

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.03.017

地质样品铁同位素自动固相萃取系统研究

向梅¹ 王彤² 徐进勇^{1*} 石雅静¹ 任子位¹

(1. 成都理工大学 地球科学学院, 成都 610059;

2. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 成都 610059)

摘 要 研发了一种自动固相萃取系统,用于分离地质样品中铁同位素。系统有 4 个并行通道,可以一次处理 4 个样品。对于这 4 个样品,一次处理过程仅需 24 min。选用 AG1-X8 阴离子交换树脂对花岗岩样品(GBW07103)中的铁进行萃取。在萃取过程中,当盐酸浓度大于 6 mol/L 时,铁形成络阴离子并被吸附在 AG1-X8 阴离子交换树脂上,其余阳离子被洗脱出来。用浓度为 8 mol/L 的 HNO₃ 和 H₂O 洗脱铁,铁的洗脱体积为 4 mL,铁可以被定量回收,回收率达到 96.0%~107%。消除了测试过程中的基体影响,提高了样品处理效率,减少了人为污染风险,是一个多元化样品处理工具。

关键词 自动固相萃取;铁同位素;分离富集

中图分类号:O657

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)03-0087-04

Study on Automatic Solid Phase Extraction System to Separate Iron Isotope from Geological Samples

XIANG Mei¹, WANG Tong², XU Jinyong^{1*}, SHI Yajing¹, REN Ziwei¹

(1. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan 610059, China;

2. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan 610059, China)

Abstract An automatic solid phase extraction system was developed to separate iron from geological samples. The system has four parallel channels and can process four samples at a time. One extraction procedure will take 24 minutes for 4 samples. The iron was separated from granite (GBW07103) with AG1-X8 anion resin. Iron can be converted into anionic complex in 6 mol/L hydrochloric acid and adsorbed on AG1-X8 anion resin. While iron can be eluted with 8 mol/L nitric acid and H₂O. The recovery of iron was 96.0%—107%. This automatic solid phase extraction system eliminates the influence of matrix, improves sample processing efficiency, reduces the risk of human contamination, and is a diversified sample processing tool.

Keywords automated solid phase extraction system; iron isotope; separation and enrichment

收稿日期:2019-11-06 修回日期:2020-01-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41873014)

作者简介:向梅,女,硕士研究生,主要从事同位素地球化学研究。E-mail:1349445985@qq.com

* 通信作者:徐进勇,男,教授。E-mail:529550631@qq.com

本文引用格式:向梅,王彤,徐进勇,等.地质样品铁同位素自动固相萃取系统研究[J].中国无机分析化学,2020,10(3):87-90.

XIANG Mei, WANG Tong, XU Jinyong, et al. Study on Automatic Solid Phase Extraction System to Separate Iron Isotope from Geological Samples[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3): 87-90.

前言

分析测试技术的发展为我们提供了铁(Fe)同位素高精度、高灵敏度测试的途径,开拓了 Fe 同位素研究新领域,才使 Fe 同位素在矿床学、地球化学、古海洋学等地学研究领域的工作中占据一席之地^[1]。在自然界,Fe 含量很高,通常在不同环境中以不同形态成矿,因此是矿床学研究的重点。Fe 同位素分馏行为反映了土壤风化和成土过程,示踪大陆地壳的演化^[2]。同时,Fe 同位素在岩浆过程中会发生明显的分馏,在示踪岩浆作用方面也有重要意义。

当前最有效的分析测试工具为多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)。运用 MC-ICP-MS 进行 Fe 同位素比值测定时可能会有一些谱峰干扰,如 $[^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}]^+$ 对 $^{54}\text{Fe}^+$ 、 $^{54}\text{Cr}^+$ 、 $[^{40}\text{Ca}^{14}\text{N}]^+$ 对 $^{54}\text{Fe}^+$ 、 $^{58}\text{Ni}^+$ 对 $^{58}\text{Fe}^+$ 和 $[^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}]^+$ 对 $^{56}\text{Fe}^+$ 的干扰,还有一部分干扰为样品中其他元素在分析测试过程中对 Fe 造成的质量歧视,也就是我们常说的基体效应^[3]。

为了解决 MC-ICP-MS 测试过程中的干扰影响,测试前需要对样品进行前处理,常采用的方法为固相萃取。Fe 的分离富集常选用 AG1-X4^[4] 阴离子交换树脂和 AG MP-1^[5] 阴离子交换树脂。但传统固相萃取非常耗时,为了减轻实验人员的工作量,现已有商业自动固相萃取装置。

