

· 方法与应用 ·

离子交换分离过程中铅同位素分馏评估及针对 MC-ICPMS 铅同位素测定的分离纯化方法的修正

李世珍¹, 马健雄^{1,2}, 朱祥坤¹, 唐索寒¹

(1. 中国地质科学院 地质研究所, 国土资源部同位素地质重点实验室, 大陆构造与动力学国家重点实验室, 北京 100037; 2. 中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要: 本文对分离纯化样品过程中铅同位素的分馏进行了评估, 并描述了适于 MC-ICPMS 同位素测定的分离纯化方法。利用 AG1-X8 阴离子交换树脂分离纯化样品中铅的过程确实导致了铅同位素的质量分馏。尽管分离纯化过程导致的铅同位素分馏程度较小(0.43‰ amu^{-1}), 但明显超出了仪器的测试误差(0.23‰ amu^{-1}), 如果样品中铅的回收率太低, 会导致铅同位素测试值明显偏离真值。利用 AG1-X8 阴离子交换树脂, 以 $0.2\text{ mL } 1\text{ mol/L HBr}$ 溶液为上样介质, 以 $5\text{ mL } 1\text{ mol/L HBr}$ 和 $0.5\text{ mL } 2\text{ mol/L HCl}$ 溶液为淋洗液, $1.5\text{ mL } 6\text{ mol/L HCl}$ 溶液为洗脱液, 利用该分离流程可以保证获得样品中铅同位素的准确值。在本实验研究条件下, 相对于过柱前样品, 前期淋洗液富集铅的轻同位素($\delta^{208}\text{Pb} < 0$), 后期淋洗液富集铅的重同位素($\delta^{208}\text{Pb} > 0$), 表明在该实验条件下, 铅的重同位素组分比轻同位素更容易和树脂结合, AG1-X8 阴离子交换树脂吸附铅的配分系数 $^{208}\text{D}/^{204}\text{D}$ 大于 1。解吸被树脂吸附铅的过程中, 铅在不同络合形式间的交换反应可能导致了铅同位素的分馏效应, 意味着无机络合物或者有机大分子参与反应的过程可能会导致铅同位素的分馏。

关键词: 铅同位素; 质量分馏; AG1-X8 树脂; 元素分离

中图分类号: P597+.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)05-0785-08

Pb isotopic fractionation during the ion exchange process and the modification of purification methods for isotope determination by MC-ICPMS

LI Shi-zhen¹, MA Jian-xiong^{1,2}, ZHU Xiang-kun¹ and TANG Suo-han¹

(1. Laboratory of Isotope Geology, MLR, State Key Laboratory for Continental Tectonics and Dynamics, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. School of Earth Science and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: In this paper, the fractionation of Pb isotope during the purification procedure is assessed, and the purification methods for isotope determination by MC-ICPMS are described. Purification procedure indeed leads to the mass fractionation of Pb isotope through AG1-X8 anion exchange resin. Though the fractionation is very small (0.43‰ amu^{-1}), it is beyond the instrument error apparently (0.23‰ amu^{-1}). The very low recovery of Pb during the purification procedure would cause Pb isotope value to deviate from the real value. With AG1-X8 as exchange resin, $0.2\text{ mL } 1\text{ mol/L HBr}$ solution as loading solution, $5\text{ mL } 1\text{ mol/L HBr}$ and $0.5\text{ mL } 2\text{ mol/L HCl}$ solution as eluent for cleaning up the impurities, and $1.5\text{ mL } 6\text{ mol/L HCl}$ solution as eluent for desorption of the Pb adsorbed by the resin, the value determined after the purification of sample by using the separation

收稿日期: 2015-01-29; 修订日期: 2015-08-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41430104, 41203005); 国土资源公益性行业专项资助项目(201411044)

作者简介: 李世珍(1977-), 女, 助理研究员, 地球化学专业, E-mail: shizhenli@cags.ac.cn

procedure would be close to the true value within error. Under such a condition, the early fractions of the eluate are systematically enriched in the light isotopes ($\delta^{208}\text{Pb} > 0$), whereas the late fractions of the eluate are systematically enriched in the heavy isotopes ($\delta^{208}\text{Pb} < 0$), which indicates that the heavy Pb isotopes partition is absorbed more strongly into the resin than the lighter isotopes, and the distribution coefficient of Pb absorbed into the resin $^{208}D/^{204}D > 1$. Pb isotope fractionation may happen with the exchange of Pb in different types of complex compound in the desorption process, which implies that Pb isotope fractionation would occur in the reaction including inorganic compound or organic macromolecules. The results achieved by the authors not only enrich the knowledge of Pb isotope fractionation but also provide more information for the analysis and application of Pb isotopes.

