

朱志勇, 朱祥坤, 杨涛. 自动分离提纯系统的研制及其在同位素分析测试中的应用[J]. 岩矿测试, 2020, 39(3): 384 – 390.
ZHU Zhi – yong, ZHU Xiang – kun, YANG Tao. A Fully Automated Chemical Separation and Purification System and Its Application to Isotope Analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(3): 384 – 390. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11 – 2131/td.201908120123】

自动分离提纯系统的研制及其在同位素分析测试中的应用

朱志勇¹, 朱祥坤¹, 杨涛²
(1. 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037;
2. 南京大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 210093)

摘要: 传统自然流速层析柱法存在离子容易扩散、流速不可控等问题,而元素的自动分离提纯技术可以提高同位素分析效率,压缩在室内提纯化学元素所需的时间。为了降低这种扩散效应、缩短淋洗时间,本文研制了一种自动分离提纯系统,用于元素的自动分离、提纯。该系统由流体切换阀、柱塞泵、自动进样器等部件构成,所有部件与计算机联接,每个部件可单独控制。该系统装配了两根层析柱,通过控制切换阀,可使两者组合使用,甚至能进行逆向淋洗,这与传统自然流速法完全不同。将海水样品分别通过传统自然流速法和本系统进行淋洗提纯,使用加压自动分离提纯系统后,元素(尤其是阴离子)的扩散效应得到明显改善。上样量均为 1.0mL 时,采用传统自然流速法,硼元素的淋洗峰宽为 2.5 ~ 3.0mL,而采用本系统淋洗峰宽仅为 1.0mL。自然流速法下,不同酸度淋洗液的淋洗速度不同,而本系统的流速精确可控,可确保流速稳定。本文研制的自动分离提纯系统在分离效果和分离能力上均比传统重力法表现优异,在分离元素进行同位素分析方面具有较大的应用前景。

关键词: 自动分离提纯; 同位素分析; 多层析柱; 分配系数

要点:

- (1) 自动分离提纯系统能有效缓解自然流速下离子在层析柱中拖尾的问题。
- (2) 自动分离提纯系统可将多层析柱组合使用。
- (3) 传统自然流速法无法逆向淋洗,而自动分离提纯系统可进行逆向淋洗。

中图分类号: O628 **文献标识码:** A

随着分析技术的发展,越来越多的同位素示踪体系被相继研发,然而元素的分离提纯是制约同位素分析精度的一大难题。对于性质相似的元素(如稀土),自然流速下难以将其逐个分开,自动化的分离提纯系统应运而生。元素自动分离提纯系统在设计理念上目前正朝着两个方向发展:第一种追求的是“广度”,即以达到同时大批量样品的分离为目标,这些设备一般采用自然流速分离提纯,加液系统是利用机械臂代替人工操作,从而节省了实验时间;第二种追求的是“深度”^[1],即以达到同时分离同一种样品中的多种元素或者多个络合态为目标,这些设备一般采用蠕动泵、柱塞泵、注射泵等精确计量的

加液装置,以实现采用常规自然流速方法难以完成的元素或者物相的分离。利用自动分离提纯技术提取元素,分析其同位素,或提取稀土元素,分析其含量已有相关文献报道,此为“深度”型。例如,利用 prepFAST 设备与特制树脂将 Ca – Sr 自动分离进行稳定同位素分析^[2];利用 prepFAST 设备与 DGA 树脂自动分离 Sr – Pb – Ca – Nd 元素^[3];利用 seaFAST 进行高盐度样品的微量元素预富集然后进行浓度分析^[4];利用高效液相色谱分离 Ni – Mg 和稀土元素^[1]。

自然流速下的分离提纯设备无法将性质相似的元素(如稀土)分离,其在分离效果上并不比手动分

收稿日期: 2019 – 08 – 12; 修回日期: 2019 – 11 – 26; 接受日期: 2020 – 01 – 15
基金项目: 国家自然科学基金项目(41803021); 中国地质调查局中国地质科学院基本科研业务费项目(JYYWF20183102)
作者简介: 朱志勇, 博士, 副研究员(特聘), 主要从事矿床学、地球化学研究。E – mail: zhiyong_zhu@cags.ac.cn.

