

朱志勇, 潘辰旭, 朱祥坤. 利用套柱法快速分离提纯 Sr 和 Nd 元素[J]. 岩矿测试, 2020, 39(4): 515 - 524.

ZHU Zhi - yong, PAN Chen - xu, ZHU Xiang - kun. Rapid Purification of Sr and Nd for Isotope Analysis with Multiple - column Method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(4): 515 - 524.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201908120126】

利用套柱法快速分离提纯 Sr 和 Nd 元素

朱志勇, 潘辰旭, 朱祥坤

(自然资源部同位素地质实验室, 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037)

摘要: 样品放射性成因 Sr - Nd 同位素比值受控于源区初始同位素组成、放射性元素母体与子体相对丰度, 以及衰变时间等因素。它们具有极强的示踪能力, 因而地质学领域有广泛的应用。传统的 Sr - Nd 同位素分析使用的是阳离子树脂, 提纯 Nd 元素时往往涉及有机试剂以及调节 pH 值等操作, 其分析效率较低。近年来特效树脂的出现使得分离这些元素变得简单, 但是受硫酸根等因素影响, 特效树脂使用次数有限。为了提高分析效率, 缩短分析时间, 本文开发了一种套柱法, 该方法结合阳离子树脂和特效树脂, 实现了 Sr - Nd 元素的快速分离, 并且能延长特效树脂的使用寿命。实验采用阳离子树脂、Sr 特效树脂和 LN 稀土特效树脂对玄武岩 BCR - 2 标样进行了分析。Sr - Nd 回收率均 > 90%, BCR - 2 玄武岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.705016 ± 0.000016 ($n=36, 1\text{SD}$), $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值为 0.512624 ± 0.000012 ($n=39, 1\text{SD}$), 与前人 TIMS 法获得的结果吻合 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}: 0.705000 \sim 0.705023$; $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}: 0.512630 \sim 0.512650$)。最终分离提纯的溶液中 $^{85}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 值小于 0.01, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 值小于 0.001, 表明该方法可以高效分离 Rb - Sr 和 Sm - Nd, 实现 Sr、Nd 同位素的准确分析。

关键词: Sr - Nd 同位素; 特效树脂; 拖尾; 叠柱法; 快速提纯

要点:

- (1) 阳离子树脂和特效树脂层析柱的串联使用可缩短样品分离提纯时间。
- (2) 可拆卸串联层析柱避免了硫酸根对特效树脂的影响。
- (3) 该方法可实现硅酸盐样品中 Rb - Sr 和 Sm - Nd 元素的高效分离。

中图分类号: O628

文献标识码: A

Rb - Sr 和 Sm - Nd 两个衰变体系中, 四种元素均为不相容元素, 但是元素之间地球化学性质存在差异。子体和母体元素在不同的地质作用过程中迁移或富集能力不同, 经过地质历史衰变, 使得 Sr - Nd 同位素具有极强的示踪源区的能力^[1]和厘定地质时间的作用^[2]。因而, Sr - Nd 同位素被广泛应用于地质学研究, 快速分离提纯和准确分析 Sr - Nd 同位素是地质学研究的迫切需求^[3]。

由于 Rb - Sr 之间存在同质异位素干扰 (^{87}Rb 与 ^{87}Sr), 需要质谱仪的质量分辨率 ($M/\Delta M$) 至少达到 280000^[4] 才可将两者分离, 而一般的 MC - ICP - MS 质量分辨率仅在 10000 以内^[5], 热电离质谱

(TIMS) 则更低, 质量分辨率仅在 1000 左右^[6], 因此常见质谱仪无法将两者分离。在电感耦合等离子体质谱 (ICP - MS) 中 Rb^+ 和 Sr^+ 离子化学性质不同, 通过碰撞反应气可以在质谱仪中实现两者分离, 这使得微区 Rb - Sr 定年分析成为可能^[7-10], 然而要想获得高精度的 Sr 同位素数据, 利用层析柱分离提纯 Rb - Sr 目前仍然是必备的前处理过程^[11]。常见的阳离子法分离 Rb 和 Sr 仅仅满足于将 Rb 和 Sr 的分离, 而忽视了 Mg 和 Ca 元素^[12]。如果仅仅满足于 Rb 和 Sr 的分离, Ca 元素的淋洗峰必然会介于两者之间, 这是由于盐酸介质中 Rb、Ca、Sr 在阳离子树脂上的分配系数总是满足 $K_{\text{Rb}} < K_{\text{Ca}} < K_{\text{Sr}}$ ^[13-14],

收稿日期: 2019 - 08 - 12; 修回日期: 2019 - 11 - 26; 接受日期: 2020 - 01 - 11

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.

在低于 3mol/L 的硝酸介质中同样满足此顺序^[15]。如果使用 TIMS 分析 Sr 同位素, 仅仅分离 Rb - Sr, 对 Sr 同位素测试影响不大, 即使没有彻底分离两者, TIMS 也可通过控制灯丝温度, 让 Rb 选择性电离, 从而实现 Sr 同位素的高精度分析^[16]。由于多接收电感耦合等离子体质谱(MC - ICP - MS)可以高效便捷地分析同位素, 而且等离子体可以电离一些在传统 TIMS 方法无法电离的元素, 受到越来越多的应用。但随之而来的是: MC - ICP - MS 几乎可以无差别地电离分析溶液中的基体元素, 以往没有被很好分离的 Rb - Sr 样品, 在 MC - ICP - MS 中同质异位素的干扰不得被重新考虑, 复杂基体元素以及随之出现的潜在干扰等问题逐渐显现。所以, 重新审视传统的阳离子法显得尤为必要。以往阳离子树脂法分离提纯 Nd 元素需要使用 pH 调谐液, 操作比较费时, 在阳离子树脂中 Sm 比 Nd 优先淋洗, 仅满足于分离 Sm - Nd, 易将轻稀土 La - Ce - Pr 混入 Nd。如果使用 TIMS 分析 Nd 同位素, 混入的轻稀土元素可通过控制激发温度将其与 Nd 分离, 对 Nd 同位素测试影响不大, 而使用 MC - ICP - MS 分析 Nd 同位素时, 轻稀土同时被电离, 当 Nd 的信号值满足分析需求时, 如法拉第杯没有被有效配置, 轻稀土信号可能会超出检测器量程, 从而对设备造成损伤。总之, 随着分析设备的改变, 元素分离提纯应满足新的测试要求。

