

# 铬同位素纯化方法的比较研究

李维涵<sup>1</sup> 朱建明<sup>1\*</sup> 吴广亮<sup>1</sup> 谭德灿<sup>2,3</sup> 王静<sup>2</sup>

1. 中国地质大学(北京) 地质过程与矿产资源国家重点实验室 北京 100083; 2. 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 550081; 3. 中国科学院大学 北京 100049

**摘要:** 铬(Cr)同位素已经发展成为重建古环境的氧化-还原条件和示踪 Cr 污染过程的有力手段。然而,对低 Cr 含量样品的 Cr 同位素测试仍然存在困难。为解决这一问题,我们使用两种低 Cr 标样 BCR-2 和 SGR-1b 比较了目前流行的 3 种 Cr 纯化方法,结果表明这些方法均存在回收率低或纯化效果差等问题。基于这一结果,我们认为 Cr 形态的不统一及其稳定性是影响 Cr 回收率的主要因素,并提出在添加<sup>50</sup>Cr-<sup>54</sup>Cr 双稀释剂的情况下,使用 2 mol/L HNO<sub>3</sub>-0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和盐酸羟胺统一 Cr 的形态,结合 Cr(III) 及其转化为较为稳定的 Cr(VI) 形态时利用阴、阳离子交换树脂可以将 Cr 与基质元素彻底分离,实现低 Cr 高基质样品的 Cr 同位素测试。

**关键词:** 铬同位素; 纯化方法; 铬形态; 优化流程

中图分类号: P595 文章编号: 1007-2802(2019)05-1024-07 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2019.38.089

## Comparative Study on the Purification Methods for Chromium Isotopes Measurement

LI Wei-han<sup>1</sup> ZHU Jian-ming<sup>1\*</sup> WU Guang-liang<sup>1</sup> TAN De-can<sup>2,3</sup> WANG Jing<sup>2</sup>

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The chromium (Cr) isotope has been developed to be a powerful tracer for reconstructing the redox condition of paleo-environment and tracing the Cr pollution process. However, there is still a challenge for determining Cr isotopes of samples with low Cr contents. In order to solve this problem, a comparative study on the three currently popular methods for purifying Cr has been carried out using two geological reference materials of BCR-2 and SGR-1b with low Cr contents. The results show that these methods are not suitable for analyzing samples of low Cr contents owing to the poor purification and low recovery. Based on the results of the analysis, it was concluded that the disunity and stability of Cr speciation during separation procedures is the main factor affecting the high or low recovery of Cr. We therefore have suggested that when the <sup>50</sup>Cr-<sup>54</sup>Cr double spike was added, the 2 mol/L HNO<sub>3</sub>-0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and a small amount of hydroxylamine hydrochloride were used to unify the speciation of Cr(III), which was then converted to a more stable Cr(VI) state by oxidant. Finally, the anion (AG1-X8) and cation (AG50W-X8) exchange resins were used to completely separate the Cr from the matrix elements of samples, in order to be capable to determine of Cr isotopes of samples containing low contents of Cr but high contents of matrix elements.

**Key words:** Cr isotopes; purification methods; Cr speciation; improved separation procedures

铬(Cr)是一种氧化还原敏感元素,自然界中主要以 Cr(III) 和 Cr(VI) (如 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 或 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) 形式存在。铬在自然界中有 4 个稳定同位素,分别是<sup>50</sup>Cr (4.345%), <sup>52</sup>Cr (83.789%), <sup>53</sup>Cr (9.501%) 和<sup>54</sup>Cr (2.365%) (De Laeter *et al.*, 2003)。在不同的 Eh-pH 条件下, Cr(III) 和 Cr(VI) 间可相互转化。这种

收稿编号: 2019-032 2019-02-20 收到 2019-03-28 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41473028, 41273029)

第一作者简介: 李维涵(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 镍、铬同位素地球化学。E-mail: liwei-han@cugb.edu.cn.

\* 通信作者简介: 朱建明(1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 非传统稳定同位素与环境地球化学。E-mail: jmzhu@cugb.edu.cn.

氧化还原反应的发生往往伴随着铬同位素的较大分馏(Ellis *et al.*, 2002; Zink *et al.*, 2010)。由此,铬同位素已经发展成为指示古海洋氧化还原条件以及重建古海洋-大气系统氧逸度演化史的代用指标(Frei *et al.*, 2009; Bonnand *et al.*, 2013; Cole *et al.*, 2016)。Cr 又是公认的五大有毒重金属之一(Unceta *et al.*, 2010),被广泛用于电镀、制革和染料工业(刘常宏等, 2011)。Cr(VI)在地表与地下水中具有溶解高、易迁移和具有较强的致癌性(Cranston and Murray, 1978; Bartlett *et al.*, 1988; Robles-Camacho and Armienta, 2000),Cr 污染因而备受国内外地学和环境科学工作者的关注。倘若得知还原过程中 Cr 同位素的分馏系数,使用  $\delta^{53}\text{Cr}$  值便可定量评估水体中 Cr(VI) 的还原程度及其传输途径(Ellis *et al.*, 2002; Izbiicki *et al.*, 2008; Basu and Johnson, 2012)。然而,Cr 同位素的应用依然受到一些限制,特别是农业和环境科学研究中报道的案例比较少,主要原因是环境或一些地质样品中 Cr 的含量相对较低,对 Cr 的纯化流程要求较高。

