

· 分析测试 ·

铜、锌同位素的化学前处理方法

梁莉莉^{1,2}, 王中良¹, 宋柳霆^{1,2}, 白 莉^{1,2}

1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

摘 要:过渡族金属同位素研究是近几年才发展起来的研究领域, 在环境、生物、成矿和天体化学方面有着巨大的发展潜力。但过渡族金属的分离和同位素的测定方法并不十分成熟。本文就过渡金属同位素的测定方法做了简要概述并通过条件试验得出一些简单结论。

关 键 词:铜、锌同位素; 同质异位干扰; 分离纯化; 阴离子交换

近年来, 过渡族金属同位素的研究日益受到关注, 它是新兴的研究领域和前沿, 是同位素地球化学新的生长点。研究表明, 过渡族元素同位素体系在地球化学、环境科学、生物科学和天体科学等方面有着广泛的应用前景^[1~4]。

1 铜、锌同位素的测试方法

多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC·ICP·MS)的快速发展, 使自然体系中过渡族金属同位素的高精度测定成为可能, 目前利用多接收电感耦合等离子体质谱仪测定过渡族金属同位素的仪器主要有: 英国产的 VG Axiom、Micromass IsoProbe, Nu Plasma 和德国产的 Neptune。然而这些仪器都需要将过渡族元素从基质中分离出来, 以减少基体元素的影响和同质异位素的干扰。

铜同位素测定中可能的同质异位素有^[5]: $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ 、 $^{23}\text{Na}_2^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ 、 $^{25}\text{Mg}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{64}\text{ZnH}^+$ 。锌同位素测定中可能存在的同质异位素有: ^{64}Ni 、 $^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}^+$ 、 $^{50}\text{Cr}^{14}\text{N}^+$ 、 $^{50}\text{Ti}^{14}\text{N}^+$ 、 $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 等对 $^{64}\text{Zn}^+$; $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{40}\text{Ar}^+$ 、 $^{54}\text{Fe}^{12}\text{C}^+$ 、 $^{52}\text{Cr}^{14}\text{N}^+$ 等对 $^{66}\text{Zn}^+$; $^{55}\text{Mn}^{12}\text{C}^+$ 、 $^{59}\text{Co}^{18}\text{O}^+$ 、 $^{134}\text{Ba}^{2+}$ 等对 $^{67}\text{Zn}^+$; $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{40}\text{Ar}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^{12}\text{C}^+$ 、 $^{136}\text{Ba}^{2+}$ 等对 $^{68}\text{Zn}^+$ 。要去除这些基体元素的影响, 必须进行严格的化学前处理。

目前分离过渡族元素的主要方法是用大孔隙的阴离子交换树脂 AG MP·1^[1], 这种阴离子交换树脂在盐酸为介质的条件下, 能有效地富集 Cu(II)、Fe(III)、和 Zn(II)。因此对于不同的地质样品和环

境样品, 都是先用 HNO₃、HF 和王水等使其充分消解, 转换为盐酸介质, 最后通过 AG MP·1 型离子交换柱。通过改变洗脱液的酸、酸度及其用量进行洗脱, 依次接收 Cu、Fe、Zn 进行同位素测定。

由于自然过程中铜和锌同位素的分馏很小, 所以在整个化学预富集分离纯化过程中一定要保证样品不被污染, 尤其是锌同位素的测定。其次是 AG MP·1 型离子交换树脂会引起铜、锌同位素的分馏^[6], 因此在离子交换过程中回收率需达 100% 左右。

2 铜和锌的分离纯化

由于影响铜和锌分离纯化的因素比较多, 初步试验只涉及标准溶液的分离, 包括用 GSB 标样配的铜、铁、锌混合标准和 XSTC-13 多金属标混合标准进行分离。试验所用 HCl 和 HNO₃ 均为优级纯经二次蒸馏; 所用器皿均均为聚四氟乙烯制品, 离子交换柱为石英材料。每次试验前, 所有器皿均先用 1:1 的 HCl 亚沸煮 48h, 然后用 1:3 的 HNO₃ 亚沸煮 48 h。

