

柴锦捷, 余红霞, 徐庆鸿, 等. 地质样品铊同位素分析预处理方法优化[J]. 岩矿测试, 2024, 43(2): 213–223. DOI: [10.15898/j.ykcs.202311070174](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202311070174).

QI Jinjie, YU Hongxia, XU Qinghong, et al. Optimization of Pretreatment Method for Tl Isotope Analysis of Geological Samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(2): 213–223. DOI: [10.15898/j.ykcs.202311070174](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202311070174).

地质样品铊同位素分析预处理方法优化

柴锦捷¹, 余红霞^{1,2}, 徐庆鸿¹, 袁永海^{1,2*}, 杨锋^{1,2}, 张惠评¹

(1. 桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林 541006;

2. 桂林理工大学, 广西隐伏金属矿产勘查重点实验室, 广西 桂林 541006)

摘要: 铊同位素体系可以示踪天体演化、古环境变化、矿床成因及污染物迁移等地质过程。然而, 目前用于铊同位素分析的样品消解和离子交换方法耗时较长, 往往需要两周甚至更久; 为了提高化学前处理效率, 本文采用微波消解法分解样品, 以 AG1-X8 阴离子交换树脂纯化铊, 采用多接收器电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)测试, 仪器的质量歧视用铅同位素标准溶液(NIST SRM981)校正。通过考察消解条件、淋洗曲线和基质效应, 结果表明: 采用微波消解法, 在 2mL 硝酸-2mL 氢氟酸-0.5mL 高氯酸的混合酸体系选用适当的消解程序可以将 0.2g 土壤标准物质 GBW07406 消解完全, 总耗时不超过 2h; 利用 AG1-X8 树脂, 上样后, 依次以 2mL 2mol/L 硝酸-1% 溴水淋洗 6 次、2mL 超纯水淋洗 1 次和 2mL 0.1mol/L 盐酸-6% 二氧化钛淋洗 5 次(收集铊), 可有效地纯化铊; 常见共存元素的干扰实验结果显示, 树脂填充量为 2mL 时, 该淋洗流程所允许上样溶液中含有三价铁和三价铝离子的量分别不应超过 2.56mmol 和 4.90mmol, 否则会使铊的回收率降低。将此方法应用于 4 个地质标准物质中铊同位素比值的测定, $\epsilon^{205}\text{Tl}_{\text{GSB Tl}}$ 的精密度(2SD, $n=6$)均优于 0.3; 与文献的结果对比显示, 标准物质 NOD-P-1、GBW07406 和 GSP-2 的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 差值($\epsilon^{205}\text{Tl}_{\text{NIST 997}} - \epsilon^{205}\text{Tl}_{\text{GSB Tl}}$)均为 0.8, NOD-A-1 的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 差值为 0.7, 说明方法具有较好的准确性; 此外, 可以估算标准物质 GSB 04-1758-2004 相对于 NIST 997 的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值应约等于 0.8。

关键词: 硝酸-氢氟酸-高氯酸; 微波消解; AG1-X8 阴离子交换树脂; 铊同位素组成; 多接收器电感耦合等离子体质谱法

要点:

(1) 在硝酸-氢氟酸-高氯酸体系中使用微波消解法处理样品可将消解耗时缩短至 2h 以内。

(2) 采用优化后的 AG1-X8 树脂单柱法纯化铊, 淋洗液的总消耗量为 24mL。

(3) 高铁铝基质的地质样品应控制称样量, 以防止树脂的离子交换容量饱和。

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

铊属于稀缺元素, 常分散赋存于岩石中; 在地球化学上既有亲石性, 又有亲硫性。亲石性表现为以类质同象的形式与钾、钠等元素在云母和钾长石等富钾矿物共生; 而在低温高硫环境中, 则表现为亲硫性, 以类质同象的形式进入各种铅锌铜铁等硫化物矿物中。20 世纪 70 年代, 为了寻找放射性同位素

^{205}Pb 曾经存在的证据和探究核素合成的机理, 科研人员开始了对铊同位素的研究^[1]。在早期的研究中, 由于测试用的热电离质谱仪(TIMS)的质量分馏不稳定, 且难以激发高电离能的元素, 导致铊同位素分析结果的精密度较差, 不能满足大部分研究的需要。近些年, 随着具备高电离能力的多接收器电感

收稿日期: 2023-11-07; 修回日期: 2024-01-11; 接受日期: 2024-02-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2900100); 广西研究生创新项目(YCBZ2022119)

第一作者: 柴锦捷, 硕士研究生, 地球化学专业。E-mail: 495898865@qq.com。

通信作者: 袁永海, 高级实验师, 主要从事原子光谱分析方法研究。E-mail: Hg20109@163.com。

耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS) 的出现, 同时得益于铅对分析过程中铀同位素分馏的校正, 使分析结果的精密度有了大幅提高 (优于 0.05%)^[2-5]。