一种可替代的方法是采用 Sr 特效树脂^[17-19]和 Ln 镧系特效树脂^[20], 它们分别对 Sr 和稀土元素有特别的吸附(或络合)能力, 可以快速将它们从基体元素中分开, 然而在实际操作过程中发现了几个问题: 大量的基体元素常在特效树脂上残留, 形成本底, 尤其是 Pb 在 Sr 特效树脂上本底的累积; 尽管上柱分离之前样品会经过严格的离心, 但残留的悬浮物会对特效树脂的功效产生很大的影响; 含硫样品在消解后会形成硫酸根, Sr 特效树脂有效萃取成分为二环己基 18 冠醚 6(DCH₁₈C₆), 并以辛醇为稀释剂, 而镧系特效树脂有效成分为双(2 - 乙基己基)磷酸酯均为有机质, 硫酸根会破坏其活性, 并且可能会与之反应, 这会导致树脂功效的降低和 Ba 元素的拖尾效应。由于 Sr 特效树脂和镧系特效树脂居高不下的价格, 如何在兼顾效率的情况下提高树脂的使用寿命也是一个难题。所以, 本文将研制一种适合 MC - ICP - MS 分析 Sr - Nd 同位素的分离提纯流程。该流程使用套柱法, 可以避免硫酸根与特效树脂的接触; 离心后残留的悬浮物不会接触特效

树脂; 分离过程中最大限度地避免了频繁的蒸干—转介质—再溶解过程, 从而既提高了分离效率, 又能延缓树脂的失效。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

本实验使用 Agilent 7500 四极杆电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司)进行淋洗曲线标定, 淋洗液不经过蒸干过程, 将淋洗液直接稀释 10 ~ 20 倍上机测试。所有样品消解和实际纯化均是在 1000 级洁净实验室内完成。阳离子树脂淋洗曲线分辨率为每 5 滴取一次样, 其他树脂为每 1mL 取一次样。

1.2 实验材料和主要试剂

本实验采用 Bio - Rad 公司生产的 AG50W X8 阳离子树脂, 以及 Triskem 公司生产的 Sr - Spec 特效树脂(100 ~ 150 μ m)与 LN 镧系特效树脂(100 ~ 150 μ m)。装填阳离子树脂与 Sr 特效树脂的层析柱尺寸为 Bio - Rad 公司的聚乙烯微柱 6mm \times 2cm (内径 \times 高度), 装填 LN 树脂层析柱为石英柱, 其规格为 4mm \times 5cm (内径 \times 高度)。

分离提纯的母液为消解后的花岗岩标准物质 GBW07103(GSR - 1), 以及用单元素标准溶液(国家标准物质研究中心)配制而成的混合标准溶液。本实验以玄武岩标样 BCR - 2(美国地质调查局)为研究对象来验证该方法的可靠性。

盐酸、硝酸等试剂为分析纯(北京化工试剂厂), 经过二次亚沸蒸馏提纯; 氢氟酸为分析纯(北京化工试剂厂), 经一次亚沸蒸馏提纯。

1.3 分离提取流程

淋洗流程主要有以下 5 个步骤。实验涉及 3 种层析柱: 阳离子微柱(棕色)、Sr 特效微柱(白色)、LN 镧系特效树脂(长石英柱)。

第一步: 将 0.5mL 样品(1mol/L 盐酸)加载到阳离子微柱上, 然后用 3mL 1.5mol/L 盐酸将 SO₄²⁻、Br⁻、I⁻、B(OH)₄⁻ 等阴离子以及 Li⁺、Na⁺ 等阳离子去除。

第二步: 将阳离子微柱和 Sr 特效微柱串联, 用 3mL 3mol/L 硝酸将 Ba、Sr、Ca、Rb 等元素从阳离子树脂上洗出, 在此酸度下, 下层的 Sr 特效树脂可将 Ba 和 Sr 强烈吸附, 而 Ca 和 Rb 等元素直接流入废液中。

第三步: 将阳离子微柱和 Sr 特效微柱分离, 用 6mL 7mol/L 硝酸将阳离子树脂中的稀土元素淋洗

下来,将淋洗液蒸干转成 1mL 0.1mol/L 盐酸中备用。

第四步:用 10mL 7mol/L 硝酸淋洗 Sr 特效树脂,淋洗出 Ba 元素,再用 10mL 0.05mol/L 硝酸淋洗出 Sr 元素。

第五步:将第三步获得的样品加载到 LN 镧系特效树脂上,用 8mL 0.1mol/L 盐酸去除 Ba 元素,用 8mL 0.2mol/L 盐酸去除 La 和部分 Ce,然后用 19mL 0.2mol/L 盐酸淋洗出 Nd,此时 Sm 和 Nd 已经彻底分离了,用 6mL 1mol/L 盐酸将 Sm - Eu - Gd 作为一个整体淋洗出来,然后用 7mol/L 盐酸清洗出重稀土元素。

2 结果与讨论

2.1 硫酸根在阳离子树脂上的行为

如果直接将样品加载到 Sr 特效树脂上或者 LN 镧系特效树脂上,样品中可能存在的硫酸根将不可避免地影响到这两种树脂,阳离子树脂对硫酸根不吸附,可直接被淋洗出,本次实验结果(图 1)与前人研究结果吻合^[21]。除本实验中的 SO_4^{2-} 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 外, Br^- 、 I^- 等阴离子也会被直接淋洗出树脂^[22]。流程中第一步的设计是为了避免硫酸根接触到 Sr 特效树脂,从而延缓了 Sr 特效树脂的失效,阳离子树脂的预处理还可阻挡样品中细微的悬浮物,有效保护 Sr 特效树脂。