目前,有文献报道的 Cr 同位素的纯化方法有多种,大多都是针对某一或几种特定类型的样品(Trinquier *et al.*, 2008; Schoenberg *et al.*, 2008; Bonnand *et al.*, 2011) 而缺乏普适性或广谱性的纯化方法。这些方法几乎都是利用 Cr 形态的差异进行分离,要么是 Cr(III) 要么是 Cr(VI)。树脂主要使用通用性的阳离子和阴离子交换树脂,偶尔使用其他树脂。国内实验室通用性的阴阳离子交换树脂是比较常见的,而且价格也相对较低。要利用这些普通树脂开发出简单、高效且具普适性的纯化方法,就必须查明纯化过程中 Cr 的形态以及不同形态的行为。为此,本文比较研究了当前较为认可的 3 种 Cr 纯化流程,分析了低 Cr 样品纯化时 3 种方法的弊端,并重点讨论了 Cr 离子形态、Cr 形态转化和纯化流程 Cr 回收率等基本问题。并在此基础上,提出了针对 Cr 样品进行纯化分离的可行性流程和建议,以期读者可根据自己的研究需求提出合理的纯化方案。

## 1 实验

### 1.1 试剂与器皿

实验中使用的盐酸(HCl)、硝酸( $\text{HNO}_3$ )和氢氟酸(HF)均购置于北京化学试剂研究所,为 BV-III 级(工艺超纯级),实验前盐酸和硝酸均经过亚沸蒸馏系统(DST-1500, Savillex 公司)二次蒸馏, HF 为一次蒸馏。15 mL PFA 杯购置于 Savillex 公司,所用高压釜消解装置为自主设计,外部钢套委托江苏正

红仪器厂加工。PFA 杯和特氟龙内胆均在 50% HCl 和 50%  $\text{HNO}_3$  中浸泡并亚沸蒸煮后使用。实验用水为 18.2 M $\Omega$  的 MQ 水,由 Millipore 公司生产的水纯化系统制备。实验中使用了标准 10 mL 聚丙烯柱(Bio-Rad 公司)和自制的 FEB 柱,自制柱的内径为 4 mm,最大体积 3 mL。两种柱子使用前均分别在 10%  $\text{HNO}_3$  和 30% HCl 中浸泡 12 h 后使用。实验中选用的树脂主要是阳离子交换树脂 AG50 W-X8 (Bio-Rad, 200~400 目)、阴离子交换树脂 AG1-X8 (Bio-Rad, 100~200 目)和 AG1-X8 (Bio-Rad, 200~400 目)。实验中所用双氧水(30%)、氨水(45%)、过硫酸铵(98%)和盐酸羟胺(99.99%)等试剂均购置于 AlfaAesar 中国公司。

### 1.2 标液与标样

本次实验使用的元素混合标准溶液购自 Alfa Aesar 中国公司。岩石标样是玄武岩 BCR-2 和页岩 SGR-1b,两者均购自美国地质调查局(USGS)。

### 1.3 样品消解

玄武岩样品称取 50 mg 粉末于 15 mL 的 PFA 杯中,加入 2 mL 22.9 mol/L HF 和 1 mL 15.6 mol/L  $\text{HNO}_3$ 。PFA 杯放于 130  $^\circ\text{C}$  的电热板上加热 6 h,然后将 PFA 杯放于超声仪中超声 15 min,然后再加热 30 min,多次重复后直至白色沉淀消失。样品放于 150  $^\circ\text{C}$  的电热板蒸至约 1 mL 时,电热板的温度调成 100  $^\circ\text{C}$ 。在样品蒸至近干时,用 1 mL 10%  $\text{HNO}_3$  ~ 0.5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶解样品。页岩样品称取 100 mg 样品粉末于 30 mL 特氟龙内胆中,加入 0.6 mL 22.9 mol/L HF 和 0.5 mL 15.6 mol/L  $\text{HNO}_3$ ,静置 1 h 脱气后,再加入 2.2 mL 15.6 mol/L  $\text{HNO}_3$  后置于高压釜内。高压釜在 (185 $\pm$ 5)  $^\circ\text{C}$  的烘箱中加热 36 h。冷却后,向特氟龙内胆中加入 1 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 0.3 mL 22.9 mol/L HF,然后放在 130  $^\circ\text{C}$  的电热板上加热 1 h 使双氧水完全分解。样品在 150  $^\circ\text{C}$  电热板上蒸至 1 mL 时,将温度调成 100  $^\circ\text{C}$ ,在样品蒸至湿盐状时,加入 3.1 mL 15.6 mol/L  $\text{HNO}_3$  和 0.2 mL 22.9 mol/L HF 进行二次消解。在样品消解完全后,用 1 mL 10%  $\text{HNO}_3$  ~ 0.5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶解样品并转移至 6 mL 试管中储存。

