

王奇奇, 孙贺, 顾海欧, 等. 磺酸型阳离子树脂的元素分配行为及高精度同位素分析应用[J]. 岩矿测试, 2024, 43(1): 63-75. DOI: 10.15898/j.ykcs.202309260154.

WANG Qiqi, SUN He, GU Haiou, et al. Elemental Distribution Behavior of Sulfonic Acid Cation-Exchange Resins and Applications to High-precision Isotope Analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(1): 63-75. DOI: 10.15898/j.ykcs.202309260154.

磺酸型阳离子树脂的元素分配行为及高精度同位素分析应用

王奇奇¹, 孙贺^{1*}, 顾海欧¹, 侯振辉², 葛燊¹, 汪方跃¹, 周涛发¹

(1. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽 合肥 2300092;

2. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 安徽 合肥 230026)

摘要: 不同元素在离子交换树脂的分配系数是元素纯化和分离的基础, 不同酸中各元素分配系数差异可用于设计高效的元素提纯流程, 从而被广泛应用于现代高精度同位素分析。本文以 AG[®]50W-X8 阳离子树脂为研究对象, 以分配系数 (K_d) 作为量化指标, 通过系统实验研究不同元素在该树脂中的分配行为。在前人研究基础上, 本实验增加了元素数量和酸的种类, 涵盖了金属、类金属、非金属和稀土元素。结果表明: 在盐酸和硝酸介质中, 几乎所有元素的 K_d 都与酸度呈负相关, 当酸度达到 6mol/L 时, 除 Th 和 Ca 以外的所有元素都会被酸洗脱。稀土元素 (REEs) 和高场强元素在 0.1~0.5mol/L 稀硝酸和稀盐酸中强烈吸附在树脂上; 而一些过渡金属、类金属和非金属元素 (如 Mo、W、Re、Ir、Sb、Ge、As、Se、Te 等) 在酸溶液中会形成含氧阴离子, 不与阳离子树脂发生吸附。Al、Fe、Se、Pd、Cd、In 等元素在盐酸中易与氯离子形成配位化合物或离子团, 导致这些离子在盐酸中的分配系数显著降低。在硝酸和盐酸与氢氟酸的混合酸中, 除稀土元素外, 绝大部分元素随酸度增加 K_d 迅速降低。稀土元素在盐酸-氢氟酸混合介质中, 随着盐酸的浓度增加 (从 0.1mol/L 盐酸-0.2mol/L 氢氟酸至 6mol/L 盐酸-0.2mol/L 氢氟酸), 稀土元素分配系数 (K_{dREE}) 具有先增加后降低的趋势。氢氟酸的加入可显著降低 Be、Al、Sc、Fe、Sn、Th、U、Ti、Zr、Hf 等元素在稀盐酸和稀硝酸中的分配系数, 使这些元素几乎不与树脂发生吸附。本研究揭示了不同酸介质中各类元素在阳离子交换树脂上的分配行为存在差异, 尤其是氢氟酸的加入可显著改变高场强元素、部分过渡金属和稀土元素的分配系数, 为应用该树脂开发和优化适用于高精度金属稳定同位素分析的元素提纯流程 (如 Li、Mg、K、Sr、Ce、U 等) 提供了数据支撑, 并可有效地减少后续实验设计的工作量。

关键词: BioRad AG[®]50W-X8 阳离子树脂; 元素提纯; 高精度同位素分析; 分配系数; 离子交换柱

要点:

(1) 应用 6mol/L 硝酸再生 AG[®]50W-X8 树脂的清洗效果较好, 但 Th 会在树脂中残留累积。

(2) 氢氟酸可显著降低高场强元素和部分过渡金属在 AG[®]50W-X8 树脂上的分配系数。

(3) 在盐酸-氢氟酸中, 随酸度增加, 稀土元素分配系数呈现先增后降的趋势。

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

近年来, 随着分析和测试技术进步, 高精度同位素的研究不断取得新突破, 为深入了解地球和地外物质的高精度同位素组成提供了有力的支撑^[1-4]。由于天然样品的化学组成复杂, 在分析测试过程中

样品中的杂质元素会对待测元素产生谱峰干扰, 或导致测试过程中仪器质量歧视的变化, 即基质效应^[5-8]。基质效应会对仪器产生复杂的难以校正的影响, 产生实验误差, 不利于提高测试数据的准确度

收稿日期: 2023-09-26; 修回日期: 2024-01-28; 接受日期: 2024-02-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42373001)

第一作者: 王奇奇, 硕士研究生, 主要从事地球化学研究。E-mail: 256219701@qq.com。

通信作者: 孙贺, 博士, 讲师, 主要从事非传统稳定同位素地球化学研究。E-mail: sunhe@hfut.edu.cn。

和精确度^[9]。因此,对于高精度的同位素分析(精度在0.1%以下),有必要对天然样品进行基体分离和化学纯化,使基质效应最小化。例如,对钾同位素分析,需将Mg/K、Na/K和Al/K值都降低至0.01以下,为后续进行高精度同位素测量提供更高的灵敏度和稳定性^[10-11]。

离子交换法是当前应用最为广泛的元素提纯方法,该方法利用离子交换树脂配合不同的淋洗液来实现高效、定量化的元素分离提纯^[11-12]。离子交换树脂按照立体网络结构中镶嵌的化学活性基团,可将其分为阳离子和阴离子交换树脂两大类,它们可以与溶液中的阳离子、阴离子或离子团进行离子交换^[12-15]。离子交换柱分离是一种非常高效的元素提纯技术,在Sr、Nd、Pb、Hf、Os等放射成因同位素和B、Li、Mg、K、Ca、Ba、Fe、Cr、Sr、Cd、Rb、Si、V、Sb、W、U、Re等非传统稳定同位素分离纯化中有着广泛的应用^[16-36]。现代高精度的非传统稳定同位素地球化学分析需要兼顾高纯度和高回收率(接近100%),即需要构建定量化的提纯处理流程^[9,20,37-38]。为实现这一目标,需在了解各元素在树脂上分配行为的基础上,通过精确的实验设计和系统的淋洗曲线标定来确立有效的提纯流程。因此,全面地获取各种元素在离子交换树脂中的分配系数,是开发各种高精度同位素分析方法的基础。元素在树脂中的分配系数(K_d)是该元素在洗脱液和树脂之间分配行为的量化指标,定义为:

$$K_d^i = C_{\text{solid}}^i / C_{\text{solution}}^i$$

式中: C_{solid}^i 是*i*元素在达到平衡后存留在树脂中的浓度($\mu\text{g/g}$); C_{solution}^i 是达到平衡后溶液中*i*元素的浓度($\mu\text{g/mL}$)。当淋洗介质浓度一定时,较高的 K_d 值意味着元素优先保留在树脂上,而较低的 K_d 值表明元素更倾向于释放到流动相中。