2.2 套柱法与单柱法对比

纯阳离子树脂的淋洗曲线如图 2a 所示^[21],所用淋洗液标注于图 2a 上,大概遵循的规律是:第一主族元素先被淋洗下来,然后随着淋洗液酸度的提高第二主族的元素被淋洗下来,最后用浓酸淋洗出

稀土元素;而如果从 3.5mL 试剂开始将 Sr 特效树脂置于阳离子树脂之下,可以将 Ba - Sr 吸附到 Sr 特效树脂上。经过测算,淋洗第二主族元素过程中所使用的酸度条件完全可以确保 Ba - Sr 在 Sr 特效树脂上的吸附(图 2b)。这就意味着,淋洗液不需要蒸干,不需要转介质,可直接上样到 Sr 特效树脂上,因而本研究采用叠柱法,使 Ba - Sr 淋洗到 Sr 特效树脂上,节约了样品的处理时间。对比图 2a 和图 2b 可知,使用套柱法,完全可以将 Ba - Sr 截留到 Sr 特效树脂上,而 Ca、Rb 等元素直接穿过 Sr 特效树脂。

2.3 Sr - Nd 元素的纯化

2.3.1 Sr 特效树脂中 Sr 和 Ba 的分离

依次使用 10mL 7mol/L 硝酸和 0.05mol/L 硝酸可以在 Sr 特效树脂上将 Ba 和 Sr 淋洗出来(图 3),由于 Sr 是使用 0.05mol/L 硝酸淋洗,如此低浓度的酸甚至可以不用蒸干直接引入到 MC - ICP - MS 仪器中进行 Sr 同位素分析,如果样品中 Sr 浓度足够高。利用 MC - ICP - MS 进行 Sr 同位素分析时,除了 Kr 和 Rb 元素存在同质异位素干扰外,高电离能的电感耦合等离子体中稀土元素的二价离子也是不可忽视的干扰因素^[23-25],相比于阳离子树脂,利用 Sr 特效树脂的分离提纯可最大限度地避免双电荷的稀土元素离子对 Sr 同位素分析测试的干扰。结合 2.1 节中的讨论,硫酸根离子并未与 Sr 特效树脂接触。

2.3.2 LN 特效树脂的性质与 Nd 元素的分离

将重复使用一个月后的 LN 镧系特效树脂和新装填的树脂,采用完全相同的淋洗条件淋洗稀土混标,发现多次使用后其活性降低,容易形成 Ba 元素的拖尾(图 4a, 4b)。LN 树脂的有效成分为双(2 -

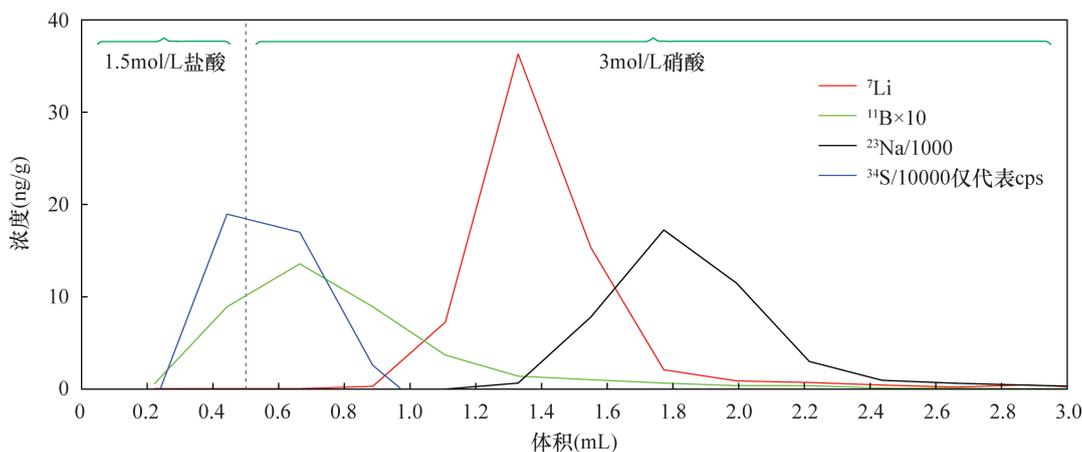


图 1 海水样品阳离子树脂淋洗曲线(其中 Li、B 和 Na 为元素浓度,S 为半定量信号值)

