

史凯, 朱建明, 吴广亮, 等. 地质样品中高精度铬同位素分析纯化技术研究进展[J]. 岩矿测试, 2019, 38(3): 341 – 353.  
SHI Kai, ZHU Jian-ming, WU Guang-liang, et al. A Review on the Progress of Purification Techniques for High Precision Determination of Cr Isotopes in Geological Samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(3): 341 – 353.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201805130059】

## 地质样品中高精度铬同位素分析纯化技术研究进展

史凯<sup>1</sup>, 朱建明<sup>1,2\*</sup>, 吴广亮<sup>1</sup>, 王静<sup>2</sup>, 曾理<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, 贵州 贵阳 550081)

**摘要:** 随着多接收器热电离质谱仪(MC-TIMS)和多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的发展, 高精度铬(Cr)同位素测试已成为可能。铬同位素在地球、环境、农业生态和宇宙化学等科学领域中已显示出良好的应用潜力。然而, 样品的纯化分离、干扰和仪器质量分馏的校正, 依然是制约铬同位素高精度测试的重要因素。本文在近年来铬同位素分析技术最新进展的基础上, 结合本课题组已有的研究, 对陨石、地质和环境等各类样品中铬同位素的分离纯化方法、MC-ICP-MS 测试中干扰与质量歧视校正等进行了详细综述。本文认为, 阴阳离子树脂交换联用与过硫酸钾等强氧化剂的结合, 可以进行低铬高基质样品的有效纯化, 是一种较为普适性的纯化方法。使用铬同位素双稀释剂校正质量歧视效应, 在 MC-ICP-MS 的中高分辨与静态测量模式下, 不仅可以有效分开多原子离子的干扰, 而且也可以进行高精度铬同位素分析, 其  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  的分析精度与 TIMS 相当, 可以达到 0.04‰(2SD), 且最低测试浓度可低至 10 ng, 能够实现超微量铬的同位素分析。

**关键词:** 铬同位素; 分离纯化; 低铬含量样品; 多接收器热电离质谱; 多接收器电感耦合等离子体质谱

### 要点:

- (1) 总结了当前铬同位素分析技术的最新进展。
- (2) 比较了各种铬纯化方案的优缺点。
- (3) 提出了灵活和普适性铬纯化方案研发的途径。

**中图分类号:** 0614.611; 0657.63      **文献标识码:** A

铬(Cr)是一种常见的变价金属元素, 在自然界中广泛分布于各类岩石、土壤、水体和生物体中。 $+3$  价铬是一种人体必需的微量元素, 而易溶于水的  $+6$  价铬则被列为对人体危害最大的 8 种化学物质之一, 也是国际公认的 3 种致癌金属元素之一。在一些地生环境中, 铬会过度富集, 从而造成严重的环境污染和生态健康问题。因为  $+6$  价铬的强活性, 地表环境中铬的形态转化、迁移、富集与毒性已受到环境科学领域内诸多学者的广泛关注。

注<sup>[1-3]</sup>, 特别是在现代环境中的铬污染研究方面, 依据各种氧化还原反应得到的铬同位素分馏系数, 铬同位素可用于指示地下水中有毒的  $+6$  价铬还原为无毒的  $+3$  价铬的程度<sup>[1]</sup>。在天体化学研究中, 由于 $^{53}\text{Mn}$ (半衰期仅为  $3.7 \pm 0.4\text{ Ma}$ )可较快地衰变为 $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Mn}$ – $^{53}\text{Cr}$  体系可用为研究早期太阳系演化的天文计时器<sup>[4-5]</sup>。由于铬同位素在氧化–还原反应中会发生显著的分馏, 铬稳定同位素体系已逐渐发展为示踪古海洋与大气氧水平的代用指标<sup>[2]</sup>。

**收稿日期:** 2018-05-13; **修回日期:** 2018-12-13; **接受日期:** 2019-04-09

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(41473028, U1612441)

**作者简介:** 史凯, 博士研究生, 助理研究员, 主要研究方向: 非传统稳定同位素地球化学。E-mail: shikai@cugb.edu.cn。

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

此外,铬同位素已被用来示踪成矿物质来源<sup>[6]</sup>以及地外撞击和行星演化等<sup>[7]</sup>过程。总的来说,由于近年来铬分析技术和分馏机理研究的不断完善,铬稳定同位素已成为地学与环境科学领域的一个前沿研究方向。

铬同位素应用研究的急剧拓展,亟需发展高精度的铬同位素分析技术。受限于早期测试技术的相对落后,观察到自然界铬同位素的组成变化与 $\geq 0.5\%$ 的测试精度几乎在同一个数量级,因而难以揭示其同位素组成的真实变化及其蕴含的科学意义。直到1999年,伊利诺伊大学香槟分校地质系的Johnson教授首先在VG54普通型热电离质谱仪(TIMS)上成功开发了测试精度达到 $0.2\%$ 的铬同位素双稀释剂分析方法后,他们据此观察到 $\text{Cr}^{6+}$ 还原 $\text{Cr}^{3+}$ 过程中铬同位素会产生明显的分馏。后来随着多接收器电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)和多接收器热电离质谱(MC-TIMS)的发展,更高精度的铬稳定同位素分析技术( $\leq 0.08\%$ )逐渐成为现实。为获得高精度的铬同位素数据,前期的化学分离纯化、测试中的干扰扣除和质量歧视校正,特别是纯化过程中Fe、Ti和V的去除至关重要。由此,本文阐述了当前铬同位素常用的化学分离纯化方法和主要仪器分析技术,同时对目前主流的质量歧视校正方法进行了讨论,旨在为进一步促进铬同位素在地球与环境科学领域的应用和发展提供技术支撑。

## 1 铬的基本地球化学性质

铬在周期表中位于第4周期第6B族,是一种氧化还原敏感元素。岩石中铬主要以Cr(Ⅲ)的形式存在,土壤与水体中则主要以Cr(Ⅵ)和Cr(Ⅲ)的形式共同存在。在低氧逸度和 $\text{pH} \leq 4$ 时,铬以 $\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{Cr(OH)}^{2+}$ 为主;高氧逸度时主要以 $\text{H}_2\text{CrO}_4^0$ — $\text{CrO}_4^{2-}$ (随pH变化)和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (酸性)的形式出现。在 $\text{pH}$ 为6~12时,可以以 $\text{Cr(OH)}_3$ 或 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 的方式形成沉淀; $\text{pH} \geq 12$ 时,则以 $\text{CrO}_4^{2-}$ 的形式为主。弱中性至碱性条件下有 $\text{Fe}^{3+}$ 出现时,可形成 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ 矿物。在金属离子如 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 等存在的情况下,Cr(Ⅲ)或Cr(Ⅵ)能够形成难溶解的亚铬酸或铬酸盐的沉淀。在现代大气氧的浓度和地表环境中,铬往往以 $\text{CrO}_4^{2-}$ 的形式发生迁移。如果存在 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ 等氧化还原对,以及低分子的有机质(如抗坏血酸、富里酸、胡敏酸

等)时,Cr(Ⅵ)能够发生还原,以 $\text{Cr(OH)}_3$ 或 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 的形式沉淀<sup>[8~9]</sup>。Cr(Ⅲ)在二氧化锰存在的环境中较易发生氧化,形成较易迁移的 $\text{CrO}_4^{2-}$ 。所以,铬形态的稳定和转化与环境的Eh和pH条件变化密切相关(图1)。对于铬稳定同位素体系而言,Cr(Ⅲ)与Cr(Ⅵ)间的氧化还原过程是导致铬同位素分馏的主要因素<sup>[10]</sup>。此外,无论是Cr(Ⅲ)还是Cr(Ⅵ)阴离子团,均存在吸附和络合现象,如被黏土矿物吸附或与有机质络合等<sup>[11~13]</sup>,这些过程也能够导致不同程度的铬同位素分馏<sup>[14]</sup>。因此,不同形态的铬具有明显差异的地球化学行为,既影响着环境中铬的毒性、迁移和循环过程,也制约着各种地球化学过程中铬同位素的分馏<sup>[15~16]</sup>。

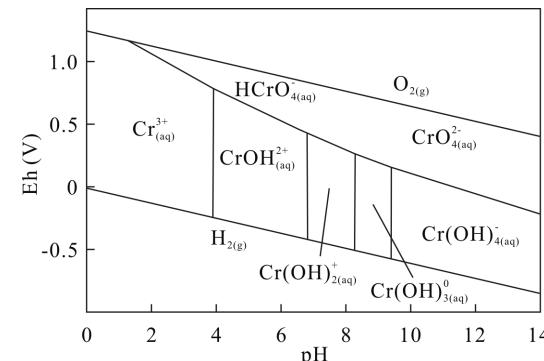


图1 水环境中铬的Eh-pH图(Bonnand et al., 2013<sup>[12]</sup>)

Fig. 1 Speciation of Cr in water as a function of Eh and pH (Bonnand et al., 2013<sup>[12]</sup>)