2.1 GSB 标样中铜、铁、锌的分离纯化

将 GSB 标样中铜、铁、锌的浓度均配为 2×10^{-6} , 取 1 mL 上柱, 然后分别用 40 mL 7mol/L HCl+0.001% H₂O₂、20 mL 2mol/L HCl+0.001% H₂O₂ 和 20 mL 0.5mol/L HNO₃ 依次洗提铜、铁和锌。按 2 mL 间隔收集洗脱液。铜、铁和锌的洗脱曲线如图 1 所示: 铜的峰形比较扁平, 有脱尾现象,

收稿日期: 2006-03-28 收到

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目资助(KZCX3-SW-140); 国家自然科学基金资助项目(40573005)

第一作者简介: 梁莉莉(1980—), 女, 博士研究生, 专业方向: 环境地球化学及同位素地球化学。

洗脱时用酸的体积较大;而锌的峰形比较尖锐,非常集中,洗脱时用酸的体积较少,易于回收。此试验说明了在我们实验室的条件下,铜、铁、锌的洗脱曲线比较理想,铜、铁和锌都在一定的体积内可以回收。但这个试验由于收集的馏分太多,不利于回收率的计算,因此我们做了如下试验。

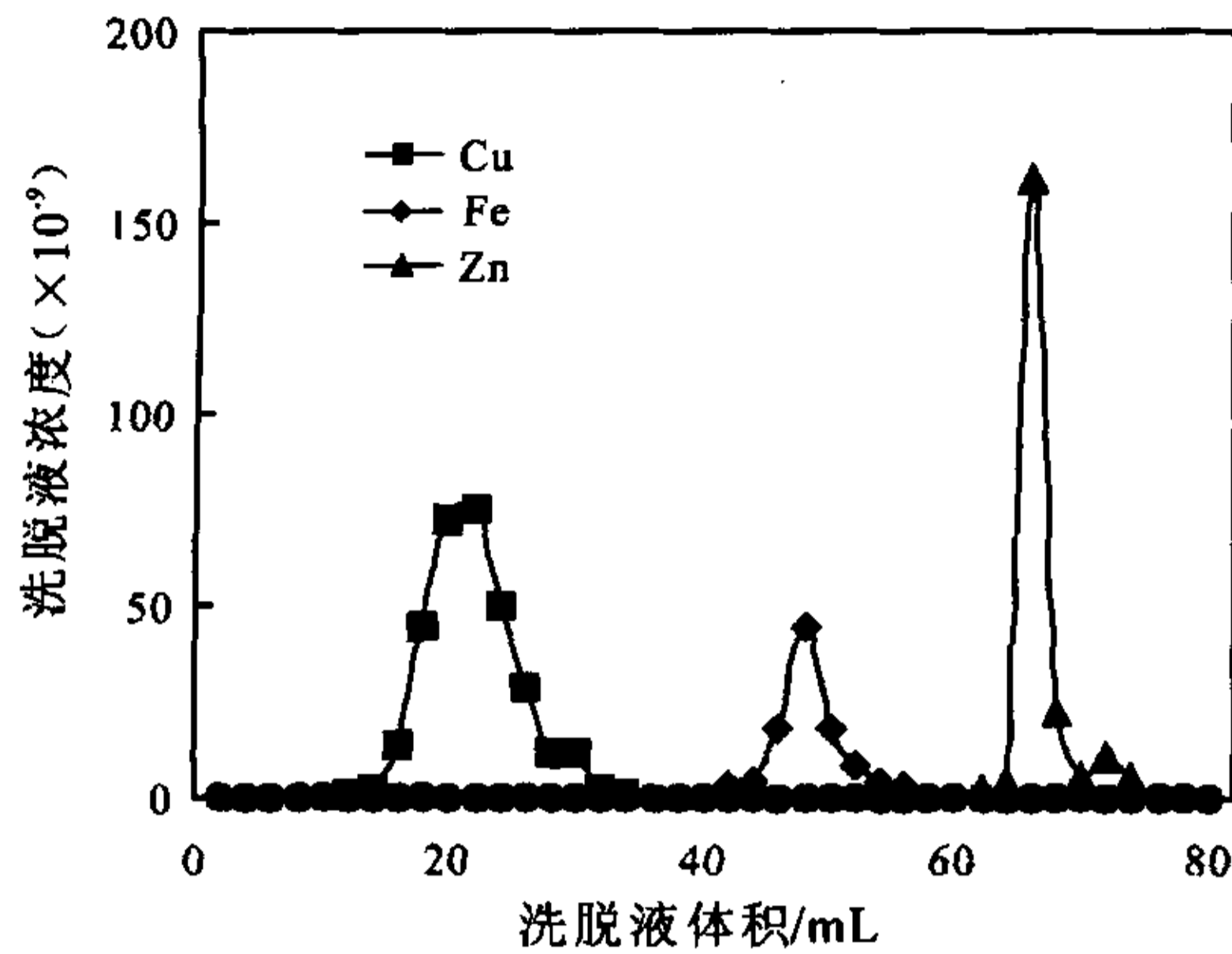


图 1 过渡族金属的洗脱曲线

2.2 XSTC-13 多金属混合标准中铜、铁、锌的分离纯化

XSTC-13 多金属混合标准是一种由 31 种金属组成的混合标准,各金属浓度均为 $(1.336 \sim 1.447) \times 10^{-6}$ 。取适量的此标准溶液置于电热板上蒸干,转为浓 HCl 介质后通过 AG MP·1 型离子交换树脂,用不同的酸及酸度淋洗离子交换柱,在不同的体积下分别收集铜和锌的洗脱液。经检测,铜的收集液中仅含有:Co、In、Ga、Ca 和 Na,锌的收集液中仅含有 Cd、Bi 和 Na 这三种元素,其他元素均在第一个馏分内洗出(表 1)。从理论上讲,这几种天然样品中本来含量就不高的元素都不会干扰铜和锌的同位素测定,而能对铜和锌同位素产生干扰的元素已经被有效的去除。从回收率来讲,铜的回收率可达 96%~106%,比较理想;但锌的回收率高达 126%~143%,这是由于在整个试验流程中 Zn 污染造成的。

表 1 XSTC-13 多金属标准的分离结果

平行样	1	2(Cu 收集液)	3	4(Fe 收集液)	5	6(Zn 收集液)	7
柱 1	Na, Ca, K, Rb,		Na, Ca				
柱 2	Al, Li, Be, Ni,		Ga, Na, Fe,				Na