在同位素分析领域,AG[®]50W-X8阳离子树脂目前应用十分广泛,该树脂为强酸性磺酸型阳离子交换树脂,交换基团为R-SO₃H。自20世纪60年代以来,前人围绕利用AG[®]50W-X8等树脂来实现元素的定量分离已经取得许多重要的成果,但对该树脂在不同酸介质中的元素分配行为仍缺乏系统的研究。Strelow等(1965)^[8]利用阳离子树脂AG[®]50W-X8,得到了49种元素在硝酸(0.1~4.0mol/L)、45种元素在硫酸(0.1~4.0mol/L)和6种元素在盐酸(0.2~5.0mol/L)中的分配系数,发现大部分元素在硝酸中 K_d 略高于盐酸,在硫酸中 K_d 明显高于硝酸和盐酸介

质。该研究为后续利用AG[®]50W-X8阳离子树脂实现金属元素的提纯提供了第一手数据,但该研究主要关注硝酸和硫酸介质,实验中酸浓度较低,并且缺少部分碱金属、过渡金属和稀土元素的分配系数,尤其是盐酸介质中数据较少。Davies等(2012)^[39]在Strelow等(1965)^[8]基础上完善了稀土元素(REEs)在硝酸(0.1~9.0mol/L)和AG[®]50W-X8阳离子树脂体系的分配系数,发现在稀硝酸介质中,稀土元素都具有极高的分配系数,因此难以用该树脂实现单个稀土元素的提纯分离。为此,Li等(2020)^[40]探索了AG[®]50W-X8阳离子交换树脂在 α -羟基丁酸中稀土元素、Sr、Y、Ba、Th和U的分配系数,发现稀土元素的分配系数随原子质量的增加(La至Lu)而减小,提出利用有机酸配合AG[®]50W-X8实现单个稀土元素提纯的新路线。这些元素分配系数研究是利用阳离子交换树脂进行量化元素提纯的基础,推动了高精度同位素分析领域的发展。然而,当前仍缺少一些碱(土)金属、过渡金属和半金属元素的分配系数,尤其缺乏不同酸介质中元素分配系数的系统性对比研究,制约了相关元素提纯流程的开发和优化。此外,Pourmand等(2010)^[41]在对N、N',N'-四辛基-3-氧戊二酰胺树脂(TODGA)研究中发现,氢氟酸可促进氟化络合物的形成,即使是少量氢氟酸的存在也会显著改变一些高场强元素在TODGA树脂上的分配系数。然而,氢氟酸对AG[®]50W-X8阳离子树脂的元素分配系数影响如何?目前尚未有相关研究。

本文在前人研究基础上,系统对比了阳离子树脂AG[®]50W-X8在不同浓度硝酸、盐酸及其分别与0.2mol/L氢氟酸混合介质中的元素分配系数,元素种类达60种,覆盖了常见的金属、类金属、非金属和稀土元素。在更加系统的实验研究基础上,探究酸的种类和浓度对AG[®]50W-X8树脂的再生效果,同时重点分析了氢氟酸对各类元素分配系数的影响,为应用该树脂开发适用于高精度同位素分析的元素提纯流程提供基础支撑。

1 实验部分

1.1 实验样品与处理

1.1.1 实验用酸和其他试剂

实验所用浓硝酸、浓氢氟酸和浓盐酸(CMOS级,生产商国药集团)在使用前均通过ODLab PFA亚沸蒸酸塔进行2次亚沸蒸馏纯化。实验室用水均为超纯水(电阻率>18.25M Ω ·cm)。

1.1.2 标准溶液制备

本实验拟测定 AG[®]50W-X8 树脂在盐酸、硝酸、盐酸-氢氟酸和硝酸-氢氟酸四种介质中的元素分配系数,而商用多元素和单元素标准溶液的基体主要为 2%~10% 的硝酸或盐酸,因此需要对配制好的多元素标准溶液进行基体转换。具体操作步骤如下:首先准确配制 10mg/L 浓度的多元素标准溶液,然后将该多元素标准溶液分成四份,在干净 PFA 烧杯中蒸干至湿盐状。分别在两份溶液中加入 16mol/L 浓硝酸,在另外两份溶液中加入 12mol/L 浓盐酸,再次蒸干至湿盐状,重复两次,最后分别溶解在 6mol/L 硝酸和 6mol/L 盐酸中留置备用。盐酸-氢氟酸和硝酸-氢氟酸的混合酸多元素标准溶液需要在使用时向盐酸和硝酸介质中配制一定比例 24mol/L 氢氟酸。

1.1.3 树脂及制备

本次实验选用的树脂为 BioRad 公司的 AG[®]50W-X8 阳离子交换树脂(200~400 目,颗粒直径 38~75 μ m)。称量好的树脂首先用 6mol/L 二次纯化盐酸清洗(>6 倍树脂体积,分 6 次清洗),清洗完毕后用超纯水漂洗去酸,最后在通风橱内 30 $^{\circ}$ C 条件下烘干。

1.1.4 器皿及其他材料

实验室所用器皿,包括 PFA 烧杯、PP 离心管、PFA 试剂瓶、移液枪头等均在 6mol/L 分析纯盐酸中加热浸泡 24h,再用超纯水加热浸泡 24h,最后用超纯水冲洗器皿 3 遍。清洁后的器皿在 Teflon[®]PFTE 涂层加热板上烘干备用。

1.2 分析测试方法

本实验的元素含量测定在合肥工业大学矿物微区实验室的 Agilent 7900 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)上完成,该质谱仪配备全自动的溶液进样系统。配制好的溶液经自动进样器、200 μ L/min 石英雾化器和石英雾室引入质谱仪。测定过程中采用一系列 1~100 μ g/L 多元素标准溶液建立工作曲线。全流程空白和 2% 硝酸与稀释后的样品一同分析,以监测并扣除酸本底和流程本底。检测器在跳峰模式下工作,并将检测信号以每秒计数(cps)的形式输出,最后根据工作曲线计算浓度。仪器具体技术参数见表 1。

1.3 实验过程

1.3.1 平衡实验

为确保树脂与流动相达到元素交换平衡,需对各元素在树脂与溶液间 K_d 随时间变化的曲线进行测定,以评估达到平衡所需时间。交换平衡实验在

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

Table 1 Working parameters of ICP-MS instrument.