由于铀兼有亲石和亲硫性, 其同位素组成对吸附、共沉淀、氧化还原等过程较为敏感, 因此可以被应用于天体演化^[6]、古环境变化^[7]、矿床成因^[8]及污染物迁移^[9-11]等过程的示踪。但因为自然界样品中铀的含量低 (地壳中铀的平均含量仅为 0.75mg/kg), 且同位素组成的变化范围和自然分馏效应很小^[12], 导致很难获得高精度和高准确度的铀同位素数据。因此, 除高精度的仪器测量外, 样品的消解、分离和纯化等化学前处理流程对铀同位素分析结果的准确与否也至关重要。对于铀含量的分析, 分解试样时如果不知道矿石中铀的赋存状态, 一般选用含有氢氟酸的混合酸或强碱性熔剂分解^[13-16]。而对于富含有机质的样品, 由于亚铀的氧化物、氯化物等具有挥发性, 应避免使用直接灼烧法除去有机质, 而是采用湿法氧化分解^[14, 16]。目前国内外地质样品中铀同位素测定的消解方法主要为电热板加热法。这种方法便于在洁净的化学实验室完成, 但清洗容器和样品消解过程的用时较长, 耗时往往超过一周^[4]。根据地质样品岩性的不同, 消解所用的混合酸体系也不相同, 尚无统一的标准。铀的分离和纯化一般利用 Ti^{+} 和 Ti^{3+} 在盐酸介质中与 Cl^{-} 络合能力的不同。需要注意的是, 在纯化后的铀馏分中应尽可能减小铅量, 否则由于残留的铅同位素组成是未知的 (校正时添加标液的铅同位素是已知的), 会影响铀的同位素分馏校正; 此外, 天然样品 ^{204}Pb 的自然丰度虽然仅有铅总量的 1.4%, 但 $^{204}Pb^{1}H$ 多原子离子干扰对于铀同位素的高精度测量仍不可忽视。目前, 使用阴离子交换树脂 (如 AG1-X8 或 AG-MP-1M 树脂) 二次过柱是普遍采用的铀提纯方法。该方法由 Rehämper 等^[2]首次提出, 后经 Nielsen 等^[3]、Baker 等^[6]、Owens 等^[17]研究团队发展和完善。该方法两次过柱均采用同一种阴离子交换树脂, 第一次分离时采用装有 1.5mL 树脂的石英柱, 依次用硝酸-氢溴酸-饱和溴水淋洗液洗脱基体元素、盐酸-饱和溴水淋洗液洗脱干扰元素铅, 最后用盐酸-二氧化硫淋洗液收集铀。收集到的铀馏分经硝酸蒸干后, 加入氢溴酸-饱和溴水提取液进行二次过柱, 以保证完全消除干扰组分的影响。第二次过柱时, 除所用体积与第一次不同之外, 淋洗液的类型和浓度均与第一次相同。此外, Wang 等^[5]开发了磷酸三丁酯 (TBP) 树脂和 AG50W-X12 阳离子交换树脂的两级

串联分离纯化方案, 以 NIST 997 为参考物质测定 BHVO-2、BCR-2、AGV-2、GSP-2、COQ-1、NOD-P-1、NOD-A-1、GBW07406、SCO-1 共 9 种地质标准样品的同位素组成, 获得了理想的结果。

微波消解是一种利用微波的穿透性和激活反应能力加热密闭容器内的试剂和样品的技术, 具有省时、省酸、安全、空白值低、易实现自动监控、污染小以及损失少等优点, 已广泛应用于食物^[18-19]、环境^[20]、生物^[21]、植物^[22]以及矿物^[23-26]等样品中重金属元素的分析。本文为提高铀同位素分析中化学前处理流程的效率, 研究了利用微波消解技术分解地质样品进行铀同位素分析的可行性, 比较了硝酸-氢氟酸-盐酸-过氧化氢和硝酸-氢氟酸-高氯酸混合酸体系对样品的消解情况。消解后的样品经 AG1-X8 阴离子交换树脂分离纯化后, 采用 MC-ICP-MS 结合铅标准溶液 (NIST SRM981) 质量分馏校正法进行同位素分析。使用优化后的实验方案分析了 4 个地质标准物质的铀同位素组成, 获得较为满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器和主要装置

铀同位素组成的测试运用 Neptune plus 多接收器电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS, 美国 ThermoFisher 公司) 完成, 进样系统包括双路气旋式雾化室、Jet 样品锥和 X 截取锥, 检测器包括 9 个法拉第杯和 1 个离子计数器。

淋洗曲线标定及回收率测试应用 7500cx 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, 美国 Agilent 公司) 完成, 内标溶液为 10ng/mL 铯 (2% 硝酸介质)。MC-ICP-MS 和 ICP-MS 质谱仪的主要工作参数见表 1。

实验用水由超纯水系统 (美国 Millipore 公司) 制备, 电阻率 18.2MΩ·cm。

高纯酸由 NJ-SCH-I 酸纯化器 (南京滨正红仪器有限公司) 纯化。

样品消解由 Ethos1 微波消解仪 (意大利 Milestone 公司) 完成。

PFA 微型离子交换柱: 北京博明远科技有限公司, 下部为 0.65cm (内径)×10.0cm (高), 上部为 1.5cm (内径)×5cm (高), 总容量约 15mL, 底部为孔径 20μm 的亲水性筛板。

1.2 标准物质和主要试剂

铅同位素标准溶液 NIST SRM981、铀标准溶液 GSB 04-1758-2004 和地质标准物质 (NOD-P-1、

表 1 MC-ICP-MS 和 ICP-MS 仪器主要工作参数

Table 1 Main operation conditions of MC-ICP-MS and ICP-MS instruments.

工作参数	设定值	
	MC-ICP-MS	ICP-MS
冷却气 (Ar) 流速 (L/min)	16.00	14.95
辅助气 (Ar) 流速 (L/min)	0.86	0.28
雾化气 (Ar) 流速 (L/min)	0.05	0.92
射频功率 (W)	1152	1470
积分时间 (s)	4.194	/
每组测量次数	30	/
测量组数	1	/

NOD-A-1、GBW07406、GSP-2) 详细信息见表 2。

阴离子交换树脂 (AG1-X8, 100 ~ 200 目): 购自美国 Bio-Rad 公司。

优级纯的盐酸、硝酸和氢氟酸 (上海国药集团化学试剂有限公司); 经二次亚沸蒸馏纯化后使用; 高氯酸 (优级纯, 上海国药集团化学试剂有限公司); 过氧化氢、饱和溴水 (分析纯, 广州西陇化工股份有限公司); 二氧化硫标准气体 (99.9%, 广东英德市西洲气体有限公司)。

0.1mol/L 盐酸-6% 二氧化硫溶液的配制: 将二氧化硫标准气体通入 0.1mol/L 盐酸中, 使其质量增加 6%, 现用现配。

1.3 样品消解

根据铊在样品中的含量, 称取 50 ~ 300mg 粉末状样品 (200 目, 105℃ 烘干 2h) 于干净的 PFA(可溶性聚四氟乙烯) 消解罐中, 用少量水润湿, 加入 2mL 氢氟酸、2mL 硝酸和 0.5mL 高氯酸; 充分混匀, 放置反应 1h 后, 加盖拧紧; 按表 3 的升温程序进行微波消解。冷却后, 缓慢泄压放气, 打开消解罐, 将样品转移至 15mL 聚四氟乙烯杯中 180℃ 加热至白烟冒尽, 加入 2mL 6mol/L 盐酸溶解, 120℃ 蒸干, 重复一