## 2 铬同位素组成的表达

自然界中铬有4种稳定同位素,分别是<sup>50</sup>Cr(4.35%)、<sup>52</sup>Cr(83.79%)、<sup>53</sup>Cr(9.50%)和<sup>54</sup>Cr(2.36%)<sup>[17]</sup>。由于<sup>50</sup>Cr和<sup>54</sup>Cr都存在同质异位素<sup>50</sup>Ti、<sup>50</sup>V和<sup>54</sup>Fe等的干扰,且<sup>52</sup>Cr丰度相对较高,一般使用 $\delta^{53/52}\text{Cr}$ 比值表示铬同位素的组成。目前,国际上多采用NIST SRM979和NIST SRM3112a作为铬同位素标准物质,但前者使用更为广泛,后者使用较少。对于这两种标准,可以按照公式 $\delta^{53/52}\text{Cr}_{A/B} = \delta^{53/52}\text{Cr}_{A/X} + \delta^{53/52}\text{Cr}_{X/B} + (\delta^{53/52}\text{Cr}_{A/X} \times \delta^{53/52}\text{Cr}_{X/B})/1000$ 进行转换(A代表样品,X代表NIST 3112a,B代表NIST 979),或按照 $\delta^{53/52}\text{Cr}_{\text{NIST 979}} \approx \delta^{53/52}\text{Cr}_{\text{NIST 3112a}} + 0.07$ 的近似计算即可。对于自然样品,铬同位素组成的表示方式通常有两种,一种是以 $\delta^{53/52}\text{Cr}$ 表示的千分分馏(公式1),另一种是以 $\varepsilon^{53/52}\text{Cr}$ 表示的万分分馏(公式2)<sup>[18~21]</sup>。其表达式如下:

$$\delta^{53/52}\text{Cr} = \left[ \frac{(\text{Cr}^{53}/\text{Cr}^{52})_{\text{样品}}}{(\text{Cr}^{53}/\text{Cr}^{52})_{\text{NIST 979}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

$$\varepsilon^{53/52}\text{Cr} = \left[ \frac{(\text{Cr}^{53}/\text{Cr}^{52})_{\text{样品}}}{(\text{Cr}^{53}/\text{Cr}^{52})_{\text{NIST 979}}} - 1 \right] \times 10000 \quad (2)$$

一般而言, 地球环境和地质样品中因铬同位素存在相对较大的分馏, 常用  $\delta$  值表示。而对于地外样品, 特别是对于太阳系早期形成物质如陨石中的铬同位素, 常用  $\varepsilon$  值表示。

表1 铬的分离纯化方法对比

Table 1 Comparison of the chemical methods for separating Cr

参考文献	发表时间	树脂柱	过柱次数	洗脱剂	样品类型	样品浓度 ( $\mu\text{g/g}$ )	铬回收率 (%)	总空白 (ng)
Lugmair 等 <sup>[5]</sup>	1998	Mitsubishi AG-X8 (200~400 目)	2	1 mol/L 盐酸 1.8 mol/L 盐酸	陨石	20.8	≈70	几个 ng
Ball 等 <sup>[18]</sup>	2000	AG1-X8 AG50W-X8	2	2 mol/L 硝酸 5 mol/L 硝酸	自然水	/	/	/
Ellis 等 <sup>[1]</sup>	2002	AG1-X8 AG1-X8	2	0.1 mol/L 盐酸 0.1 mol/L 盐酸	地下水	0.13	/	/
Frei 等 <sup>[19]</sup>	2005	AG1-X8 AG1-X8 AG50W-X8 AG1-X8	4	6 mol/L 盐酸 4 mol/L 硝酸 5 mol/L 硝酸 0.1 mol/L 盐酸	BIF 铁矿石	/	95~99	0.7~2.3
Trinquier 等 <sup>[22]</sup>	2008	AG50W-X8 (200~400 目) AG50W-X8 (200~400 目)	2	1 mol/L 盐酸 2 mol/L 盐酸	玄武岩、铅锌矿和 白云岩等	18	>80	4
Schoenberg 等 <sup>[23]</sup>	2008	AG1-X8 (200~400 目)	1	2 mol/L 硝酸	玄武岩、页岩和 超基性岩	52.96	80~90	<20
Yamakawa 等 <sup>[24]</sup>	2009	AG1-X8 (200~400 目) AG50W-X8 (200~400 目) AG50W-X8 (200~400 目)	3	6 mol/L 盐酸 1 mol/L 盐酸 1.8 mol/L 盐酸	玄武岩	439	86~90	1
Qin 等 <sup>[25]</sup>	2010	AG50W-X8 (200~400 目) AG1-X8 (100~200 目) AG50W-X8 (200~400 目)	3	4 mol/L 硝酸 6 mol/L 盐酸 2 mol/L 盐酸	陨石	27	80	<100
Dössing 等 <sup>[26]</sup>	2011	AG1-X8 (100~200 目) AG1-X8 (100~200 目)	2	6 mol/L 盐酸 6 mol/L 盐酸	河水	0.08	>95	5~10
Moynier 等 <sup>[6]</sup>	2011	AG50W-X8 (200~400 目) AG50W-X8 (200~400 目) AG50W-X8 (200~400 目)	3	1 mol/L 盐酸 1 mol/L 盐酸 硝酸/氢氟酸/盐酸	陨石	/	>90	<1
Bonnand 等 <sup>[27]</sup>	2011	AG50W-X8 (200~400 目)	1	0.5 mol/L 盐酸	碳酸盐岩	0.82	/	0.12~0.2
Jamieson-Hanes 等 <sup>[28]</sup>	2012	AG1-X8	1	2 mol/L 硝酸	地下水	/	/	/
Kitchen 等 <sup>[29]</sup>	2012	AG1-X8 AG1-X8	2	稀盐酸 稀盐酸	溶液	/	/	<8
Bonnand 等 <sup>[12]</sup>	2013	AG1-X8 (200~400 目) AG50W-X8 (200~400 目)	2	7 mol/L 盐酸 0.5 mol/L 盐酸	海水	/	第一步 >95	≈0.5
Farkas 等 <sup>[20]</sup>	2013	AG1-X8 (100~200 目)	1	6 mol/L 盐酸	硅酸盐	122900	90~95	15~20
Schiller 等 <sup>[30]</sup>	2014	AG1-X4 (200~400 目) AG50W-X8 (200~400 目) TODGA TODGA AG1-X4 (200~400 目)	5	6 mol/L 盐酸 0.5 mol/L 硝酸 6 mol/L 盐酸 14 mol/L 硝酸 8 mol/L 盐酸 6 mol/L 盐酸	纯橄榄岩	1.55	/	几个 ng
Rodler 等 <sup>[31]</sup>	2015	AG1-X8 AG1-X8	2	0.5 mol/L 盐酸 0.5 mol/L 盐酸	溶液	7.64	>70	4.07 ± 0.63
Wang 等 <sup>[32]</sup>	2015	AG1-X8 AG1-X8	2	2 mol/L 硝酸 + 0.6% 过氧化氢	碳酸盐岩	4	/	<0.1

注: 表中的“/”表示文献中未明确说明。

### 3 自然样品中铬的分离纯化技术

一般而言,进行任何同位素分析都要经过严格的化学分离纯化,这是获取高精度金属同位素比值的重要前提,铬也一样。在地表土壤和地下水中,铬的价态主要以+6价为主;在陨石、岩石和沉积物中,铬主要以+3价为主。铬的化学分离纯化就是利用不同形态铬的差异行为通过离子交换树脂来实现。近年来文献中有关铬分离纯化方法的对比见表1,下面也将当前比较流行的三种分离纯化流程进行对比综述。