Fig. 1 Elution curve of the cation exchange resin for the seawater

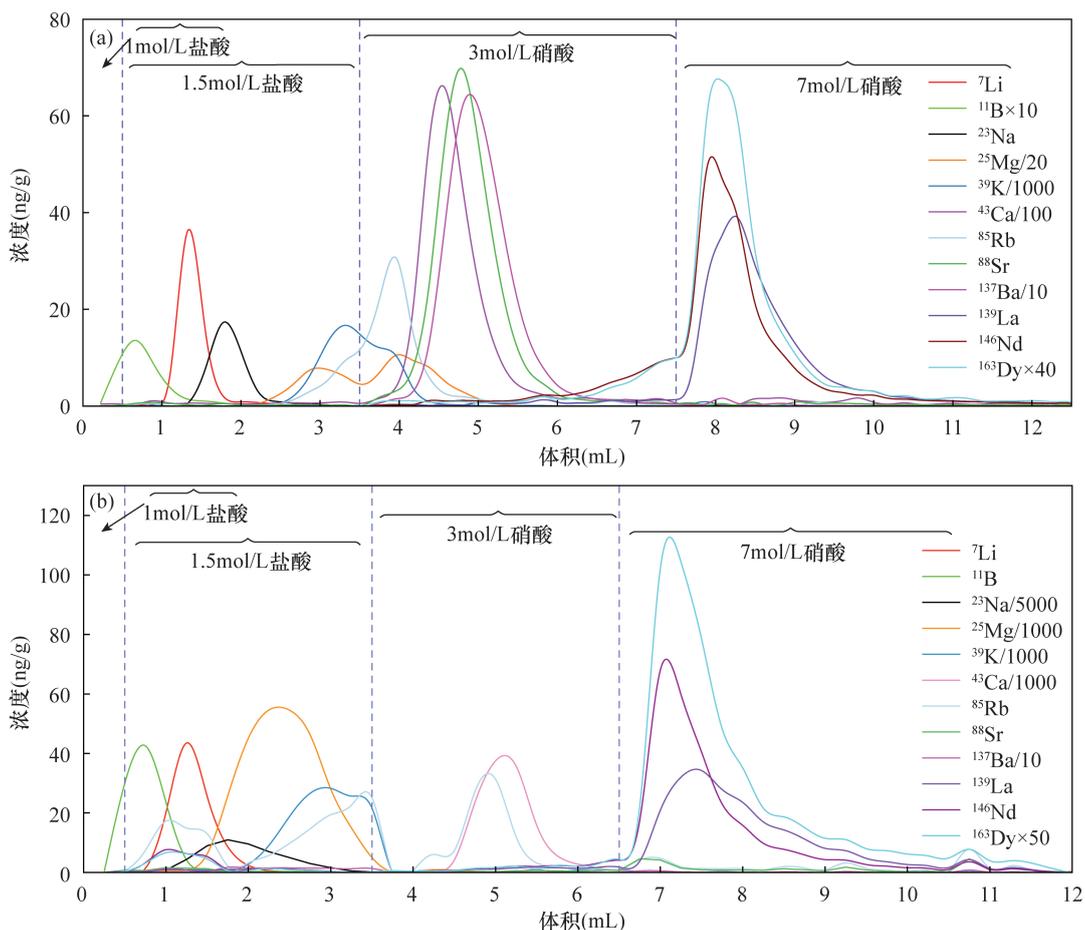


图2 套柱法可将 Ba - Sr 截留到 Sr 特效树脂上,而 Ca - Rb 不被 Sr 特效树脂吸附

Fig. 2 Absorption of Ba and Sr by the Sr specific resin, leaving Ca and Rb pass through the Sr specific resin directly

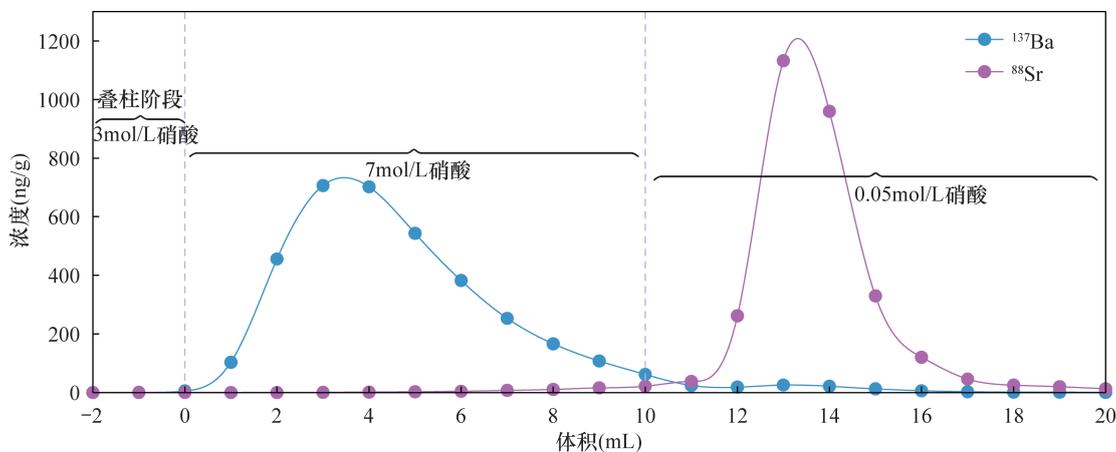


图3 Sr 特效树脂对 Ba - Sr 的高效分离

Fig. 3 High efficiency separation of Ba - Sr by Sr specific resin

乙基己基)磷酸酯,它是一种有机质,如果消解的样品不经处理直接加载到 LN 树脂上,会加速其失效。图 4a 中的树脂为仅用 LN 树脂对样品分离提纯,不经过阳离子树脂预分离。在此条件下,消解的样品

中可能含硫酸根或者未离心彻底的悬浮物,从而导致树脂分离效果变差,钡发生拖尾(图 4 中淋洗曲线为元素单标)。为了将尽可能少的离子和 LN 镧系特效树脂发生作用,在阳离子被 Sr 特效截取