灵敏度	低质量数: Li(7) $\geq 55 \times 10^6$ cps/(μ g/g) 中质量数: Y(89) $\geq 320 \times 10^6$ cps/(μ g/g) 高质量数: U(238) $\geq 350 \times 10^6$ cps/(μ g/g)
检测限 [3σ , ng/g]	Be(9) ≤ 0.2 ng/g In(115) ≤ 0.05 ng/g Bi(209) ≤ 0.08 ng/g
氧化物产率 (Ce^{2+}/Ce^+)	$\leq 1.5\%$
二价离子产率 (Ce^{2+}/Ce^+)	$\leq 3.0\%$
短期稳定性 (RSD)	$\leq 2\%$ (20min)
长期稳定性 (RSD)	$\leq 3\%$ (2h/s)
同位素精度	$^{107}Ag/^{109}Ag < 0.1\%$

0.5mol/L 硝酸中进行,首先在 30mL PFA 烧杯中准确称取 400mg AG[®]50W-X8 阳离子交换树脂,加入 10mL 0.5mol/L 硝酸和 200 μ L 10mg/L 硝酸介质的多元素标准液,摇匀。分别在 0.5min、1min、5min、10min、30min、1h、2h、4h、8h、24h 用移液枪取 200 μ L 混合物,立即在 PP 微柱内进行树脂和溶液分离,用测样管接取溶液相。待溶液蒸干后用 2% 硝酸提取,最后用 ICP-MS 进行元素含量分析,计算不同平衡时间下各元素的分配系数,绘制成 K_d -时间曲线以评估树脂和淋洗液达到平衡的时间。

1.3.2 不同介质和不同酸度条件下 K_d 的测定

准确称取 28 份 400mg 烘干后的 AG[®]50W-X8 阳离子交换树脂并分别放入 15mL PP 离心管中,分别加入 10mL 0.1、0.2、0.5、1、2、4、6mol/L 硝酸; 10mL 0.1、0.2、0.5、1、2、4、6mol/L 盐酸; 10mL 0.1、0.2、0.5、1、2、4、6mol/L 硝酸-0.2mol/L 氢氟酸混合酸; 10mL 0.1、0.2、0.5、1、2、4、6mol/L 盐酸-0.2mol/L 氢氟酸混合酸,然后向离心管中分别加入 200 μ L 基体匹配的 10mg/L 多元素混合标准溶液。在室温(23 $^{\circ}$ C)条件下,每 2h 摇匀 10min,平衡 24h。然后通过装有筛板的 10mL Bio-Rad 聚丙烯(Polypropylene)空柱,用干净聚四氟乙烯烧杯收集过滤后的溶液,在 60 $^{\circ}$ C 的 Teflon[®]PFTE 涂层加热板上蒸发至湿盐状。再加入 0.5mL 浓硝酸溶解转换介质,再次蒸干后用 10mL 2% 硝酸定容。

全流程空白实验除了在初始反应溶液中不加入 200 μ L 基体匹配的 10mg/L 多元素混合标准溶液外,其余步骤与上述流程完全相同,用于监测树脂中各元素的实验本底。最后将制备好的溶液采用 ICP-MS 进行微量元素分析。

1.4 数据处理与质量控制

本实验所用试剂均为超纯级别,因此监测的流

程本底极低,绝大多数元素的流程空白低于 0.1ng/g,少部分元素(如 Mg、K、Ca、Ti、Fe、Cu、Mo)的流程空白稍高,介于 0.1~0.5ng/g 之间,而 Na 和 Al 的全流程空白最高,为 1~2ng/g。实验过程中加入平衡体系中每种元素的量为 2000ng,因此,流程空白所引入的误差均小于 1%。实验过程中的误差主要产生在 ICP-MS 分析过程中,由于不同元素的 K_d 差异巨大,可跨越 6 个数量级,导致测试溶液中的元素含量变化范围较大。在多元素外标的线性区间内(1~100ng/g),ICP-MS 的元素分析误差一般优于 10%,但在超出该线性区间的元素,尤其是接近仪器检测限的测定数据会引入较大的误差。因此,为评估实验中所计算 K_d 的重现性,本文对 0.5mol/L 和 6mol/L 硝酸介质中测定的各元素分配系数进行了两组平行实验(图 1)。可以看出,除 6mol/L 硝酸介质中的 Hf、Th 和 Te 等元素外,绝大部分元素的重现性都较好,落在或接近 1:1 拟合线上。在 6mol/L 硝酸介质中,绝大部分元素具有较低的 K_d 值,溶液中元素含量较高(多数元素接近 200ng/g),树脂中的元素含量很低,导致在计算 K_d 的过程中会引入较大的不确定度。图 1 左下角的数据整体上略微偏离 1:1 拟合线,但绝大部分元素仍然在 20%~50% 范围内。

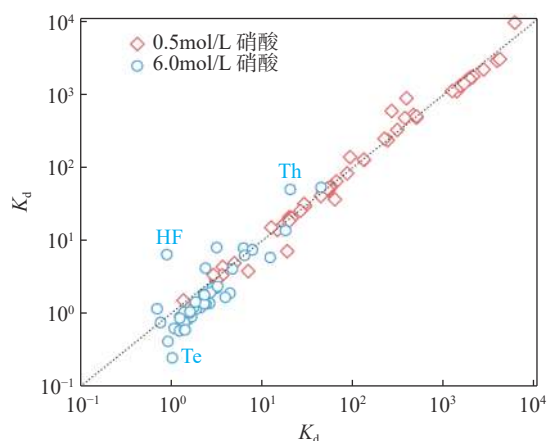


图1 AG[®]50W-X8 阳离子树脂在 0.5mol/L 和 6mol/L 硝酸介质中各元素 K_d 的重现性,除 Th、Hf 和 Te 元素外,两组平行实验获取的各元素的分配系数均靠近 1:1 拟合线

Fig. 1 Distribution coefficients (K_d) for duplicate samples in 0.5 and 6mol/L nitric acid using AG[®] 50W-X8 resin, the distribution coefficients of the element in two parallel experiments are close to the 1:1 fitting line, except for Th, Hf and Te.

2 结果与讨论

2.1 不同元素的交换平衡时间评估

元素在树脂和流动相中的吸附-解吸附反应需要一定的时间才能达到平衡,为保证测定的数据代表了平衡分配系数,需要通过条件实验确定元素在树脂和流动相间交换平衡的时间。本实验测定了 60 种元素在 0.5mol/L 硝酸中在不同平衡时间下的分配系数。图 2 显示的是代表性元素测定的分配系数随时间变化的曲线,可以发现,除 Al 和 V 元素外,大部分元素在 10min 左右即达到平衡,而 Al 在 2h 之后能够达到稳定,V 则需要 8h 才能达到稳定。Al、V 和其他少数离子如 Zr、Hf 的平衡时间明显延长,可能是这类元素在溶液中易形成复杂配合物导致的动力学效应^[30]。因此,为保证本实验测定的元素都能达到平衡,后续的分配系数测定实验都将平衡时间设置成 24h,即为 V 元素的三倍平衡时间。

2.2 硝酸和盐酸中各元素分配系数对比

测定的 60 种元素在 0.1、0.2、0.5、1、2、4、6mol/L 硝酸和在 0.1、0.2、0.5、1、2、4、6mol/L 盐酸中的分配系数如图 3 所示。