Key words: Pb isotopes; mass fractionation; AG1-X8 resin; chromatographic separation

铅同位素在示踪源区、指示矿床成因、区分构造单元以及环境评价等研究中得到了广泛应用(李献华等, 1987; 张理刚, 1995; Ling *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 1997; Wu and Boyle, 1997; 朱炳泉, 1998, 2007; 李曙光等, 2001; 张宏飞等, 2001; 张本仁等, 2002; Li *et al.*, 2003; 常向阳等, 2004; 陈江峰等, 2004; Ganevin *et al.*, 2005; Romer and Xiao, 2005; 李全忠等, 2006; Bolhar *et al.*, 2007)。利用传统和添加双稀释剂或者三稀释剂的 TIMS(热电离质谱)技术和近年发展起来的 MC-ICPMS(多接收等离子质谱)技术均可以完成铅同位素比值的测定。其中, 传统的 TIMS 技术测定的铅同位素的测试精度和重现性较差; 双稀释剂或者三稀释剂的 TIMS 技术可以获得高精度铅同位素的测定, 但该方法需要在样品分离纯化前添加稀释剂成分, 耗时耗力(Todt *et al.*, 1996); MC-ICPMS 技术不但可以获得高精度铅同位素比值的测定, 同时更方便快捷, 省时省力(Belshaw *et al.*, 1998; 何学贤等, 2005)。但是, 以往分离纯化样品中铅的流程主要针对 TIMS 测定技术建立, 有必要建立适于 MC-ICPMS 测定铅同位素的分离纯化样品的方法。

由于铅同位素的相对质量差较小, 物理和化学过程导致的铅同位素分馏较小。而传统 TIMS 测试技术精度差, 双稀释剂或者三稀释剂的 TIMS 技术的样品分离方法掩盖了这种分馏效应, 因此, 以 TIMS 技术测定样品中铅同位素比值时, 可能没有必要探讨树脂分离纯化过程中铅同位素分馏, 传统观点也认为分离纯化铅的过程不会导致铅同位素的分馏。然而, 以 MC-ICPMS 进行铅同位素比值测定时, 不但整个实验过程没有稀释剂的参与, 同位素的测试精度也有明显的提高, 有必要对树脂分离纯化过程中铅是否会发生分馏及分馏的大小进行评估。

探讨分离纯化过程可能导致的铅同位素分馏, 不但有助于清楚地了解分离过程中铅同位素的变化, 也丰富了对铅同位素分馏的认识。据此笔者在前人分离纯化样品铅的基础上, 对树脂分离纯化过程中铅同位素的分离纯化重新进行评估, 并建立了适于 MC-ICPMS 铅同位素测定的样品分离纯化方法。

1 实验部分

1.1 试剂器皿和溶样方法

实验过程所用的 H_2O 是 18.2 M Ω 超纯水, HCl、 HNO_3 、HF、HBr 为优级纯再次亚沸蒸馏。所有的实验器皿使用前均按超净化学实验要求进行了严格的清洗。样品的消解工作在中国地质科学院国土资源部同位素重点实验室的超净实验室内完成, 室内洁净度为 1 000 级, 超净工作台内为 100 级。

称量 200 mg 玄武岩标准物质 AGV-2、BCR-2 放入干净的 Teflon 杯中, 加入 3 mL HNO_3 和 HF 混合酸(体积比 1:4), 在电热板上密闭加热 12 h (120 $^\circ\text{C}$), 将溶解好的玄武岩标准样品和适量的 CAGS Pb 及 NBS 981 Pb 溶液蒸干, 加入 1 mol/L HBr 溶液, 反复 3 次, 最后用 1 mol/L HBr 定容, 离心, 用于分离纯化。

1.2 铅同位素的测定方法

样品铅同位素组成的测定在本实验室的 Nu Plasma HR 型多接收电感耦合等离子体质谱仪上进行。铅样品和标准以 0.1 mol/L HNO_3 为介质, 以高纯 Ar 气为进样和等离子体载气, 通过自动进样器和膜去溶 DSN-100 进入等离子体火炬离子化。样品之间用 10% 和 1% HNO_3 清洗 5 min, 以避免样品间的交叉污染。

数据采用牛津大学地球科学系 Nick S. Belshaw

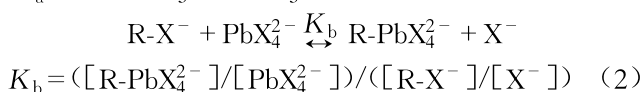
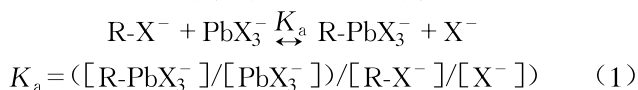
博士提供的操作系统自动进行, 每组(block)数据采集 20 个数据点, 每点的积分时间为 10 s, 每组数据采集之前进行 20 s 的背景测定。

样品的铅同位素组成以 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 表示。测定铅同位素时仪器质量歧视采用 Tl 作内标法进行校正, 利用标准物质 NBS-981 Pb 和实验室内标准物质 CAGS Pb 优化仪器状态, 铅同位素的测定方法详见文献报道(何学贤等, 2005)。

