

锶特效树脂萃取-色谱耦合热电离同位素质谱法 测定海水中锶同位素研究

吴述超¹ 曹 颀¹ 董利明¹ 胡勇平² 楼培定³ 郑存江^{1*}

(1 浙江省地质矿产研究所, 杭州 310007; 2 国土资源部粘土矿物重点实验室, 杭州 310007;
3 浙江省第三地质大队 测试中心, 浙江 金华 321017)

摘 要 采用锶特效树脂, 以萃取色谱法将锶离子自基体中分离, 详细介绍了锶特效树脂萃取原理, 进行了实验条件优化。采用 HNO₃ 消解海水样品, 以 HNO₃ (8.0 mol/L) 为介质上柱, 用 HNO₃ (8.0 mol/L) 淋洗, 样品中的锶离子被强烈吸附在树脂柱上, 再以 HNO₃ (0.05 mol/L) 洗脱, Sr 被解吸。收集淋洗液, 蒸干, 采用热电离同位素质谱仪测定海水样品中的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值。结果表明, 利用锶特效树脂, 可将锶与基体元素 (K, Na, Mg, Ba) 分离, 并能有效分离同位素测定中干扰元素 Ca 和 Rb。消除了基体干扰, 提高了分离效率, 达到灵敏测定。

关键词 锶特效树脂; 热电离同位素质谱; 海水

中图分类号: O657. 63; TH843 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2015)01-0015-04

Determination of Sr Isotopic Ratio in Seawater by Extraction Chromatographic Separation-Thermal Ionization Mass Spectrometry Coupled Selective Specific Resin

WU Shuchao¹, CAO Ban¹, DONG Liming¹, HU Yongping², LOU Peiding³, ZHENG Cunjiang^{1*}

(1. Zhejiang Institute of Geology & Mineral Resources, Hangzhou, Zhejiang 310007, China;

2. Key Laboratory for Clay minerals, Ministry of Land and Resource of China, Hangzhou, Zhejiang 310007, China;

3. The 3rd Geological Team of Zhejiang Province, Jinhua, Zhejiang 321017, China)

Abstract The current study describes an isotopic determination of Sr in seawater with thermal ionization mass spectrometry (TIMS). An extraction chromatographic column packing with specific selective resin was utilized for purifying Sr from associate matrix ions (Na, K, Ca, Mg, Ba and Rb). Optimal conditions for eluting behavior of Sr were performed. Eluted by 8.0 mol/L HNO₃, Sr was strongly retained on the column while matrix ions flushing out of the column immediately. The adsorbed Sr ions could then be stripped from the column as the eluent's concentration was changed to 0.05 mol/L. The Sr ions eluted from the column were collected for the subsequent isotopic measurement. Under the optimal operation

收稿日期: 2014-07-22 修回日期: 2014-12-04

基金项目: 国家自然科学基金(21405141); 国土资源公益行业科研专项基金(201111028); 浙江省 2013 年度公益性技术应用研究计划分析测试项目(2013C37068); 2013 年度浙江省博士后科研择优资助项目(BSH1302049); 国家海洋局海洋-大气化学与全球变化重点实验室开放基金(GCMA1206); 国土资源部粘土矿物重点实验室自立项目资助

作者简介: 吴述超, 男, 高级工程师, 主要从事离子色谱研究。E-mail: wushch2002@163.com

* 通信作者: 郑存江, 男, 教授。

conditions, the values of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ were determined to be (0.709168 ± 0.000004) and (0.709158 ± 0.000003) for sample no. 1 and no. 2, respectively. The preliminary results can be offered as a reference for weather tracing in the East Ocean of China, as well as the comparison data for the geochemical study of global oceans.

Keywords Sr specific resin; thermal ionization mass spectrometry; seawater

0 前言

Sr 同位素对海洋地质中如物质来源、气候变化及大陆风化作用等现象具有重要的指示意义^[1-2],近年来,随着海洋地质科学的发展,锶同位素的研究日趋深入,针对锶(Sr)同位素的分析测试技术也不断提高。

测定海水中 Sr 同位素前,需将 Sr 离子从海水样品中分离富集以去除基体元素和同质异位素对质谱测定的干扰。阳离子交换法是分离海洋地质样品中 Sr^[3]的常用方法。但此方法需要大量酸洗脱离子交换柱,时间较长,工作效率较低。此外,由于海水样品中 Ca 浓度较高,常规离子交换法无法分离高钙基体下的锶,进而影响同位素质谱法的测量精度。