2.2.1 分配系数随酸度变化趋势

对于 AG[®]50W-X8 阳离子交换树脂,Strelow 等(1965)^[8]首先测定了 49 种元素在 0.1~4mol/L 硝酸

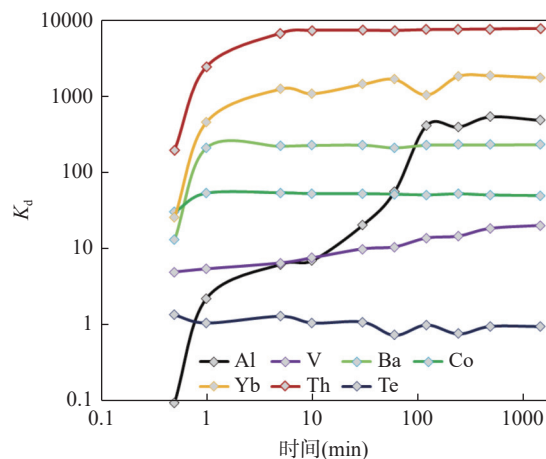


图2 代表性元素在 AG[®]50W-X8 阳离子树脂和 0.5mol/L 硝酸间 K_d 随交换平衡时间的变化曲线,大部分元素在 10min 前即达到平衡,而 Al 和 V 元素的平衡时间较长,分别需 2h 和 8h

Fig. 2 Time of element exchange equilibrium between AG[®]50W-X8 cation exchange resin and 0.5mol/L nitric acid. Most elements reached equilibrium before 10min, while Al and V needed longer time to reach equilibrium, which were 2h and 8h, respectively.

中和 6 种元素在 0.2 ~ 5mol/L 盐酸中的分配系数。此后, Davies (2012) [39] 测定了 38 种元素在 0.1 ~ 9mol/L 硝酸中的分配系数, 所获得的数据与 Strelow 等 (1965) [8] 基本一致, 并且发现硝酸浓度在 6 ~ 9mol/L 区间, 所有元素的 K_d 值都趋于最小化。本实验所获的硝酸中的分配系数与前人发表的数据整体上吻合较好, 同时, 本研究涉及的元素种类更系统。如图 3 所示, 在盐酸和硝酸介质中, 几乎所有元素的 K_d 值都随着酸度的增加而逐渐降低, 尤其在低浓度阶段 (0.1 ~ 0.5mol/L), K_d 值随酸浓度增加迅速

降低, 表明吸附在树脂上的阳离子会随着酸度的增加而迅速减少。其控制机理是随着酸浓度的增加, 溶液中水合氢离子 ($[H_3O]^+$) 迅速增加, 从而与溶液中阳离子竞争树脂上的有效交换位。在 6mol/L 硝酸和盐酸中, 除 Th 和 Ca 以外所有元素显示出吸附在树脂上的特征, 表明在酸浓度较高时 ($\geq 6mol/L$), 该阳离子树脂中的可交换位会被过量的 $[H_3O]^+$ 占据, 从而将绝大部分元素洗脱。整体上, 6mol/L 硝酸中大部分元素的 K_d 值会比 6mol/L 盐酸中稍低 (图 3)。因此, 本文认为采用 6mol/L 硝酸来再生 $AG^{®}50W-$



图3 $AG^{®}50W-X8$ 阳离子交换树脂在 (a) 0.1~6mol/L 硝酸介质和 (b) 0.1~6mol/L 盐酸介质中的元素分配系数 (纵坐标为对数坐标, 图中虚线代表在树脂中不吸附的元素)

Fig. 3 Element partition coefficients on $AG^{®}50W-X8$ cation exchange resin in (a) 0.1-6mol/L nitric acid medium and (b) 0.1-6mol/L hydrochloric acid medium (The ordinate is logarithmic, where the dashed lines represent elements that do not adsorb in the resin).

X8 阳离子交换树脂的效果要比 6mol/L 盐酸稍好。但是对于 Th 元素, 6mol/L 硝酸 ($K_d \approx 20$) 和 6mol/L 盐酸 ($K_d \approx 1400$) 的清洗效果都欠佳, 因此长期使用这两种酸再生 AG[®]50W-X8 阳离子树脂可能导致 Th 在树脂中累积, 使树脂承载力降低和交换效率变差。

2.2.2 酸的配体能力影响

由于盐酸的配体能力强于硝酸, 一些元素如 Al、Fe、Se、Pd、Cd、In 在盐酸中易与氯离子形成配位化合物或离子团, 从而降低树脂对这类离子的吸附能力, 导致这些元素在盐酸中的分配系数要显著比在硝酸中的分配系数低 (图 3)。例如, 在相同摩尔浓度 (0.1 ~ 0.5mol/L) 的盐酸中, Al、Ga、Se、Bi、In 元素分配系数约为稀硝酸介质中的十分之一, 因此可以采用稀盐酸对这类元素进行高效洗脱或回收。而一些过渡金属、类金属和非金属元素, 如 Mo、W、Re、Ir、Sb、Ge、As、Se、Te 等元素在酸溶液中会形成含氧阴离子^[39], 导致在阳离子树脂中不发生吸附, 呈现出 K_d 值很低的特征 (在图 3 中用虚线表示)。在开发这类元素的高精度同位素分析方法时, 需使用阴离子树脂进行分离纯化^[42-45], 或首先通过阳离子树脂将绝大部分的基体 (如 Fe 等) 除去, 然后通过阴离子柱进一步提纯^[42, 45]。

2.2.3 稀土元素和高场强元素的分配行为

前人研究表明, 电离电位较低的元素, 包括稀土元素 (REEs) 和类稀土元素 (Sc、Y) 以及高场强元素 (如 Zr、Hf) 在稀硝酸 (0.1 ~ 0.5mol/L) 中显示出强烈吸附在树脂上的特征 (K_d 在 $10^3 \sim 10^6$), 并且各稀土元素在硝酸中整体上的分配系数差异较小, 因此运用硝酸和 AG[®]50W-X8 阳离子交换树脂很难分离提纯某一特定的稀土元素^[8, 39]。本文所获的硝酸介质中稀土、类稀土和高场强元素的数据与前人研究基本一致, 并且这类元素在盐酸介质中也显示出类似的变化趋势 (图 3), 表明无论是何种浓度的盐酸和硝酸与 AG[®]50W-X8 阳离子交换树脂联用, 都很难对单一稀土元素进行提纯。目前, 稀土元素在部分有机酸 (如 α -羟基异丁酸) 与 AG[®]50W-X8 阳离子交换树脂中的分配系数差异较大, 可以有效地进行 Ce、Pr、Sm、Nd 等元素的分离提纯^[40]。

2.3 硝酸-氢氟酸和盐酸-氢氟酸混合酸中元素分配系数对比

测定 60 种元素在 0.1、0.2、0.5、1、2、4、6mol/L 硝酸-0.2mol/L 氢氟酸, 以及在 0.1、0.2、0.5、1、2、4、6mol/L 盐酸-0.2mol/L 氢氟酸中的分配系数