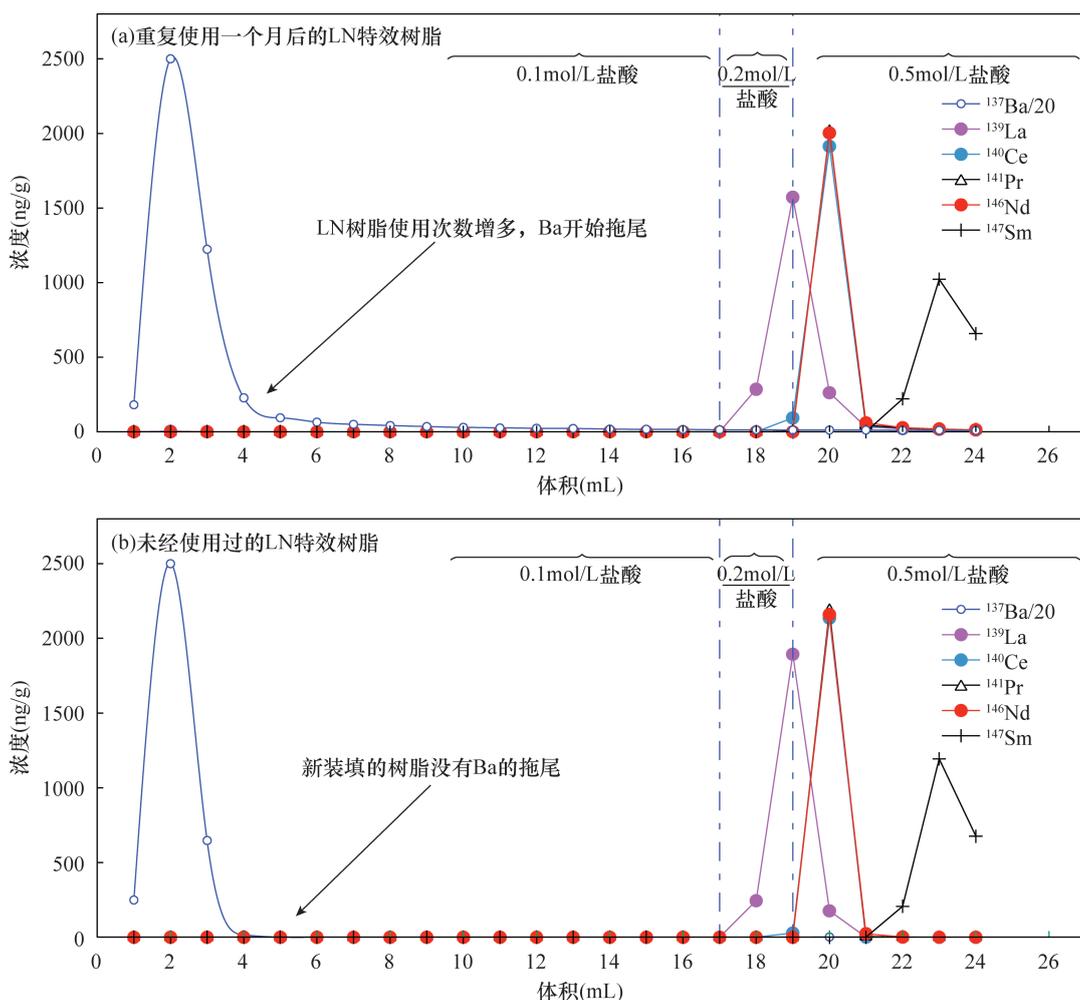


图4 连续使用一个月后的LN特效树脂相比于新装填的树脂Ba元素有明显的拖尾现象

Fig. 4 Tailing of Ba by using frequently for one month LN resins relative to the fresh LN resin

Sr - Ba元素后,用7mol/L硝酸将稀土元素收集(1.3节,第三步)。

由于稀土元素在树脂上吸附能力较强^[26],在无机酸介质中需要使用浓酸才能将其淋洗下来^[13-15]。如图2所示,继续在阳离子树脂上使用浓酸可将稀土作为一个整体回收,如果样品中稀土元素含量较低(低于1 μg/g),需要去除大量基体元素,该方法同样适用于从高基体样品中浓缩富集稀土元素实现元素含量的分析^[27-28]。回收的淋洗液需要蒸干,因为LN树脂使用环境为稀酸。

$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位素的分析测试最重要的是将Sm和Nd彻底分离以排除 ^{144}Sm 对 ^{144}Nd 同质异位素的干扰^[29-30],而如果要进行 ^{142}Nd 同位素分析还需将 ^{142}Ce 与 ^{142}Nd 彻底分离^[31-34]。同时还需要将La - Ce - Pr元素尽量分离出去,虽然它们对Nd没有同质异位素的干扰(^{142}Nd 除外)。对于平均地壳成分来看,La - Ce - Pr元素含量与Nd元素含量并

无数量级差异^[35],然而 ^{139}La 、 ^{140}Ce 和 ^{141}Pr 分别占La - Ce - Pr元素的99.9%、88.5%和100%,在使用质谱仪分析Nd同位素时,如果杯结构设置不当,很有可能会使得过量的La - Ce - Pr离子流直接进入质谱的法拉第杯中,从而对仪器的检测器造成致命伤害,因而除了彻底分离Sm元素外,尽可能降低La - Ce - Pr含量也是必须考虑的问题,在Nd含量较高的情况下甚至可适当缩减Nd元素的接受范围,牺牲一部分Nd元素以降低轻稀土含量(图5)。

2.4 硅酸盐标样的Sr和Nd同位素分析

称取BCR-2玄武岩国际标样50mg,利用1mL硝酸和2mL氢氟酸消解后,转换成盐酸介质,按照1.3节中的分离流程进行实验。将分离出的Sr和Nd分别利用MC-ICP-MS进行同位素分析, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值利用 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$ 校正; $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位素比值利用 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ 校正。采用该方法本次实验长期统计结果如图6所

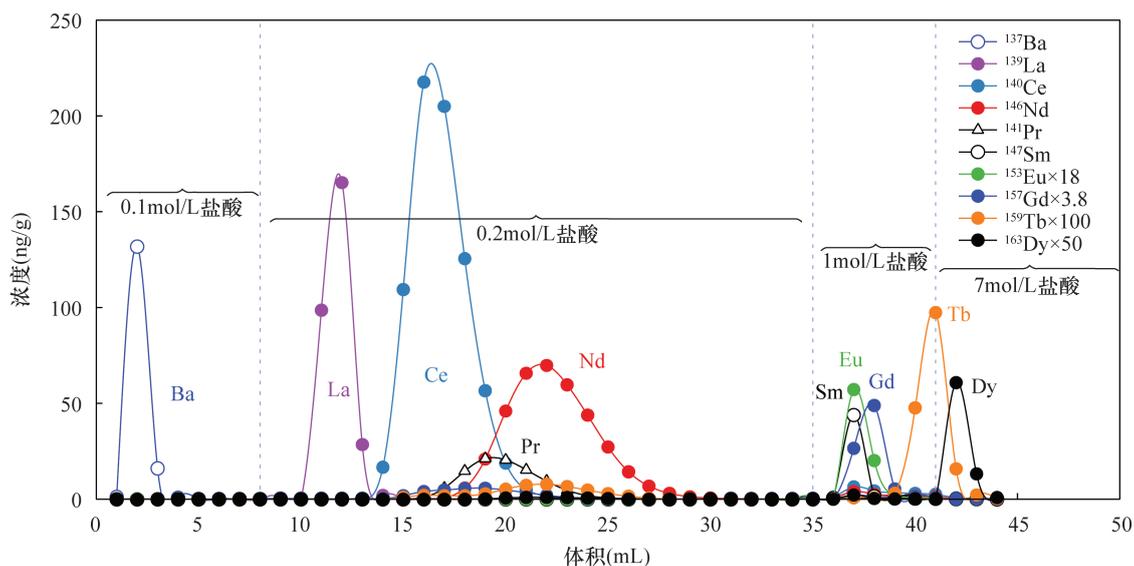


图 5 LN 树脂对 Nd - Sm 的高效分离, 而 Sm - Eu - Gd 可以作为元素对一起被收集

Fig. 5 High efficiency separation of Nd - Sm by LN resin, and Sm - Eu - Gd isolated together from the other rare earth elements