#### 3.1 阴离子树脂纯化方法

阴离子树脂法较早在美国伊利诺伊大学香槟分校地质系Johnson教授的研究组内开始使用。该纯化方法中使用的阴离子树脂一般是100~200目和200~400目的AG1-X8树脂。使用该树脂分离铬的基本原理是中性条件下可以较强地与Cr(Ⅵ)阴离子团结合,然后利用还原剂在树脂中将Cr(Ⅵ)还原为Cr(Ⅲ)后全部淋洗出。所以,应用该流程的前提是样品中的铬需要完全转化为Cr(Ⅵ)。要实现样品中Cr(Ⅵ)形态的统一,往往需要使用如过硫酸钾(氨)、高锰酸钾或氨水与双氧水混合的强氧化剂等;而还原剂一般使用亚硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)或稀硝酸与双氧水的混合液等。Ellis等<sup>[1]</sup>(2002)使用氨水与双氧水的混合液先将样品中与<sup>50</sup>Cr-<sup>54</sup>Cr双稀释剂混合的铬完全转化为Cr(Ⅵ)后上柱,使用2mol/L、0.1mol/L盐酸淋洗基质元素,然后用0.1mol/L亚硫酸作为还原剂,在柱中将Cr(Ⅵ)还原为Cr(Ⅲ)直接流出,而氧化形成的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸附在树脂上。这种流程省去了Cr(Ⅲ)的洗脱过程,缩短了流程时间。不过对于高Fe、Ti的自然样品,收集的Cr(Ⅲ)淋滤液需要在后续步骤中同样使用AG1-X8树脂,用6mol/L盐酸除Fe、0.5mol/L氢氟酸除Ti等步骤。Kitchen等<sup>[20]</sup>在研究Cr(Ⅵ)还原过程中铬同位素的分馏系数时,使用了与Ellis同样的方法,也得到了较好的实验结果。Schoenberg等<sup>[23]</sup>对Ball等<sup>[18]</sup>以及Ellis等<sup>[1]</sup>的阴离子树脂纯化流程进行了完善,具体流程与上述步骤基本一致,差别在于使用了1mL0.2mol/L过硫酸铵作为氧化剂,在140℃电热板上加热至少2h后将Cr(Ⅲ)完全氧化为Cr(Ⅵ),再通过AG1-X8树脂,依次用20mL0.2mol/L盐酸、16mL超纯水淋洗,使Cr(Ⅵ)与V、Ti和Fe等离子分离。然后,使用9mL2mol/L硝酸-0.5%过氧化氢的混合酸液作为还原剂,将吸附在树脂上的Cr(Ⅵ)还原为Cr(Ⅲ)后直接淋洗出。这种

纯化流程中铬的回收率往往因样品属性和铬含量而变化,且后续步骤中依然需要除去Fe、Ti等干扰元素,回收率一般≥60%。此流程的缺点在于使用过硫酸铵或高锰酸钾氧化Cr(Ⅲ)至Cr(Ⅵ)的过程中,通常会形成Fe、Mn氧化物的沉淀。这些沉淀会吸附极微量的Cr(Ⅵ)而导致铬的回收率降低,且氧化剂的引入也会提高铬的流程空白。因此,在使用该流程纯化铬时,本课题组建议选用铬空白较低的超纯过硫酸钾或过硫酸铵试剂。

#### 3.2 阳离子树脂纯化方法

阳离子树脂法中,一般多使用100~200目和200~400目的AG50W-X8阳离子树脂,较少使用AG50W-X12树脂。使用该树脂分离铬的基本原理是稀酸介质中该树脂能够较强地与Cr<sup>3+</sup>和CrCl<sup>2+</sup>结合,而与CrCl<sub>2</sub><sup>+</sup>阳离子结合较弱。因此,如果样品溶液中出现不同铬的离子形态,用酸淋洗时其淋出的位置会不同。这样,铬阳离子形态的统一便成为该纯化流程的关键因素。Trinquier等<sup>[22]</sup>和Davies<sup>[33]</sup>分离纯化铬时,采用了两步阳离子交换法。首先在氨水和双氧水的混合液中将铬全部氧化成Cr(Ⅵ),使样品通过AG50W-X8(200~400目)阳离子树脂,Fe、Ti和Mg等基体中的阳离子被吸附在树脂中,而Cr(Ⅵ)流出,收集流出液并蒸干后用2mL0.15mol/L硝酸完全溶解,同时稀硝酸也会把Cr(Ⅵ)还原为Cr(Ⅲ)。溶液再次通过AG50W-X8(200~400目)阳离子树脂,用0.5mol/L氢氟酸和1mol/L盐酸淋洗残余的基质元素,再用2mol/L盐酸洗脱铬。该流程对较高铬含量样品的总回收率均超过80%。

对于陨石样品,Qin等<sup>[25]</sup>对上述阳离子交换法进行了修正。在样品完全消解之后,使样品中铬以Cr<sup>3+</sup>的形态存在。用8mL2mol/L硝酸溶解样品,通过AG50-X8阳离子树脂,并用35mL2mol/L硝酸洗脱基质元素,再用10mL4mol/L硝酸将铬从阳离子树脂中洗脱并收集。收集液蒸干后使用6mol/L盐酸溶解残余物,利用AG1-X8(100~200目)阴离子树脂进行铁、铬分离。Bonnand等<sup>[27]</sup>对铬含量较低的碳酸盐样品进行分离纯化时,提出了单柱阳离子交换法,但该柱并不同于常用的10mL标准Bio-Rad聚丙烯柱,而是内径为6.4mm的美国Savillex公司生产的PFA柱(柱长20cm),使用了2.9mL的AG50-X8树脂,并用0.5mol/L盐酸代替1mol/L盐酸来洗脱铬。近年,Larsen等<sup>[9]</sup>详细阐述了Cr<sup>3+</sup>阳离子及CrCl<sup>2+</sup>和CrCl<sub>2</sub><sup>+</sup>络合阴离子在单柱阳离子

交换树脂中的铬同位素分馏幅度,强调了铬形态统一的重要性,并藉此利用内径3.2mm、柱长为12cm的单柱开发出阳离子树脂纯化流程。该流程的优点是高铬样品的回收率均在95%以上,但缺点在于使用的浓盐酸要在140~150℃下密闭保持18h以使铬的形态达到统一。不过,需要强调说明的是,该流程对高铬和含基质元素较低的碳酸盐岩较为有效,并不适合用于低铬高铁、钒、钛基质元素的样品,特别是部分可能以阳离子形式存在的钒随铬会一起淋洗出来,除钒的效果并不理想。因此,阳离子交换法多针对高含量铬和成分比较单一如碳酸盐岩之类的样品。

### 3.3 阴阳离子树脂联用纯化方法

阴阳离子树脂联用交换法,是指阴离子和阳离子型树脂的交替使用,也是当前使用较多的一种纯化方法。阴离子树脂一般使用100~200目或200~400目的AG1-X8树脂,阳离子树脂一般使用100~200目或200~400目的AG50W-X8树脂。Ball等<sup>[18]</sup>使用阴阳离子交换法,率先对水体中Cr(VI)和Cr(III)的同位素进行了分析。首先在近中性条件下将水样通过AG1-X8阴离子交换树脂,Cr(VI)被吸附在树脂上,而Cr(III)随基体元素流出并收集;再用5mL 2mol/L硝酸将Cr(VI)还原为Cr(III)时淋洗出并收集。随基体元素流出的Cr(III)收集液用超纯水稀释至150~175mL,再通过AG50W-X8阳离子交换树脂,用5mL 5mol/L硝酸洗脱,收集液蒸干溶解后待测试。Bonnand等<sup>[12]</sup>在分析海水的铬同位素组成时也采用了类似的方法,首先用6mL 7mol/L盐酸溶解样品,将Cr(VI)还原为Cr(III),通过AG1-X8(200~400目)阴离子交换树脂后Fe吸附在树脂上,Cr(III)直接流出并收集;然后将铬溶液蒸干后溶于6mL 0.5mol/L盐酸,再通过AG50W-X8(200~400目)阳离子交换树脂,之后用4mL 0.5mol/L盐酸洗脱铬,将收集到的铬溶液蒸干后溶于0.6mol/L硝酸待上机测试,该流程报道的第一阶段铬回收率到达了95%。Yamakawa等<sup>[24]</sup>提出了三阶段阴-阳-阳离子交换法。首先将样品通过AG1-X8阴离子交换柱,用4mL 6mol/L盐酸洗脱并收集,该步除Fe之后使用AG50W-X8阳离子交换柱,将第一步的洗脱液通过树脂,利用1mol/L盐酸使Cr与Ni分离,最后将上一步的收集液通过AG50W-X8阳离子交换柱,分别使用1mL 0.5mol/L硝酸、3mL 0.5mol/L氢氟酸和10mL 1mol/L盐酸淋洗,除去Na、Ti和V等离

子,再用5mL 1.8mol/L盐酸洗脱铬。此方法铬的回收率达到86%~90%。Frei等<sup>[19]</sup>在示踪星球撞击的研究中,采用了多阶段阴阳离子交换法。先使样品通过AG1-X8阴离子交换柱,用6mol/L盐酸除Fe并洗脱铬。之后使用过硫酸铵将Cr(III)氧化为Cr(VI)通过AG1-X8阴离子交换柱,使Cr(VI)与Ti、V和碱金属离子分离,加入2mol/L硝酸将Cr(VI)还原为Cr(III)后通过AG50W-X8阳离子交换树脂,用5mol/L硝酸洗脱铬后再用AG1-X8阴离子交换树脂做进一步的纯化,除去SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等阴离子团,该流程报道的铬回收率可达95%~99%。