### 1.4 纯化方法

实验 1: 该实验流程与 Bonnand 等(2011)报道的方法基本一致。主要包括两步:(1) 取含 1  $\mu\text{g}$  Cr 的 BCR-2 或 SGR-1b 消解液于 PFA 杯中,蒸干后加入 0.5 mL 6 mol/L HCl 使样品完全溶解。在层析柱预先加入 2 mL AG1-X8 (100~200 目),依次用 10 mL 5 mol/L  $\text{HNO}_3$ 、10 mL MQ 水和 10 mL

6 mol/L HCl 清洗树脂,然后将样品溶液上柱并收集淋洗液,以 0.5 mL × 6 的方式向树脂柱中再加入 3 mL 6 mol/L HCl 并收集淋洗液;(2) 在 7 mL PFA 杯中,用 0.273 mL 10.5 mol/L HCl 溶解样品。密封的 PFA 杯在 140 °C 的电热板上加热 18 h 以确保 Cr<sup>3+</sup> 转化为氯化物形式。趁热向 PFA 杯中加入 5.727 mL 5 °C MQ 水,此时溶液为 6 mL 0.5 mol/L HCl,并将 PFA 杯放于冰浴中。在自制的 FEB 柱预先装入 1 mL AG50 W-X8(200~400 目)树脂,清洗步骤与(1)相同,用 5 mL 0.5 mol/L HCl 平衡树脂。样品溶液以 1 mL × 6 的方式上柱并收集淋洗液,然后以 0.5 mL × 4 的方式加入 2 mL 5 °C 0.5 mol/L HCl 并收集淋洗液。最后以 4 mL × 1 的方式加入 4 mL 6 mol/L HCl 并收集淋洗液。由 ICP-MS 测试得到图 1 所示的淋洗曲线,整个实验大约需要 7 h。

实验 2: 该实验与 Trinquier 等(2008)报道的方法相似,包括两步:(1) 取含 1 μg Cr 的 BCR-2 消解液于 PFA 杯中,实验步骤与实验 1 的(1)完全相同;(2) 用 0.15 mL 2 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶解(1)的残余物,半个小时后加入 1.85 mL MQ 水,此时溶液为 2 mL 0.15 mol/L HNO<sub>3</sub>。在自制的 FEB 柱中预先装入 0.3 mL AG50 W-X8(200~400 目)树脂,清洗方法与实验 1 相同,用 2 mL 0.15 mol/L HNO<sub>3</sub> 平衡树脂。以 0.5 mL × 4 的方式将 2 mL 溶液上柱,以 0.5 mL × 5 的方式使用 2.5 mL 0.5 mol/L HF 淋洗树脂,其后依次是 8 mL 1 mol/L HCl(0.5 mL × 16) 和 2.5 mL 2 mol/L HCl(0.5 mL × 5),最后以 2 mL × 1 的方式加入 5 mol/L HNO<sub>3</sub>。由 ICP-OES 测试得到图 2 所示的淋洗曲线,整个实验大约需要 5 h。

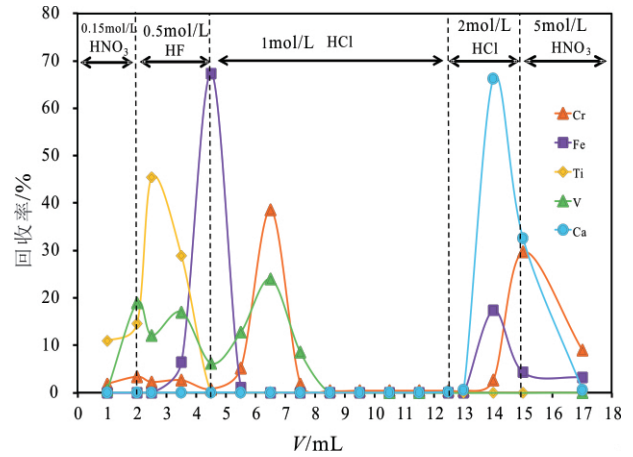
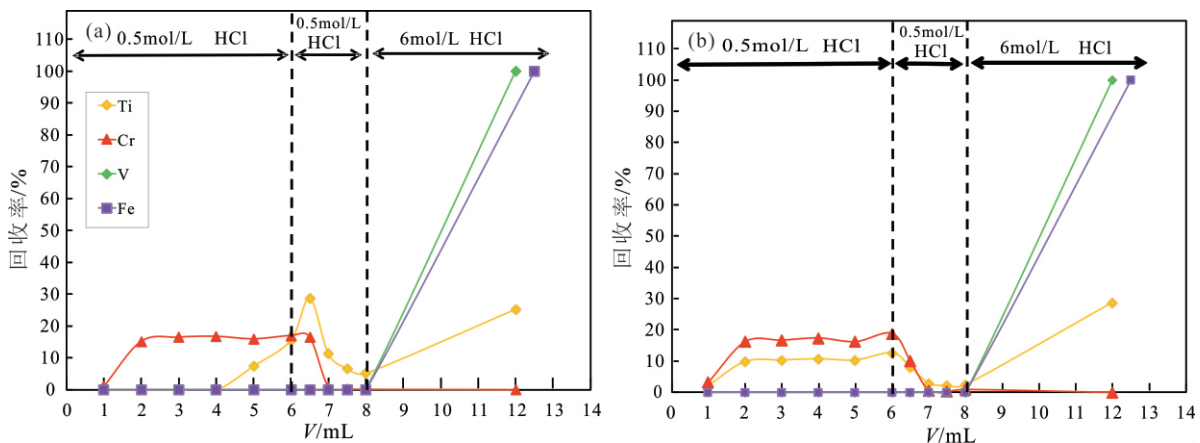