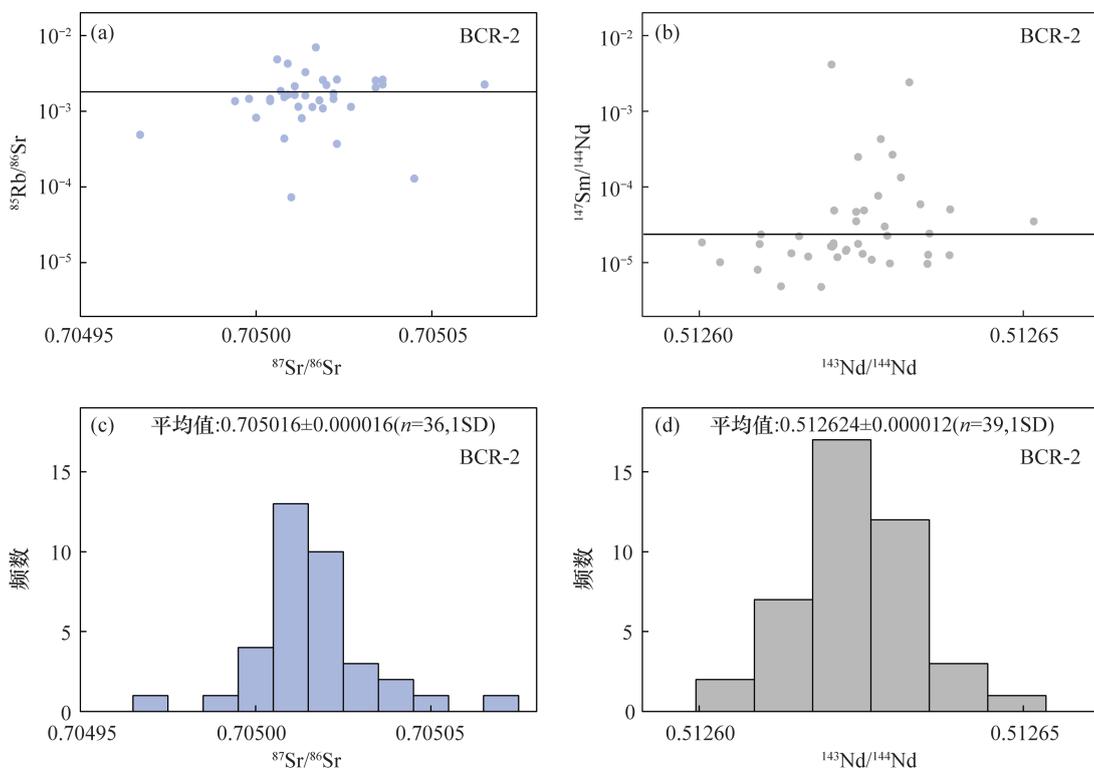


图 6 a, b—分离提纯后 BCR - 2 样品溶液中 Rb/Sr 与 Sm/Nd 比值; c, d—本研究获得的 BCR - 2 玄武岩标样 Sr - Nd 同位素统计值

Fig. 6 a, b—Corresponding Rb/Sr ratio and Sm/Nd ratio of the purified fraction of BCR - 2 solution; c, d—The Sr and Nd isotope composition of BCR - 2 basalt standard sample in this study

示, BCR - 2 玄武岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位素比值分别为 0.705016 ± 0.000016 ($n = 36, 1\text{SD}$) 和

0.512624 ± 0.000012 ($n = 39, 1\text{SD}$), 前人利用 TIMS 或者 MC - ICP - MS 法获得的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素值变

化范围为 0.705000 ~ 0.705023, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位素值变化范围为 0.512630 ~ 0.512650^[16-17,36-38], 本研究在误差范围内与前人研究报道值吻合。TIMS 结合阳离子树脂测得提纯后 BCR-2 标样 $^{85}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 值为 0.0009 左右^[16], 利用本流程结合 MC-ICP-MS 实测平均值为 0.0011。通常 TIMS 法获得的 $^{85}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 值比真实值要低, 可见本实验流程即便是利用 MC-ICP-MS 分析, 分离效果并不逊于传统阳离子法。总之, 样品分离物中 $^{85}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 值低于 0.01, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 值低于 0.001 (图 6), 表明该方法能有效分离提纯 Sr 和 Nd 元素, 满足 Sr 和 Nd 同位素高精度分析的需求。

3 结论

传统阳离子树脂法, 仅使用一种树脂, 但是所需试剂种类多, 耗时长; 随着特效树脂的出现, 研究人员将几种树脂填充在一根层析柱中^[36], 使得所有树脂都需经历高通量离子和高酸度试剂的淋洗, 这不利于树脂的维护, 限制了树脂的使用次数。本研究提出的 Sr-Nd 分离流程是一种可拆卸的套柱法。该方法使用的树脂量少, 降低了淋洗液体积。这种可拆卸的套柱法避免了硫酸根对两种特效树脂的破坏, 避免了高强度酸频繁淋洗特效树脂, 也避免了 Ba-Sr 淋洗液的蒸干过程, 从而节省了分离时间。