离提纯出色。离子在树脂上的淋洗体积取决于离子在树脂和淋洗液中的分配系数(一般与淋洗液的酸度、浓度或 pH 值相关),树脂的粒径(可控制孔隙度从而影响理论塔板数),色谱柱的尺寸(包括色谱柱的长度和直径)等因素^[5-7]。在自然流速下,假设溶液中需要分离的元素对之间的分配系数比值相差较大(>2),使用自然流速即可轻松分离。值得注意的是,想要分离的元素对之间还可能存在其他元素,则要根据分析方法决定其是否有影响。例如,采用传统的阳离子法分离 Rb 和 Sr,如果仅仅满足于恰好分开 Rb 和 Sr 的淋洗峰,它们之间的 Mg 和 Ca 元素也会被部分收集。采用热电离质谱法(TIMS)分析 Rb-Sr 同位素时,除了可能会使设备真空度下降外,并无太大影响^[8-11],因为它可以控制激发温度来选择性电离待测元素。而如果使用多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)分析 Rb-Sr 同位素,由于 ICP 电离能力强,Mg 或 Ca 均能被电离,除了引起无法预料的基体效应或者产生干扰离子团外,质谱的锥孔会产生积盐现象,尤其是对于碳酸盐样品。因而利用 Sr 特效树脂来分离 Sr 元素是一种比较适合 MC-ICP-MS 分析的提纯方式^[9],尤其是在测试者没有 Rb-Sr 等时线定年的需求情况下。当待分离的元素对分配系数过于接近(<1.5)时,如无论是 Ln 树脂还是阳离子树脂法,Sm-Eu-Gd 需要使用较长较细的色谱柱,淋洗液淋洗速度慢,并不适合自然流速进行分离^[12]。在加压色谱柱中,淋洗液的扩散效应得到明显的改善,流速精确可控,增加流速可节省淋洗时间,从而提升分离效果^[13]。此外,对于需要使用大量淋洗液分离的元素,手动法需要分批、多次加入淋洗液,产生的累计误差无法被忽视,而利用自动加液装置可精确控制淋洗体积,从而实现高精度分离提纯。

目前已经商业推广或者在我国正在研制的产品,主要有两大目的:一种是完全模拟人工分离提纯操

作,其原理是将批量、重复性动作交由机械臂完成,其难点完全归结成机械自动化,由于其分离是基于自然流速,对于难分离元素提纯效果并没有比人工分离更加出色;另一种是采用流体换向逻辑(如 Seafast 系列),可实现双向淋洗,它的设计是为了分析海水中微量或痕量元素,将这些元素作为一个集群进行提取和浓缩,其缺点是换向阀逻辑复杂,淋洗液配置繁琐,螯合树脂大量依赖进口,该方法并不能分离稀土元素实现同位素分析,本质上还是用于元素含量分析,且十分昂贵。本研究团队正在研制的自动分离系统既包含“广度型”也包含“深度型”,由于“广度型”系统更多的是机械自动化范畴,在此不详细说明。本项目组研制了一种加压的自动分离提纯系统,通过流体切换阀实现样品的加载,通过柱塞泵驱动流体运移,通过切换阀实现层析柱的组合使用和不同元素的接收,该设备基本框架类似于高效液相色谱^[13],可以根据需求切换其用途,应用于元素分离提纯、络合态的精确分离及微量元素的浓缩富集。

1 自动分离提纯系统的特点

自动分离提纯系统在原理上类似于气相色谱^[14]或者液相色谱^[15-16],它是由多通阀、流体注入系统(柱塞泵或者梯度泵等)、两位六通阀、两位四通阀、若干色谱柱,以及控制系统构成。多通阀用于选择淋洗液或者选择需要接收的离子,流体注入系统用于提供动力,两位六通阀用于上样,色谱柱用于分离提纯,流体换向装置用于切换淋洗液淋洗方向。自动分离提纯系统工作原理示意图如图 1 所示,图中 V1 和 V5 代表多通阀(不仅限于五通,可以安装更多通路),分别用于选择淋洗液和接收不同的淋洗元素或络合相;V2 为两位三通阀用于上样;V3 是换向装置,用于层析柱 C1 的淋洗液换向;V4 用于组合使用层析柱 C1 和层析柱 C2,通过 V4 实现两者的单独使用、串联使用等功能;S1 和 S2 为柱塞泵、蠕

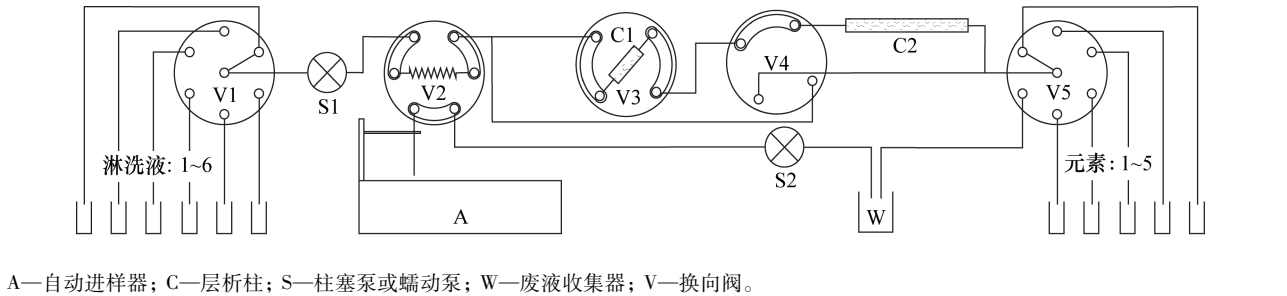


图1 自动分离提纯系统工作原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the developed automated separation and purification system

动泵,它们为液路提供驱动力;A 为自动进样器,V5 用于收集不同的离子,A 的功能可与 V5 整合成一个综合的自动进样和收集器;W 为废液收集器。为了便于理解,在图 1 中使用了 V3 和 V4 两个切换阀,它们可以集成到一个阀上实现层析柱 C1、C2 单独淋洗,两者串联淋洗,C1 淋洗柱逆向淋洗,直通等 5 种功能。

该系统的特点是可装配两根层析柱,如图 1 所示。目前装配两根层析柱分别为 C1 与 C2,通过 V3 与 V4 实现两者的组合使用(表 1)。多层析柱的组合使用可以尽可能地在单次分离提纯实验中实现多元素的分离富集,如:用小体积酸淋洗总稀土,多同位素体系的一次分离提纯等。

表 1 V3 与 V4 阀的组合使用实现两根层析柱的多种用法
Table 1 Multiple functions of the two columns achieved by switching the valves V3 and V4

V3 状态	V4 状态	功能
1	1	C1 正向与 C2 串联使用
1	2	C1 正向单独使用
1	3	无树脂流路
1	4	C2 单独使用
2	1	C1 反向与 C2 串联使用
2	2	C1 反向单独使用
2	3	无树脂流路
2	4	C2 单独使用

2 实验部分

2.1 样品和主要试剂

本实验主要涉及的样品:海水标样、GSP-1 花岗岩标样。

主要溶液和试剂:单元素标准溶液、X12 阳离子树脂(100~200 目)、盐酸、硝酸和 Mili-Q 去离子水等。盐酸和硝酸原料为分析纯试剂,经过二次亚沸蒸馏提纯后使用。树脂封装在聚四氟乙烯材质层析柱中,设备所有流路均为聚四氟乙烯材质,流路之间的接头为 PEEK 材质,阀芯为聚四氟乙烯材质。

2.2 分析方法

本研究主要使用 Bruke aurora M90 四极杆质谱仪进行元素含量和锂同位素比值($^7\text{Li}/^6\text{Li}$)的分析。同位素分析的目的仅仅是确定轻重同位素在层析柱上的淋洗行为,并不满足地质样品同位素分析精度^[17]。根据实际需要按照两种分析模式进行:第一种是离线含量分析,即将层析柱的淋洗液分段接收,然后每一小份淋洗液当成一个样品进行含量分析;第二种模式是在线含量分析,即将层析柱直接联接

到四极杆的雾化器上,仪器采用 TRA(Time Resolved Analysis)分析模式,在这种分析模式下可以获得超高体积精度的淋洗曲线,可根据实验需要的精度,设置仪器和流速,使每个数据点代表微升甚至纳升级别的淋洗液。

3 结果与讨论

3.1 可控流速提升分离效果

在阳离子树脂中,阴离子一般不与树脂发生交换,无法被树脂吸附^[5],除非它与一些阳离子络合以后形成新的离子团^[18-19]。利用阳离子树脂分离其中的 SO_4^{2-} 、 Br^- 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 I^- 等离子,把它们作为一个整体提取出来或许是一种比较可行的办法。尤其是在对海水进行锂同位素分析时,可以同时将其淋洗接收,实现多同位素体系的联合示踪。

但是,由于阴离子几乎不与阳离子树脂发生作用,自然流速下阴离子在树脂中的淋洗受到溶液的扩散效应等作用的影响,淋洗峰拖尾严重(图 2)。最直观的例子为硼离子,同时在手动分离提纯与自动分离提纯层析柱上加载 1.0mL 海水,在手动分离时(即自然流速下),表现出明显的拖尾^[5],硼元素拖尾达 2.5mL 左右(淋洗条件见图 2,层析柱尺寸:内径 6mm,长度 2cm;阳离子树脂 X12,100~200 目),这影响了其回收率以及后续的同位素测定。而利用本文研制的加压提纯系统可以实现高精度分离(图 3),在可控的流速下拖尾现象得到极大的缓解,其淋洗峰宽仅为 1.0mL 左右,海水的阴离子可以被有效分离,而且无拖尾现象(图 3b)。用阳离子树脂分离提纯 Li 元素时, ^7Li 同位素被优先淋洗出来,通过在线分析技术可以直观观测其在树脂上的分馏过程(图 3a)(淋洗条件:0.2mol/L 盐酸;层析柱尺寸:内径 4mm,长度 10cm;阳离子树脂 X12,100~200 目)。再如,利用 Ln 树脂分离提纯稀土元素时,Ba 元素往往是最早被淋洗下来,并且在自然流速下拖尾现象比较明显,极可能是扩散作用所导致,也可能是多次使用后树脂失效。

3.2 逆向淋洗提高元素富集效率

在实际应用中,分析者经常会有这样的需求,既希望能完成元素的分离提纯进行同位素分析^[20-21],又希望能将稀土元素作为整体回收进行元素含量分析^[4]。常见的稀土纯化方法有:液液萃取法^[22]、阳离子树脂配合 α -羟基异丁酸(α -HIBA)^[23-24]、稀土特效树脂等^[25-26]。凡涉及层析柱的方法,不可避免地存在淋洗体积的问题。

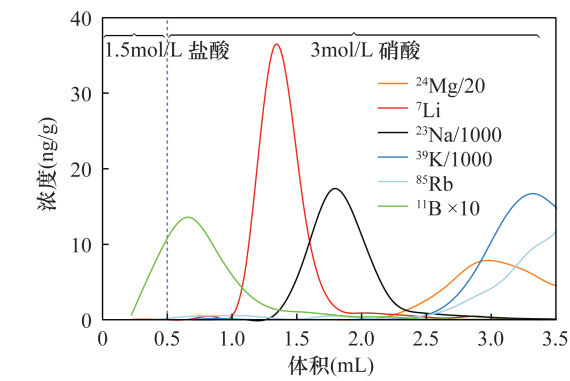
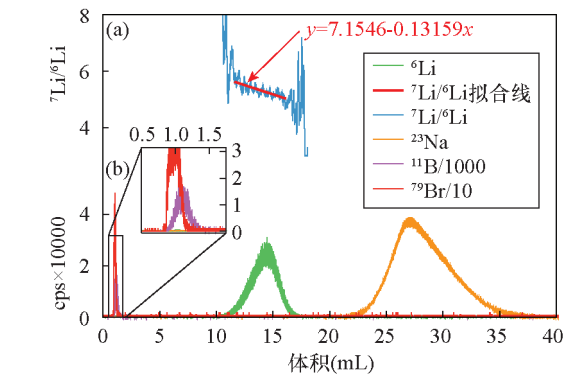


图 2 由于扩散等作用,自然流速下常会出现拖尾等现象
Fig. 2 Diffusion of boron ions on the column leading to tailing in the case of natural flow purification



a—在线锂同位素分析,重同位素优先被淋洗;
b—海水的在线淋洗峰。
图 3 在可控的流速下拖尾现象得到极大缓解
Fig. 3 Tailing phenomenon minimized with a precisely controlled elution flow

本系统可实现逆向淋洗,用最少的淋洗液实现元素的提取,而常规自然流速法只能单向淋洗(图 4)。在阳离子树脂的淋洗过程中,岩石样品中的绝大部分主量元素被较快地淋洗出来(淋洗顺序见图 5),大致遵循的淋洗顺序为碱金属元素自轻而重淋洗,然后是碱土金属元素自轻而重淋洗,而稀土元素由于其分配系数较大,被树脂强烈吸附(尤其是轻稀土)。淋洗液的体积正比于层析柱长度,因而正向、逆向淋洗体积比即为 L_1/L_2 。如图 4 所示,在同样的淋洗液条件下,逆向淋洗可以大大减少淋洗体积,从而提高元素的富集效率。

3.3 元素在树脂中的相对分配系数的校正

准确测定元素与树脂间的分配系数具有极大的现实意义,可根据分配系数直接拟定出淋洗步骤,然后利用实验进行优化。以 Mg 元素为例,Mg 在硝酸介质中的分配系数与碱金属元素相差较大,而在盐

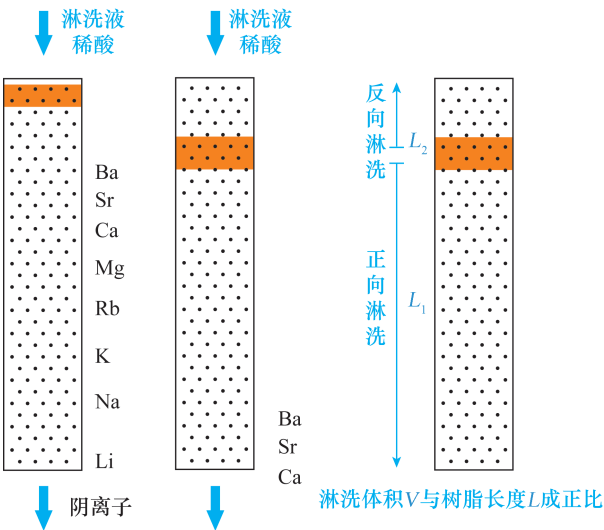


图 4 逆向淋洗可减少淋洗体积
Fig. 4 Eluting volume decreased by reversed column elution procedure

酸介质中 Mg 与其他碱土元素的分配系数相差较大(图 5),因而可先用硝酸除去碱金属元素,然后利用盐酸将 Mg 与其他碱土金属分离。

精确标定分配系数是分离提纯的关键,根据淋洗体积与元素和树脂之间分配系数的关系,高精度的淋洗液体积控制可直接测出精确的元素与树脂的分配系数关系。阳离子树脂中无论是盐酸还是硝酸介质,轻稀土总是在重稀土之后被淋洗出来。在盐酸介质中,在不同的酸度下离子的淋洗顺序不同,可能是由于不同浓度的氯离子对阳离子的络合作用改变了离子络合态,造成不同酸度下淋洗顺序不同。而在硝酸介质中,淋洗顺序受酸度影响较小。前人给出室温下的 Ce/La 在 Ln 树脂上分配系数比值为 2.1^[27-30],而本次研究通过长达 6 个小时高精度的体积控制,结合质谱仪在线分析技术,测算出两者的实际分配系数比值为 2.7。从图 3a 的数据可以计算出 Na/Li 在树脂上精确的分配系数比值为 1.9,而传统的离子与树脂间的分配系数是通过树脂与溶液长时间平衡^[31-32],然后分别测算树脂与溶液中离子浓度而获得(图 5)。本设备可简便、精确地分析出离子对之间的相对分配系数。

4 结论

本文研制的加压自动分离提纯系统可应用于元素含量和同位素分析,在精确可控的流速下,能有效缓解元素在层析柱上的扩散效应,从而提高地质样品中元素的分离富集效率。对于需要较长层析柱才能实现分离提纯的元素对,加压分离提纯系统可以

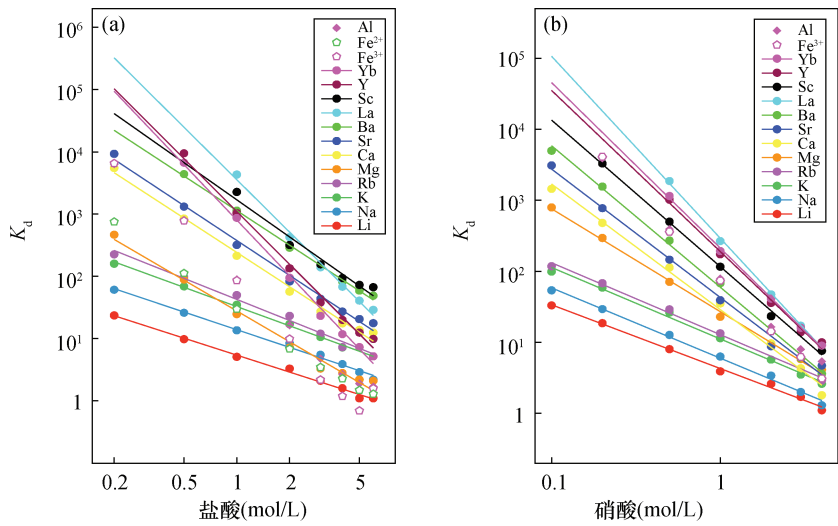


图5 (a)盐酸介质中离子在阳离子树脂中的分配系数^[31]; (b)硝酸介质中离子在阳离子树脂中的分配系数^[32]

Fig.5 Distribution coefficients of the cations on the resins with the solution of (a) hydrochloric acid^[31] and (b) nitric acid^[32]

节省分离时间,而使用长层析柱时自然流速极其缓慢,很难将这些元素对进行分离。

此外,利用加压自动提纯系统可获取高精度的在线淋洗曲线,从而直接获得元素对在树脂上的分配系数比值,该方法比传统的平衡法更准确、更方便。通过自由搭配树脂类型和选配淋洗液,可以实现同一样品多种同位素体系的分离提纯,对于常规手段需要大量淋洗液或者需要多次分离提纯的元素非常有效。该设备不仅能应用于地质样品的分离提纯研究,也能应用于校正元素在树脂中的相对分配系数。

5 参考文献

[1] Ireland T J, Tissot F L H, Yokochi R, et al. Teflon - HPLC: A novel chromatographic system for application to isotope geochemistry and other industries [J]. Chemical Geology, 2013, 357: 203 - 214.

[2] Romaniello S J, Field M P, Smith H B, et al. Fully automated chromatographic purification of Sr and Ca for isotopic analysis [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30: 1906 - 1912.

[3] Retzmann A, Zimmermann T, Pröfrock D, et al. A fully automated simultaneous single - stage separation of Sr, Pb, and Nd using DGA resin for the isotopic analysis of marine sediments [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2017, 409: 1 - 18.

[4] Wuttig K, Townsend A T, van der Merwe P, et al. Critical evaluation of a sea FAST system for the analysis of trace metals in marine samples [J]. Talanta, 2019, 197: 653 - 668.

[5] Zhu Z Y, Yang T, Zhu X K. Achieving rapid analysis of Li isotopes in high - matrix and low - Li samples with

MC - ICP - MS: New developments in sample preparation and mass bias behavior of Li in ICPMS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019, 34: 1503 - 1513.

[6] Zhu Z Y, Jiang S Y, Yang T, et al. Improvements in Cu - Zn isotope analysis with MC - ICP - MS: A revisit of chemical purification, mass spectrometry measurement and mechanism of Cu/Zn mass bias decoupling effect [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2015, 393: 34 - 40.

[7] 刘纯瑶, 苟龙飞, 邓丽, 等. 离子交换过程中锂同位素分馏对锂同位素测试准确度的影响 [J]. 岩矿测试, 2019, 38(1): 35 - 44.

Liu C Y, Gou L F, Deng L, et al. Effects of Li isotopic fractionation during ion exchange on the measurement accuracy of Li isotopes [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(1): 35 - 44.

[8] 濮巍, 高剑锋, 凌洪飞, 等. 利用 DCTA 和 HIBA 快速有效分离 Rb - Sr、Sm - Nd 的方法 [J]. 南京大学学报 (自然科学版), 2005, 41(2): 445 - 450.

Pu W, Gao J F, Ling H F, et al. Separation method of Rb - Sr, Sm - Nd using DCTA and HIBA [J]. Journal of Nanjing University (Natural Sciences), 2005, 41(2): 445 - 450.

[9] 尹鹏, 何倩, 何会军, 等. 离子交换树脂法分离沉积物中铈和钕的影响因素研究 [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.

[10] 唐索寒, 李津, 梁细荣, 等. 钕同位素比值¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd

- 标准溶液研制[J]. 岩矿测试, 2017, 36(2): 163–170.
- Tang S H, Li J, Liang X R, et al. Reference material preparation of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(2): 163–170.
- [11] 张乐, 任钟元, 丁相礼, 等. 微钻取样 – TIMS/MC – ICPMS 和 LA – MC – ICPMS 分析矿物岩石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的技术比较[J]. 岩矿测试, 2014, 33(5): 615–624.
- Zhang L, Ren Z Y, Ding X L, et al. A comparison of microdrilling – TIMS/MC – ICPMS and LA – MC – ICPMS for micro – sample Sr isotope measurement[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(5): 615–624.
- [12] Glennon K J, Osborn J M, Burns J D, et al. Measuring key Sm isotope ratios in irradiated UO_2 for use in plutonium discrimination nuclear forensics[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2019, 320(2): 405–414.
- [13] Garcia – Valls R, Hrdlicka A, Perutka J, et al. Separation of rare earth elements by high performance liquid chromatography using a covalent modified silica gel column[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 439: 247–253.
- [14] 李立武, 刘艳, 王先彬, 等. 高真空与脉冲放电电气相色谱联用装置研发及其在岩石脱气化学分析中的应用[J]. 岩矿测试, 2017, 36(3): 222–230.
- Li L W, Liu Y, Wang X B, et al. Development of a combined device with high vacuum and pulsed discharge gas chromatography and its application in chemical analysis of gases from rock samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(3): 222–230.
- [15] Schwantes J M, Rundberg R S, Taylor W A, et al. Rapid, high – purity, lanthanide separations using HPLC[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 418(1–2): 189–194.
- [16] Datta A, Sivaraman N, Srinivasan T G, et al. Single – stage dual – column HPLC technique for separation and determination of lanthanides in uranium matrix: Application to burnup measurement on nuclear reactor fuel[J]. Nuclear Technology, 2013, 182(1): 84–97.
- [17] Liu X M, Li W S. Optimization of lithium isotope analysis in geological materials by quadrupole ICP – MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019, 34(8): 1708–1717.
- [18] Brugger J, McPhail D C, Black J, et al. Complexation of metal ions in brines: Application of electronic spectroscopy in the study of the $\text{Cu}(\text{II})$ – LiCl – H_2O system between 25°C and 90°C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(16): 2691–2708.
- [19] Bjerrum J, Lukes I. The iron(III) – chloride system. A study of the stability constants and of the distribution of the tetrachloro species between organic solvents and aqueous chloride solutions [J]. Acta Chemica Scandinavica, 1986, A40: 31–40.
- [20] Lee S G, Tanaka T. Determination of Eu isotopic ratio by multi – collector inductively coupled plasma mass spectrometry using a Sm internal standard [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2019, 156: 42–50.
- [21] Lee S G, Asahara Y, Tanaka T, et al. La – Ce and Sm – Nd isotopic systematics of Early Proterozoic leucogranite with tetrad REE pattern[J]. Chemical Geology, 2010, 276(3–4): 360–373.
- [22] Panigrahi M, Grabda M, Kozak D, et al. Liquid – liquid extraction of neodymium ions from aqueous solutions of NdCl_3 by phosphonium – based ionic liquids [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 171: 263–269.
- [23] Tanaka T, Lee S G, Kim T, et al. Precise determination of 14 REEs in GSJ/AIST geochemical reference materials JCp – 1 (coral) and JCt – 1 (giant clam) using isotope dilution ICP – quadrupole mass spectrometry [J]. Geochemical Journal, 2018, 52(1): 75–79.
- [24] Colim A N, do Nascimento P C, Wiethan B A, et al. Reversed – phase high – performance liquid chromatography for the determination of 15 rare earth elements in surface water sample collected in a mining area from Lavras do Sul/RS, Brazil [J]. Chromatographia, 2019, 82(5): 843–856.
- [25] Amr M A, Dawood N D A, Helal A I, et al. Rare earth elements and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio measurements using tandem ICP – CRC – MS/MS: Characterization of date palm (Phoenix dactylifera L.) [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(8): 1554–1565.
- [26] Lei H L, Yang T, Jiang S Y, et al. A simple two – stage column chromatographic separation scheme for strontium, lead, neodymium and hafnium isotope analyses in geological samples by thermal ionization mass spectrometry or multi – collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Separation Science, 2019, 42(20): 3261–3275.
- [27] Golloch A. Handbook of rare earth elements[M]. De Gruyter Press, 2017.
- [28] Small H, Stevens T S, Bauman W C. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection [J]. Analytical Chemistry, 1975, 47: 1801–1809.
- [29] Horwitz E P, Bloomquist C A. Chemical separations for super – heavy element searches in irradiated uranium targets[J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1975, 37: 425–434.

[30]

Pin C,Zalduegui J. Sequential separation of light rare – earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks [J]. Analytica Chimica Acta, 1997,339:79 – 89.

[31]

Strelow F W E. Distribution coefficients and ion exchange behavior of 46 elements with a macroreticular cation exchange resin in hydrochloric acid [J]. Analytical Chemistry,1984,56:1053 – 1056.

[32]

Strelow F W E. An ion exchange selectivity scale of cations based on equilibrium distribution coefficients [J]. Analytical Chemistry,1960,32:1185 – 1188.

A Fully Automated Chemical Separation and Purification System and Its Application to Isotope Analysis

ZHU Zhi – yong¹, ZHU Xiang – kun¹, YANG Tao²
(1. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;
2. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The automated chemical separation and purification system could minimize the tailing effect of ions on the chromatographic column.
- (2) The combined chromatographic columns were applied to the automated chemical separation and purification system.
- (3) Reversed elution was achieved with the automated chemical separation and purification system.

ABSTRACT

BACKGROUND: Critical problems such as ion diffusion and uncontrollable flow rate exist when applying the traditional natural flow chromatography column method to isotope analysis. The proposed automated chemical purification system improves the efficiency of isotope analysis, and reduces the time required for element purification.

OBJECTIVES: To develop an automated chemical separation and purification system.

METHODS: The automated chemical separation and purification system was composed of multi – way valves, plunger pump, autosampler, etc. All of the components were connected using a computer and each of them can be controlled independently. By combining two chromatographic columns multiple functions can be achieved, including reversed elution, which cannot be achieved by the traditional natural flow chromatography column method. In order to investigate the performance of the automated chemical separation and purification system, fresh seawater was purified with the proposed system and the traditional method simultaneously.

RESULTS: The elution peak of boron had a width of 2. 5mL to 3. 0mL for the traditional method, but only ca. 1.0mL for the proposed system, if the loading volume of seawater was 1.0mL. The flow rate of the elution depended on the acidity using the traditional natural flow chromatography column method. However, the flow rate could be strictly controlled with the automated chemical separation and purification system.

CONCLUSIONS: The precisely controlled flow rate of the system makes an easier prediction of the elution time and elution peak. The reversed column technology of the system can be applied to the separation and purification of elements for isotope analysis.

KEY WORDS: automatic separation and purification; isotope analysis; combined chemical columns; partitioning coefficient