图 2 阳离子树脂纯化法的淋洗曲线

Fig.2 Elution curves of various elements purified by using cation resin

实验 3: 该实验流程与 Schoenberg 等(2008)报道的方法基本一致,主要包括两步:(1) 取含 1 μg Cr 的 BCR-2 或 SGR-1b 消解液于 PFA 杯中,实验步骤与实验 1 的(1)完全相同;(2) 0.1 mL 0.5 mol/L HCl 溶解样品,然后加入 20 μL 6.7 mol/L NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O、1 mL 0.2 mol/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 和 6.8 mL MQ 水,此时溶液体积共 8 mL。将 PFA 杯放于 140 °C 的电热板上加热 3 h,然后转移至 6 mL 试管中,放于 3600 r/min 的离心机中离心 20 min 后取上清液于原 PFA 杯中。将预装的 AG1-X8 树脂用 MQ 水淋洗至中性,并使用 10 mL 0.001 mol/L HCl 平衡树脂。将 8 mL 上清液以 1 mL × 8 的方式上柱,用 12 mL 0.1 mol/L HCl 和 4 mL 2 mol/L HCl 以 1 mL × 12 和 0.5 mL × 8 的方式淋洗树脂,最后以 1 mL × 2 的方式将 2 mL 2 mol/L HNO<sub>3</sub> + 0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入到树脂中



(a) BCR-2 的淋洗曲线; (b) SGR-1b 的淋洗曲线

图 1 浓盐酸还原法的淋洗曲线

Fig.1 Elution curves of the reduction method by concentrated hydrochloric acid

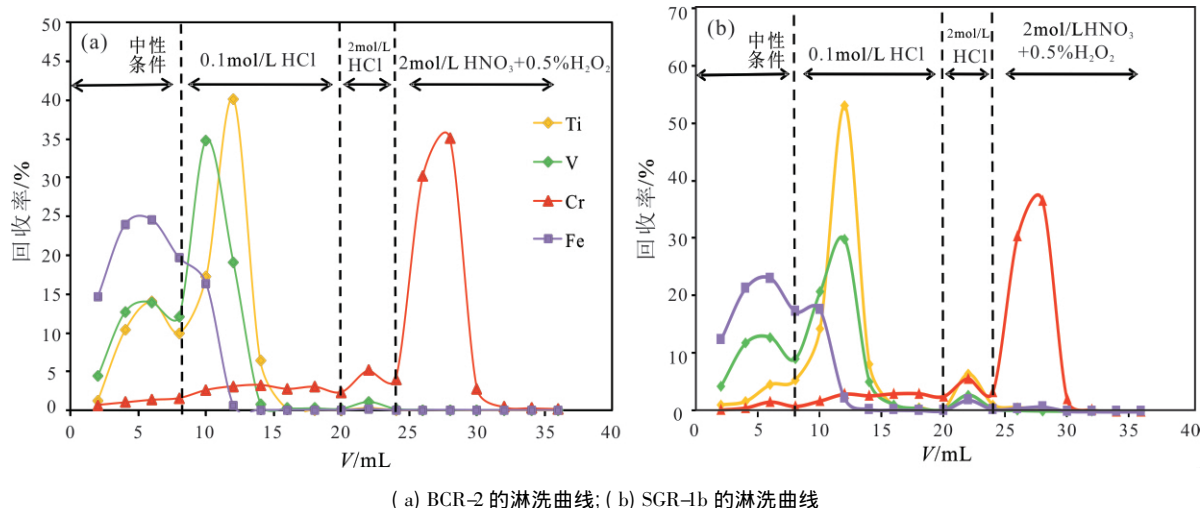


图3 氧化纯化法的淋洗曲线

Fig.3 Elution curves of elements purified using the oxidation method

并收集洗脱液,等待 30 min,该步重复 6 次共收集 12 mL。由 ICP-MS 测试得到图 3 所示的淋洗曲线,整个实验大约需要 12 h。

### 1.5 仪器测试

淋洗液的 Cr 和基质元素浓度测定均在北京大学地球科学与空间科学学院的 ICP-OES 上完成,部分收集液中较低的 Cr 含量在中国地质大学(北京)同位素地球化学实验室的 Elemental XR 上完成。测试淋洗液中元素浓度之前,依次测试 2% 硝酸溶液空白和不同浓度的混合标准溶液(0.5 mg/kg、1 mg/kg、5 mg/kg、10 mg/kg、50 mg/kg 和 100 mg/kg),以此建立标准曲线来计算所测元素的浓度。通过间插 10 mg/kg 的混合标准溶液,监控仪器的稳定性。