我们自制了一个自动固相萃取装置,结合 AG1-X8 阴离子树脂对花岗岩样品中 Fe 的分离方法进行了研究。

1 实验部分

1.1 自动固相萃取系统

自制自动固相萃取系统由注射单元、萃取单元、样品收集单元和系统控制单元 4 部分组成,如图 1 所示。

注射单元有 4 组 30 mL 注射泵,4 个 9 通多位阀和不同种类淋洗试剂组成。9 通阀的中心阀位是公共阀位,被连接到每一个注射泵的出口。2[#]~8[#] 阀位分别连接不同的淋洗试剂,1[#] 阀位连接到萃取柱的入口。萃取单元由 4 个 PFA 柱组成。PFA 柱的上端是通过一个 O 型圈和螺纹帽进行密封。样品收集单元包括 4 个 3 通阀,样品收集管和废液瓶。上样时,柱帽被旋开,完成后旋紧柱帽使其密闭。此时,注射泵开始选择不同的淋洗试剂并按用户自动

定义速度注射到 PFA 萃取柱进行洗脱。整个洗脱过程是通过控制单元进行自动化洗脱的。

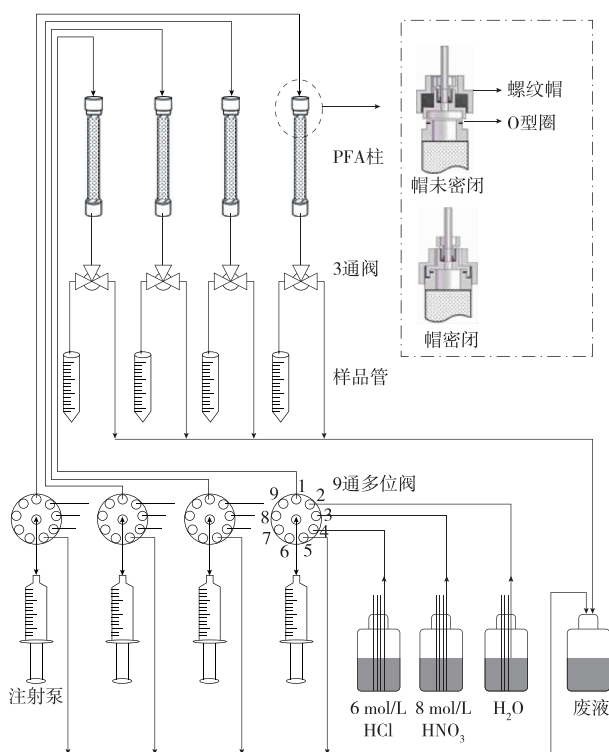


图 1 固相萃取系统原理图

Figure 1 Schematic diagram of the automatic solid phase extraction system.

1.2 试剂和仪器

盐酸、硝酸、氢氟酸都通过 saville DST-1000 纯化器纯化,被用到样品的消解和洗脱实验中。去离子水(电阻率 $18.25\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)是通过 Millipore Milli-Q system 生产。选用的样品为国家标准样品花岗岩(GBW07103)。所有的实验器具都在使用前用 HNO_3 (20%) 在电热板上 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 12 h,去离子水清洗干净后备用。

阴离子交换树脂 AG1-X8 (200-400 mesh, Bio-Rad Laboratories) 被用来分离样品中的铁和其他基体元素。萃取柱的型号可根据实际要求改变。本次选用 PFA 柱大小为 $6\text{ mm (i.d.)} \times 80\text{ mm (length)}$ 。为了防止树脂在上端翻起和下端泄漏,我们在柱的上端和下端均安装有一个聚乙烯筛板。

PerkinElmer Avio 500 ICP-OES 被用来测定样品中的目标元素。ICP-OES 的运行条件被总结在表 1 中。

1.3 样品处理

实验中选用的样品为国家标准样品花岗岩(GBW07103)。高温高压密闭消解是一种常规的消

表 1 ICP-OES 仪器参数

Table 1 ICP-OES instrumental parameters

参数	设定值
雾化器	Meinhard 玻璃, K1 型(部件号 N0777707)
雾室	挡板玻璃(零件编号 N0791352)
进样速率/(mL·min ⁻¹)	1.0
RF 电源/W	1 500
雾化气/(L·min ⁻¹)	0.7
辅助气/(L·min ⁻¹)	0.2
等离子气/(L·min ⁻¹)	8