次 (除尽氢氟酸、硝酸和高氯酸)。最后加入 2mL 2mol/L 硝酸-1% 饱和溴水, 加盖密闭后 80℃ 加热 12h, 待溶液冷却, 离心后进行色谱分离。

需要特别注意的是: ①所有的敞口操作必须在超净工作台进行, 以防外部环境中铅及其他元素的污染; ②为避免酸的损失和安全伤害, 消解罐必须完全冷却后才能泄压开盖 [22]。

1.4 铊的纯化

铊的纯化流程在 Nielsen 等 [3,27] 的研究基础上作了部分优化, 优化内容主要包括: ①将双柱淋洗修改为单柱淋洗; ②控制淋洗液的总体积在 28mL。详细步骤如下 (流程见表 4): 采用湿法填充树脂柱, 将约 2mL AG1-X8 树脂置于微型离子交换柱中, 依次用 1mL 0.1mol/L 盐酸-6% 二氧化硫和 1mL 超纯水清洗两遍, 再用 2mL 2mol/L 硝酸-1% 溴水平衡树脂 2 次; 然后将离心后的样品溶液加载于树脂柱上, 用 2mL 2mol/L 硝酸-1% 溴水淋洗 6 次和 2mL 超纯水淋洗 1 次, 以除去基体元素; 随后用 2mL 0.1mol/L 盐酸-6% 二氧化硫淋洗 5 次, 收集铊。最后将收集到的 0.1mol/L 盐酸-6% 二氧化硫溶液置于电热板 120℃ 蒸干, 然后用 0.5mL 0.1% 硫酸-2% 硝酸溶解, 准备进行质谱测试。

1.5 铊同位素分析

铊同位素的分析测定在桂林理工大学广西隐伏金属矿产勘查重点实验室进行。由于自然界样品的铊同位素组成的变化范围很小, 用传统的千分偏差“δ”往往不能有效地反映其同位素组成的差异, 所以国际上铊同位素测试结果普遍以万分偏差“ε”来表示 [1]。另外, 由于未购买到国际上普遍认可的铊同位素标准物质 NIST 997, 本文选择以中国有色金属及电子材料分析测试中心研制的铊同位素物质 GSB 04-1758-2004 为参照, 即用 $\epsilon^{205}\text{Tl}_{\text{GSB Ti}}$ 表示:

表 2 地质标准物质和同位素标准溶液的详细信息

Table 2 Details of geological reference materials and isotope reference solutions.

标准物质编号	样品类型	研制单位	推荐值	
			铊	铅
NIST SRM 981	铅同位素标准溶液	美国标准与技术研究院 (NIST)	/	10μg/mL
GSB 04-1758-2004	铊标准溶液	中国有色金属及电子材料分析测试中心	1000μg/mL	/
NOD-P-1	铁锰结核	美国地质调查局 (USGS)	210±2μg/g	560±6μg/g
NOD-A-1	铁锰结核	美国地质调查局 (USGS)	120±1.0μg/g	846±8.2μg/g
GBW07406	土壤	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所	2.2±0.6μg/g	314±25μg/g
GSP-2	花岗岩	美国地质调查局 (USGS)	1.1±0.1μg/g	43±3μg/g

表 3 样品处理微波消解程序

Table 3 Microwave digestion procedure for sample pretreatment.

步骤	消解温度 (℃)	消解功率 (W)	加热时间 (min)	保持时间 (min)
1	120	400	5	5
2	150	800	5	5
3	190	1200	5	20

表 4 铊同位素的离子交换流程 (2mL AG1-X8 树脂, 100~200 目)

Table 4 Chemical purification procedure for Tl isotopes (2mL AG1-X8 resin, 100-200 mesh).

步骤	淋洗液	淋洗液体积 (mL)	淋洗 次数	实验目的
1	0.1mol/L 盐酸-6% 二氧化硫	1	2	清洗树脂
2	超纯水	1	2	清洗树脂
3	2mol/L 硝酸-1% 溴水	2	2	清洗/平衡树脂
4	2mol/L 硝酸-1% 溴水	2	/	装载样品
5	2mol/L 硝酸-1% 溴水	2	6	洗脱基质
6	超纯水	2	1	洗脱 NO ₃ ⁻ 和 BrO ⁻
7	0.1mol/L 盐酸-6% 二氧化硫	2	5	收集铊

$$\epsilon^{205}\text{Tl}_{\text{GSB TI}} = \left[\frac{(^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl})_{\text{sample}}}{(^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl})_{\text{GSB TI}}} - 1 \right] \times 10000$$

测试时 MC-ICP-MS 仪器的法拉第杯结构为: L3(²⁰²Hg)、L2(²⁰³Tl)、L1(²⁰⁴Pb)、C(²⁰⁵Tl)、H1(²⁰⁶Pb)、H2(²⁰⁷Pb)、H3(²⁰⁸Pb), 其他主要工作参数见表 1。样品引入时的介质均采用 2% 的硝酸, 2ng/mL GSB 04-1758-2004 标准溶液对应²⁰⁵Tl 电压信号约为 1.2V。测试过程产生的质量歧视通过加入已知铅同位素组成的溶液 (NIST SRM981) 进行校正, 计算方法参考文献 [5]。在这项研究中, 铅标准溶液的质量按照 $m_{\text{Pb}}/m_{\text{Tl}}=10/1$ 加入。在每次测量开始之前, 都需要仔细调整仪器参数, 以确保铊和铅的信号强度最大化; 同时, 进行重复的质量扫描, 以检查法拉第杯位置是否合适并监测峰形, 确保同位素比值测量的仪器条