## 2 结果

实验 1 中采用 Bonnard 等(2011)和 Larsen 等(2016)提出的阳离子树脂(AG50 W-X8)分离纯化流程,主要针对碳酸盐岩和高 Cr 含量的样品。样品溶液中 Cr 离子在大于 120 °C 的 ~11 mol/L HCl 介质中,Cr 与 Cl<sup>-</sup> 络合形成以 CrCl<sub>2</sub><sup>+</sup> 为主的形态,使用 0.5 mol/L HCl 上样、淋洗和收集。淋洗曲线如图 1 所示,BCR-2 的 Cr 回收率在 70%~80% 之间,收集液中含有约 30% 的 Ti,约有 70% Ti 和 15% Cr 被 6 mol/L HCl 洗脱。SGR-1b 约有 80% Cr 和 50% Ti 在收集液中。两种样品的 Cr 回收率最好可达到 85% 左右,但 Cr 的纯度不高,仍含有大量的 Ti。实验 2 的步骤与 Trinquier 等(2008)报道的流程类似,主要用于高 Cr 含量的陨石样品。本文使用含 1 μg Cr 的 BCR-2 检测该流程。淋洗结果(图 2)显示,上样后使用 2.5 mL 0.5 mol/L HF 淋洗时,100% Ti、55% V

和 75% Fe 可以从树脂中洗脱,约有 10% 的 Cr 丢失;使用 8 mL 1 mol/L HCl 洗脱出了 45% V 和 48% Cr;2.5 mL 2 mol/L HCl 洗脱出了 33% Cr、22% Fe 和 99% Ca。整个流程只回收了 33% 的 Cr,且含有约 0.5% 的 Fe。显然使用该纯化流程不如实验 1 的效果。

实验 3 所用的方法最为常见,与 Schoenberg 等(2008)的流程比较类似,适用样品种类也较多。Cr(III) 被强氧化剂氧化为 Cr(VI) 后在中性条件下上柱,地质标样 BCR-2 和 SGR-1b 的淋洗曲线如图 3 所示。在上样和 12 mL 0.1 mol/L HCl 淋洗的过程中,前 8 mL 0.1 mol/L HCl 就可以将大部分的 Ti、V 和 Fe 等元素洗脱干净,Cr 丢失了 21%;4 mL 2 mol/L HCl 洗脱出了大量的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和少量的 Ti、V 和 Fe,Cr 丢失了 9%。两个样品的 Cr 回收率均为 70% 左右,与文献报道的回收率相近。本次实验的淋洗过程与 D'Arcy 等(2017)和 Schoenberg 等(2008)稍有不同,后两者用了 20 mL 0.1 mol/L 或 0.2 mol/L HCl 和 15 mL MQ 水洗脱基质元素,淋洗液的用量明显高于本次实验,Zhu 等(2018)先除 Fe、Ca、Ti、V 和部分其他基质元素后,0.1 mol/L HCl 的用量被调整为 4 mL MQ 水和 4 mL 0.1 mol/L HCl,使 Cr 的回收率达到了 85% 以上,说明复杂的基质元素可能影响着 Cr 的回收率。

## 3 讨论

### 3.1 Cr 离子的形态

通过对比 3 个纯化流程发现,Cr 离子的形态问题是纯化分离 Cr 首先要解决的问题。因研究者使

用了不同消解方式,如使用王水或双氧水等,且消解液的存贮方式或在 HNO<sub>3</sub> 或在 HCl 介质中,消解液中 Cr 离子的形态便存在差异。Larsen 等(2016)详细论述了硝酸与盐酸介质中 Cr 离子的形态差异,认为 HCl 介质中 Cr 极可能以 CrCl<sub>3</sub>、CrCl<sub>2</sub><sup>+</sup>、CrCl<sub>2</sub><sup>2+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup>(实际为 Cr[H<sub>2</sub>O]<sub>6</sub><sup>3+</sup>) 离子的形式存在,而稀硝酸介质中主要以 Cr<sup>3+</sup> 的离子形式存在。因此,我们实验中使用的地质标样消解液都储存在 2 mol/L HNO<sub>3</sub>~0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 介质中,以确保不同形态的 Cr 离子能够在短时间内转变为统一的 Cr<sup>3+</sup> 离子(Zhu *et al.* 2018)。然而,实验 1 的结果说明,即使样品使用浓 HCl 在 140 °C 的电热板加热还原 18 h,Cr 仍以 CrCl<sub>2</sub><sup>+</sup> 形态为主,但这种形态的 Cr 不仅存在分解的可能(Larsen *et al.* 2016),而且与低 Cr 浓度样品如 BCR-2 和 SGR-1b 中 Ti 难于分离。如按照本文实验 1 中优化改进的冰浴冷冻延缓 CrCl<sub>2</sub><sup>+</sup> 分解的情况下,采用阳离子交换树脂也才能保证 Cr 的回收率大于 85%,说明淋洗过程中仍有约 15% 的 CrCl<sub>2</sub><sup>+</sup> 形式 Cr 分解形成了 Cr<sup>3+</sup>。这也就是 Bonnard 等(2011)为何用该流程主要分离低 Ti 碳酸盐岩中 Cr 的主要原因。