然而,上述流程对于低铬含量高基质的样品而言,利用盐酸除Fe的第一步就往往会出现过载现象。在本课题组纯化BCR-2标样中的铬时,该步骤明显存在铬的丢失。近期, Schiller等<sup>[30]</sup>参考了Frei等<sup>[19]</sup>的方法,实施了五步分离纯化,使用树脂的顺序为:AG1-X8树脂、AG50W-X8树脂,两次TODGA树脂和AG1-X8树脂,但遗憾的是文中并没有报道铬的回收率。Li等<sup>[34]</sup>提出使用Ln特效树脂与AG1-X8阴离子树脂结合的两柱步骤纯化铬,使用高锰酸钾作为氧化剂。该流程中第一道Ln树脂能够有效去除约99.8%的Fe和Ti、约20%的V。铬的整体回收率可以达到95%以上,且空白降低到0.2ng以下。不过该流程中使用了高锰酸钾,在氧化Cr(III)时也同时氧化了低价Fe、Mn等元素,容易形成铁锰氧化物的沉淀,导致沉淀对Cr(VI)的微量吸附而使收集液中的铬回收不全。因此,采用高锰酸钾作为氧化剂并不适用于铁锰结核或BIF铁矿石等样品。最近,Zhu等<sup>[35]</sup>在综合对比分析前期铬同位素分馏纯化流程的基础上,提出了三步四柱的纯化方案。首先是使用阳离子(AG50W-X8)和阴离子(AG1-X8)树脂组合的两个连续柱,分别在10.5mol/L和6mol/L的盐酸介质中有效去除>99%的Ca和Fe以及大部分Ni、Cu、Zn等基质元素,然后利用AG1-X8树脂在4mol/L氢氟酸介质中除去>99%的Ti和>90%的V。最后利用过硫酸铵(钾)氧化Cr(III)为Cr(VI),再次利用AG1-X8树脂除去残余的微量基质元素以获得高纯的铬溶液。该流程对于约3mg/kg的花岗岩样品,铬的回收率仍然可以达到80%以上;对植物样品,铬的回收率则可以达到95%以上。该纯化方案的特点是简单、灵活易调整,且过柱时间短,几乎适用于各类地质与环境样品,是一种具有广谱性的分离纯化流程。

## 4 铬同位素的质谱测定

目前,铬同位素组成的高精度测定主要使用两种类型的仪器,一种是多接收器热电离质谱仪(MC-TIMS);另一种是多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)。下面就这两种仪器的使用分别进行叙述。

### 4.1 多接收器热电离质谱法

早期研究中,铬同位素组成的测定几乎都在TIMS上完成,包括陨石中放射性成因的<sup>53</sup>Cr和过量<sup>54</sup>Cr的研究<sup>[4,35-38]</sup>,以及地下水中与铬同位素质量分馏相关的研究等<sup>[1,18]</sup>。

Shields等<sup>[36]</sup>于1966年首次使用热电离质谱法进行了铬同位素组成的测定。样品用1%的硝酸储存,采用单带铂灯丝,测定铬同位素时电流信号在37~60min内比较稳定。在此基础上,后续研究者使用硅胶-硼酸激发剂代替硅胶-磷酸激发剂,发现硅胶-硼酸激发剂条件下的电流信号比硅胶-磷酸激发剂更稳定。在采用钨灯丝后,取得了更好的测试效果<sup>[4-5,37]</sup>。Ball等<sup>[18]</sup>沿用了这种技术,为利用MAT261测定水中的铬同位素组成,使用钽灯丝代替钨灯丝,测试过程中硅胶和硼酸用量分别为20μg和0.25μmol/L,铬用量为700ng。随后,Ellis等<sup>[1,38]</sup>在Ball等的基础上,将双稀释剂法应用到TIMS测定铬同位素组成中,同样采用硅胶-硼酸作为激发剂,使用铼带灯丝。这些结果表明,TIMS测试过程中铬的电离度和信号稳定性与灯丝材料并无直接关系,且硅胶-硼酸作为激发剂可以获得更好的重现性,但其分析精度≥0.2‰( $\delta^{53/52}\text{Cr}$ )仍然制约着高精度铬同位素的分析。

在最近十年的研究中,随着MC-TIMS的开发成功和广泛应用,铬同位素已能够在静态模式下测试<sup>[39]</sup>,不用跳杯即可进行所有铬同位素及其可能干扰元素的监控。新一代TIMS的高压系统比早期仪器更加稳定,磁场和电子透镜系统的性能也得到很大改善,这些改进的新型TIMS在铬同位素测试精度上比上代仪器测定的精度提高了一个数量级。秦礼萍<sup>[40]</sup>采用MC-TIMS进行了铬同位素组成的分析,将硅胶和饱和硼酸加入点样中,提高了铬离子化的温度,避免了低温下有机物的干扰。对1μg量的铬同位素分析表明, $\delta^{53/52}\text{Cr}$ 的分析精度可提高到0.05‰,而 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 的精度达到了0.05‰, $\epsilon^{54}\text{Cr}$ 的精度为0.1‰。不过,对200ng量的铬稳定同位素进行分析时,其精度<0.1‰( $\delta^{53/52}\text{Cr}$ )。近期,Li等<sup>[34]</sup>开发了以溶于0.4mol/L磷酸中的Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>作为激发

剂,使用该激发剂测量灵敏度提高了近10倍。利用100ng量的铬标准溶液测定其同位素时, $\delta^{53/52}\text{Cr}$ 的精度可提高至0.02‰(2SD),但在其报道实际自然样品的 $\delta^{53/52}\text{Cr}$ 值时,多次测量样品的长期外精度依然是0.05‰(2SD)左右。因此,在目前使用TIMS测试铬同位素时,尝试使用Li等<sup>[34]</sup>开发的激发剂有可能是比较好的一种选择。

### 4.2 多接收器电感耦合等离子体质谱法

多接收器电感耦合等离子体质谱是20世纪90年代中后期研发的一种质谱仪。其显著特点是具有双聚焦、中高分辨功能和配置有多个法拉第接收器(Faraday cup)和离子计数器。MC-ICP-MS与TIMS相比,样品以溶液方式进样,分析速度快于后者,分析效率远高于TIMS,且分析精度基本与TIMS相当,已日渐成为高精度铬同位素分析的首选仪器。

目前,进行铬同位素高精度分析的MC-ICP-MS仪器类型主要有Nu Plasma I型、II型和III型高分辨(HR)MC-ICP-MS,以及美国ThermoFisher公司的Neptune、Neptune Plus型MC-ICP-MS。在前者的仪器类型中,由于Nu Plasma I型仪器只配置了12个固定位置的法拉第杯,进入法拉第杯的离子束是通过电子光学系统调谐的,静态分析模式下不能进行<sup>56</sup>Fe的监控,需要动态模式跳杯测量。同时,为了提高信号的灵敏度,且能够消除<sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ar<sup>14</sup>N<sup>+</sup>等多原子离子和<sup>50</sup>Ti-<sup>50</sup>V与<sup>54</sup>Fe对<sup>50</sup>Cr和<sup>54</sup>Cr的同质异位素干扰,通常采用膜去溶干法进样和采样锥与高灵敏度截取锥的组合模式,在中高分辨模式下进行铬同位素分析。因此,使用Nu Plasma I型(HR)MC-ICP-MS测量自然样品的 $\delta^{53/52}\text{Cr}$ 值,报道的长期外精度通常在0.08‰左右。对于Nu Plasma II和III型(HR)MC-ICP-MS,由于该仪器配置了16个法拉第杯,故在静态模式下即可进行<sup>49</sup>Ti、<sup>51</sup>V、<sup>50</sup>Cr、<sup>51</sup>Cr、<sup>52</sup>Cr、<sup>53</sup>Cr、<sup>54</sup>Cr和<sup>56</sup>Fe等同位素的同时监控和测量,借助膜去溶干法进样和增强型高灵敏度锥,样品量为100ng时测试的铬同位素长期外精度明显优于0.08‰。Neptune与Neptune Plus型MC-ICP-MS具有良好的稳定性和高灵敏度,一般配置有9~10个法拉第杯,相较于Nu Plasma型MC-ICP-MS具有较高的<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ar<sup>14</sup>N<sup>+</sup>等干扰信号。因此,使用湿法进样和采用普通H型采样锥与X型高灵敏度锥的组合,在200ng/mL或更高铬浓度的情况下,利用中高分辨和静态模式进行铬同位素分析,不仅可以有效地消除<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ar<sup>14</sup>N<sup>+</sup>等干扰信号和通过监控<sup>49</sup>Ti、