件。此外, 为了校正样品的铊同位素组成, 在每次分析前后均测量一次标准物质 GSB 04-1758-2004。

2 结果与讨论

2.1 消解条件的优化

2.1.1 无机酸组成及用量的影响

针对土壤和沉积物样品中的金属总量分析, 中国环境保护标准《土壤和沉积物 金属元素总量的消解-微波消解法》(HJ 832—2017) 推荐使用 11mL 硝酸-氢氟酸-盐酸的混合酸组合对样品进行消解。然而, 若地质样品中的有机质或难溶矿物含量较高时, 样品难以被完全分解, 需使用硝酸-氢氟酸-高氯酸进行二次消解^[28]。高氯酸和过氧化氢可以提高消解体系的分解能力, 因此, 本文试验了硝酸-氢氟酸-盐酸-过氧化氢和硝酸-氢氟酸-高氯酸两种混合酸体系对样品的消解情况。此外, 为了控制干扰元素 (特别是铅) 的引入, 实验中对酸的用量也进行了优化。

选择土壤标样 GBW07406, 称样量 0.2g, 加入不同的混合酸组合, 按表 3 中程序进行微波消解, 测定结果见表 5。在硝酸-氢氟酸-盐酸-过氧化氢混合酸体系中, 当用酸量总体积为 4mL (组号 1-1) 时, 消解液中有少量不溶的白色沉淀, 此时铊回收率仅有 84.7%, 说明酸用量太少, 不足以将 0.2g 样品消解完全。将酸用量进一步提升 (组号 1-2 和 1-3), 所得消解液为清亮透彻的黄色溶液, 铊回收率均接近 100%, 说明硝酸-氢氟酸-盐酸-过氧化氢体系中, 7mL 酸用量 (组号 1-2) 就可以将 0.2g 样品消解完全。在硝酸-氢氟酸-高氯酸混合酸体系中, 消解样品所用的酸量要少, 仅 4.5mL (组号 2-2) 就可将 0.2g 样品消解完全, 此时得到的消解液为清澈透亮的黄色溶液, 铊回收率为 98.2%。鉴于同位素分析中尽可能低本底的需求, 本实验选择 2mL 硝酸-2mL 氢氟酸-0.5mL 高氯酸 (组号 2-2) 的混合酸体系对样品进行消解。

需要特别指出的是, 高氯酸与有机质在密闭系

表 5 不同无机酸种类及用量的消解效果对比 (n=3)

Table 5 Comparison of digestion effects of different types and volumes of inorganic acids (n=3).

混合酸体系	实验组号	混合酸体系各酸用量 (mL)	样品消解效果观察	铊回收率 (%)
硝酸-氢氟酸- 盐酸-过氧化氢	1-1	1+1+1+1	有少量不溶白色沉淀	84.7
	1-2	2+2+2+1	黄色消解液清澈透亮	98.4
	1-3	5+3+3+1	黄色消解液清澈透亮	98.6
硝酸-氢氟酸- 高氯酸	2-1	1+1+0.5	有少量不溶白色沉淀	81.9
	2-2	2+2+0.5	黄色消解液清澈透亮	98.2
	2-3	5+3+0.5	黄色消解液清澈透亮	99.0

统中反应剧烈, 易发生爆炸, 使用时不仅要严格控制其用量, 还要在微波消解之前放置反应一段时间(本文建议时长为 1h)。

2.1.2 微波消解程序的选择

为了考察微波消解程序中的最高温度和保持时间对消解效果影响, 本文选择土壤标样 GBW07406 为试验样品, 保持其他条件不变; 以表 3 中步骤 3 的消解温度和保持时间为因素, 进行正交试验, 分析结果如表 6 所示。结果表明, 当消解温度设定在 190℃, 保持时间为 20min 时, 铊的回收率大于 98%。继续升高消解温度和增加保持时间并不能使铊的回收率显著提高, 且高温高压易造成微波消解内管变形, 影响其密闭性。因此, 190℃ 保持 20min 为本文推荐使用的微波消解条件, 此时总的微波消解时间为 45min。

表 6 消解温度和保持时间的正交试验结果 (n=3)

Table 6 Orthogonal test results of digestion temperature and holding time (n=3).

编号	因素水平		铊回收率 (%)
	消解温度 (°C)	时间 (min)	
1	180	15	86.6
2	180	20	93.1
3	190	15	94.0
4	190	20	98.2
5	200	15	97.8
6	200	20	99.1

2.2 铊在阴离子交换树脂上的淋洗曲线

^{203}Tl 和 ^{205}Tl 的干扰主要来自 ^{163}Dy ^{40}Ar 、 ^{165}Ho ^{40}Ar 、 ^{187}Re ^{16}O 、 ^{189}Os ^{16}O 、 ^{202}Hg ^1H 、 ^{204}Hg ^1H 和 ^{204}Pb ^1H 等多原子离子团, 因此在进行铊的纯化时需特别关注共存元素镱、钪、铈、钕、汞和铅的分离情况。

选择 0.2g 消解后的标准物质 GBW07406 为试验样品, 按表 4 中铊同位素的离子交换流程, 以 1mL 为单位接取馏分; 利用 ICP-MS 测定各馏分中相应元素的含量并绘制淋洗曲线, 结果如图 1 所示。从淋洗曲线中可以看出, 绝大多数基质元素及干扰元素(包括镱、钪、铈、钕、汞和铅)被最开始的 6mL 2mol/L 硝酸-1% 溴水洗脱。为了尽可能地减少铅的残留, 本课题组继续使用了 6mL 2mol/L 硝酸-1% 溴水淋洗; 接下来, 用 2mL 超纯水将树脂中的氧化性离子(NO_3^- 和 BrO^-)洗脱。随后以 10mL 0.1mol/L 盐酸-6% 二氧化硫淋洗并收集馏分中的铊。通过对该

馏分的组分分析发现, 铊的回收率约为 98.5%, 镱、钪、铈、钕和汞几乎无残留, 铅的残留量不足铊量的 1/10, 钡有一定的残留, 约为总钡量的 4%。其中, 接取液中钡和极少量铅的残留对铊的同位素测试没有影响, 当地质样品中的铅/铊比值大于 1000 时, 铅的残留可能会导致铊同位素组成测定结果偏高^[5], 此时建议进行二次过柱。