1.3 实验设计

1.3.1 离子交换分离原理

AG1-X8 树脂是强碱性的阴离子交换树脂(200~400 目), 在 HX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 介质中, 树脂的活性部位与 X^- 结合, 形成 R-X^- 络合物。 R-X^- 极易和金属络合形成络离子 R-MX_m^{n-} (M = 金属元素, m 为配体络合数, n 为络合物价态)。因此, 在 HX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 介质中易形成 MX_m^{n-} 络合物的金属离子以 R-MX_m^{n-} 络合物形式被树脂吸附, 而没有形成 MX_m^{n-} 形式的元素则不被吸附, 直接流出。因此, 根据不同酸中树脂对不同元素的配分系数 ($D=[\text{M}]_{\text{树脂}}/[\text{M}]_{\text{溶液}}$) 的差别, 选择合适的酸和酸度可以实现铅与其它元素的分离。铅在 HX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 溶液中主要以 PbX_3^- 和 PbX_4^{2-} 两种阴离子形式存在(Korkisch, 2000)。以 HBr 为上样介质, HBr 和 HCl 为淋洗溶液, 利用 AG1-X8 阴离子交换树脂分馏样品中的铅时, 溶液中铅络合离子和树脂间的交换反应如下 (K_a 、 K_b 为平衡分馏常数, R 代表树脂的活性部位):



1.3.2 同位素分馏实验设计

根据以往的文献研究, 由于实验过程中铅仅能被 6 mol/L HCl 洗脱下来, 所以在分馏实验设计中, 以实验室内标准 CAGS Pb 为研究对象, 只对 6 mol/L HCl 淋洗部分进行了详细的分阶段接取。具体实验方法如下: 取实验室内标准物质 CAGS Pb, 蒸干; 加入 1 mol/L HBr, 蒸干; 重复 3 次; 最后用 1 mol/L HBr 将样品溶解; 将 0.2 mL 1 mol/L HBr 经过装有 AG1-X8 阴离子交换树脂的树脂柱, 待溶液流干后, 直接用 6 mol/L HCl 洗脱吸附在树脂上的

铅。整个洗脱过程共使用了 1.5 mL 6 mol/L HCl, 每 0.1 mL 接取 1 次, 共接取 15 个组分, 但由于一些组分的洗脱液中含铅量较少无法进行同位素比值的测定, 仅对第 2 次至第 6 次的洗脱液中的铅进行了同位素比值测定。将洗脱液蒸干, 加入 0.1 mol/L HNO_3 , 重复 3 次, 最后用 0.1 mol/L HNO_3 将样品溶解, 利用 Nu Plasma HR 多接收电感耦合等离子体质谱仪对不同阶段洗脱液的铅浓度和同位素组成进行测定。

1.3.3 淋洗流程设计

本研究对前人分离提取样品中铅的化学流程(杨红梅等, 2004; 张锦丽等, 2008)做了改进(表 1), 采用 Bio-Rad 公司生产的 AG1-X8 阴离子交换树脂, 聚乙稀做交换柱, 以 1 mol/L HBr 为上样介质, 1 mol/L HBr 和 2 mol/L HCl 为淋洗液分离基体元素, 6 mol/L HCl 洗脱吸附在树脂上的 Pb。以实验室内标准物质 CAGS Pb、国际地质标准物质 AGV-2、BCR-2 和国际同位素标准物质 NBS 981 Pb 验证上述分离流程分离纯化铅的效果。

表 1 样品中铅的分离流程

Table 1 Chemical procedure for lead separation of sample

步骤	分离过程	作用
1	加 2 mL 6mol/L HCl	平衡树脂
2	加 1 mL 超纯水 H_2O	清洗树脂
3	加 1 mL 1mol/L HNO_3	清洗树脂
4	加 1 mL 超纯水 H_2O	清洗树脂
5	加 1 mL 6mol/L HCl	清洗树脂
6	加 1 mL 超纯水 H_2O	清洗树脂
7	加 2 次 0.2 mL 1 mol/L HBr	平衡树脂
8	加样品(介质 1 mol/L HBr)	上样
9	加 5 次 1 mL 1 mol/L HBr	分离基体元素
10	加 0.5 mL 2 mol/L HCl	分离基体元素
11	加 0.5 mL 6 mol/L HCl	接铅
12	加 1 mL 6 mol/L HCl	接铅

2 结果

2.1 树脂分离过程中的铅同位素分馏

表 2 列出了不同阶段接取的洗脱液中铅含量(质量分数)和铅同位素比值, 由表可知, 在 0.3~0.5 mL 的洗脱液间, 铅大量流出, 其中最初和最终洗脱液的 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的差别分别为 0.066、0.017、0.013, 超出了本实验室的 CAGS Pb 的测定误差(表 2)。

表 2 过 AG1-X8 树脂的洗脱液中铅同位素比值和铅含量
Table 2 Isotopic ratios and content of Pb in eluant from AG1-X8 resin