阳离子树脂中 Cr<sup>3+</sup> 和其他阳离子均能够吸附于树脂上。在不同浓度的酸介质条件下,不同金属阳离子在树脂上的分配系数不同。使用合适浓度的酸淋洗,Cr<sup>3+</sup> 离子能够被洗脱而其他金属阳离子仍吸附在树脂上。该认识被用于分离高 Cr 含量的陨石、超基性和基性样品中的 Cr,其回收率较高,可以达到 100%(Trinquier *et al.* 2008)。然而,在使用实验 2 中 Trinquier 等(2008)的方法处理 Cr 含量较低的 BCR-2 样品时,回收率极低,这说明该纯化流程对低 Cr 样品是不合适的。此外,我们在实验 3 中没有给出第一步使用 6 mol/L HCl 淋洗低浓度 Cr 如 BCR-2 和 SGR-1b 等样品的淋洗曲线。以往研究多报道此步能够完全淋洗出 Cr(Schoenberg *et al.*, 2008; D'Arcy *et al.* 2017),然而在我们的研究中发现,Cr 能否全部淋洗出,与样品属性及其 Cr 浓度密切相关,对于 BCR-2 和 SGR-1b 等样品,Cr 极可能形成了 CrCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 使 Cr 的回收总是不能达到 100%。这些情况表明,如要较好的分离纯化 Cr,就必须考虑不同酸介质中 Cr 的形态问题。

### 3.2 Cr 离子形态的转化

实验 1 和实验 2,主要利用了 CrCl<sub>2</sub><sup>+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 的离子形式进行分离纯化 Cr; 实验 3 则主要利用 Cr<sup>6+</sup> 离子的形式进行分离。无论利用 Cr 离子的哪种形式

纯化地质或环境样品的 Cr,图 1 至图 3 的淋洗曲线结果都说明一个事实,Cr<sup>3+</sup> 在盐酸介质中容易形成 Cr-Cl 络合物,这些络合物存在不稳定性,容易在柱中分解造成 Cr 的流失。氧化形成的 Cr<sup>6+</sup> 相对稳定,但在阴离子交换树脂如 AG1-X8 中,只有在近中性条件下 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等形式才能被较强地吸附,稀酸介质或 pH<2 时都会有微量的流失。因此,Cr 纯化实验中必须注意 Cr 离子形态的转化及其转化后形态可维持一段时间的稳定。

有关 Cr 的形态变化,从样品的消解液开始就应注意。实验 1、2 和 3 中,为了使消解液中的各种 Cr 离子形态完全转变为 Cr<sup>3+</sup> 形式,仅能使用稀硝酸介质储备消解的样品,所以我们的消解液保存在 2 mol/L HNO<sub>3</sub>+0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中,且放置 6 天以上以确保稳定的 Cr<sup>3+</sup>(实际为 Cr[H<sub>2</sub>O]<sub>6</sub><sup>3+</sup>) 形成。对此,Larsen 等(2016)建议在稀酸介质中保存至少 1 周以上,存贮时间越长也更有利于不同形态的 Cr 离子,特别是 Cr<sup>6+</sup> 能够通过稀硝酸的还原完全转化为 Cr<sup>3+</sup>。Zhu 等(2018)的实验也证明稀硝酸介质中保存的样品消解液,保持时间越长其分离纯化时的 Cr 回收也相对较高。样品的消解液在蒸近干过程中,也可能发生变化或有微量 Cr<sup>6+</sup> 的形成。依据纯化流程使用的阳离子或阴离子交换树脂,后续步骤中转化为统一 Cr 离子形态的试剂便有所不同。如使用 0.15 mol/L HNO<sub>3</sub>,并不需要大的调整,但实际操作中极少使用这种方法。Larsen 等(2016)和实验 1 使用浓 HCl 为还原剂,140 °C 下加热 18 h 后试图让 Cr 离子全部转化为 CrCl<sub>2</sub><sup>+</sup>,并使用冷浴以减缓分解时间,但实验 1 的结果表明低 Cr 样品在阳离子树脂上只有 85% 左右的回收,且 Ti 同时在收集液中。Zhu 等(2018)为了防止 Cr<sup>3+</sup> 的氧化,在样品蒸至近干后的溶解时加入盐酸羟胺还原剂,以维持 Cr<sup>3+</sup> 的统一。后续步骤中因提高效率和节省时间,直接使用了过硫酸铵或过硫酸钾(Götz and Heumann,1988)等强氧化剂,使 Cr<sup>3+</sup> 完全转化 Cr<sup>6+</sup>。Li 等(2017)建议使用高锰酸钾,但我们在早期的实验中均发现低 Cr 样品中会产生过多的锰氧化物沉淀,并不利于 Cr<sup>6+</sup> 的淋洗。在基质元素淋洗完毕后,阴离子树脂上吸附的 Cr<sup>6+</sup> 要转化为 Cr<sup>3+</sup>,利于这种转化的还原剂一般使用 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(Ellis *et al.* 2002)、5 mol/L HNO<sub>3</sub> 或 2 mol/L HNO<sub>3</sub>~0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(Götz and Heumann,1988; Ball and Bassett,2000),后者是当前最常用的还原剂,其优势在于纯化后的 Cr 中硫酸根含量较低,流程空白也很低。