柱 3	Mn, As, Sr, V,	Cu, In, Co, Ca, Na	Ca	Fe, Ga, U, Ca	少量 Ca	Zn, Cd, Bi, Na	
柱 4	Th, Ba, Se, Ag, Pb		Na, Ca, Ga				Bi, Na

3 结 论

条件试验说明,用 AG MP-1 型阴离子交换树脂分离纯化过渡族元素是完全可行的,通过进一步实验可建立过渡金属同位素的测定方法,为开展过渡族金属的示踪研究奠定基础。

参考文献:

- [1] Marechal C N, Telouk P, Albarede F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 1999, 156:251-273.
- [2] Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, O'Nions R K, Matthews A, Belshaw N, Canters G W, Waal E C D, Weser U, Burgess B K, Salvato B. Mass fractionation processes of transition

metal isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 200:47-62.

- [3] Pichat S, Douchet C, Albarede F. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 Ka[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 210: 167-178.
- [4] 梁莉莉,刘从强,王中良,宋柳霆.铜、锌同位素在环境地球化学中的应用[J]. *地球与环境*, 2006, 34(1): 81-89.
- [5] Zhu X K, O'Nions P K, Guo Y, Belshaw N S, Rickard D. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: Implications for use as geochemical tracers[J]. *Chemical Geology*, 2000, 163:139-149.
- [6] Marechal C, Albarede F. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(9): 1499-1509.