洗脱液编号	接取洗脱液范围/mL	接取体积/mL	铅含量/%	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb
2	0.2~0.3	0.1	3.15	38.369±0.002	15.554±0.001	17.956±0.001
3	0.3~0.4	0.1	47.51	38.374±0.002	15.554±0.001	17.956±0.001
4	0.4~0.5	0.1	41.46	38.395±0.002	15.561±0.001	17.961±0.001
5	0.5~0.6	0.1	7.34	38.417±0.002	15.567±0.001	17.966±0.001
6	0.6~0.7	0.1	0.54	38.435±0.007	15.571±0.003	17.969±0.003

为了能更直观地观察经过 AG1-X8 阴离子交换树脂柱时铅同位素的分馏变化,以不同阶段的洗脱液为样品,以未过柱 CAGS Pb 为标准物质,以样品相对于标样的千分偏差表示样品经过树脂柱时不同阶段洗脱液的铅同位素组成的变化(公式 3、4、5),表 3 列出了不同阶段洗脱液的铅同位素组成的计算值,由表 3 可以明显地看出初始洗脱液富集铅的轻同位素,表明相对于铅的轻同位素,铅的重同位素和 AG1-X8 阴离子交换树脂结合能力更强,初始和最终洗脱液的 $\delta^{208}\text{Pb}$ 、 $\delta^{207}\text{Pb}$ 、 $\delta^{206}\text{Pb}$ 差别分别为 1.71‰、1.12‰、0.71‰,基本超出了仪器的测试误差($\delta^{208}\text{Pb}$ 、 $\delta^{207}\text{Pb}$ 、 $\delta^{206}\text{Pb}$ 的测试误差分别为 0.91‰、0.77‰、0.89‰),表明分离过程导致了铅同位素的分馏。

图 1 为不同阶段洗脱液的铅同位素组成关系

图,图中 $\delta^{208}\text{Pb}/\delta^{206}\text{Pb} = 2.208 \approx 2 = (208 - 204)/(206 - 204)$, $\delta^{207}\text{Pb}/\delta^{206}\text{Pb} = 1.491 \approx 1.5 = (207 - 204)/(206 - 204)$,说明测定结果存在很好的线性关系,该分馏过程符合质量分馏规律。结果表明以实验室内标准物质 CAGS Pb 为样品,经过树脂柱时,其不同阶段提取液的铅均单一来源于添加的标准物质,经过树脂柱的过程导致的铅同位素的分馏仅受分离纯化过程的影响,其铅同位素比值的变化与放射成因²⁰⁸Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁶Pb 的变化无关。

$$\delta^{208}\text{Pb} = [({}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_{\text{样品}} / ({}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_{\text{标准}} - 1] \times 1000 \quad (3)$$

$$\delta^{207}\text{Pb} = [({}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_{\text{样品}} / ({}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_{\text{标准}} - 1] \times 1000 \quad (4)$$

$$\delta^{206}\text{Pb} = [({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_{\text{样品}} / ({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_{\text{标准}} - 1] \times 1000 \quad (5)$$

表 3 过 AG1-X8 树脂的洗脱液中铅同位素组成
Table 3 Isotopic composition of Pb in eluant from AG1-X8 resin

洗脱液编号	$\delta^{208}\text{Pb}$			$\delta^{207}\text{Pb}$			$\delta^{206}\text{Pb}$		
	洗脱液	前→后 累积值	后→前 累积值	洗脱液	前→后 累积值	后→前 累积值	洗脱液	前→后 累积值	后→前 累积值
2	-0.453	-0.453	-0.014	-0.231	-0.231	0.022	-0.150	-0.150	0.001
3	-0.328	-0.336	0.000	-0.212	-0.213	0.030	-0.178	-0.176	0.006
4	0.221	-0.085	0.316	0.199	-0.028	0.263	0.139	-0.034	0.184
5	0.782	-0.021	0.814	0.578	0.017	0.600	0.406	-0.002	0.417
6	1.261	-0.014	1.261	0.887	0.022	0.887	0.557	0.001	0.557

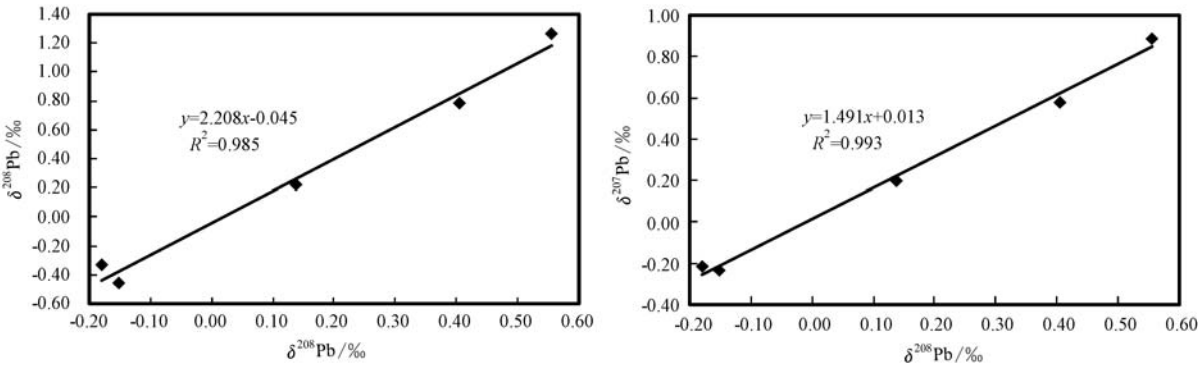


图 1 铅同位素比值关系图
Fig. 1 Correlations between Pb isotope ratios

2.2 标准物质的铅同位素比值

表4列出了标准物质 CAGS Pb、NBS 981 Pb、AGV-2 和 BCR-2 的本研究测定值和标准值。结果表明, CAGS Pb、NBS 981 Pb、AGV-2 和 BCR-2 的本

研究测定值和标准值的在测试误差范围内变化, 没有导致铅同位素的分馏, 整个实验过程和实验所用试剂没有造成铅样品的污染。结果表明, 在本研究实验条件下, 该分离方法是切实可行的。

表4 纯化后标准物质的铅同位素比值

Table 4 Isotope analyses of Pb of geological reference materials after ion-exchange separation

标准物质	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}(2\text{sd})$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}(2\text{sd})$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}(2\text{sd})$	数据来源
CAGS Pb	38.427 ± 0.010	15.567 ± 0.004	17.972 ± 0.004	本研究
CAGS Pb	38.447 ± 0.035	15.576 ± 0.012	17.982 ± 0.016	长期测定值
NBS 981 Pb	36.691 ± 0.006	15.487 ± 0.003	16.931 ± 0.003	本研究
NBS 981 Pb	36.722 ± 0.040	15.492 ± 0.012	16.937 ± 0.009	标准值
NBS 981 Pb	36.701 ± 0.003	15.489 ± 0.001	16.936 ± 0.0007	Todt <i>et al.</i> , 1996
NBS 981 Pb	36.683 ± 0.008	15.490 ± 0.004	16.947 ± 0.008	White <i>et al.</i> , 2000
AGV-2	38.511 ± 0.040	15.609 ± 0.012	18.864 ± 0.014	标准值
AGV-2	38.530 ± 0.002	15.621 ± 0.001	18.866 ± 0.001	本研究
AGV-2	38.544 ± 0.014	15.617 ± 0.007	18.869 ± 0.006	Weis <i>et al.</i> , 2006
AGV-2	38.511 ± 0.020	15.609 ± 0.005	18.864 ± 0.007	Woodhead <i>et al.</i> , 2000
BCR-2	38.691 ± 0.042	15.615 ± 0.006	18.750 ± 0.022	标准值
BCR-2	38.715 ± 0.002	15.627 ± 0.001	18.758 ± 0.001	本研究
BCR-2	38.724 ± 0.040	15.624 ± 0.004	18.753 ± 0.020	Weis <i>et al.</i> , 2006
BCR-2	38.691 ± 0.021	15.615 ± 0.003	18.750 ± 0.011	Woodhead <i>et al.</i> , 2000

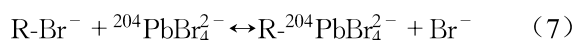
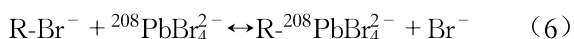
3 讨论

3.1 树脂分离过程中铅同位素分馏机理

利用树脂分离纯化样品中元素时, 元素在树脂中的扩散过程 and 在不同配体间交换过程均可能会导致同位素的分馏。但是铅在 HX (X = Cl, Br) 溶液中主要以 PbX_3^- 和 PbX_4^{2-} 两种阴离子形式存在 (Korkisch, 2000), 铅的不同络合形式间相对的质量差较小, 利用树脂分离纯化样品中铅时扩散过程导致的铅同位素分馏可以忽略不计。因此, 这里主要探讨铅在不同络合形式间 (溶液和树脂间) 的交换过程导致的铅同位素的分馏机理。

利用树脂分离纯化样品中元素主要包括 2 个步骤: ① 元素被树脂吸附的过程; ② 解吸被树脂吸附的元素的过程。受树脂和元素特点等因素的影响, 不同元素在吸附和解吸过程中发生的反应也不同。

1 mol/L HBr 的溶液中, 铅主要以 PbBr_4^{2-} 的形式存在, 以此溶液为上样介质, 利用 AG1-X8 阴离子交换树脂分馏样品中铅时, 以 ^{208}Pb 和 ^{204}Pb 为例, 溶液和树脂不同同位素吸附交换反应模式一样 (公式 6、7):



阴离子交换树脂 AG1-X8 对 PbBr_4^{2-} 有较强烈吸附作用 (1 mol/L HBr 介质中, $D = [\text{R-PbBr}_4^{2-}] / [\text{PbBr}_4^{2-}] = [\text{Pb}]_{\text{树脂}} / [\text{Pb}]_{\text{溶液}} \approx 353$) (Korkisch, 2000), 树脂可以达到对溶液中铅接近完全的吸附利用 (>95% 的回收率), 并且吸附过程铅没有构型的变化。因此, 利用 AG1-X8 阴离子交换树脂, 以 1 mol/L HBr 为上样介质, 样品经过树脂柱时, 铅以 PbBr_4^{2-} -R 的形式被吸附, 吸附过程可能不会导致铅同位素的分馏。

在盐酸介质中, 铅主要以 PbCl_4^{2-} 和 PbCl_3^- 离子形式存在 (Korkisch, 2000)。本实验研究中, 用 2 mol/L HCl 分离基体元素和 6 mol/L HCl 洗脱被树脂吸附铅的过程中, 由于 PbCl_4^{2-} 、 PbCl_3^- 和树脂的络合能力较低, 络合能力 $D = ([\text{R-PbCl}_4^{2-}] + [\text{R-PbCl}_3^-]) / ([\text{PbCl}_4^{2-}] + [\text{PbCl}_3^-]) = [\text{Pb}]_{\text{树脂}} / [\text{Pb}]_{\text{溶液}} \approx 1$ (Korkisch, 2000), 被树脂吸附的铅逐渐由 R-PbBr_4^{2-} 的形式转变为 PbCl_4^{2-} 和 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3^-$ 形式, 随着淋洗液体积的增加, 被树脂吸附的铅逐渐被洗脱下来。

在 7 mol/L HCl 介质中, 利用 AG MP-1 阴离子交换树脂分离纯化样品中铜锌铁时, 前期淋洗液富

集铜锌铁的重同位素,后期淋洗液富集铜锌铁的轻同位素(Anbar *et al.*, 2000; Maréchal and Albarède, 2002);在 8 mol/L HCl 介质中,利用 TRU 特效树脂分离纯化样品中镉时,前期淋洗液富集镉的轻同位素,后期淋洗液富集镉的重同位素(Wombacher *et al.*, 2003)。Anbar 等(2000)、Maréchal 等(2002)和 Wombacher 等(2003)认为元素在酸溶液和树脂吸附态中分别以不同的络合离子形态存在,例如: $[\text{MCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{+(2-n)}$,不同络合形式键的强弱不同,而重同位素优先进入键能强的化合物中(Criss, 1999),因此溶液和树脂吸附态元素存在形态的不同是导致树脂分离纯化过程中元素分馏的重要因素。相对于吸附在树脂上的元素同位素组成,前期淋洗液应该富集配分系数($D = [\text{M}]_{\text{树脂}}/[\text{M}]_{\text{溶液}}$)较小的同位素,而后期淋洗液富集配分系数大的同位素。本实验研究中,相对于过柱前样品,前期淋洗液富集铅的轻同位素($\delta^{208}\text{Pb} < 0$),后期淋洗液富集铅的重同位素($\delta^{208}\text{Pb} > 0$)。表明在该实验条件下,AG1-X8 阴离子交换树脂吸附铅的配分系数 $^{208}\text{D}/^{204}\text{D}$ 大于 1。但需要进一步实验研究才能明确 AG1-X8 阴离子交换树脂和盐酸溶液中铅的存在形态和分布。

3.2 树脂分离过程中铅同位素分馏效应

根据每阶段洗脱液的铅含量和铅同位素组成(表 2),对可能接取体积铅同位素组成进行了累积计算,计算结果见表 3。根据本实验室仪器的测试误差(CAGS Pb 的 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值分别为 38.447 ± 0.035 、 15.576 ± 0.012 、 17.982 ± 0.016),样品的 $\delta^{208}\text{Pb}$ 、 $\delta^{207}\text{Pb}$ 、 $\delta^{206}\text{Pb}$ 的变化范围分别在 $\pm 0.91\%$ 、 $\pm 0.77\%$ 、 $\pm 0.89\%$ 之间属于正常值。由表 4 数据可知,假定接取样品时,仅接取了前段洗脱液,其 0.2~0.6 mL 洗脱液累积的 $\delta^{208}\text{Pb}$ 、 $\delta^{207}\text{Pb}$ 、 $\delta^{206}\text{Pb}$ 变化范围分别为 -0.453% ~ -0.014% 、 -0.231% ~ 0.022% 、 -0.150% ~ 0.001% ,均小于测试误差范围,则样品的铅同位素组成在测试误差范围内一致;如果前期洗脱液流失,则相对于原始样品,第 0.6 mL 洗脱液的 $\delta^{208}\text{Pb}$ 、 $\delta^{207}\text{Pb}$ 、 $\delta^{206}\text{Pb}$ 分别为 1.261% 、 0.865% 、 0.556% ,均超出了测试误差范围,而第 0.5 mL 和 0.6 mL 洗脱液的 $\delta^{208}\text{Pb}$ 、 $\delta^{207}\text{Pb}$ 、 $\delta^{206}\text{Pb}$ 累计值分别为 0.814% 、 0.600% 、 0.417% ,小于测试误差范围,意味着如果损失了前段的洗脱液,则至少接取后 0.2 mL 的洗脱液,才能保证样品的铅同位素组成在测试误差范围内一致。

上述结果说明,在利用树脂分离纯化铅的过程中确实导致了铅同位素的分馏,虽然这种过程导致的铅同位素分馏程度较小,但为了保证样品中铅同位素的准确测定,更有益于铅同位素的应用,为此,本研究接取了范围更大体积的洗脱液。

4 结语

由上文描述可知,利用 AG1-X8 阴离子交换树脂分离纯化样品中铅的过程确实会导致铅同位素的分馏,虽然这种过程导致的铅同位素分馏程度较小,但是如果样品的回收率太低,也会导致样品中的铅同位素测试值明显偏离真值。如果从开始接取,只要保证能接取前 0.2~0.7 mL 范围内的任何 0.1 mL 体积的洗脱液,则样品的铅同位素组成在测试误差范围内一致;如果前期洗脱液流失,则至少接取后 0.2 mL 的洗脱液,才能保证样品的铅同位素组成在测试误差范围内一致。利用以下流程分离纯化样品中铅既能满足 MC-ICPMS 的测定要求,也可以获得铅同位素高精度的测试需求:① 0.2 mL 1mol/L HBr 含样品溶液经过树脂;② 1 mol/L HBr 分离基体元素,每次加 1 mL,共 5 次;③ 0.5 mL 2mol/L HCl 分离基体元素;④ 1.5 mL 6mol/L HCl 解吸被树脂吸附铅。

虽然利用 AG1-X8 阴离子交换树脂分离纯化样品中铅过程导致的铅同位素分馏程度较小,但在树脂和溶液、溶液间铅元素的交换转移过程均有大分子参与,意味着低温环境下,无机络合物或者有机大分子参与反应的过程可能会导致铅同位素的分馏。该研究结果不但丰富了铅同位素分馏的认识,也为铅同位素的分析和应用提供了更多的信息支持。

References

- Anbar A D, Roe J E, Barling J, *et al.* 2000. Nonbiological Fractionation of Iron Isotopes[J]. *Sciences*, 288: 126~128.
- Belshaw N S, Freedman P A, O'Nions R K, *et al.* 1998. A new variable dispersion double-focusing plasma mass spectrometer with performance illustrated for Pb isotope[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 181: 51~58.
- Bolhar R, Kamber B S and Collerson K D. 2007. U-Th-Pb fractionation in Archean lower continental crust: Implications for terrestrial Pb

- isotope systematics[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 254: 127~145.
- Chang Xiangyang, Chen Liangzhong, Hu Shixue, *et al.* 2004. Pb-Pb isotope dating of the Chengjiang fauna-bearing beds[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 25(2): 181~184 (in Chinese with English abstract).
- Chen Jiangfeng, Yu Gang, Xue Chunji, *et al.* 2004. Pb isotope geochemistry of lead, zinc, gold and silver deposit clustered region, Liaodong rift zone, northeastern China[J]. *Science in China (Ser. D)*, 48(4): 467~476 (in Chinese with English abstract).
- Criss R E. 1999. *Principles of Stable Isotope Distribution*[M]. Oxford: Oxford Univ. Press.
- Ganevin D, Daly J S, Waight T E, *et al.* 2005. Pb isotopic zoning of K-feldspar megacrysts determined by laser ablation multi-collector ICP-MS: Insights into granite petrogenesis[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69(7): 1899~1915.
- He Xuexian, Zhu Xiangkun, Yang Chun, *et al.* 2005. High-precision Analysis of Pb isotope ratios using MC-ICP-MS[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 26(sup.): 19~22 (in Chinese with English abstract).
- Korkisch J. 2000. *Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry*[M]. Library of Congress Card Number, 87-27829: 3~4.
- Li Quangzhong, Xie Zhi, Chen Jiangfeng, *et al.* 2006. Pb isotopic compositions and evolution of garnet from Bixiling eclogite by a stepwise-leaching technique[J]. *Geological Journal of China Universities*, 12(3): 353~364 (in Chinese with English abstract).
- Li Shuguang, Huang Fang, Zhou Hongying, *et al.* 2003. U-Pb compositions of the ultrahigh pressure metamorphic (UHPM) rocks from Shuanghe and gneisses from northern Dabie zone in the Dabie Mountains, Central China: Constraint on the exhumation mechanism of UHPM rocks[J]. *Science in China (Ser. D)*, 46(3): 200~209.
- Li Xianhua, Gui Xuntang and Liu Juying. 1987. Three-component mixing model of Pb and Sr isotopic compositions for the origin of Quxu batholith, Xizang[J]. *Geochimica*, 16(1): 60~66 (in Chinese with English abstract).
- Ling H F, Burton K W, O'Nions R K, *et al.* 1997. Evolution of Nd and Pb isotopes in Central Pacific sea-water from ferromanganese crusts[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 146: 1~12.
- Maréchal C N and Albarède F. 2002. Ion-exchange fraction of copper and zinc isotope[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9): 1499~1509.
- Romer R L and Xiao Y L. 2005. Initial Pb-Sr(-Nd) isotopic heterogeneity in a single allanite-epidote crystal: Implications of reaction history for the dating of minerals with low parent-to-daughter ratios[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 148: 662~674.
- Todt W, Cliff R A, Hanser A, *et al.* 1996. Evaluation of a ^{202}Pb - ^{205}Pb double spike for high-precision lead isotope analysis[A]. Hart S R and Basu A. *Earth Process: Reading the Isotopic Code*[C]. *Geophys. Monograph*, 95: 429~437.
- Yang Hongmei and Lu Yuanfa. 2004. Applications of Pb isotope tracing techniques to heavy metal contamination[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 4: 71~77 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Benren, Gao Shan, Zhang Hongfei, *et al.* 2002. *Geochemistry of Qinling Orogenic Belt*[M]. Beijing: Science Press, 1~187 (in Chinese).
- Zhang H F, Gao S, Zhang B R, *et al.* 1997. Pb isotopes of granitoids suggest Devonian accretion of Yangtze (South China) craton to North China craton[J]. *Geology*, 25: 1015~1018.
- Zhang Hongfei, Gao Shan, Zhang Benren, *et al.* 2001. Pb isotopic study on crustal structure of Dabie Mountains, Central China[J]. *Geochimica*, 30(4): 395~401 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Ligang. 1995. *Block-geology of Eastern Asia Lithosphere Isotope Geochemistry and Dynamics of Upper Mantle, Basement and Granite*[M]. Beijing: Science Press, 9~216 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Jinli, Yuan Honglin, Gao Shan, *et al.* 2008. Efficient Acid Leaching of Geological Samples for Lead Isotope Analysis[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 33(1): 46~56 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Bingquan. 1998. *Geochemical Province and Geochemical Discordance Zone*[M]. Beijing: Science Press, 1~118 (in Chinese).
- Zhu Bingquan. 2007. Pb-Sr-Nd isotopic systematics in mantle derived rocks[J]. *Earth Science Frontiers*, 14(2): 24~36 (in Chinese with English abstract).
- Weis D, Kieffer B, Maerschalk C, *et al.* 2006. High-precision isotopic characterization of USGS reference materials by TIMS and MC-ICP-MS[J]. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 7(8), doi: 10.1029/2006GC001283.
- White W M, Albarède F and Telouk P. 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by Multi-collector ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 167: 257~270.
- Wombacher F, Rehkämper M, Mezger K, *et al.* 2003. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 4639~

4 654.

Woodhead J D and Hergt J M. 2000. Pb-isotope analyses of USGS reference materials[J]. *Geostand Geoanal Res.*, 24(1): 33~38.

Wu J and Boyle E A. 1997. Lead in the western North Atlantic Ocean: Completed response to leaded gasoline phaseout[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 3 279~3 283.

附中文参考文献

常向阳, 陈良忠, 胡世学, 等. 2004. 含澄江动物群地层的 Pb-Pb 同位素定年[J]. *地球学报*, 25 (2): 181~184.

陈江峰, 喻 钢, 薛春纪, 等. 2004. 辽东裂谷带铅锌金银矿集区 Pb 同位素地球化学[J]. *中国科学(D辑)*, 34(5): 404~411.

何学贤, 朱祥坤, 杨 淳, 等. 2005. 多接收器等离子体质谱(MC-ICP-MS)Pb 同位素高精度测定[J]. *地球学报*, 26(增刊): 19~22.

李全忠, 谢 智, 陈江峰, 等. 2006. 分步淋洗方法研究碧溪岭榴辉岩 Pb 同位素组成及其演化[J]. *高校地质学报*, 12(3): 353~364.

李曙光, 黄 方, 周红英, 等. 2001. 大别山双河超高压变质岩及北

部片麻岩的 U-Pb 同位素组成——对超高压岩石折返机制的制约[J]. *中国科学(D辑)*, 31(12): 977~984.

李献华, 桂训唐, 刘菊英. 1987. 西藏曲水岩基的 Pb、Sr 同位素组成及其三元混合成因模式[J]. *地球化学*, 16 (1): 60~66.

杨红梅, 路远发. 2004. 铅同位素示踪技术在重金属污染研究中的应用[J]. *华南地质与矿产*, 4: 71~77.

张本仁, 高 山, 张宏飞, 等. 2002. 秦岭造山带地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1~187.

张宏飞, 高 山, 张本仁, 等. 2001. 大别山地壳结构的 Pb 同位素地球化学示踪[J]. *地球化学*, 30(4): 395~401.

张理刚. 1995. 东南亚岩石圈块体性质——上地幔、基底和花岗岩同位素地球化学及其动力学[M]. 北京: 科学出版社, 9~216.

张锦丽, 袁洪林, 高 山, 等. 2008. 地质样品中 Pb 同位素分析的高效酸淋洗流程[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 33(1): 46~56.

朱炳泉. 1998. 地球化学省与地球化学急变带[M]. 北京: 科学出版社, 1~118.

朱炳泉. 2007. 全球幔源岩 Pb-Sr-Nd 同位素体系[J]. *地学前缘*, 14 (2): 24~36.