解样品方法,能很好地溶解样品中的各元素^[6]。参

照超基性岩消解方法^[7],称取 0.1 g 样品置于消解罐中,加 1 mL HNO₃ (68%)和 1 mL HF(48%)。密闭后的消解罐置于 180 ℃的烘箱中 24 h,取出消解罐在电热板上 150 ℃蒸干,后加 1 mL HNO₃ (68%)蒸干,重复两次去除溶液中的氟离子。最后加 1 mL HNO₃ (68%)和 7 mL 去离子水在 140 ℃的烘箱中密闭 4 h 完成杂质的重溶。冷却后在电热板上蒸干,并用 6 mol/L 的 HCl 定容至 10 mL,摇匀待用。10 个空白样品也按照样品处理方法进行处理。样品消解完成后按照表 2 流程进行萃取。

表 2 自动固相萃取条件

Table 2 Condition of automatic solid phase extraction

步骤	目的	体积/mL	流速/(mL·min ⁻¹)	试剂
1	平衡柱	5	2	HCl(6 mol/L)
2	上样	1		HCl(6 mol/L)
3	洗脱 K、Na、Ca、Mg、Ni、Cr	8	0.5	HCl(6 mol/L)
3	洗脱 Fe	1	0.5	HNO ₃ (8 mol/L)
4	洗脱 Fe	3	0.5	H ₂ O
5	洗脱 Zn	3	0.5	H ₂ O

2 结果和讨论

2.1 盐酸浓度的影响

为了研究不同盐酸浓度对 Fe 在阴离子树脂上吸附能力的影响,选用不同浓度盐酸对铁进行洗脱。如图 2 所示,当盐酸浓度大于 6 mol/L 时,铁将会以铁的阴离子络合物存在,此时铁会被吸附在阴离子树脂 AG1-X8 上。为了保证实验的可靠性,选择 6 mol/L 盐酸作为基体元素的洗脱液。

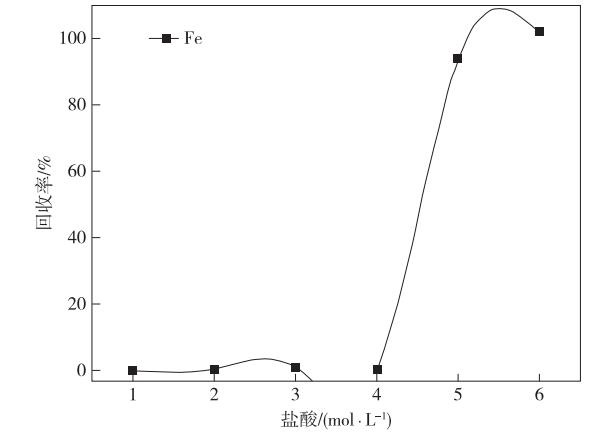


图 2 盐酸浓度对 Fe 的影响

Figure 2 Effect of HCl concentration on adsorption of Fe.

2.2 洗脱体积和流速

实验中上样体积为 1 mL,洗脱流速设置为 0.5~2.0 mL/min 进行对比。实验结果如图 3 所示,随着洗脱流速的增加,消耗的洗脱液体积仅有微小的

增加趋势。从实验效率和试剂消耗的综合方面考虑,0.5 mL/min 的速度被选择为最终的洗脱速度。

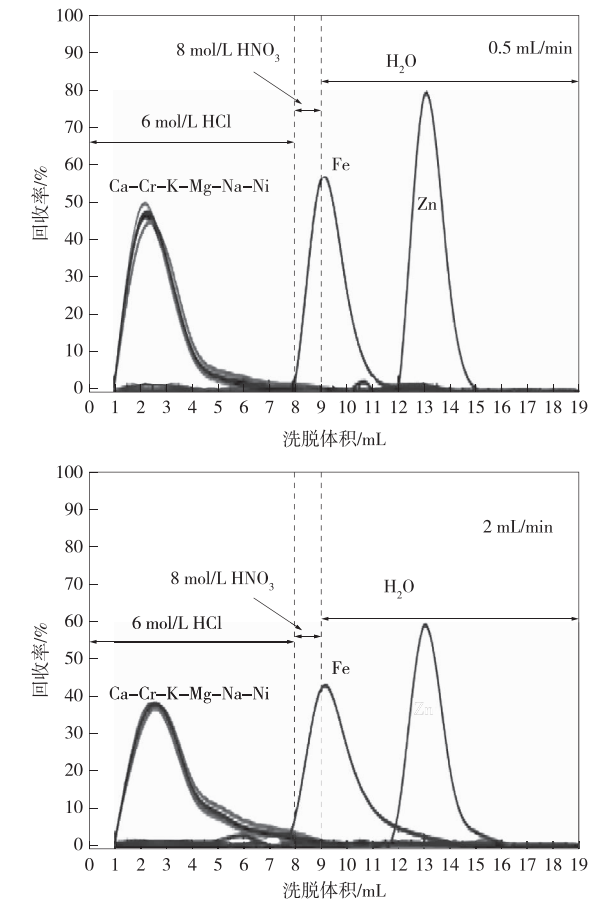


图 3 洗脱曲线

Figure 3 Elution profiles.

2.3 方法空白和精密度

整个过程的空白样品完全按照样品的处理方法进行处理,按照表 2 实验方法对国家标准物质(GBW07103)进行平行实验 4 次,计算相对标准偏差 RSD,结果见表 3。

表 3 空白和精密度实验

Table 3 Blank and precision (n=4)								
元素	Fe	K	Na	Ca	Mg	Cr	Ni	Zn
空白/ng	3.7	3.1	2.5	2.3	4.2	2.2	3.5	4.5
RSD/%	3.2	2.4	2.7	3.1	2.5	3.0	2.7	2.1

2.4 加标回收实验

为了验证方法有效性,分别向样品中加入 5、10、15 $\mu\text{g/g}$ 的 Fe,按照方法流程处理样品,最后结果如表 4 所示,Fe 的加标回收率达到 96%~107%。

表 4 Fe 的加标回收率

Table 4 The spike recovery of Fe (n=3)				
样品编号	添加 Fe 量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	测试结果/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/%
1	0	74.1	-	2.3
	5	78.9	96.0	2.5
2	0	73.8	-	2.1
	10	84.5	107	2.7
3	0	73.5	-	2.0
	15	89.4	106	2.9

3 结论

自动固相萃取系统和 AG1-X8 阴离子交换树脂的结合实现了快速有效的从样品中分离铁和基体干扰元素,消除了铁同位素在测试过程中存在的基体干扰。回收率达到 96.0%~107%。在整个洗脱过程中,包括洗脱试剂的选取,体积,洗脱速度和样品的收集都是通过用户自定义实现的,减少了人为操作的污染风险,节省了劳动力。更重要的是,系统的整个流路是相互独立的,且具有耐无机酸腐蚀的优点,减少了交叉污染的风险。该系统也是一个多元化的工具,可以有效地应用到不同样品的分离富集方法中。

参考文献

[1] 史同强,许红,张海洋,等. Fe 同位素研究现状及其在

西沙群岛铁白云岩研究中的应用[J]. 海洋地质前沿, 2018,34(6):50-55.

SHI Tongqiang, XU Hong, ZHANG Haiyang, et al. Research status of Fe isotopes and it's application to ferrodolomite study in Xisha islands[J]. Marine Geology Frontiers, 2018, 34(6): 50-55.

[2] 郝春莉. 铜锌铁同位素示踪技术在生物和环境领域中的应用[J]. 化学工程与装备, 201(9):262-264.

HAO Chunli. Application of copper, zinc and iron isotope tracing technology in biological and environmental fields[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2016(9): 262-264.

[3] YAGOB T, VAN DE WIEL A, BODE P, et al. Measurement of the enriched stable isotope (58)Fe in iron related disorders-comparison of INAA and MC-ICP-MS[J]. J. Trace Elem. Med. Biol., 2019, 53: 77-83.

[4] 唐索寒,闫斌,李津. 少量 AG1-X4 阴离子交换树脂分离地质标样中的铁及铁同位素测定[J]. 地球化学, 2013, 42(1): 46-52.

TANG Suohan, YAN Bin, LI Jin. Separation of Fe using a small amount of AG1-X4 anion exchange resin and Fe isotope compositions of geological reference materials[J]. Geochimica, 2013, 42(1): 46-52.

[5] 唐索寒,朱祥坤. 少量 AG-MP-1 阴离子交换树脂元素分离方法研究[J]. 高校地质学报, 2006, 12(3): 398-403.

TANG Suohan, ZHU Xiangkun. Separation of some elements using AGMP-1 anion exchange resin[J]. Geological Journal of China Universities, 2006, 12(3): 398-403.

[6] 张文,胡兆初,刘勇胜,等. 密闭高温高压 HF-HNO₃ 消解地质样品能力重新评价[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2011, 30: 540.

ZHANG Wen, HU Zhaochu, LIU Yongsheng, et al. Re-evaluation of the ability of high temperature and high pressure HF/HNO₃ to digest geological samples[J]. Mineral Rock Geochemistry, 2011, 30: 540.

[7] LIANG QI M F Z, MALPAS John, SUN Min. Determination of rare earth elements and Y in ultramafic rocks by ICP-MS after preconcentration using Fe(OH)₃ and Mg(OH)₂ coprecipitation[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2002, 29: 131-141.