如图 4 所示。

2.3.1 氢氟酸混合酸中分配系数变化整体趋势

绝大部分元素在硝酸-氢氟酸和盐酸-氢氟酸混合酸中也呈现随酸度增加、分配系数迅速降低的趋势, 表明了混合酸溶液中水合氢离子对阳离子树脂吸附能力的控制作用。但是对于一些化学性质特殊的元素, 氢氟酸的加入会显著改变它们在 AG[®]50W-X8 阳离子树脂上的分配行为。

2.3.2 酸配体能力对元素分配系数影响

在硝酸-氢氟酸和盐酸-氢氟酸混合酸中, 由于氢氟酸的配体能力强, 易形成复杂化合物, 导致这些元素在混合酸中不再与树脂吸附结合。因此, 氢氟酸的加入可以显著降低部分元素在稀盐酸和稀硝酸中的分配系数, 这类元素包括了 Be、Al、Sc、Fe、Sn、Th、U、Ti、Zr、Hf。这一特征可以应用到实际的元素提纯中, 例如 Al 在稀酸中的平衡分配系数很高, 显示出倾向于被树脂吸附而很难被淋洗下来的特征。但是, 由于 Al 在盐酸和硝酸中与树脂的平衡时间较长 (图 2), 在实际分离提纯过程中, 无论选用盐酸还是硝酸, Al 都会持续不断地从交换柱上淋洗下来, 导致在分离提纯某些元素 (如 Li、Mg、K、Rb、Sr 等) 时, Al 不容易去除干净而产生较强的基质效应^[46-47]。本实验研究表明, 加入氢氟酸后 Al 不再吸附到树脂上, 因此可以有效地将 Al 定量化去除。这一方案在高精度的 Rb 同位素分析过程中已有运用^[46], 可高效地将 Rb 接收区间的 Al 和 Fe 残留降至很低。对于受 Be、Al、Sc、Fe、Sn、Th、U、Ti、Zr、Hf 等基体影响较大的同位素体系, 如 K 和 Mg 同位素分析中, 该方案也有较强的应用潜力。此外, 与在盐酸和硝酸中 Th 元素超高的分配系数不同, 在氢氟酸混合酸中 Th 不易吸附在 AG[®]50W-X8 阳离子树脂上, 因此, 可定期对此类阳离子树脂采用氢氟酸混合酸进行再生, 以较彻底地去除交换柱中 Th 的残留。

2.3.3 稀土元素分配系数变化探究

稀土元素在硝酸-氢氟酸混合酸中的分配系数 (K_{dREE}) 与硝酸中类似, 但在盐酸-氢氟酸混合酸中, 随着盐酸的浓度增加 (从 0.1mol/L 盐酸-0.2mol/L 氢氟酸至 6mol/L 盐酸-0.2mol/L 氢氟酸), K_{dREE} 显示出先增加后降低的趋势 (图 4b)。这一变化趋势表明, 在盐酸-0.2mol/L 氢氟酸混合酸中, 盐酸浓度增加会降低氢氟酸对稀土元素的配位能力, 稀土元素形成复杂化合物的比例降低, 导致在 0.1 ~ 0.5mol/L 盐酸-



图4 AG[®]50W-X8 阳离子交换树脂在 (a) 0.1~6mol/L 硝酸-0.2mol/L 氢氟酸介质; (b) 0.1~6mol/L 盐酸-0.2mol/L 氢氟酸介质中的元素分配系数

Fig. 4 Element distribution coefficients of AG[®]50W-X8 cation exchange resin in (a) 0.1-6mol/L nitric acid and 0.2mol/L hydrofluoric acid medium; and in (b) 0.1-6mol/L hydrochloric acid and 0.2mol/L hydrofluoric acid medium.

0.2mol/L 氢氟酸混合液中, 随着混合酸中盐酸浓度的升高, K_{dREE} 值迅速升高。此后, 随着盐酸浓度进一步升高, 混合酸溶液中 $[H_3O]^+$ 迅速增加至占主导地位, 导致 K_{dREE} 值又迅速降低, 因此稀土元素在盐酸-0.2mol/L 氢氟酸混合酸具有独特的拱形分配系数曲线。此外, 值得注意的是, 在 0.2mol/L 盐酸-0.2mol/L 氢氟酸混合酸中, 轻稀土至重稀土的分配系数整体上是增加的 ($K_{dLa}=287.9$; $K_{dLu}=670.8$), 而在 1mol/L 盐酸-0.2mol/L 氢氟酸介质中则呈现相反的趋势 ($K_{dLa}=760.9$; $K_{dLu}=176.9$), 这种系统性变化的配分模式可应用于开发单个稀土元素的提纯流程。

3 结论

在前人对 AG[®]50W-X8 树脂研究的基础上, 系统测定了 60 种元素在盐酸和硝酸及其分别与 0.2mol/L 氢氟酸的混合液中的分配系数, 并对前人未深入研究的氢氟酸对分配系数(K_d)的影响进行了探索。结果表明: 在盐酸和硝酸介质中, 绝大多数元素的 K_d 值都随酸度的增加而降低, 在低浓度阶段 (0.1 ~ 0.5mol/L) 尤为显著; 在高浓度阶段 (4 ~ 6mol/L), 除 Th 以外的绝大部分元素不吸附在树脂上, 并且整体上, 6mol/L 硝酸中大部分元素的 K_d 值会比 6mol/L 盐酸中的稍低。在硝酸-氢氟酸和盐酸-氢氟

酸混合酸中,大部分元素对氢氟酸不敏感,延续了在混合酸中随着酸度的增加、分配系数迅速降低的趋势。但高场强元素(Ti、Zr、Hf)和部分过渡金属元素(Al、Sc、Fe、Sn、Cd)以及Th、U等对氢氟酸的加入十分敏感。稀土元素在硝酸-氢氟酸和盐酸-氢氟酸混合酸中显示出差异的分配行为:在硝酸-氢氟酸混合酸中,随酸度增加 K_{dREE} 具有单调降低的趋势;而在盐酸-氢氟酸混合酸中, K_{dREE} 随酸度增加,具有先增加后降低的拱形分配系数曲线。

本次实验定量化对比研究了AG[®]50W-X8阳离子交换树脂在不同浓度的盐酸、硝酸及盐酸和硝酸分别与0.2mol/L氢氟酸混合溶液中的元素分配系数。

本研究在高精度同位素分析所必须的元素提纯流程中具有如下应用:采用6mol/L硝酸来再生AG[®]50W-X8阳离子交换树脂的效果要比6mol/L盐酸稍好;加入少量氢氟酸即可显著降低高场强元素和部分过渡金属元素(Al、Sc、Fe、Sn、Cd)和Th、U与树脂的结合能力,从而在较低的酸度下这类元素能被定量化洗脱或回收;针对稀土元素在氢氟酸混合酸中的差异分配行为,可开发适用于稀土元素的分离纯化方案。本实验中不同酸介质中元素分配系数差异性变化,可以用于设计新的元素分离流程或优化现有的分离方案,同时也为应用该树脂开发适用于高精度同位素分析的元素提纯流程提供了有力数据支撑。

Elemental Distribution Behavior of Sulfonic Acid Cation-Exchange Resins and Applications to High-precision Isotope Analysis

WANG Qiqi¹, SUN He^{1*}, GU Haiou¹, HOU Zhenhui², GE Can¹, WANG Fangyue¹, ZHOU Taofa¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230092, China;
2. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The cleaning effect of 6mol/L nitric acid in regenerating AG[®]50W-X8 resin is good, but Th remains in the resin.
- (2) Hydrofluoric acid can significantly change the distribution behavior of high field strength elements, some transition metals and rare earth elements in AG[®]50W-X8 cations.
- (3) In the mixture of HCl-HF acid, with the increase of HCl concentration, the distribution coefficient of rare earth elements has a trend of first increasing and then decreasing.