<sup>51</sup>V、<sup>56</sup>Fe 扣除<sup>50</sup>Ti、<sup>50</sup>V 和<sup>54</sup>Fe 等同质异位素对<sup>50</sup>Cr 和<sup>54</sup>Cr 的干扰,而且也可以得到较高精度的  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  数据。Schoenberg 等<sup>[23]</sup>利用 Neptune Plus 型 MC-ICP-MS 进行了地幔包体、超基性岩等固体样中铬同位素组成的测定,使用<sup>50</sup>Cr-<sup>54</sup>Cr 作为双稀释剂,测试精度达到了  $\pm 0.08\text{\%}$ 。Bonnand 等<sup>[12]</sup>在分析海水和海洋碳酸盐的铬同位素组成时,也使用了<sup>50</sup>Cr-<sup>54</sup>Cr 双稀释剂校正样品处理过程中的同位素分馏及仪器的质量歧视效应,海水样品的分析精度达到了  $0.05\text{\%}$ ,碳酸盐样品的分析精度为  $0.06\text{\%}$ 。Schiller 等<sup>[30]</sup>对硅酸盐物质中铬同位素组成进行分析时,测试中总样品消耗量为  $30\sim60\mu\text{g}$ ,分析精度也在  $0.05\text{\%}$ 。此外,在空白降至  $0.2\text{ng}$  或更低的情况下,使用 Neptune Plus 型 MC-ICP-MS 和配置膜去溶干法进样系统,  $20\text{ng/mL}$  的铬浓度足够可以进行高精度的铬同位素测试。也就是说,实际进行化学纯化的样品中只要有  $200\text{ng}$  量的铬,便可以保证铬同位素的高精度、准确分析。

表 2 中总结了近年来文献中有关 TIMS 和 MC-ICP-MS 测试铬同位素的精度对比。可以看出 MC-ICP-MS 测试铬同位素的精度与 TIMS 相当,并且 MC-ICP-MS 还具有 TIMS 无可比拟的优势:①操作更加简单,经过分离纯化的样品只需蒸干后用稀硝酸溶解即可用于质谱测量;②样品用量相对较少,当前使用 TIMS 测定铬同位素组成时,需要铬

样品量一般为  $600\sim700\text{ng}$  以上,而 MC-ICP-MS 最低可至  $100\text{ng}$  以下,最低可到  $10\text{ng}$  左右<sup>[12,44]</sup>;③分析效率高,即使采用标准-样品交叉法(SSB)且单个样品测试次数为 3 次,其分析效率也至少高于 TIMS 四倍,而使用双稀释剂则可以高于十倍以上。基于以上原因,如今越来越多的研究者都采用 MC-ICP-MS 进行铬同位素组成的测定。

#### 4.3 铬同位素测量时的质量歧视校正

相较于 TIMS 的微小质量歧视效应(Mass Bias),MC-ICP-MS 的质量歧视效应远大于 TIMS。较大的质量歧视效应必然影响着测试结果的准确度和精密度<sup>[45\sim48]</sup>。因此,与 Fe、Cu、Zn 等非传统稳定同位素类似,在进行高精度铬同位素分析时,也要进行质量歧视效应的校正。非传统稳定同位素的质量歧视校正方法主要有标准-样品交叉法(Standard-Sample Bracketing, SSB)<sup>[49\sim55]</sup>、元素外标法(Element Doping, ED)<sup>[56]</sup>和双稀释剂法(Double Spike, DS)<sup>[16,57\sim59]</sup>。标准-样品交叉法是同位素标准与样品的交替轮流测试,其基本原理是假定仪器足够稳定且在标准与样品的交替轮流测试过程中质量歧视效应相同,这样,将样品测试值与前后两个标样测试值的均值相比,就可以抵消仪器对样品的质量歧视<sup>[49\sim50]</sup>。因此,计算样品的比值时,即可以利用标样获得的仪器分馏系数( $\beta$ )均值进行计算;也可以依据前后两个标样实测比值的均值进行计算。

表 2 TIMS 和 MC-ICP-MS 测定铬同位素组成精度对比

Table 2 Comparison of the precision of TIMS and MC-ICP-MS instrument

仪器名称	仪器型号	作者	研究日期	样品类型	精度(%)	校正方法
TIMS	VG336	Ball 等 <sup>[18]</sup>	2000	地下水	$\pm 0.13$	双稀释剂法
	VG354	Ellis 等 <sup>[38]</sup>	2004	溶液	$\pm 0.2$	双稀释剂法
	Finnigan MAT 261	Sikora 等 <sup>[41]</sup>	2008	溶液	$\pm 0.2$	双稀释剂法
	IsotopX/GV IsoProbe T	Frei 等 <sup>[2]</sup>	2009	BIF	$\pm 0.08$	双稀释剂法
	Triton TIMS	Qin 等 <sup>[25]</sup>	2010	陨石	$\pm 0.1$	双稀释剂法
MC-ICP-MS	IsotopX/GV IsoProbe T	Rodler 等 <sup>[31]</sup>	2015	溶液	$\pm 0.08$	双稀释剂法
	ThermoFinnigan SIS	Schoenberg 等 <sup>[23]</sup>	2008	硅酸盐	$\pm 0.1$	双稀释剂法
	Thermo Scientific Neptune	Jamieson-Hanes 等 <sup>[28]</sup>	2012	地下水	$\pm 0.1$	双稀释剂法
	GV IsoProbe-P	Farkas 等 <sup>[20]</sup>	2013	硅酸盐	$\pm 0.066$	双稀释剂法
	ThermoFisher Scientific Neptune	Bonnand 等 <sup>[12]</sup>	2013	海水	$\pm 0.047$	双稀释剂法
	ThermoFisher Neptune Plus	Schiller 等 <sup>[30]</sup>	2014	硅酸盐	$\pm 0.05$	双稀释剂法
	Nu Plasma	Wang 等 <sup>[32]</sup>	2015	溶液	$\pm 0.08$	双稀释剂法
ThermoFisher Scientific NeptunePlus	Schoenberg 等 <sup>[42]</sup>		2016	陨石	$\pm 0.044$	双稀释剂法
	ThermoFisher Neptune	Bonnand 等 <sup>[43]</sup>	2016	月球玄武岩	$\pm 0.025$	双稀释剂法

然而,该方法应用的前提条件是纯化样品的铬回收率要达到100%,或者在未达到100%回收但大于95%的前提下,需要定量评估回收率对 $\delta^{53/52}\text{Cr}$ 比值漂移的影响程度,以此确定铬的最低上样量。在实践中,铬的回收率往往很难高于95%,SSB法在铬同位素的测定中较少使用。元素外标法是利用外标元素B的同位素与待测元素A同位素的质量数相近,且尽量选择彼此不存在同质异位素干扰的同位素和假定A与B表现出一致的质量歧视效应(其实测比值取对数后存在线性关系),再根据两者间的线性关系获得仪器的分馏系数从而求得待测元素的同位素比值。亦或使用元素外标法与标准-样品交叉法的联合,数据处理时使用标准-样品交叉法进行校正。此方法在铬同位素测定中很少使用,但理论上使用 $^{56}\text{Fe}$ 、 $^{57}\text{Fe}$ 或 $^{54}\text{Fe}$ 即可对 $^{53}\text{Cr}$ 、 $^{52}\text{Cr}$ 进行校正。当前铬分析技术研究中还未有文献报道该类方法,原因是元素外标法与标准-样品交叉法类似,都要保证样品纯化过程中铬回收率尽量接近100%。

由于受到样品纯化过程中铬回收率的制约,高精度铬同位素分析时常用的质量歧视校正方法是双稀释剂法(DS)。同位素双稀释剂法的数学原理在许多文献中已有详细论述<sup>[35]</sup>,其核心思想是利用已知比值的双稀释剂来校正样品纯化和仪器测试过程中的分馏。与 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$ 、 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ 等内标校正方法类似,双稀释剂法也属于内标校正,用已知比值的同位素双稀释剂求得分馏系数,再返回应用于其他同位素对的比值求解。该过程与Sr、Nd等内标校正的差别在于,需要数学上的迭代计算剔除双稀释剂成分的影响后提取 $\delta^{53/52}\text{Cr}$ 值。同位素双稀释剂法保留了内标校正方法的特点,不必刻意去追求较高的回收率。但需要注意的是,双稀释剂的选择有一定的经验法则,且双稀释剂间以及稀释剂与样品之间都应该注意最佳的混合比,以保证同位素测试时的高精度和准确度。对铬同位素而言, $^{50}\text{Cr}-^{54}\text{Cr}$ 常被用作双稀释剂,在单稀释剂 $^{50}\text{Cr}$ 与 $^{54}\text{Cr}$ 比值在1.0~1.5之间混合时, $^{54}\text{Cr}$ 稀释剂/ $^{52}\text{Cr}$ 样品的最优比在0.35左右,但在0.2~2.0的混合范围均有效,其分析精度理论上不存在显著性差异<sup>[27,35,60~61]</sup>。作者所在实验室采用双稀释剂法进行了铬同位素的高精度分析,主要原因有以下几方面:①可用于多种类型样品的分析,如大气颗粒物、水、矿石、纯金属等,通过双稀释剂方法可较好地控制数据质量和进行国际同行的比对;②可用于低浓度样品的铬同位素分析,并且测试时所需样品量少,如对