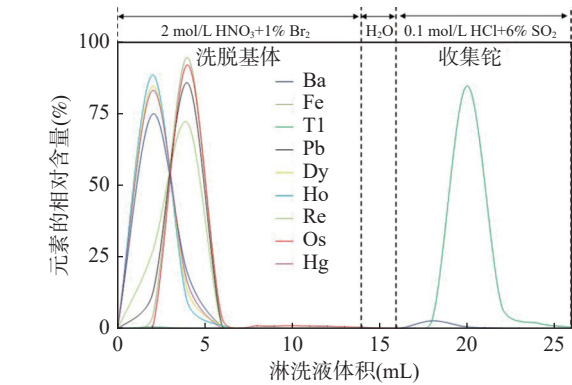


图1 铊的淋洗曲线 (AG1-X8 树脂, 100~200 目), 其中 2mol/L 硝酸-1% 溴水洗脱基体元素, 超纯水洗脱残留 NO_3^- 和 BrO^- , 0.1mol/L 盐酸-6% 二氧化硫收集铊

Fig. 1 Elution curves of Tl (AG1-X8 resin, 100-200 mesh), 2mol/L HNO_3 -1% Br_2 for eluting matrix elements, ultrapure water for eluting NO_3^- and BrO^- , 0.1mol/L HCl -6% SO_2 for collecting Tl.

2.3 基质中铁钙铝对铊测量的影响

铊在地质样品中的含量通常低于 0.1μg/g, 往往需要加大称样量来提高测试精度。大多数样品以硅质或碳质为主, 经消解后, 硅和碳都挥发除去, 所留下的盐分很少, 而富含赤铁矿(铁高)、灰岩(钙高)和高岭土(铝高)等类型的地质样品, 消解后的溶液中金属离子的浓度很高, 而树脂的总离子交换容量一般在 3~6mmol/g(干基)或 1~2mmol/g(湿基)。因此, 为考察这三种阳离子对淋洗流程的干扰, 本文采用标准加入法考察了三氧化二铁、氧化钙和三氧化二铝对上述淋洗曲线中铊回收率的影响。操作步骤为: 取三组 1mL 1μg/mL 铊标准溶液 (GSB 04-1758-2004), 分别加入 0.1~0.5g 的 Fe_2O_3 、 CaO 和 Al_2O_3 , 按第 1.3、1.4、1.5 节进行前处理和样品测试。三种元素的加入量与铊回收率之间的关系如图 2 所示。

从图 2 可以看出, CaO 的加入对铊回收率的影响很小, 可以忽略。 Fe_2O_3 的影响最大, 当其加入量为 0.4g(约 2.56mmol) 时, 铊的回收率开始下降, 约

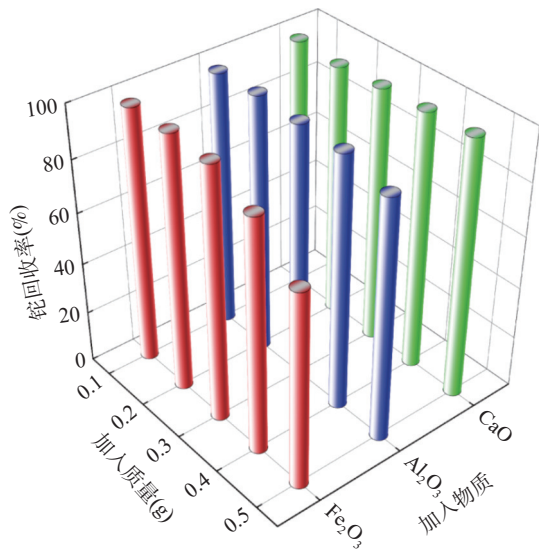


图2 三氧化二铁、氧化钙和三氧化二铝对铊回收率的影响 (n=3)

Fig. 2 Influences of the load of Fe_2O_3 , CaO and Al_2O_3 on the recovery of Tl (n=3).

为 90%; 当加入量为 0.5g 时, 铊的回收率下降到只有 75% 左右。这可能是因为随着样品中 Fe^{3+} 的增多, 用盐酸淋洗时容易形成络合物 FeCl_4^- , 占据离子交换反应位点, 使树脂的交换容量达到饱和, 从而降低了铊的回收率。而对于 Al_2O_3 , 当其加入量为 0.5g (约 4.90mmol) 时, 铊的回收率略有下降, 约为 93%, 从观察到的实验现象判断, 原因应是 Al_2O_3 有部分结晶, 夹杂着少量铊进入固相析出而导致的。因此, 对于基质中含铁、铝矿物较高的样品应控制其称样量, 以防树脂的交换容量饱和而导致铊回收率偏低。

2.4 流程空白

通过三份空白试验使用第 1.3、1.4、1.5 节步骤中的流程进行铊同位素分析, 最终确定整个实验流程中铊的空白值低于 10pg, 远低于普通地质样品中

铊含量的 1‰, 对测试结果的影响可以忽略^[23]。

2.5 地质标准物质中铊同位素组成的测定结果

为了确保 MC-ICP-MS 测定铊同位素的长期可重复性, 对铊标准溶液 GSB 04-1758-2004 进行 40 次测量, 结果如图 3 所示。图中的 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 值是以铅标准溶液 NIST SRM981 为外标校正后的结果 (相对于 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=2.1076$)。本实验室的测量结果为 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}=2.38775$, 标准偏差 (2σ) 为 0.00011, 说明仪器的稳定性较好。

按照优化后的化学流程, 处理 4 个地质标准物质, 并进行铊同位素组成的测定。从表 7 中的测定结果可以发现, 4 个标准物质的 2SD 均优于 0.3(n=6), 说明本方法具有较高的精密度。由于与文献选用的同位素标准物质不同, 方法的准确度可以用两者间差值变化情况来考察。通过与文献的结果对比发现, 标准物质 NOD-P-1、GBW07406 和 GSP-2 的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 差值 ($\epsilon^{205}\text{Tl}_{\text{NIST 997}} - \epsilon^{205}\text{Tl}_{\text{GSB Tl}}$) 均为 0.8, NOD-A-1 的

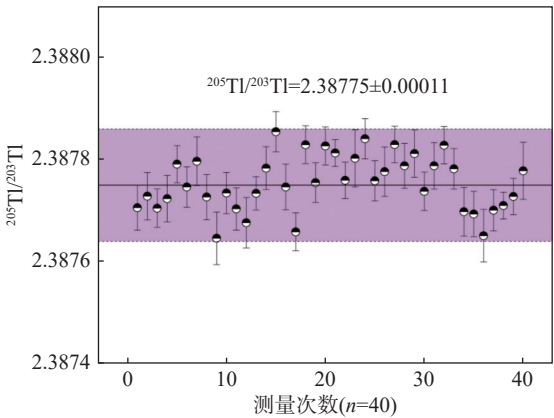


图3 铊标准溶液 GSB 04-1758-2004 测量结果的稳定性 (n=40)

Fig. 3 The reproducibility of analytical results for Tl standard solution GSB 04-1758-2004 (n=40).