### 3.3 不同纯化方法的 Cr 回收率比较

好的化学纯化流程, 不仅仅要获取高纯度的提纯元素, 还要具有高效率、高回收、易操作和普适性等特点。对比上述实验可以发现, 实验 3 虽然具有所得 Cr 纯度较高的优点但其回收率相对较低; 实验 1 则恰恰相反, 回收率较高 (>85%) 但所得 Cr 中富含 Ti 等基质元素。实验 2 不仅仅具有回收率低的缺陷 (<40%) 而且所得 Cr 纯度也很低。这表明目前的 3 种实验方法均不适用于低 Cr 含量、基质元素复杂的样品。新的优化方法需要综合分析实验 1 和实验 3 后才能去探索较为适宜的纯化方法。

Zhu 等(2018) 在查明了实验 1 和实验 3 中 Cr 离子的形态转化和 Cr 丢失的原因后, 提出了一种具有高回收、高效率、易操作和适用范围广的纯化流程。他们首先取放置 1 周左右的含 300~600 ng Cr 的消解液, 与<sup>50</sup>Cr-<sup>54</sup>Cr 双稀释剂按照<sup>54</sup>Cr<sub>稀释剂</sub>/<sup>52</sup>Cr<sub>样品</sub>=0.4 的比例混合后在硝酸介质中静置过夜, 让稀释剂与样品中 Cr 均匀混合。混合液蒸至近干后用 0.1 mL 的 0.5 mol/L HCl 溶解, 同时加入 50 μL 100 mg/kg 的盐酸羟胺溶液防止 Cr(VI) 形成。之后溶解于 0.5 mL 11 mol/L HCl 溶液中立即上 AG50 W-X8 阳离子交换柱, 收集液稀释为 6 mol/L HCl 时上 AG1-X8 阴离子交换柱。这两个连续柱主要用于除去大量元素 Ca、Fe 以及其他基质元素, 然后再使用 AG1-X8 树脂在 4 mol/L HF 中除去 Ti 和大部分 V, 上述流程保证了 Cr 的全回收。此后使用 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 或 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 等强氧化剂, 在中性或弱碱性条件下使 Cr<sup>3+</sup> 形态完全转化为 Cr<sup>6+</sup> 如 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 离心除去铁锰氧化物沉淀等, 使用上清液在近中性条件下上柱并用 0.1 mol/L、2 mol/L HCl 淋洗基质后, 使用 2 mol/L HNO<sub>3</sub>+0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合液在柱中将 Cr<sup>6+</sup> 完全转化为 Cr<sup>3+</sup> 后收集。该步中 Cr 的流失主要发生在氧化过程中铁锰氧化物沉淀的吸附 0.1 mol/L 和 2 mol/L HCl 的淋洗过程, 约丢失 3%~20% 的 Cr。Zhu 等(2018) 使用该流程主要是为了提高效率, 节省处理样品时间。倘若在 4 mol/L HF 除去 Ti 和大部分 V 后使用实验 1 的流程方案, 则应当在收集液中加入 HNO<sub>3</sub> 驱 F 后执行实验的纯化流程即可。由于前 3 道柱已将大量基质元素去除, 再经过实验 1 的纯化步骤可以得到 90% 以上的回收, 但缺点在于耗时太长, 约 2 倍于 Zhu 等(2018) 流程中最后一步的时间, 而且操作也很繁琐, 存在一定难度。所以, 相较而言, Zhu 等(2018) 提出的流程是相对较为简单且较具有普适性的一种 Cr 纯化方法。

## 4 结论

在 Cr 离子形态、形态转化和回收率 3 个方面对比分析了近年用于 Cr 同位素测试的 3 种纯化方法。实验结果表明, Cr 离子形态的不统一和 Cr-Cl 络合物的不稳定是 Cr 回收率较低的主要原因。在此综合分析基础上, 提出了如下建议: 选用 2 mol/L HNO<sub>3</sub>~0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 来储备消解的样品, 并在上柱前加入适量的新鲜盐酸羟胺溶液来保证样品中 Cr<sup>3+</sup> 离子形态的统一。相比于 140 °C 和浓盐酸环境下形成的 Cr-Cl 络合物, 中性条件下氧化生成的 Cr<sup>6+</sup> 如 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 稳定性更强。基于以上两点认识, 提出了一种具有较为普适性的化学纯化方法: 添加 Cr 同位素的<sup>50</sup>Cr-<sup>54</sup>Cr 双稀释剂后, 先将 Cr 统一为 Cr<sup>3+</sup> 离子形态, 利用阴、阳两种离子树脂除去样品中 99% Fe、Ca、Ti、V 以及大量基质元素, 然后再利用 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 将 Cr 统一成为 Cr<sup>6+</sup>, 通过阴离子树脂除去残余的基质元素并获取高纯度的 Cr, 可实现低 Cr 基质复杂样品的 Cr 分离。该纯化流程对 Cr 同位素而言, 具有高回收率、易操作和适用样品较为普遍等特点。