套柱法既是对特效树脂的保护, 也可延长其使用寿命。利用本流程对硅酸盐标样 BCR-2 进行分离提纯, Sr 和 Nd 的回收率均 > 90%, 淋洗液中 $^{85}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 值低于 0.01, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 值低于 0.001。BCR-2 标样的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位素比值分别为 0.705016 ± 0.000016 ($n = 36, 1\text{SD}$) 和 0.512624 ± 0.000012 ($n = 39, 1\text{SD}$), 这与前人的报道值吻合。

本研究建立的 Sr、Nd 分离方法, 无论是分离效果还是测试精度、准确度均满足 Sr、Nd 同位素测试需求, 且可有效保护特效树脂。该实验流程未来可应用于稀土元素 Eu 的分离提纯, 具体实验条件仍需进一步的深入研究。

4 参考文献

[1] Fisher C, Bauer A, Vervoort J. Disturbances in the Sm-Nd isotope system of the Acasta Gneiss Complex—Implications for the Nd isotope record of the early Earth [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020, 530: 115900.

[2] Tillberg M, Drake H, Zack T, Kooijman E, et al. *In situ* Rb-Sr dating of slicken fibres in deep crystalline basement faults [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 1-13.

[3] Pin C, Gannoun A, Dupont A. Rapid, simultaneous separation of Sr, Pb, and Nd by extraction chromatography prior to isotope ratios determination by TIMS and MC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(10): 1858-1870.

[4] Wang M, Audi G, Kondev F G, et al. The AME2016 atomic mass evaluation (II). Tables, graphs and references [J]. *Chinese Physics C*, 2017, 41(3): 030003.

[5] Vanhaecke F, Degryse P. *Isotopic analysis* [M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.

[6] Makishima A. *Thermal ionization mass spectrometry (TIMS): Silicate digestion, separation, and measurement* [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2016.

[7] Egli D, Müller W, Mancktelow N. Laser-cut Rb-Sr microsampling dating of deformational events in the Mont Blanc—Aiguilles Rouges region (European Alps) [J]. *Terra Nova*, 2016, 28(1): 35-42.

[8] Bolea-Fernandez E, van Malderen S J M, Balcaen L, et al. Laser ablation-tandem ICP-mass spectrometry (LA-ICP-MS/MS) for direct Sr isotopic analysis of solid samples with high Rb/Sr ratios [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(2): 464-472.

[9] Hogmalm K J, Zack T, Karlsson A K O, et al. *In situ* Rb-Sr and K-Ca dating by LA-ICP-MS/MS: An evaluation of N_2O and SF_6 as reaction gases [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(2): 305-313.

[10] Zack T, Hogmalm K J. Laser ablation Rb/Sr dating by online chemical separation of Rb and Sr in an oxygen-filled reaction cell [J]. *Chemical Geology*, 2016, 437: 120-133.

[11] Korkisch J. *Handbook of ion exchange resins: Their application to inorganic analytical chemistry (Volume VI)* [M]. Boca Raton: CRC Press, 1989.

[12] 濮魏, 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(4): 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(4): 445-450.

[13] 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(6):1053 – 1056.
- [14] Strelow F W E. An ion exchange selectivity scale of cations based on equilibrium distribution coefficients [J]. Analytical Chemistry, 1960, 32(9):1185 – 1188.
- [15] Strelow F W E, Rethemeyer R, Bothma C J 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.
- [16] Li C F, Li X H, Li Q L, et al. Rapid and precise determination of Sr and Nd isotopic ratios in geological samples from the same filament loading by thermal ionization mass spectrometry employing a single – step separation scheme [J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 727:54 – 60.
- [17] Li C F, Chu Z Y, Guo J H, et al. A rapid single column separation scheme for high – precision Sr – Nd – Pb isotopic analysis in geological samples using thermal ionization mass spectrometry [J]. Analytical Methods, 2015, 7(11):4793 – 4802.
- [18] 尹鹏, 何倩, 何会军, 等. 离子交换树脂法分离沉积物中锶和钆的影响因素研究 [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.
- [19] 韦刚健, 刘颖, 涂湘林, 等. 利用选择性特效树脂富集分离岩石样品中的锶钆和钆 [J]. 岩矿测试, 2004, 23(1):11 – 14.
- Wei G J, Liu Y, Tu X L, et al. Separation of Sr, Sm and Nd in mineral and rock samples using selective specific resins [J]. Rock and Mineral Analysis, 2004, 23(1):11 – 14.
- [20] Glennon K J, Osborn J M, Burns J D, et al. Measuring key Sm isotope ratios in irradiated UO₂ for use in plutonium discrimination nuclear forensics [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2019, 320(2):405 – 414.
- [21] 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(7):1503 – 1513.
- [22] 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 Z Y, Zhu X K, Yang T. A fully automated chemical separation and purification system and its application to isotope analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(3):384 – 390.
- [23] Woodhead J, Swearer S, Hergt J, et al. *In situ* Sr – isotope analysis of carbonates by LA – MC – ICP – MS: Interference corrections, high spatial resolution and an example from otolith studies [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2005, 20(1):22 – 27.
- [24] Yang Y H, Wu F Y, Wilde S A, et al. *In situ* perovskite Sr – Nd isotopic constraints on the petrogenesis of the Ordovician Mengyin kimberlites in the North China Craton [J]. Chemical Geology, 2009, 264(1 – 4):24 – 42.
- [25] Davidson J, Tepley III F, Palacz Z, et al. Magma recharge, contamination and residence times revealed by *in situ* laser ablation isotopic analysis of feldspar in volcanic rocks [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2001, 184(2):427 – 442.
- [26] Khawassek Y M, Eliwa A A, El Sayed A H, et al. Adsorption of rare earth elements by strong acid cation exchange resin thermodynamics, characteristics and kinetics [J]. Applied Sciences, 2019, 1(1):51.
- [27] Zawisza B, Pytlakowska K, Feist B, et al. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: A review [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(12):2373 – 2390.
- [28] Li W, Jin X, Gao B, et al. Analysis of ultra – low level rare earth elements in magnetite samples from banded iron formations using HR – ICP – MS after chemical separation [J]. Analytical Methods, 2014, 6(15):6125 – 6132.
- [29] Chu Z, Chen F, Yang Y, et al. Precise determination of Sm, Nd concentrations and Nd isotopic compositions at the nanogram level in geological samples by thermal ionization mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, 24(11):1534 – 1544.
- [30] 唐索寒, 李津, 梁细荣, 等. 钆同位素比值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 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd isotope ratio [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(2):163 – 170.
- [31] Li C F, Wang X C, Li Y L, et al. Ce – Nd separation by solid – phase micro – extraction and its application to high – precision ¹⁴²Nd/¹⁴⁴Nd measurements using TIMS in geological materials [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30(4):895 – 902.
- [32] Pin C, Gannoun A. A triple tandem columns extraction chromatography method for isolation of highly purified