表 7 地质标准物质中铊同位素组成的测定结果及文献对比

Table 7 Comparison of analytical results of Tl isotope composition in geological reference materials determined by this method and those in the literatures.

标准物质编号	岩性	$\epsilon^{205}\text{Tl}_{\text{GSB Tl}}$ (2SD)	$\epsilon^{205}\text{Tl}_{\text{NIST 997}}$ (2SD)	测量次数 (n)	数据来源	$\epsilon^{205}\text{Tl}$ 差值
NOD-P-1	铁锰结核	/	3.3±0.7	6	[5]	0.8
		2.5±0.2	/	6	本文研究	
NOD-A-1	铁锰结核	/	10.7±0.5	6	[28]	0.7
		10.0±0.3	/	6	本文研究	
GBW07406	土壤	/	-2.2±0.2	4	[5]	0.8
		-3.0±0.2	/	6	本文研究	
GSP-2	花岗岩	/	-2.5±0.6	9	[4]	0.8
		-3.3±0.3	/	6	本文研究	

$\epsilon^{205}\text{Tl}$ 差值为 0.7, 说明方法具有较好的准确性; 此外, 可以估算标准物质 GSB 04-1758-2004 相对于 NIST 997 的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值应约等于 0.8。

3 结论

通过对铊同位素分析中的消解方法、淋洗曲线和流程空白的分析讨论可知, 采用微波消解法, 在 2mL 硝酸-2mL 氢氟酸-0.5mL 高氯酸的混合酸体系中选用适当的消解程序, 可以将 0.2g 土壤标准物质 GBW07406 彻底消解; 利用 AG1-X8 阴离子交换树脂, 依次以 2mL 2mol/L 硝酸-1% 饱和溴水淋洗 6 次、2mL 超纯水淋洗 1 次和 2mL 0.1mol/L 盐酸-6% 二氧化硫淋洗 5 次, 并收集 0.1mol/L 盐酸-6% 二氧化硫的馏分, 可有效地纯化地质样品中的铊。该淋洗流

程所允许上样溶液中含有三价铁和三价铝离子的量分别不应超过 2.56mmol 和 4.90mmol, 否则引起树脂的离子交换容量饱和而导致铊回收率降低。与前人相比, 该流程缩短了消解时间, 采用 AG1-X8 树脂单柱法进行铊同位素的纯化, 将淋洗液的总体积优化至 24mL。本工作提高了铊同位素分析中化学前处理流程的效率, 将此方法应用于 4 个不同地质标准物质的铊同位素比值的测定, 结果证明具有较好的精密度和准确性。

需要指出的是, 由于外界因素的制约, 国际上普遍认可的 NIST 997 标准物质在中国已很难购买, 影响了国内铊同位素地球化学研究工作的开展, 所以中国亟需研制出国际上认可的铊同位素标准物质。

Optimization of Pretreatment Method for Tl Isotope Analysis of Geological Samples

QI Jinjie¹, YU Hongxia^{1,2}, XU Qinghong¹, YUAN Yonghai^{1,2*}, YANG Feng^{1,2}, ZHANG Huiping¹

(1. College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Hidden Metal Mineral Exploration, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Using the microwave digestion method in $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ system can shorten the digestion time to less than 2h.
- (2) The total volume of eluent was optimized to 28mL in the proposed method using AG1-X8 resin single column to concentrate Tl.
- (3) The usage of geological samples with high Fe or Al matrix should be controlled to prevent the saturation of resin ion exchange capacity.

ABSTRACT: The thallium (Tl) isotope system can be utilized to track various geological processes, but the current sample digestion and ion exchange methods used for Tl isotope analysis take a long time. To improve the efficiency of chemical pretreatment of samples for Tl isotope analysis, the samples were decomposed by the microwave digestion method. In the mixed acid system of 2mL HNO_3 , 2mL HF and 0.5mL HClO_4 , 0.2g of GBW07406 could be completely dissolved by selecting the digestion procedure. The slurry was then loaded on AG1-X8 resin, followed by eluting with 2mL 2mol/L HNO_3 -1% Br_2 for 6 times, 2mL H_2O for 1 time, and 2mL 0.1mol/L HCl -6% SO_2 for 5 times (Tl collection). The amount of Fe^{3+} and Al^{3+} allowed in the sample solution should not exceed 2.56mmol and 4.90mmol respectively, otherwise the recovery rate of Tl will be reduced. Measurement $\epsilon^{205}\text{Tl}$ values for four geological reference materials (NOD-P-1, NOD-A-1, GBW07406 and GSP-2) by multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry (MC-ICP-MS) showed a good precision (2SD better than 0.3, $n=6$)

and a fixed difference of 0.8 compared with the value in the literature, indicating that the $\epsilon^{205}\text{Tl}$ value of GSB04-1758-2004 with respect to NIST 997 should be approximately equal to 0.8. The BRIEF REPORT is available for this paper at <http://www.ykcs.ac.cn/en/article/doi/10.15898/j.ykcs.202311070174>.

KEY WORDS: HNO_3 -HF- HClO_4 ; microwave digestion; AG1-X8 anion exchange resin; Tl isotope composition; multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry

BRIEF REPORT

Significance: The Tl isotope system can trace geological processes such as the evolution of celestial bodies, changes in the paleoenvironment, the origin of mineral deposits and the migration of pollutants. However, the current sample digestion and ion exchange methods used for Tl isotope analysis take a long time, often two weeks or more. In order to improve the efficiency of chemical pretreatment, microwave digestion technology was used to digest geological samples, and the AG1-X8 anion exchange resin single column method was used to purify the digested samples, which greatly shortened the sample digestion time and simplified the leaching process of matrix impurities without affecting the recovery rate and purity. The efficiency of chemical pretreatment process for Tl isotope analysis was improved.

Methods: (1) The digestion procedure. According to the content of Tl in the sample, weigh 50-300mg powder sample (200 mesh, 105℃ drying 2h) in a clean PFA digestion tank, wet with a small amount of water, and add 2mL HF, 2mL HNO_3 and 0.5mL HClO_4 ; fully mix, place reaction for 1h, cover and tighten; microwave digestion according to a certain heating procedure (Table 3). After cooling, slowly depressurize and degas, open the digestion tank, transfer the sample to a 15mL Teflon cup and heat it to 180℃ until the white smoke stops, add 2mL 6mol/L HCl to dissolve, dry at 120℃, and repeat once (remove HF, HNO_3 and HClO_4). Finally add 2mL 2mol/L HNO_3 -1% Br_2 cover, seal, and heat at 80℃ for 12h, wait for the solution to cool, centrifuge and perform chromatographic separation.

(2) The Tl purification process. The resin column was filled with the wet method. 2mL AG1-X8 resin was placed in the micro ion exchange column, cleaned with 1mL 0.1mol/L HCl-6% SO_2 and 1mL H_2O for two times, and then 2mL 2mol/L HNO_3 -1% Br_2 balanced resin for two times. The centrifuged sample solution was loaded on the resin column and washed with 2mL 2mol/L HNO_3 -1% Br_2 for six times and 2mL H_2O for one time to remove the matrix elements. Then, they were washed with 2mL 0.1mol/L HCl-6% SO_2 for five times to collect Tl. Finally, the collected 0.1mol/L HCl-6% SO_2 solution was dried on an electric heating plate at 120℃, and then dissolved with 0.5mL 0.1% H_2SO_4 -2% HNO_3 to prepare for the mass spectrometry test.

(3) The digestion conditions, leaching curve and matrix effect. ①In order to study the feasibility of using microwave digestion technology to decompose geological samples for Tl isotope analysis, and consider the influence of inorganic acid composition and dosage on sample digestion, the digestion of samples by HNO_3 -HF-HCl- H_2O_2 and HNO_3 -HF- HClO_4 mixed acid system was tested. In addition, in order to control the introduction of interfering elements (especially for Pb), the amount of acid was also optimized. At the same time, in order to investigate the influence of the maximum temperature and retention time in microwave digestion procedure on the digestion effect, the soil standard sample GBW07406 was selected as the test sample, and other conditions were kept unchanged. Orthogonal tests were carried out with digestion temperature and retention time of step 3 in Table 3 as factors. ②GBW07406, the reference substance after 0.2g digestion, was selected as the test sample, and 1mL fractions were obtained according to the ion exchange process in Table 4. ICP-MS was used to determine the content of corresponding elements in each fraction and to draw the leaching curve. ③The main metal cations in the solution after digestion of geological samples were Fe^{3+} , Ca^{2+} and Al^{3+} . Therefore, the effects of Fe_2O_3 , CaO and Al_2O_3 on Tl recovery in the above leaching curve were investigated by the standard addition method.

Data and Results: The method used in this paper effectively improves the efficiency of chemical pretreatment for the study of Tl isotopes. 0.2g soil reference material GBW07406 could be completely digested in the mixed acid system of 2mL HNO₃-2mL HF-0.5mL HClO₄ by selecting appropriate digestion procedures, and the total digestion process took no longer than 2h. After loading with AG1-X8 resin, the digested solution was washed with 2mL 2mol/L HNO₃-1% Br₂ for six times, 2mL H₂O for one time and 2mL 0.1mol/L HCl-6% SO₂ for five times, which could effectively purify the Tl in the geological sample. The matrix interference test results showed that when the resin filling amount was 2mL, 0.4g of Fe₂O₃ (about 2.56mmol) and 0.5g of Al₂O₃ (about 4.90mmol) the Tl recovery was reduced. According to the optimized chemical process, four geological reference substances NOD-P-1, NOD-A-1, GBW07406 and GSP-2 were treated, and Tl isotopic compositions were determined. It could be found from the measurement results (Table 7) that the 2SD of the 4 reference substances was better than 0.3 ($n=6$). The accuracy of the method could be measured by the variation of the difference between the two isotope reference materials. The difference of $\epsilon^{205}\text{Tl}$ of NOD-P-1, GBW07406 and GSP-2 ($\epsilon^{205}\text{Tl}_{\text{NIST 997}} - \epsilon^{205}\text{Tl}_{\text{GSB Tl}}$) was 0.8, and that of NOD-A-1 was 0.7. In addition, it could be estimated that the $\epsilon^{205}\text{Tl}$ value of GSB 04-1758-2004 with respect to $\epsilon^{205}\text{Tl}$ value of NIST 997 should be approximately 0.8.

参考文献

- [1] 邱啸飞, 卢松山, 谭娟娟, 等. 铊同位素分析技术及其在地学中的应用[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2014, 39(6): 705–715.
Qiu X F, Lu S S, Tan J J, et al. Advances in Tl isotopic analysis and its geological applications[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2014, 39(6): 705–715.
- [2] Rehkämper M, Halliday A N. The precise measurement of Tl isotopic compositions by MC-ICP-MS: Application to the analysis of geological materials and meteorites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 935–944.
- [3] Nielsen S G, Rehkämper M, Baker J, et al. The precise and accurate determination of thallium isotope compositions and concentrations for water samples by MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2004, 204: 109–124.
- [4] Brett A, Prytulak J, Hammond S J, et al. Thallium mass fraction and stable isotope ratios of sixteen geological reference materials[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2018, 42: 339–360.
- [5] Wang Z Y, Li J, Yin L, et al. A new procedure for separating thallium from geological materials prior to stable isotope ratio determination by MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2023, 627: 121457.
- [6] Baker R G A, Schönbächler M, Rehkämper M, et al. The thallium isotope composition of carbonaceous chondrites: New evidence for live ²⁰⁵Pb in the early Solar system[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 291: 39–47.
- [7] Wei F, Prytulak J, Baker E B, et al. Identifying Tethys oceanic fingerprint in post-collisional potassium-rich lavas in Tibet using thallium isotopes[J]. *Chemical Geology*, 2022, 607: 121013.
- [8] Zhou Y T, He H P, Wang J, et al. Stable isotope fractionation of thallium as novel evidence for its geochemical transfer during lead zinc smelting activities[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 803: 150036.
- [9] Migaszewski Z M, Gałuszka A. Abundance and fate of thallium and its stable isotopes in the environment[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2021, 20: 5–30.
- [10] Liu J, Ouyang Q E, Wang L, et al. Quantification of smelter-derived contributions to thallium contamination in river sediments: Novel insights from thallium isotope evidence[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127594.
- [11] Liu J, Yuan W, Ouyang Q E, et al. A novel application of thallium isotopes in tracing metal(loid)s migration and related sources in contaminated paddy soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 882: 163404.
- [12] 贾彦龙, 肖唐付, 宁曾平, 等. 铊同位素及环境示踪研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2010, 29(3): 311–316.

- Jia Y L, Xiao T F, Ning Z P, et al. Thallium isotopes and environmental tracing[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2010, 29(3): 311–316.
- [13] 李志华, 高树林. 泡沫塑料富集-火焰原子荧光光谱法测定土壤及水系沉积物中微量铊[J]. *分析仪器*, 2023(3): 45–49.
- Li Z H, Gao S L. Determination of trace thallium in soil and stream sediments by foam-enrichment and flame atomic fluorescence spectrometry[J]. *Analytical Instruments*, 2023(3): 45–49.
- [14] 罗芝雅, 王贵超, 刘荣丽, 等. 过氧化钠熔融-电感耦合等离子体质谱法测定黑钨矿中铊[J]. *冶金分析*, 2022, 42(3): 47–51.
- Luo Z Y, Wang G C, Liu R L, et al. Determination of thallium in wolstenite by sodium peroxidation-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2022, 42(3): 47–51.
- [15] 汪浩, 曹静, 袁金华. 分步消解-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中铊的含量[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2022, 58(1): 106–109.
- Wang H, Cao J, Yuan J H. Determination of thallium content in soil by stepwise digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2022, 58(1): 106–109.
- [16] 谢焱鑫, 杨力, 鄢宇茜. 电感耦合等离子体质谱法测定环境土壤中的痕量铊及测定干扰的消除[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2020, 56(8): 930–932.
- Xie Y X, Yang L, Wu Y Q. Determination of trace thallium in environmental soil by inductively coupled plasma mass spectrometry and elimination of interference[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2020, 56(8): 930–932.
- [17] Owens J D, Nielsen S G, Horner T J, et al. Thallium-isotopic compositions of euxinic sediments as a proxy for global manganese-oxide burial[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 213: 291–307.
- [18] 李建荣, 舒士倡, 张学玲, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定枸杞中 22 种痕量元素[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2021, 57(3): 278–282.
- Li J Y, Shu S C, Zhang X L, et al. Determination of 22 trace elements in Lycium barbarum by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2021, 57(3): 278–282.
- [19] 徐玲珀, 高巧玲. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定啤酒中 8 种微量元素[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2022, 58(7): 791–794.
- Xu L P, Gao Q L. Determination of 8 trace elements in beer by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2022, 58(7): 791–794.
- [20] 文田耀, 时志路, 孙文军, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中 10 种重金属元素[J]. *化学分析计量*, 2023, 32(8): 16–19, 29.
- Wen T Y, Shi Z L, Sun W J, et al. Determination of 10 heavy metals in soil by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chemical Analytical Metrology*, 2023, 32(8): 16–19, 29.
- [21] 肖细炼, 刘杰, 魏立, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定生物样品中 12 种元素的方法[J]. *物探与化探*, 2023, 47(3): 739–746.
- Xiao X L, Liu J, Wei L, et al. Simultaneous determination of 12 elements in biological samples by microwave digestion and inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2023, 47(3): 739–746.
- [22] 边朋沙, 张硕, 安彩秀, 等. 高压微波消解-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定小米样品中铜铅锌镉铬镍砷[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(5): 420–424.
- Bian P S, Zhang S, An C X, et al. Determination of copper, lead, zinc, cadmium, chromium-nickel and arsenic in millet samples by high voltage microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(5): 420–424.
- [23] 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.
- [24] 李丽君, 薛静. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定高岭土中 10 种微量元素[J]. [岩矿测试](#), 2022, 41(1): 22–31.
- Li L J, Xue J. Determination of 10 trace elements in kaolin by ICP-MS with microwave digestion[J]. [Rock and Mineral Analysis](#), 2022, 41(1): 22–31.
- [25] 樊蕾, 郭晓瑞, 王甜甜, 等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定磷矿石中 9 种主次元素[J]. [冶金分析](#), 2023, 43(9): 56–61.
- Fan L, Guo X R, Wang T T, et al. Determination of 9 primary and secondary elements in phosphate rock by microwave digestion and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. [Metallurgical Analysis](#), 2023, 43(9): 56–61.
- [26] Yuan Y H, Shao Y, Yang F, et al. Determination of Se and Te by hydride generation-inductively coupled plasma mass spectrometry after mixed-acid digestion of tungsten ores[J]. [Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy](#), 2023, 203: 106664.
- [27] Nielsen S G, Rehkämper M, Prytulak J. Investigation and application of thallium isotope fractionation[J]. [Reviews in Mineralogy and Geochemistry](#), 2017, 82: 759–798.
- [28] 张兴超, 刘超, 黄艺, 等. 干法灰化处理对含有机质土壤样品铜同位素测量的影响[J]. [岩矿测试](#), 2018, 37(4): 347–355.
- Zhang X C, Liu C, Huang Y, et al. The effect of dry-ashing method on copper isotopic analysis of soil samples with organic matter[J]. [Rock and Mineral Analysis](#), 2018, 37(4): 347–355.