致谢: 研究过程得到张立欣硕士和北京大学沈冰教授课题组的帮助与支持, 谨此致谢。

### 参考文献 (References):

- Ball J W, Bassett R L. 2000. Ion exchange separation of chromium from natural water matrix for stable isotope mass spectrometric analysis. *Chemical Geology*, 168(1-2): 123-134
- Bartlett P A, Nakagawa Y, Johnson C R, Reich S H, Luis A. 1988. Chorismate mutase inhibitors: Synthesis and evaluation of some potential transition-state analogs. *The Journal of Organic Chemistry*, 53(14): 3195-3210
- Basu A, Johnson T M. 2012. Determination of hexavalent chromium reduction using Cr stable isotopes: Isotopic fractionation factors for permeable reactive barrier materials. *Environmental Science & Technology*, 46(10): 5353-5360
- Bonnand P, James R H, Parkinson I J, Connelly D P, Fairchild I J. 2013. The chromium isotopic composition of seawater and marine carbonates. *Earth and Planetary Science Letters*, 382: 10-20
- Bonnand P, Parkinson I J, James R H, Karjalainen A M, Fehr M A. 2011. Accurate and precise determination of stable Cr isotope compositions in carbonates by double spike MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(3): 528-535
- Cole D B, Reinhard C T, Wang X L, Gueguen B, Halverson G P, Gibson T, Hodgskiss M S W, McKenzie N R, Lyons T W, Planavsky N J. 2016. A shale-hosted Cr isotope record of low atmospheric oxygen during the Proterozoic. *Geology*, 44(7): 555-558
- Cranston R E, Murray J W. 1978. The determination of chromium species

- in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 99( 2): 275–282
- D'Arcy J, Gilleaudeau G J, Peralta S, Gaucher C, Frei R. 2017. Redox fluctuations in the Early Ordovician oceans: An insight from chromium stable isotopes. *Chemical Geology*, 448: 1–12
- De Laeter J R, Böhlke J K, De Bièvre P, Hidaka H, Peiser H S, Rosman K J R, Taylor P D P. 2003. Atomic weights of the elements. Review 2000 ( IUPAC Technical Report) . *Pure and Applied Chemistry*, 75( 6): 683–800
- Ellis A S, Johnson T M, Bullen T D. 2002. Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment. *Science*, 295( 5562): 2060–2062
- Frei R, Gaucher C, Poulton S W, Canfield D E. 2009. Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes. *Nature*, 461( 7261): 250–253
- Götz A, Heumann K G. 1988. Determination of heavy metals ( Pb, Cd, Cu, Zn, Cr) in sedimentary reference materials with IDMS: Total concentration and aqua regia soluble portion. *Fresenius' Zeitschrift Für Analytische Chemie*, 332( 6): 640–644
- Izbicki J A, Ball J W, Bullen T D, Sutley S J. 2008. Chromium, chromium isotopes and selected trace elements, western Mojave Desert, USA. *Applied Geochemistry*, 23( 5): 1325–1352
- Larsen K K, Wielandt D, Schiller M, Bizzarro M. 2016. Chromatographic speciation of Cr( III) -species, inter-species equilibrium isotope fractionation and improved chemical purification strategies for high-precision isotope analysis. *Journal of Chromatography A*, 1443: 162–174
- Li C F, Feng L J, Wang X C, Wilde S A, Chu Z Y, and Guo J H. 2017. A low-blank two-column chromatography separation strategy based on a  $\text{KMnO}_4$  oxidizing reagent for Cr isotope determination in micro-silicate samples by thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32( 10): 1938–1945.
- Robles-Camacho J, Armienta M A. 2000. Natural chromium contamination of groundwater at León Valley, México. *Journal of Geochemical Exploration*, 68( 3): 167–181
- Schoenberg R, Zink S, Staubwasser M, Von Blanckenburg F. 2008. The stable Cr isotope inventory of solid Earth reservoirs determined by double spike MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 249( 3–4): 294–306
- Trinquier A, Birck J L, Allègre C J. 2008. High-precision analysis of chromium isotopes in terrestrial and meteorite samples by thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23( 12): 1565–1574
- Unceta N, Séby F, Malherbe J, Donard O F X. 2010. Chromium speciation in solid matrices and regulation: A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397( 3): 1097–1111
- Zhu J M, Wu G L, Wang X L, Han G L, Zhang L X. 2018. An improved method of Cr purification for high precision measurement of Cr isotopes by double spike MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33( 5): 809–821
- Zink S, Schoenberg R, Staubwasser M. 2010. Isotopic fractionation and reaction kinetics between Cr( III) and Cr( VI) in aqueous media. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74( 20): 5729–5745
- 刘常宏, 金梁, 薛雅蓉. 2011. 芽孢杆菌  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  还原  $\text{Cr}^{6+}$  的初步研究. *矿物岩石地球化学通报*, 30( 3): 265–269

( 本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 张兴春)