于含量低于2 $\mu\text{g}/\text{g}$ 以下的铬样品,依据流程空白,选择~300ng量的铬进行纯化即可,同时也可获得待测元素更为准确的浓度;③双稀释剂技术可同时校正纯化分离与样品测试过程中的分馏,避免了因回收率等问题引起的漂移,具有较高的准确度。近年来,在采用双稀释剂法测试铬同位素的研究中,Schoenberg等<sup>[23]</sup>、Zink等<sup>[16]</sup>和Pérez-Fodich等<sup>[62]</sup>在不同的质谱仪上测量的 $\delta^{53/52}\text{Cr}_{\text{SRM979}}$ 同位素值外部重现性可以达到0.035‰(2SD)。作者所在实验室对铬同位素标准溶液的长期测试结果为 $\delta^{53/52}\text{Cr}_{\text{SRM979}} = 0.01\% \pm 0.04\% \text{ (2SD)}$ , $\delta^{53/52}\text{Cr}_{\text{SRM3112a}} = -0.07\% \pm 0.04\% \text{ (2SD)}$ ,与国际水平一致。

#### 4.4 铬同位素测量时的干扰评估

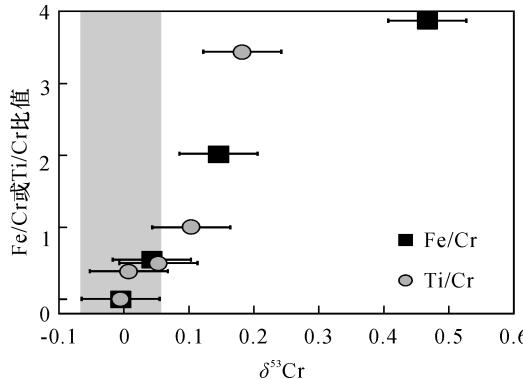
与TIMS仪器干扰少的优势相比较,MC-ICP-MS进行铬同位素测定时,明显存在多原子离子和同质异位素的干扰。如表3所示,由于MC-ICP-MS使用氩气作为载气,离子化过程中氩气可与酸介质中的H、N、O和基质中的离子结合,产生多原子离子,如 $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 等会对 $^{54}\text{Cr}$ 、 $^{54}\text{Fe}$ 和 $^{56}\text{Fe}$ 等产生干扰。因此,针对多原子离子的干扰,通常使用中分辨( $\geq 5000$ )或高分辨( $\geq 8500$ )模式就可以很好地将它们分开。 $^{50}\text{Ti}$ 、 $^{50}\text{V}$ 和 $^{54}\text{Fe}$ 分别对 $^{50}\text{Cr}$ 和 $^{54}\text{Cr}$ 产生同质异位素的干扰,这些干扰可通过监控 $^{49}\text{Ti}$ 、 $^{51}\text{V}$ 和 $^{56}\text{Fe}$ 的信号加以扣除。但在其扣除过程中,如果存在过高的Ti/Cr、V/Cr和Fe/Cr比值,往往会导致错误的结果。因此,一方面在样品化学纯化过程中尽量消除Ti、V和Fe;另一方面也要对Ti/Cr、V/Cr和Fe/Cr浓度比值的有效范围进行评估。Bonnand等<sup>[43]</sup>报道了铬同位素比值对Fe、Ti和

表3 铬同位素的同质异位素及多原子离子干扰

Table 3 Isobaric and polyatomic interference for Cr isotope

同位素	$^{49}\text{Ti}$	$^{50}\text{Cr}$	$^{51}\text{V}$	$^{52}\text{Cr}$	$^{53}\text{Cr}$	$^{54}\text{Cr}$	$^{56}\text{Fe}$
同质异位素	-	$^{50}\text{Ti}^+$ 、 $^{50}\text{V}^+$	-	-	-	$^{54}\text{Fe}^+$	-
双电荷离子	$^{98}\text{Mo}^+$ 、 $^{100}\text{Mo}^+$ 、 $^{102}\text{Pd}^+$ 、 $^{104}\text{Pd}^+$ 、 $^{106}\text{Pd}^+$ 、 $^{108}\text{Pd}^+$ 、 $^{112}\text{Sn}^+$	$^{98}\text{Ru}^+$ 、 $^{100}\text{Ru}^+$ 、 $^{102}\text{Ru}^+$ 、 $^{104}\text{Ru}^+$ 、 $^{106}\text{Cd}^+$ 、 $^{108}\text{Cd}^+$ 、 $^{112}\text{Cd}^+$					
多原子团离子	$^{36}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ 、 $^{38}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ 、 $^{38}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ 、 $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ 、 $^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ 、 $^{38}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$ 、 $^{36}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ 、 $^{14}\text{N}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{14}\text{N}^{36}\text{S}^+$ 、 $^{14}\text{N}^{37}\text{Cl}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ 、 $^{36}\text{Ar}^{20}\text{Ne}^+$ 、 $^{15}\text{N}^{34}\text{S}^+$ 、 $^{15}\text{N}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{15}\text{N}^{36}\text{S}^+$ 、 $^{15}\text{N}^{37}\text{Cl}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ 、 $^{38}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ 、 $^{16}\text{O}^{33}\text{S}^+$ 、 $^{16}\text{O}^{34}\text{S}^+$ 、 $^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{16}\text{O}^{36}\text{S}^+$ 、 $^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ 、 $^{38}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ 、 $^{17}\text{O}^{32}\text{S}^+$ 、 $^{17}\text{O}^{33}\text{S}^+$ 、 $^{17}\text{O}^{34}\text{S}^+$ 、 $^{17}\text{O}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{17}\text{O}^{36}\text{S}^+$ 、 $^{17}\text{O}^{37}\text{Cl}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}^+$ 、 $^{18}\text{O}^{32}\text{S}^+$ 、 $^{18}\text{O}^{33}\text{S}^+$ 、 $^{18}\text{O}^{34}\text{S}^+$ 、 $^{18}\text{O}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{18}\text{O}^{36}\text{S}^+$ 、 $^{18}\text{O}^{37}\text{Cl}^+$ 、 $^{13}\text{C}^{36}\text{S}^+$ 、 $^{13}\text{C}^{37}\text{Cl}^+$ 、 $^{38}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$						

V三种干扰元素的敏感程度,其顺序为  $\text{Ti} > \text{Fe} > \text{V}$ 。Zhu 等<sup>[35]</sup>报道了 Neptune Plus 型 MC-ICP-MS 湿法测试铬同位素时样品溶液中允许的  $\text{Ti/Cr}$  和  $\text{Fe/Cr}$  临界值。如图 2 所示,当  $\text{Ti/Cr}$  和  $\text{Fe/Cr}$  比值均小于 0.05 时,待测液的 Ti 和 Fe 不会对铬同位素组成造成明显的影响。



方块表示加入不同量 Ti 的分析结果,圆圈表示加入不同量 Fe 的分析结果(Zhu et al., 2018<sup>[35]</sup>)。

图2 加入了不同的量 Fe、Ti 的 NIST 979 溶液的分析结果

Fig. 2 Analytical results of NIST 979 solution that different quantities of added Fe and Ti. The squares represent the analytical results of adding different quantities of Ti, and the circles represent the analytical results of adding different quantities of Fe (Zhu et al., 2018<sup>[35]</sup>)

## 5 存在问题与展望

由于铬在自然界的存在形式及其地球化学行为对环境的氧化还原条件非常敏感,铬同位素被广泛用于示踪古海洋与古大气的氧化还原状态与演化,以及深部核幔、岩浆分异等过程。要获取高精度的铬同位素组成,其重要前提是样品中铬的良好化学分离纯化,而铬的分离纯化是利用铬形态或其存在形式的差异,通过离子交换树脂来实现。铬在水体和固体样品消解液中的形态变化决定了样品分离纯化的方法有所差异。水体中铬可依据其价态的差别,利用阴和阳离子交换树脂实现 Cr(Ⅲ) 和 Cr(Ⅵ) 的分离,藉此可实现不同价态铬的同位素测试。地质或环境样品中的铬,在消解样品过程中统一铬的价态后,也可根据相应的纯化流程进行提纯。

近年来铬的分离纯化及仪器测定方面都取得了显著进展,低含量样品铬的回收率已达到 80% 以上;MC-ICP-MS 作为高精度测试铬同位素的首选仪器,其分析精度也已达到 0.04‰(2SD)。然而,

一些困扰的问题依然存在。首先是铬的分离纯化方面,流程空白依然是需要关注的重点问题。为了降低流程空白,一些高纯试剂被使用,但进口试剂的昂贵和使用的有效期,制约了某些良好纯化流程的推广使用;其次是低铬高基质样品中铬回收率的问题,特别是高 Mn 含量样品,如何避免使用氧化剂和进一步消除 Mn 的纯化流程仍需要进一步完善;最后是膜去溶进样系统的使用,该进样系统与高灵敏度 Neptune Plus 或 Nu plasma Ⅲ型 MC-ICP-MS 联接,可对 10~20 ng/L 进样的铬浓度样品进行同位素测试,但适宜的校正和干扰扣除技术还有待进一步验证。由于受到分离纯化方法的制约,双稀释剂法仍是目前铬同位素测试中首选的方法。因此,开发一个高回收、普适性强、效率高的分离纯化方法是亟待解决的问题,而如何降低流程空白、除去干扰元素和彻底分离不同形态的铬是未来进行超低含量铬及其形态同位素高精度测试的一个可能发展趋势。

