) When the same volume of resin is put into the column, the thinner the column is, the slower the flow rate of the eluent.



ABSTRACT

BACKGROUND: In the past twenty years, methods for metal isotopes analysis (iron, copper, zinc, magnesium, calcium, lithium, molybdenum, selenium, mercury, chromium, cadmium, alum, barium, titanium, etc.) have been established. The sample pretreatment during metal isotope analysis includes two processes: the digestion of the sample; and the separation and purification of the analyzed elements. In order to ensure the accuracy and precision of metal isotopes data, two general principles of sample treatment must be followed. Elements that may interfere with the isotope analysis of the analyzed elements should not be introduced into the analysis. The analyzed elements should not be lost during the experiment.

OBJECTIVES: In order to understand the pretreatment methods for metal isotope analysis.

METHODS: Common sample digestion methods and chemical separation (ion exchange separation) were introduced in detail and were discussed in this paper.

RESULTS: The common sample digestion method for metal isotope analysis is the acid dissolution method (Teflon bombs and microwave digestion). The separation and purification of the element to be measured mainly uses the ion exchange separation method. The same resin can be used for the chemical separation of different elements, and the same element can also be chemically separated by using different resins. The matrices of different types of samples are quite different, and different processes are required to separate the analyzed elements. The separation requirements of different samples can be met by changing the separation process of the predecessors, including changing the resin or the amount, changing the eluent or the amount, and increasing the separation steps.

CONCLUSIONS: Based on the authors' experience, details should be paid attention to during treatments for metal isotope analysis: (1) HClO_4 must be thoroughly removed at high temperature during sample digestion, because its strong oxidization can destroy the effectiveness of resins; (2) when the same volume of resin is put into the column, the thinner the column is, the slower the flow rate of the eluent, and the later elution of the elements to be measured; (3) the smaller the volume of the eluent added each time, the better the separation effect during ion exchange purification.

KEY WORDS: metal isotopes; sample treatment; digestion; ion exchange separation