- neodymium prior to $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratios determinations [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(2):310–318.
- [33] Caro G, Bourdon B, Birck J L, et al. High – precision $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ measurements in terrestrial rocks: Constraints on the early differentiation of the Earth’s mantle [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(1):164–191.
- [34] Upadhyay D, Scherer E E, Mezger K. Fractionation and mixing of Nd isotopes during thermal ionization mass spectrometry; Implications for high precision $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ analyses [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(4):561–568.
- [35] Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust [J]. *Treatise on Geochemistry*, 2003, 3:659.
- [36] 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.
- [37] Jweda J, Bolge L, Class C, et al. High precision Sr – Nd – Hf – Pb isotopic compositions of USGS reference material BCR – 2 [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40(1):101–115.
- [38] Weis D, Kieffer B, Maerschalk C, et al. High – precision isotopic characterization of USGS reference materials by TIMS and MC – ICP – MS [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7(8):1–30.

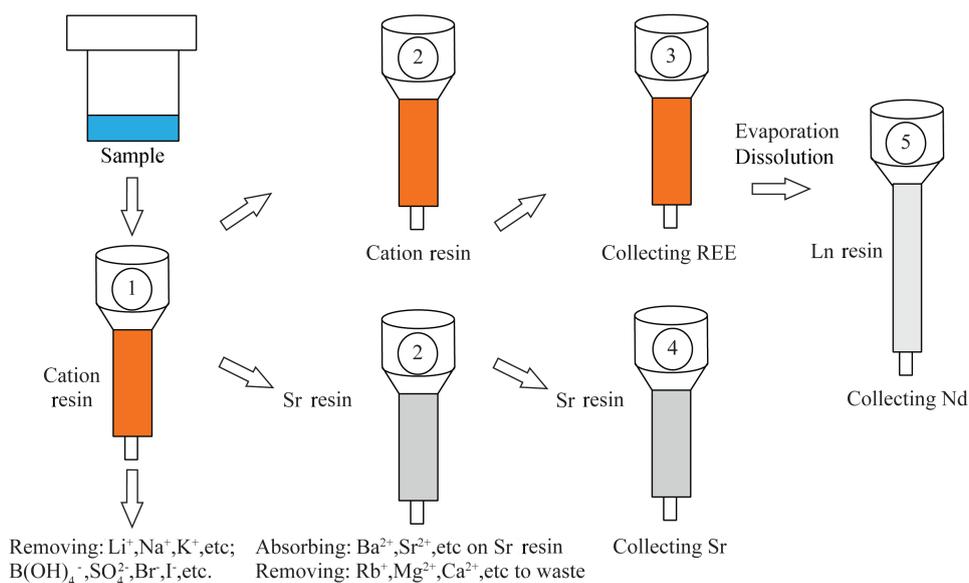
Rapid Purification of Sr and Nd for Isotope Analysis with Multiple – column Method

ZHU Zhi – yong, PAN Chen – xu, ZHU Xiang – kun

(Key Laboratory of Isotope Geology, Ministry of Natural Resources; Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The serial use of cation resin and special resin chromatography column can shorten the sample separation and purification time.
- (2) The detachable serial chromatography column avoids the influence of sulfate on the special resin.
- (3) The chemical procedure proposed in this study could be used for separating Sr from Rb and Nd from Sm effectively.



ABSTRACT

BACKGROUND: The Sr and Nd isotopic compositions of a sample depend on its initial isotopic ratios, the ratios between the parent nuclide and daughter product, and the decay time. Due to their significance for the tracing of reservoirs, they were widely applied in the geological studies. Traditional cation resin was applied to purify Sr and Nd for isotope analysis, which involved the organic reagent and pH adjustment. The complex chemical procedure was time – consuming. In recent years, the appearance of special resins has made it easy to separate these elements. However, due to the influence of sulfates and other factors, the use of special resins is limited.

OBJECTIVES: To shorten the chemical purification time of Sr and Nd, and to avoid the damage of sulfate ions on the Sr and REE specific resins, we proposed a new chemical purification method, where multiple columns were utilized.

METHODS: The method combines cationic resin and special resin to realize the rapid separation of Sr and Nd and can extend the using time of special resin. The experiment uses cationic resin, Sr special resin and LN rare earth special resin to analyze the basalt standard BCR – 2.

RESULTS: The recoveries of Sr and Nd with this method were larger than 90%. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratios were 0.705016 ± 0.000016 ($n = 36$, 1SD) and 0.512624 ± 0.000012 ($n = 39$, 1SD), respectively, which were in coincidence with the values previously reported by TIMS method within the analytical error. The complied $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratios obtained TIMS were $0.705000 - 0.705023$ and $0.512630 - 0.512650$, respectively. The $^{85}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios of the purified Sr and Nd solution were less than 0.01 and 0.001, respectively.

CONCLUSIONS: The proposed chemical purification procedure can efficiently separate Rb, Sr, Sm and Nd, and realize the accurate analysis of Sr and Nd isotopes.

KEY WORDS: Sr – Nd isotopes; specific resins; tailing; in – series columns method; rapid purification