## 6 参考文献

- [1] Ellis A S, Johnson T M, Bullen T D. Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment [J]. *Science*, 2002, 295(5562): 2060~2062.
- [2] Frei R, Gaucher C, Poulton S W, et al. Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes [J]. *Nature*, 2009, 461(7261): 250~253.
- [3] Unceta N, Séby F, Malherbe J, et al. Chromium speciation in solid matrices and regulation: A review [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2010, 397(3): 1097~1111.
- [4] Birck J L, Allègre C J. Manganese–chromium isotope systematics and the development of the early Solar system [J]. *Nature*, 1988, 331(6157): 579~584.
- [5] Lugmair G W, Shukolyukov A. Early Solar system timescales according to  $^{53}\text{Mn} - ^{53}\text{Cr}$  systematics [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(16): 2863~2886.
- [6] Moynier F, Yin Q Z, Schauble E. Isotopic evidence of Cr partitioning into Earth's core [J]. *Science*, 2011, 331(6023): 1417~1420.
- [7] Bonnand P, Williams H M, Parkinson I J, et al. Stable chromium isotopic composition of meteorites and metal–silicate experiments: Implications for fractionation during core formation [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2016, 435(1): 14~21.
- [8] Berry A J, O'Neill H S C, Scott D R, et al. The effect of composition on  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$  in silicate melts [J].

- American Mineralogist, 2006, 91 ( 11 - 12 ): 1901 - 1908.
- [9] Larsen K K, Wielandt D, Schiller M, et al. Chromatographic speciation of Cr ( III ) - species, inter - species equilibrium isotope fractionation and improved chemical purification strategies for high - precision isotope analysis [ J ]. Journal of Chromatography A, 2016, 1443: 162 - 174.
- [10] Schauble E, Rossman G R, Jr H P T. Theoretical estimates of equilibrium chromium - isotope fractionations [ J ]. Chemical Geology, 2004, 205 ( 1 - 2 ): 99 - 114.
- [11] Kotaś J, Stasicka Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation [ J ]. Environmental Pollution, 2000, 107 ( 3 ): 263 - 283.
- [12] Bonnand P, James R H, Parkinson I J, et al. The chromium isotopic composition of seawater and marine carbonates [ J ]. Earth & Planetary Science Letters, 2013, 382 ( 6 ): 10 - 20.
- [13] Berger A, Frei R. The fate of chromium during tropical weathering: A laterite profile from Central Madagascar [ J ]. Geoderma, 2014, 213 ( 1 ): 521 - 532.
- [14] Saad E M, Wang X L, lanavsky N J, et al. Redox - independent chromium isotope fractionation induced by ligand - promoted dissolution [ J ]. Nature Communications, 2017. DOI: 10.1038/s41467-017-01694-y.
- [15] 赵塑,柴立元,王云燕,等.水环境中铬的存在形态及迁移转化规律 [ J ].工业安全与环保,2006,32 ( 8 ): 1 - 3.  
Zhao K, Chai L Y, Wang Y Y, et al. The existing form, migration and transformation laws of Cr in water environment [ J ]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2006, 32 ( 8 ): 1 - 3.
- [16] Zink S, Schoenberg R, Staubwasser M. Isotopic fractionation and reaction kinetics between Cr ( III ) and Cr ( VI ) in aqueous media [ J ]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74 ( 20 ): 5729 - 5745.
- [17] Rossman K J R, Taylor P D P. Isotopic composition of the elements 1997 [ J ]. Pure and Applied Chemistry, 1998, 70: 217 - 236.
- [18] Ball J W, Bassett R L. Ion exchange separation of chromium from natural water matrix for stable isotope mass spectrometric analysis [ J ]. Chemical Geology, 2000, 168 ( 1 - 2 ): 123 - 134.
- [19] Frei R, Rosing M T. Search for traces of the late heavy bombardment on Earth—Results from high precision chromium isotopes [ J ]. Earth & Planetary Science Letters, 2005, 236 ( 1 ): 28 - 40.
- [20] Farkas J, Chrastny V, Novak M, et al. Chromium isotope variations ( delta Cr - 53/52 ) in mantle - derived sources and their weathering products: Implications for environmental studies and the evolution of delta Cr - 53/52 in the Earth ' s mantle over geologic time [ J ]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 123: 74 - 92.
- [21] Economou - Eliopoulos M, Frei R, Atsarou C. Application of chromium stable isotopes to the evaluation of Cr ( VI ) contamination in groundwater and rock leachates from central Euboea and the Assopos basin ( Greece ) [ J ]. Catena, 2014, 122 ( 10 ): 216 - 228.
- [22] Trinquier A, Birck J L, Allègre C J. High - precision analysis of chromium isotopes in terrestrial and meteorite samples by thermal ionization mass spectrometry [ J ]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008, 23 ( 12 ): 1565 - 1574.
- [23] 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 ( 3 - 4 ): 294 - 306.
- [24] Yamakawa A, Yamashita K, Makishima A, et al. Chemical separation and mass spectrometry of Cr, Fe, Ni, Zn, and Cu in terrestrial and extraterrestrial materials using thermal ionization mass spectrometry [ J ]. Analytical Chemistry, 2009, 81 ( 23 ): 9787 - 9794.
- [25] Qin L, Alexander C M O, Carlson R W, et al. Contributors to chromium isotope variation of meteorites [ J ]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74 ( 3 ): 1122 - 1145.
- [26] Døssing L N, Dideriksen K, Stipp S L S, et al. Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron: A process of chromium isotope fractionation and its relevance to natural environments [ J ]. Chemical Geology, 2011, 285 ( 1 - 4 ): 157 - 166.
- [27] 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 ( 3 ): 528 - 535.
- [28] Jamieson - Hanes J H, Gibson B D, Lindsay M B, et al. Chromium isotope fractionation during reduction of Cr ( VI ) under saturated flow conditions [ J ]. Environmental Science & Technology, 2012, 46 ( 12 ): 6783 - 6789.
- [29] Kitchen J W, Johnson T M, Bullen T D, et al. Chromium isotope fractionation factors for reduction of Cr ( VI ) by aqueous Fe ( II ) and organic molecules [ J ]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 89 ( 4 ): 190 - 201.

- [30] Schiller M, Kooten E V, Holst J C, et al. Precise measurement of chromium isotopes by MC – ICPMS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(8): 1406 – 1416.
- [31] Rodler A, Sánchez – Pastor N, Fernández – Díaz L, et al. Fractionation behavior of chromium isotopes during coprecipitation with calcium carbonate: Implications for their use as paleoclimatic proxy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 164(4): 221 – 235.
- [32] Wang X L, Johnson T M, Ellis A S. Equilibrium isotopic fractionation and isotopic exchange kinetics between Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 153: 72 – 90.
- [33] Davies C M. Determination of Distribution Coefficients for Cation Exchange Resin and Optimisation of Ion Exchange Chromatography for Chromium Separation for Geological Materials [D]. Manchester: University of Manchester, 2012: 102.
- [34] Li C F, Feng L J, Wang X C, et al. Precise measurement of Cr isotope ratios using a highly sensitive  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  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.
- [35] Zhu J M, Wu G, Wang X, et al. An improved method of Cr purification for high precision measurement of Cr isotopes by double spike MC – ICP – MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33: 809 – 821.
- [36] Shields W R, Murphy T J, Catanzaro E J, et al. Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of a reference sample of chromium [J]. *Journal of Research of the National Bureau*, 1966, 70: 193 – 197.
- [37] Lee T, Tera F. The meteoritic chromium isotopic composition and limits for radioactive  $^{53}\text{Mn}$  in the early Solar system [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(2): 199 – 206.
- [38] Ellis A S, Johnson T M, Bullen T D. Using chromium stable isotope ratios to quantify Cr(Ⅵ) reduction: Lack of sorption effects [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3604 – 3607.
- [39] Fantle M S, Bullen T D. Essentials of iron, chromium, and calcium isotope analysis of natural materials by thermal ionization mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 2009, 258(1): 50 – 64.
- [40] 秦礼萍. 铬同位素分析技术与应用 [C]//全国同位素地质新技术新方法与应用学术讨论会. 北京: 中国地质学会同位素地质专业委员会, 2012.
- Qin L P. Analysis Technology and Application of Chromium Isotope [C]//National Symposium on New Technologies and Methods for Isotope Geology. Beijing: Isotope Geology Committee, Geological Society of China, 2012.
- [41] Sikora E R, Johnson T M, Bullen T D. Microbial mass – dependent fractionation of chromium isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72 (15): 3631 – 3641.
- [42] 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.
- [43] Bonnand P, Parkinson I J, Anand M. Mass dependent fractionation of stable chromium isotopes in mare basalts: Implications for the formation and the differentiation of the Moon [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 175(20): 208 – 221.
- [44] Wang X L, Planavsky N J, Hull P M, et al. Chromium isotopic composition of core – top planktonic foraminifera [J]. *Geobiology*, 2016: 1 – 14.
- [45] Woodhead J D, Hergt J M. Application of the ‘double spike’ technique to Pb – isotope geochronology [J]. *Chemical Geology*, 1997, 138(3 – 4): 311 – 321.
- [46] Habfast K. Fractionation correction and multiple collectors in thermal ionization isotope ratio mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 1998, 176(1): 133 – 148.
- [47] 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.
- [48] Albarede F, Beard B. Analytical methods for nontraditional isotopes [J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2004, 55(1): 113 – 152.
- [49] Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, et al. Mass fractionation processes of transition metal isotopes [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2002, 200(1 – 2): 47 – 62.
- [50] Halicz L, Yang L, Teplyakov N, et al. High precision determination of chromium isotope ratios in geological samples by MC – ICP – MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(12): 1622 – 1627.
- [51] Maréchal C N, Télouk P, Albarède F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma – source