ABSTRACT: The distribution coefficient (K_d) of elements in ion exchange resin is the basis of element purification and separation, which is the premise for high-precision isotope analysis. However, systematic comparison of the K_d in different types of acid is lacking, which has hindered the development of efficient separation procedures for emerging isotope system. In this research, the K_d of 60 elements in AG[®]50W-X8 cationic resin with different concentrations and types of acid was studied. Our results show that, in acid solutions, the K_d of almost all elements is negatively related to acidity. Compared to nitric acid, a significant decrease in the K_d for Al, Fe, Se, Pd, Cd, and In is observed in hydrochloric acid. The addition of hydrofluoric acid can significantly reduce the K_d of Be, Al, Sc, Fe, Sn, Th, U, Ti, Zr, and Hf in dilute hydrochloric and nitric acid, so that they can be quantitatively eluted from the resin. In the mixed hydrofluoric acid solutions, K_{dREE} shows an initial increasing and then decreasing trend as the concentration of HCl increases. The present study provides data support for the development and optimization of element purification processes that are suitable for high-precision metal stable isotope analysis. The BRIEF REPORT is available for this paper at <http://www.ykcs.ac.cn/en/article/doi/10.15898/j.ykcs.202309260154>.

KEY WORDS: BioRad AG[®]50W-X8 cation exchange resin; element purification; high precision isotope analysis; distribution coefficient; ion exchange column

BRIEF REPORT

Significance: With the development of analytical instruments, significant breakthroughs on high-precision isotope studies have been made in recent years. The dissolution of geological samples leads to solutions with complex matrices that jeopardize the accuracy and precision of the data, i.e. the so called “matrix effect”. Chemical purification of the elements of interest from the sample matrices can suppress and minimize matrix effects, and therefore provides an improved analytical precision for various isotopes on instruments such as, multiple collector inductively coupled plasma-mass spectrometry (MC-ICP-MS). Ion exchange resins have been widely used for the separation and purification of target elements, in which cationic resins are widely used in the development of metal stable isotopes. Distribution coefficients (K_d) are essential for ion exchange chromatography because they provide information on elements distributed between the solution and resin for particular acids; hence enabling the choice of acid and strength that are suitable for effective separation of certain elements in solution. However, previous studies of the K_d on typical cationic exchange resins is incomplete, some alkali metals and transition metals have not been included in previous studies. Also, direct comparison of the distribution coefficients for various elements in different acids is lacking.

Methods: Two sets of experiments were performed, one was an equilibrium time test, and the other was to determine K_d in different molarity (0.1mol/L to 6mol/L) of HCl and HNO₃ and their mixtures with 0.2mol/L HF.

For the equilibrium time test, 400 mg of Bio-Rad AG[®] 50W-X8 200-400 mesh cation resin was accurately weighed into 30mL PFA beaker and 10mL 0.5mol/L HNO₃ added. Then, 200 μ L of 10mg/L multi-element standards was added into the beaker. The initial concentration of analytes added was \sim 200ng/g so that they could be precisely analysed by ICP-MS before and after the partitioning. Small aliquots of the solutions were collected in PFA beakers at 0.5, 1, 5, 10, 30min and 1, 2, 4, 8, 24h. The solutions were then dried and reflux with 2% HNO₃ added, and finally analyzed on ICP-MS. After the concentrations of each analyte were determined, precise K_d were calculated using the equation of $K_d = C_{\text{solid}}/C_{\text{solution}} = (C_B - C_A) \times V / (C_A \times w)$, where C_B and C_A are the elemental concentrations in $\mu\text{g/mL}$ of solution before and after equilibration, V is the total volume of solutions in mL, and w is the weight in gram of dry resin.

For K_d determination, experiments were performed at room temperature (23 $^{\circ}$ C) using the batch method. First, 400mg of Bio-Rad AG[®] 50W-X8 200-400 mesh cation resin was accurately weighed into 30mL PFA beakers and 10mL solutions of HNO₃, HCl, a mixture of HNO₃-HF and HCl-HF of varying strengths from 0.1mol/L to 6mol/L were added. Then, 200 μ L of 10mg/L multi-element standards in different type of acid were added into the corresponding beakers. The mixtures were shaken for 5 to 10min every 2h and left to for 24h to achieve equilibrium. The solutions were collected in pre cleaned PFA beakers by filtering the resin mixture through empty 10mL Bio-Rad polypropylene columns. Afterwards, the solutions were evaporated to dryness on a hotplate at 60 $^{\circ}$ C and refluxed with 10mL 2% HNO₃ for \sim 5h with the cap sealed at 60 $^{\circ}$ C. Finally, the solutions were transferred to 7mL PP tubes and were analysed by ICP-MS and precise distribution coefficients were calculated for each element in each solution. Blank samples were prepared using the same procedure, without adding any multi-element standards. The blank solutions were used to determine the background of reagents, resin and containers.

Data and Results: The distribution coefficients of almost all elements on AG[®]50W-X8 cation exchange resin in hydrochloric acid and nitric acid were negatively correlated with the molarity (0.1mol/L to 6mol/L). For most elements, the calculated K_d in 6mol/L HNO₃ were slightly lower than in 6mol/L HCl, suggesting that using 6mol/L nitric acid to regenerate AG[®]50W-X8 cation exchange resin was slightly better than 6mol/L hydrochloric acid.

Significantly lower K_d for high field strength elements (HFSE) such as Zr and Hf was observed in hydrofluoric acid, and may be due to the strong ligand capacity of Cl^- . Some transition metals, metalloids, and non-metallic elements, such as Mo, W, Re, Ir, Sb, Ge, As, Se, Te, etc., would form oxygen-containing anions in acid solutions, and hence not adsorb in cation exchange resins with low K_d .

In the mixed acid of HNO_3 -HF and HCl-HF, the partition coefficient of most elements in the mixed acid also decreased rapidly with the increase of acidity. The addition of hydrofluoric acid can significantly reduce the distribution coefficients of some elements in dilute hydrochloric acid and nitric acid, including Be, Al, Sc, Fe, Sn, Th, U and HFSE (Ti, Zr, Hf). The distribution coefficient of rare earth elements (REEs) in HNO_3 -HF mixed acid was similar to that in nitric acid, but in HCl-HF mixed acid, as the concentration of hydrochloric acid increased (from 0.1mol/L HCl-0.2mol/L HF to 6mol/L HCl-0.2mol/L HF), K_{dREE} showed a trend of first increasing and then decreasing. This trend of change indicates that in a mixture of hydrochloric acid and 0.2mol/L hydrofluoric acid, an increase in hydrochloric acid concentration will reduce the coordination ability of hydrofluoric acid to rare earth elements, and the proportion of complex compounds formed by rare earth elements will decrease. This leads to a rapid increase in K_{dREE} as the concentration of hydrochloric acid in the mixed acid increases in the 0.1-0.5mol/L HCl-0.2mol/L HF mixture. Subsequently, as the concentration of hydrochloric acid further increased, $[\text{H}_3\text{O}]^+$ rapidly increased to the dominant position in the mixed acid solution, leading to a rapid decrease in K_{dREE} , ultimately resulting in an arched distribution coefficient curve of rare earth elements in HCl-HF mixed acid.

参考文献

- [1] Lin J, Yang A, Lin R, et al. Review on *in situ* isotopic analysis by LA-MC-ICP-MS[J]. *Journal of Earth Science*, 2023, 34(6): 1663-1691.
- [2] 郭冬发, 李金英, 李伯平, 等. 电感耦合等离子体质谱分析方法的重要进展(2005~2016年)[J]. *质谱学报*, 2017, 38(5): 599-610.
Guo D F, Li J Y, Li B P, et al. Major advances in inductively coupled plasma mass spectrometry (2005—2006)[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2017, 38(5): 599-610.
- [3] 蒋少涌, 陈唯, 赵葵东, 等. 基于 LA-(MC)-ICP-MS 的矿物原位微区同位素分析技术及其应用[J]. *质谱学报*, 2021, 42(5): 623-640.
Jiang S Y, Chen W, Zhao K D, et al. *In situ* micro-analysis of isotopic compositions of solid minerals using LA-(MC)-ICP-MS methods and their applications[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2021, 42(5): 623-640.
- [4] 杜媛媛, 朱振利, 郑洪涛, 等. 色谱与 MC-ICP-MS 联用在线同位素分析的研究进展[J]. *分析测试学报*, 2022, 41(1): 32-42.
Du Y Y, Zhu Z L, Zheng H T, et al. On-line isotopic analysis by chromatography coupled to MC-ICP-MS[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2022, 41(1): 32-42.
- [5] Makishima A, Nakamura E J G N. Suppression of matrix effects in ICP - MS by high power operation of ICP: Application to precise determination of Rb, Sr, Y, Cs, Ba, REE, Pb, Th and U at ng g^{-1} levels in milligram silicate samples[J]. *Geostandards Newsletter*, 1997, 21(2): 307-319.
- [6] Horwitz E P, Dietz M L, Chiarizia R, et al. Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1992, 266(1): 25-37.
- [7] le Fèvre B, Pin C J A C A. A straightforward separation scheme for concomitant Lu-Hf and Sm-Nd isotope ratio and isotope dilution analysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 543(1-2): 209-221.
- [8] Strelow F W, Rethemeyer R, Bothma C J A C. Ion exchange selectivity scales for cations in nitric acid and sulfuric acid media with a sulfonated polystyrene resin[J]. *Analytical Chemistry*, 1965, 37(1): 106-111.
- [9] 李津, 唐索寒, 马健雄, 等. 金属同位素质谱分析中样品处理的基本原则与方法[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(5): 627-636.
Li J, Tang S H, Ma J X, et al. Principles and treatment methods for metal isotopes analysis[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(5): 627-636.
- [10] Blichert-Toft J, Chauvel C, Albarède F J C T M, et al. Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1997, 127(3): 248-260.
- [11] Chen H, Tian Z, Tuller-Ross B, et al. High-precision potassium isotopic analysis by MC-ICP-MS: An inter-

- laboratory comparison and refined K atomic weight[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(1): 160–171.
- [12] 周春山. 化学分离富集方法及应用[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996: 279-284.
- Zhou C S. Method and application of chemical separation and preconcentration[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996: 279-284.
- [13] 刘文刚, 刘卉, 李国占, 等. 离子交换树脂在地质样品 Sr-Nd 同位素测定中的应用[J]. 地质学报, 2017, 91(11): 2584–2592.
- Liu W G, Liu H, Li G Z, et al. The application of ion exchange resins in Sr-Nd isotopic in geological samples[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2017, 91(11): 2584–2592.
- [14] 闫斌, 朱祥坤, 陈岳龙. 样品量的大小对铜锌同位素测定值的影响[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 400–405.
- Yan B, Zhu X K, Chen Y L. Effects of sample size on Cu and Zn isotope ratio measurement[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(4): 400–405.
- [15] 尹鹏, 何倩, 何会军, 等. 离子交换树脂法分离沉积物中铟和铽的影响因素研究[J]. 岩矿测试, 2018, 37(4): 379–387.
- Yin P, He Q, He H J, et al. Study on the factors influencing the separation of Sr and Nd in sediments by ion exchange resin[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(4): 379–387.
- [16] 李世珍, 马健雄, 朱祥坤, 等. 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[J]. 岩石矿物学杂志, 2015, 34(5): 785–792.
- Li S Z, Ma J X, Zhu X K, et al. Pb isotopic fractionation during the ion exchange process and the modification of purification methods for isotope determination by MC-ICPMS[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2015, 34(5): 785–792.
- [17] Gu H O, Sun H, Wang F Y, et al. A new practical isobaric interference correction model for the *in situ* Hf isotopic analysis using laser ablation-multi-collector-ICP-mass spectrometry of zircons with high Yb/Hf ratios[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(6): 1223–1232.
- [18] 漆亮, 黄小文. 地质样品铂族元素及 Re-Os 同位素分析进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2013, 32(2): 171–189.
- Qi L, Huang X W. A review on platinum-group elements and Re-Os isotopic analyses of geological samples[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2013, 32(2): 171–189.
- [19] 冯林秀, 李正辉, 曹秋香, 等. 硼同位素分析测试技术研究进展[J]. 岩矿测试, 2023, 42(1): 16–38.
- Feng L X, Li Z H, Cao Q X, et al. A review on the development of boron isotope analytical techniques[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(1): 16–38.
- [20] 苟龙飞, 金章东, 邓丽, 等. 高效分离 Li 及其同位素的 MC-ICP-MS 精确测定[J]. 地球化学, 2017, 46(6): 528–537.
- Gou L F, Jin Z D, Deng L, et al. Efficient for Li and high-precision and accuracy determination of Li isotopic compositions by MC-ICP-MS[J]. *Geochimica*, 2017, 46(6): 528–537.
- [21] 李子夏, 贺茂勇, 逯海, 等. 多接收等离子质谱高精度测定现代人齿中 Mg 同位素[J]. 分析化学, 2016, 44(5): 787–791.
- Li Z X, He M Y, Lu H, et al. Separation and isotopic measurement of Mg isotope ratios in tooth samples using multiple collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 44(5): 787–791.
- [22] 陈雅祺, 孙贺, 顾海欧, 等. 基于 MC-ICP-MS 的地质样品的高精度钾同位素分析方法[J]. 地质学报, 2023, 97(4): 1360–1370.
- Chen Y Q, Sun H, Gu H O, et al. High precision potassium isotope analysis of geological samples using MC-ICP-MS[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2023, 97(4): 1360–1370.
- [23] 刘峪菲, 祝红丽, 刘芳, 等. 钙同位素化学分离方法研究[J]. 地球化学, 2015, 44(5): 469–476.
- Liu Y F, Zhu H L, Liu F, et al. Methodological study of chemical separation of calcium for TIMS measurements[J]. *Geochimica*, 2015, 44(5): 469–476.
- [24] 田兰兰, 于慧敏, 南晓云, 等. Ba 同位素分析方法综述[J]. 高校地质学报, 2021, 27(3): 289–305.
- Tian L L, Yu H M, Nan X Y, et al. A review of barium isotope analytical methods[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2021, 27(3): 289–305.
- [25] 霍金晶, 韩延兵. 利用 MC-ICP-MS 测定铁同位素方法综述[J]. 西北地质, 2021, 54(4): 280–289.
- Huo J J, Han Y B. A review of MC-ICP-MS Fe isotope analytical methods[J]. *Northwestern Geology*, 2021, 54(4): 280–289.
- [26] 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 K, Zhu J M, Wu G L, 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.
- [27] 陈栩琦, 曾振, 于慧敏, 等. 高精度稳定锶同位素分析方法综述[J]. *高校地质学报*, 2021, 27(3): 264-274.
Chen X Q, Zeng Z, Yu H M, et al. High precision analytical method for stable strontium isotopes[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2021, 27(3): 264-274.
- [28] 万丹, 陈玖斌, 张婷, 等. 镉同位素分馏及其在示踪土壤镉来源和迁移转化过程中的应用进展[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(3): 341-352.
Wan D, Chen J B, Zhang T, Cadmium isotope fractionation and its applications in tracing the source and fate of cadmium in the oil: A review[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(3): 341-352.
- [29] 张卓盈, 马金龙, 张乐, 等. 铷同位素分析方法及研究进展[J]. *地学前缘*, 2020, 27(3): 123-132.
Zhang Z Y, Ma J L, Zhang L, et al. Advances in rubidium isotope analysis method and applications in geological studies[J]. *Earth Science Frontiers*, 2020, 27(3): 123-132.
- [30] 杨林, 石震, 于慧敏, 等. 多接收电感耦合等离子体质谱法测定岩石和土壤等国家标准物质的硅同位素组成[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(1): 136-145.
Yang L, Shi Z, Yu H M, et al. Determination of silicon isotopic compositions of rock and soil reference materials by MC-ICP-MS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(1): 136-145.
- [31] Nielsen S G, Prytulak J, Halliday A N J G, et al. Determination of precise and accurate $^{51}\text{V}/^{50}\text{V}$ isotope ratios by MC - ICP - MS. Part 1: Chemical separation of vanadium and mass spectrometric protocols[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2011, 35(3): 293-306.
- [32] Prytulak J, Nielsen S G, Halliday A N J G, et al. Determination of precise and accurate $^{51}\text{V}/^{50}\text{V}$ isotope ratios by multi - collector ICP - MS. Part 2: Isotopic composition of six reference materials plus the allende chondrite and verification tests[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2011, 35(3): 307-318.
- [33] 赵博, 朱建明, 秦海波, 等. 铈同位素测试方法及其应用研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2018, 37(6): 1181-1189.
Zhao B, Zhu J M, Qin H B, et al. Research progress in measurement and application of antimony isotope[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2018, 37(6): 1181-1189.
- [34] 陈娟, 唐红峰, 王宁, 等. W 同位素分析方法进展及全岩样品的消解研究[J]. *矿物岩石*, 2013, 33(3): 86-92.
Chen J, Tang H F, Wang N, et al. Progress in analytical methods of tungsten isotope and experimental research on digestion of whole rock samples[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2013, 33(3): 86-92.
- [35] 辛晓莹, 张天睿, 颜妍. 基于 MC-ICP-MS 测定水中铀同位素比值的富集方式对比研究[J]. *铀矿地质*, 2022, 38(3): 537-544.
Xin X Y, Zhang T R, Yan Y. Comparative study on enrichment methods for the determination of uranium isotope ratio in water by MC-ICP-MS[J]. *Uranium Geology*, 2022, 38(3): 537-544.
- [36] 韦刚健, 黄方, 马金龙, 等. 近十年我国非传统稳定同位素地球化学研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2022, 41(1): 1-44, 223.
Wei G J, Huang F, Ma J L, et al. Progress of non-traditional stable isotope geochemistry of the past decade in China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2022, 41(1): 1-44, 223.
- [37] Zhang Z, Ma J, Zhang L, et al. Rubidium purification via a single chemical column and its isotope measurement on geological standard materials by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(2): 322-328.
- [38] Zhu H L, Zhang Z F, Wang G Q, et al. Calcium isotopic fractionation during ion-exchange column chemistry and thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) determination[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40(2): 185-194.
- [39] Davies C. Determination of distribution coefficients for cation exchange resin and optimisation of ion exchange chromatography for chromium separation for geological materials[D]. Manchester: The University of Manchester, 2012: 20-43.
- [40] Li H, Tissot F L H, Lee S G, et al. Distribution coefficients of the REEs, Sr, Y, Ba, Th, and U between α -HIBA and AG50W-X8 resin[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2020, 5(1): 55-65.
- [41] Pourmand A, Dauphas N J T. Distribution coefficients of 60 elements on TODGA resin: Application to Ca, Lu, Hf, U and Th isotope geochemistry[J]. *Talanta*, 2010, 81(3): 741-753.
- [42] Rouxel O J, Luais B. Germanium isotope geochemistry[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82(1): 601-656.
- [43] Dellinger M, Hilton R G, Nowell G M. Measurements of rhenium isotopic composition in low-abundance samples[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*,

- 2020, 35(2): 377–387.
- [44] Miller C A, Peucker-Ehrenbrink B, Ball L. Precise determination of rhenium isotope composition by multi-collector inductively-coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(8): 1069–1078.
- [45] Liu J, Chen J, Zhang T, et al. Chromatographic purification of antimony for accurate isotope analysis by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(7): 1360–1367.
- [46] Hu X, Nan X Y, Yu H M, et al. High precision Rb isotope measurements by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(12): 2744–2755.
- [47] Huang C, Gu H O, Sun H, et al. High-precision determination of stable potassium and magnesium isotopes utilizing single column separation and multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2021, 181: 106232.