近年来,随着选择性特效树脂的深入研究、商品化选择性树脂柱的使用,针对某特定元素的有效分离已被许多分析工作者所关注,其可行性也得到验证。其中 Sr-Spec 树脂^[4-5]是近几年发展起来作为分离 Sr 的特效树脂,其主要成分是 4,4'-(5'-2-3-环己基并-18-冠-6-(冠醚))。通过选择性萃取样品中的锶,从而与基体元素分离。以我国东海海水为实际样品,采用 Sr-Spec 特效树脂对海水中 Sr 进行分离富集,详细探讨了锶特效树脂的萃取原理,在最佳的实验条件下,以热电离固体同位素质谱法测定海水中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

表面热电离质谱仪(Triton Ti,美国 Thermo Fisher Scientific 公司),电感耦合等离子体-全谱直读光谱仪(ICP-OES,美国 Leeman 公司)。

Sr-Spec 树脂(粒度 50~100 μm ,美国 Eichrom Technologies 公司); Milli-Q 超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$,美国 Millipor 公司)。

Sr 同位素标准物质(NB S987,美国标准物质局),所用 HNO_3 试剂为优级纯。Na, K, Ca, Mg, Ba, Rb 和 Sr 的标准溶液均由相应硝酸盐用超纯水

配制而成。

1.2 离子交换柱

采用氟塑料热塑管制作的交换柱(柱长 12 mm,树脂规格 1.5 cm $\times$ 30 cm)。0.65 g Sr-Spec 树脂装入此柱中。使用前以 5.0 mL HNO_3 (8.0 mol/L)平衡小柱。

1.3 化学分离方法

海水样品分别取自浙江省三门湾和杭州湾海水领域。海水样品首先经 0.045 mm 滤膜过滤,再移取 5.0 mL 样品置于聚四氟乙烯烧杯中,在 140 $^{\circ}\text{C}$ 下蒸干,残渣以 0.5 mL HNO_3 (8.0 mol/L)溶解,转移到交换柱上。每次以 1.0 mL HNO_3 (8.0 mol/L)淋洗树脂柱,重复数次,分别收集每次流出液,适当稀释后以 ICP-OES 测定其中基体元素(Na, K, Ca, Mg, Ba, Rb)含量,ICP-OES 测定实验参数见表 1。再往树脂柱中加 1.0 mL HNO_3 (0.05 mol/L)作为洗脱液,重复数次,合并洗脱液,待测。

表 1 ICP-OES 实验参数表

Table 1 Instrumental conditions for ICP-OES

仪器条件	参数
射频 RF/W	1 100
等离子体 Ar 气流量/ ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	18
辅助气流量/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.0
雾化气流量/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	35
等离子体观测高度/mm	14
信号扫描模式/Hz	1.0
积分间隔/ms	10
扫描时间/s	10
元素及分析线/nm	Sr(II, 421.552), Ba(II, 455.403), Ca(II, 315.887), Mg(II, 267.716), K(I, 766.491), Na(I, 589.592)

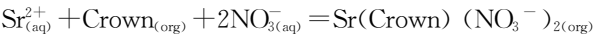
1.4 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的质谱测试

Sr 同位素测定用电离质谱法。质谱仪的电离带用铯带,蒸发带为钨带,信号用法拉第接收器接收。将化学分离纯化好的样品以微量 HNO_3 溶解,样液滴在蒸发带上,加电流缓慢升温,使样液蒸干并固定在带上。测样时仪器真空度优于 10^{-5} Pa 。Sr 同位素的质量分馏校正采用 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.375209$ 标准化。全过程本底为: $\text{Rb} = 3 \times 10^{-11}$, $\text{Sr} = 1.2 \times 10^{-10}$ 。

2 结果与讨论

2.1 锶特效树脂的萃取原理

锶特效树脂所含主要成分为 4,4′-(5)-2-3-环己基并-18-冠-6(DtBuCH₁₈C₆,冠醚),此树脂用来萃取锶离子是基于液-液萃取理论^[6],即冠醚与锶离子通过形成金属配合物,将无机锶离子自硝酸溶液中萃取至有机相,反应式如下:



其中有机溶剂、硝酸浓度对萃取效果影响较大,Horwitz 等^[7]发现,以正辛醇为溶剂,0.2~0.4 mol/L DtBuCH₁₈C₆ 可以将浓度为 3~6 mol/L 硝酸中的锶离子有效地萃取出来,而低浓度的硝酸或者水可以将锶解吸,这说明 DtBuCH₁₈C₆/正辛醇体系对锶具有选择性。基于此理论,Horwitz 等^[8]将以正辛醇为溶剂的 DtBuCH₁₈C₆ 溶液涂敷在惰性聚合物基质上,合成了冠醚类树脂,即为锶特效树脂。接着,Horwitz 等^[9]详细考察了一价(Na⁺,K⁺,Rb⁺,Cs⁺,Tl⁺)和二价(Ca²⁺,Sr²⁺,Ba²⁺,Ra²⁺,Pb²⁺)金属离子在树脂上的分配系数与硝酸浓度的关系(图 1)。并指出硝酸的浓度越高,锶离子在树脂柱上的分配系数越大,即吸附性越强。而其它离子(除了铅)分配系数较小,当硝酸浓度达到 8.0 mol/L 时,锶离子的分配系数可达 100,而当硝酸浓度减小为 0.05 mol/L 时,D_{Sr} 将至 1.0 以下。

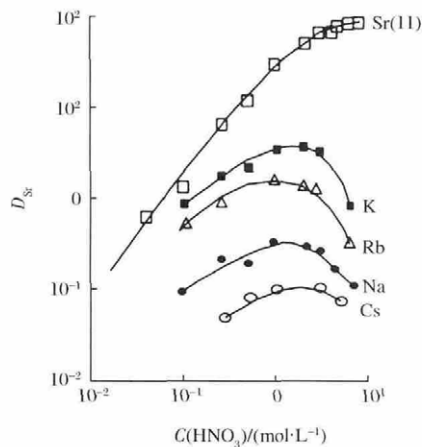


图 1 锶特效树脂萃取常数与硝酸浓度关系图^[9]
Figure 1 The relationship between the extraction constant and the concentration of HNO₃^[9].

由锶特效树脂的萃取原理可知,通过改变硝酸的浓度,可将锶和其它元素分离开来。因此,实验选择 HNO₃ (8.0 mol/L) 作为淋洗液,而以 HNO₃

(0.05 mol/L)作为洗脱液。

2.2 锶特效树脂的萃取行为研究

在用质谱仪测定 Sr 同位素前,用 ICP-OES 测定了海水 1 号样品中各碱金属和碱土金属含量,结果见表 2。由表 2 可知,Na/Sr 浓度比在 1 000 倍以上,同时 K/Sr,Mg/Sr,Ca/Sr 浓度比也在 100 倍左右。大量基体组分的存在不仅会严重影响质谱测定过程中的信号稳定性,而且对测定信号造成同质异位素干扰。特别是 Ca 和 Rb,对 Sr 同位素测定的干扰最为严重。因此,必须先对样品进行化学分离,去除基体元素,以获得纯净的 Sr。

表 2 海水样品中 Sr 及基体离子的浓度值

Table 2 The concentration of Sr and matrix ions in seawater (n =3)

离子种类	样品 1/(mg·L ⁻¹)	样品 2/(mg·L ⁻¹)
Sr	4.87±0.07	4.20±0.07
Ba	0.060±0.005	0.047±0.005
Na	(8.17±0.05)×10 ³	(7.09±0.05)×10 ³
K	(4.27±0.03)×10 ²	(3.51±0.02)×10 ²
Ca	(3.44±0.02)×10 ²	(2.80±0.04)×10 ²
Mg	(1.00±0.05)×10 ³	(8.50±0.04)×10 ²
Rb	0.16±0.01	0.12±0.01

利用锶特效树脂对海水 1 号样品进行萃取色谱分析,如图 2 所示。以 1.0 mL HNO₃ (8.0 mol/L) 为淋洗液,对海水样品进行洗脱,连续 5 次。由图 2 可知,当第 5 次淋洗时,基体离子 Na⁺,K⁺,Mg²⁺,Ba²⁺ 浓度降至检测下限以下,即被完全淋洗下来;同时,对 Sr 同位素测定具有干扰的 Ca²⁺,Rb⁺ 离子也被淋洗完全。当以 1.0 mL HNO₃ (0.05 mol/L) 为洗脱液时,经过数次洗脱,Sr 回收率可达 93%。根据以上实验结果,本实验中采用 5.0 mL HNO₃ (8.0 mol/L) 为淋洗液淋洗树脂柱,除去杂质。再用 1.0 mL HNO₃ (0.05 mol/L) 为洗脱液洗脱 Sr,能达到 Sr 元素与基体杂质完全分离。

2.3 海水样品测定结果

经过上述萃取分离后,纯化的 Sr 以热电离同位素质谱仪测定,国际标准样品 NBS987 中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 的测定值为 0.710254±0.00008 (n =18),本工作中海水 1 号样品和 2 号样品中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 测定结果分别为 0.709168±0.000004 和 0.709158±0.000003。据文献^[10]报道,印度洋海水中的锶同位素比值在 0.709164±0.000007 至 0.709188±0.000004 之间。本工作中海水同位素比值与文献相比无明显差别,也进一步佐证了“锶同位素比值在海洋中的分布是均一的,不受纬度、海洋盆地和水体深度的影响”

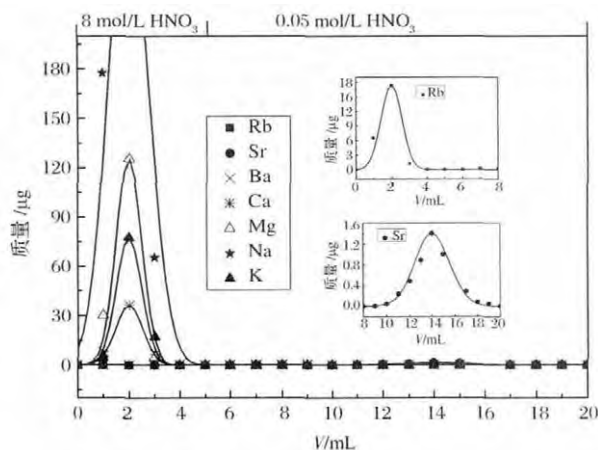


图2 1号海水样品中Sr与基体元素分离的萃取色谱图

Figure 2 Chromatographic separation of Sr from associated elements in seawater sample no. 1.

这一观点^[10]。

3 结论

采用锶特效树脂萃取海水中的锶离子,以 HNO₃ (8.0 mol/L)为淋洗液和 HNO₃ (0.05 mol/L)为洗脱液,消除了基体元素 K, Na, Ca, Mg, Ba, Rb 的干扰,实现锶的纯化分离,从而达到灵敏检测。海水样品中 Sr 同位素比值与文献相比无明显差别,进一步佐证了“锶同位素比值在海洋中的分布是均一的,不受纬度、海洋盆地和水体深度的影响”的观点。为海水中锶同位素测定提供较先进的样品前处理方法。

参考文献

- [1] 陶发祥,冷雪天. 锶同位素对环境变化的指示意义[J]. 地质地球化学, 1996(5): 45-49.
- [2] 蓝先洪. 锶同位素的环境指示意义[J]. 海洋地质动态, 1997(11): 4-6.
- [3] 王雪英,刘凤香. 同位素测定样品中钙和锶的分离[J]. 岩矿测试, 1992(3): 240-242.
- [4] 唐索寒,朱祥坤,李津,等. 利用锶特效树脂分离富集岩石样品中的锶及测定⁸⁷Sr/⁸⁶Sr[J]. 分析化学, 2010(7): 999-1002.
- [5] 贺茂勇,逯海,金章东,等. 人牙齿中锶的特效树脂分离及其同位素测定[J]. 分析化学, 2012(7): 1109-1113.
- [6] Horwitz E P, Dietz D M, Fisher D E. Correlation of the extraction of strontium nitrate by a crown ether with the water content of the organic phase[J]. Solvent Extr. Ion Exch., 1990(8): 199-208.
- [7] Horwitz E P, Dietz M L, Fisher D E. Extraction of strontium from nitric acid solutions using dicyclohexano-18-crown-5 and its derivatives[J]. Solvent Extr. Ion Exch., 1990(8): 557-572.
- [8] Horwitz E P, Chiarizia R, Dietz M L. A novel strontium-selective extraction chromatographic resin[J]. Solvent Extr. Ion Exch., 1992(10): 313-336.
- [9] Chiarizia R, Horwitz E P, Dietz M. Acid dependency of the extraction of selected metal ions by a strontium selective extraction chromatographic resin: Calculated vs. Experimental curves[J]. Solvent Extr. Ion Exch., 1992(10): 337-361.
- [10] Meynadier L, Gorge C, Birck J L, et al. Automated separation of Sr from natural water samples or carbonate rocks by high performance ion chromatography[J]. Chem. Geol., 2006(227): 26-36.