- mass spectrometry [ J ]. Chemical Geology, 1999, 156 ( 1 – 4 ) : 251 – 273.
- [ 52 ] 唐索寒, 朱祥坤, 李津, 等. 用于多接收器等离子体质谱测定的铁铜锌同位素标准溶液研制 [ J ]. 岩矿测试, 2016, 35 ( 2 ) : 127 – 133.  
Tang S H, Zhu X K, Li J, et al. New standard solutions for measurement of iron, copper and zinc isotopic compositions by multi – collector inductively coupled plasma – mass spectrometry [ J ]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35 ( 2 ) : 127 – 133.
- [ 53 ] 唐索寒, 闫斌, 朱祥坤, 等. 玄武岩标准样品铁铜锌同位素组成 [ J ]. 岩矿测试, 2012, 31 ( 2 ) : 218 – 224.  
Tang S H, Yan B, Zhu X K, et al. Iron, copper and zinc isotopic compositions of basaltic standard reference materials [ J ]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31 ( 2 ) : 218 – 224.
- [ 54 ] White W M, Albarède F, Télouk P. High – precision analysis of Pb isotope ratios by multi – collector ICP – MS [ J ]. Chemical Geology, 2000, 167 ( 3 ) : 257 – 270.
- [ 55 ] 孟郁苗, 胡瑞忠, 高剑峰, 等. 锡的地球化学行为以及锑同位素研究进展 [ J ]. 岩矿测试, 2016, 35 ( 4 ) : 339 – 348.  
Meng Y M, Hu R Z, Gao J F, et al. Research progress on Sb geochemistry and Sb isotopes [ J ]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35 ( 4 ) : 339 – 348.
- [ 56 ] Woodland S, Rehkämper M, Lee D C, et al. High Precision MC – ICPMS Measurement of Silver Isotopic Compositions [ M ] // Holland J G, Tanner S D. Plasma Source Mass Spectrometry: Applications and Emerging Technologies. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2003.
- [ 57 ] Siebert C, Nägler T F, Kramers J D. Determination of molybdenum isotope fractionation by double – spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry [ J ]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2001, 2 ( 7 ) : 2000GC100124.
- [ 58 ] Rudge J F, Reynolds B C, Bourdon B. The double spike toolbox [ J ]. Chemical Geology, 2009, 265 ( 3 – 4 ) : 420 – 431.
- [ 59 ] 李津, 朱祥坤, 唐索寒. 双稀释剂法在非传统稳定同位素测定中的应用——以钼同位素为例 [ J ]. 岩矿测试, 2011, 30 ( 2 ) : 138 – 143.  
LI J, Zhu X K, Tang S H. The application of double spike in non – traditional stable isotopes—A case study on Mo isotopes [ J ]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30 ( 2 ) : 138 – 143.
- [ 60 ] Ball J W, Izbricki J A. Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the Western Mojave Desert, California [ J ]. Applied Geochemistry, 2004, 19 : 1123 – 1135.
- [ 61 ] 朱建明, 谭德灿, 王静. 同位素双稀释剂技术的数值模拟与应用 [ J ]. 岩石学报, 2017, 34 ( 2 ) : 503 – 512.  
Zhu J M, Tan D C, Wang J. The numerical optimization of isotope double spike and its applications [ J ]. Acta Petrologica Sinica, 2017, 34 ( 2 ) : 503 – 512.
- [ 62 ] Pérez – Fodich A, Reich M, Álvarez F, et al. Climate change and tectonic uplift triggered the formation of the Atacama Desert’s giant nitrate deposits [ J ]. Geology, 2014, 42 ( 3 ) : 251 – 254.

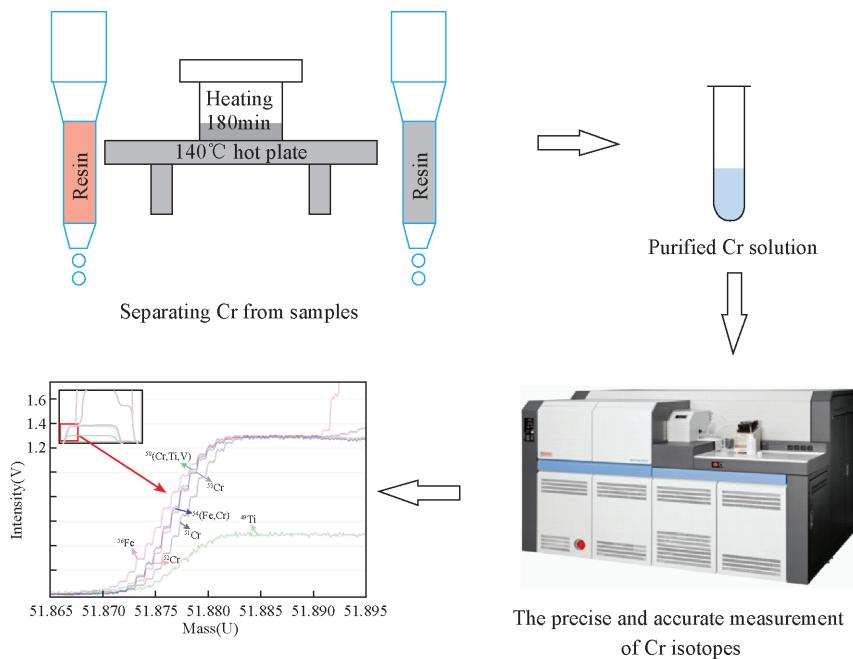
## A Review on the Progress of Purification Techniques for High Precision Determination of Cr Isotopes in Geological Samples

SHI Kai<sup>1</sup>, ZHU Jian-ming<sup>1,2\*</sup>, WU Guang-liang<sup>1</sup>, WANG Jing<sup>2</sup>, ZENG Li<sup>2</sup>

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

### HIGHLIGHTS

- (1) The recent advances in Cr isotope analytical techniques were summarized.
- (2) The advantages and disadvantages of different Cr purification methods were compared.
- (3) A solution for developing a flexible and universal purification method for Cr isotopes was proposed.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** With the development of Multi – collector Thermal Ionization Mass Spectrometry ( MC – TIMS ) and Multi – collector Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry ( MC – ICP – MS ) , Cr isotopes had been successfully measured at a high resolution. Chromium isotopes have shown good application potential in the fields of environmental geochemistry, agroecology and cosmochemistry. However, sample purification and interference correction are still the main factors that suppress the high – resolution measurement of Cr isotopes. The development of a high – recovery , universal and efficient separation and purification method is an urgent problem to be solved.

**OBJECTIVES:** To discuss the purification of Cr isotopes in geological and environmental samples, interference and mass discrimination correction during measurement of MC – ICP – MS.

**METHODS:** This study compared and analyzed the current chemical separation and purification methods and main instrumental analysis techniques commonly used for chromium isotopes ( e. g. MC – ICP – MS ) , and discussed the current mainstream quality discrimination correction methods. The combination of anion and cation exchange resin with strong oxidants such as  $K_2S_2O_8$  can effectively separate Cr from low Cr samples with high matrix contents, which is a more universal purification method. Medium – high resolution and static measurement mode was used during MC – ICP – MS analysis and Cr isotopes double spike method to correct mass discrimination effect.

**RESULTS:** The analytical precision of  $\delta^{53/52}$  Cr was 0. 04‰ ( 2SD ) , similar to that of TIMS. Moreover, the minimum analytical sample was 10ng, thus isotope analysis of ultra – micro chromium can be achieved.

**CONCLUSIONS:** The proposed method cannot only separate the polyatomic ion interference, but can also perform high – precision Cr isotope analysis. It is necessary to reduce the process blank, remove the interfering elements and completely separate the different forms of chromium.

**KEY WORDS:** Cr isotopes; purification schemes; low Cr samples; Multi – collector Thermal Ionization Mass Spectrometry; Multi – collector Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry