

袁永海, 杨锋, 余红霞, 等. 微波消解 - 多接收电感耦合等离子体质谱高精度测定锶钕同位素组成[J]. 岩矿测试, 2018, 37(4): 356 - 363.

YUAN Yong-hai, YANG Feng, YU Hong-xia, et al. High-precision Measurement of Strontium and Neodymium Isotopic Composition by Multi-collector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Microwave Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(4): 356 - 363.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201707290122】

微波消解 - 多接收电感耦合等离子体质谱高精度测定 锶钕同位素组成

袁永海^{1,2}, 杨锋^{1,2}, 余红霞^{1,2}, 刘希军^{1,2}, 许继峰^{1,2,3}

(1. 桂林理工大学广西隐伏金属矿产勘查重点实验室, 广西 桂林 541004;

2. 桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林 541004;

3. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要: 应用多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)测定地质样品中锶、钕同位素组成时, 化学前处理流程冗长、复杂, 且容易出现样品未完全溶解的现象。本文采用微波消解法消解样品, 在保证消解效果的前提下有效地缩短了溶样时间, 在此基础上研究了锶、钕化学分离和质谱测试流程, 重点考察了树脂柱的回收率和记忆效应。结果表明: 树脂经10次使用后的锶、钕流程空白均低于1.0 ng, 但回收率明显下降, 分别由原来的98%和90%降到20%和50%, 若待测样品中锶、钕含量较低, 所接收的锶、钕则达不到质谱仪测试范围, 因此建议锶特效树脂使用次数不超过5次, AG50W-X8稀土柱和Ln树脂使用次数不超过10次。整套流程应用于国际地质标准样品(BCR-2、W-2a、BHVO-2、AGV-2)的锶、钕分离, MC-ICP-MS所得的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr、¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd测定值与文献报道值一致, 仪器的内精度2SE($n=50$)和方法的外精度2SD($n=6$)均优于0.0015%, 表明该流程可以满足地质样品中锶、钕同位素高精度测定的要求。

关键词: 微波消解; 淋洗曲线; 锶; 钕; 柱残留; 多接收器电感耦合等离子体质谱法

要点:

(1) 采用微波消解法溶样, 能有效保证锶、钕同位素组成分析中的消解效果并缩减溶样时间。

(2) 实验选择的锶特效树脂(100~150 μm)、稀土柱AG50W-X8(200~400目)及钕柱Ln-B50-S(50~100目)的选择性强, 获得的锶、钕馏分对铷、铈等元素的干扰可以忽略。

(3) 在锶、钕同位素分离过程中, 树脂柱的回收率与使用次数成反比。

中图分类号: O614.232; O614.335; O657.63 **文献标识码:** A

锶、钕同位素组成是岩石地球化学中比较经典的研究对象, 在同位素地质年代学^[1-2]、探讨物质来源^[3-4]及指导找矿^[5-6]等研究中发挥了极其重要的作用。目前获得锶、钕同位素组成的前处理方法主要有两种: 一是采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)联用技术^[7-9]进行原位微区分析; 二是采用化学分离法^[10-13], 样品经酸溶解后, 通

过离子交换树脂等分离得到纯净的待测元素, 然后用质谱测定。这两种方法均有各自的优缺点: LA-ICP-MS技术具有样品微损、无需繁琐的化学分离、节约大量的前期制样时间等优点, 但激光剥蚀进样系统对分析的样品要求苛刻, 如所测样品须为具有较高锶浓度的单矿物, 且无法实现在线分离, 质谱测试时会存在待测同位素产生干扰的同质异位素

收稿日期: 2017-07-29; 修回日期: 2018-03-22; 接受日期: 2018-05-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(41463002)

作者简介: 袁永海, 工程师, 从事岩石矿物分析测试工作。E-mail: hg20109@163.com。

(如 ^{87}Rb 干扰 ^{87}Sr)。化学分离法对样品要求较低,且测定结果准确、可靠,是目前最常用的铯、钕同位素分离测定方法,但冗长的样品消解时间(数天甚至一周)^[11,13]和昂贵的树脂价格一直困扰着地学工作者。

多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)是20世纪90年代发展起来的高精度同位素分析仪器,相比于传统的热电离质谱仪(TIMs),它具有近8000 K高温的等离子体发射源、稳定的分馏行为和同质异位素干扰校正系统,因此,不仅精度高,还可以测定TIMs不易电离的锂、铜、锌等元素的同位素组成^[10,14-15]。Li等^[11]、Liu等^[12]、Dominique等^[16]的研究结果先后表明,在分析用时较短的情况下MC-ICP-MS可以获得与TIMs相媲美的数据精度。为了更高效地消解样品和排除实验过程的干扰因素,本文利用微波消解技术^[17-18]溶样,将样品消解时间缩短在一个小时之内,并试验了铯特效树脂、AG50W-X8阳离子树脂和Ln树脂分离富集铯、钕的淋洗效果,对全流程空白、树脂柱的柱残留和柱效进行了评估,以确定这种样品处理方法适用于MC-ICP-MS的测试。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

SF-TDL-4A台式低速离心机(上海菲恰尔分析仪器有限公司)。

Milestone ethos1微波消解仪(意大利LabTech公司),配有高压消解罐、温度传感器,消解罐使用前按照表1的步骤用5 mL 50%盐酸和50%硝酸反复清洗。

表1 微波消解程序

Table 1 Program of the microwave digestion

步骤	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	功率 (W)	加热时间 (min)	保持时间 (min)
1	120	400	5	2
2	160	800	5	5
3	180	1200	4	10

7500cx电感耦合等离子体质谱仪(美国Agilent公司),仪器的工作条件为:入射功率1000 W,雾化气流量0.9~1.0 L/min,辅助气流量0.14 L/min,冷却气流量17 L/min,采样锥孔径1 mm,截取锥孔径0.7 mm,信号采集方式为跳峰,积分时间10 ms,内

标溶液为10 ng/mL铯和铷。

NeptunePlus型高分辨多接收器电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoFisher公司),各项工作条件见表2。该仪器的离子光学通路采用双聚焦(能量聚焦和质量聚焦)设计,并采用动态变焦专利技术可以将质量色散扩大至17%;配有9个法拉第杯和5个离子计数器,并以马达驱动进行精确的位置调节来提高灵敏度^[12]。本研究分析过程采用静态法测试。仪器进样系统则采用该公司的气旋和斯克特雾化器结合的稳定进样系统,这种进样系统可以提供稳定的信号和更短的清洗时间,样品与样品之间采用5%和2%的硝酸清洗。在测试过程中,铯、钕分别采用NBS987、JNdi-1作为外标对同位素组成进行质量监控。

表2 MC-ICP-MS仪器工作参数

Table 2 Working parameters of MC-ICP-MS

工作参数	设定值
冷却气流量	16 L/min
辅助气流量	0.8 L/min
雾化气气压	2.6×10^5 Pa (via DSN)
射频功率	1100 W
每次测量积分时间	0.4194 s
每组测量次数	10
测量组数	5

1.2 主要试剂与实验器皿

实验用水由Millipore公司的纯化系统纯化,电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水。使用的高纯度盐酸、硝酸和氢氟酸经过美国Saville DST-1000 PFA亚沸蒸酸装置二次纯化制备。

实验所用7 mL、15 mL带盖聚四氟乙烯材质器皿均经过50%盐酸和50%硝酸反复煮沸清洗。

1.3 离子交换柱

离子交换柱包括Bio-Rad Poly-Prep聚丙烯层析柱 $0.8 \text{ cm (i. d.)} \times 4 \text{ cm}$ 、10 mL容量(铯柱)和 $0.8 \text{ cm (i. d.)} \times 9 \text{ cm}$ 、5 mL容量(稀土柱和钕柱)两种型号,聚丙烯层析柱在使用前经50%盐酸和50%硝酸各浸泡24 h。铯柱装填法国Triskem公司生产的铯特效树脂($100 \sim 150 \mu\text{m}$),稀土柱及钕柱则装填美国Bio-Rad Laboratories公司生产的AG50W-X8(200~400目)及Ln-B50-S(50~100目)树脂。

树脂在使用前均经50%硝酸和50%盐酸室温浸泡24 h。

1.4 试样溶解

称取 50 mg (精确至 0.0001 g) 试样置于消解罐中,加入 1 mL 50% 硝酸和 2 mL 氢氟酸,按设定的消解程序(表 1)于数控微波消解仪中分解消化。取出消解罐,将样品全部转入 15 mL 聚四氟乙烯溶样杯中,蒸干,冷却后加入 1 mL 硝酸再次蒸干,准确加入 1 mL 3 mol/L 硝酸,保温 2 h,冷却,以 5000 r/min 离心分离 10 min,上清液用于化学分离。

1.5 样品测试

样品回收率及标定淋洗曲线过程中各阶段含量的测定由 ICP-MS 完成^[19],铈、钕同位素比值由 MC-ICP-MS 的法拉第杯工作模式完成测定,全流程本底和离子交换柱记忆效应则由 MC-ICP-MS 的离子计数器工作模式完成测定^[13]。

2 结果与讨论

2.1 淋洗曲线及离子交换分离步骤的确定

基于文献[11-13,20]报道,本文实验对铈特效树脂(100~150 μm)、AG50W-X8(200~400目)及 Ln-B50-S(50~100目)树脂分别进行了淋洗曲线的标定(图 1),使用的样品为国际地质标准物质 BCR-2(玄武岩)。

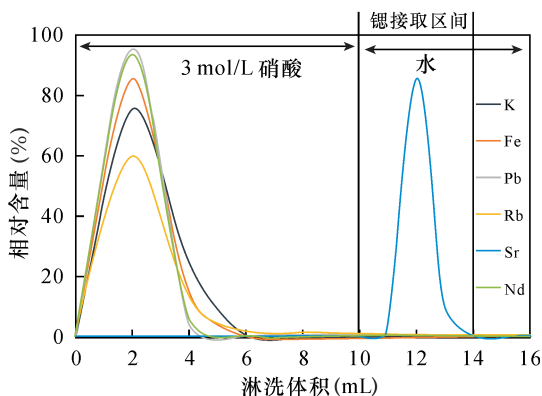
铈柱使用铈特效树脂装柱,用量约 0.3 g,装柱高度约 2 cm。取样品上柱进行化学分离,待清液流过树脂柱后依次用 10 mL 3 mol/L 硝酸、6 mL Milli-Q 水淋洗(以 1 mL 为单位接取,以下相同),得到对应的淋洗曲线(图 1a)。

将过完铈特效树脂柱的前 6 mL 3 mol/L 硝酸的淋洗液收集,于 120℃ 蒸干,然后准确加入 2.0 mL 2.0 mol/L 盐酸,封盖拧紧保温 2 h,冷却,转移至离心管,以 5000 r/min 离心 10 min,将离心后的全部上清液经 AG50W-X8 树脂柱(树脂用量约 0.5 g,装柱高约 6 cm)分离富集总稀土元素,再依次用 10 mL 2.0 mol/L 盐酸、15 mL 6.0 mol/L 盐酸淋洗,得到对应的淋洗曲线(图 1b)。

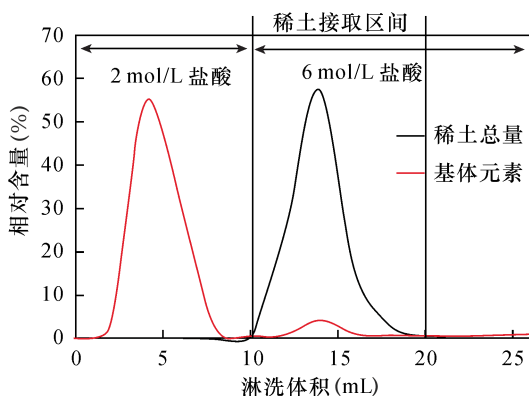
将在稀土元素接取区间接到的溶液于 120℃ 蒸干,用 0.5 mL 0.25 mol/L 盐酸提取,然后经 Ln 树脂柱分离富集 Nd(树脂用量约 0.65 g,装柱高约 8 cm),再依次用 20 mL 0.25 mol/L 盐酸、5 mL 6.0 mol/L 盐酸淋洗,得到对应的淋洗曲线(图 1c)。

铈、钕化学分离的主要难题是铈/铷和钕/铈的分离,若分离不彻底将会对测试带来同质异位素的干扰。铈特效树脂由于冠醚萃取的特性,在大于 2.0 mol/L 硝酸介质中,铈都可以被强烈地吸附在树

(a) 铈淋洗曲线 (铈特效树脂用量 0.3 g)



(b) 稀土元素淋洗曲线 (AG50W-X8树脂用量 0.5 g)



(c) 钕淋洗曲线 (Ln树脂用量 0.65 g)

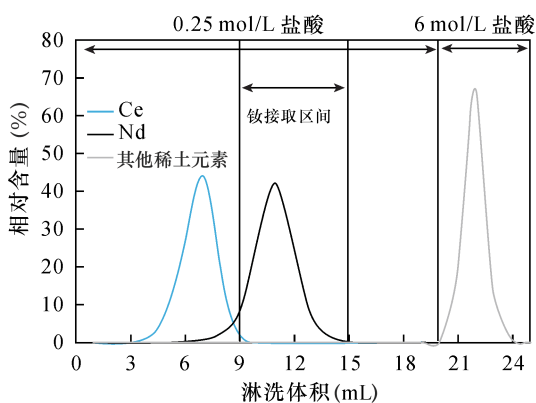


图 1 铈、稀土元素和钕淋洗曲线

Fig. 1 Eluting curves of Sr, REEs and Nd

脂上,酸度越大,吸附性越强^[12]。综合考虑树脂的吸附性能、本底引入和试剂成本等因素,本文选择 3.0 mol/L 硝酸作为淋洗基体的洗脱液。由图 1a 可知,铷和大部分元素在 6 mL 3 mol/L 硝酸淋洗中已被洗脱完毕,改变淋洗液后,第 1 mL 淋洗时树脂中残留硝酸的浓度还比较大,少量的铈在此区间被洗脱,在滴加至第 2 mL、3 mL 时绝大多数的铈被洗脱,

而第4 mL的 Milli-Q 水中的铈量已低于 ICP-MS 检测限,在 10~14 mL 的 Milli-Q 水淋洗区间接收铈,此时铈的回收率高达 98%。由铈柱接取的硝酸洗脱液经蒸干后转为盐酸介质,然后经 AG50W-X8 阳离子交换树脂柱(图 1b),用低浓度的盐酸淋洗液洗脱铁、钙、锰等轻质量元素,以高浓度的盐酸将稀土和铈等重质量元素洗脱,为了保证回收率,本实验接取了 12 mL 6 mol/L 盐酸淋洗液。随后利用传统的 HDEHP 树脂分离稀土元素中的铈和钕,效果并不理想,图 1c 则显示 Ln 树脂可以有效地分离铈和钕,用 0.25 mol/L 盐酸淋洗时,铈主要存在于 0~9 mL 的馏分中,在 7~9 mL 区间虽然只有小部分钕被洗脱,但为了保证铈、钕的完全分离,实验中接取 9~15 mL 的馏分,此时钕的回收率达 90% 左右。相比于传统的干扰扣除方法对比值进行校正^[11],本方法在高回收率的基础上直接获得了纯净的铈、钕溶液。

由图 1 淋洗曲线确定的铈、钕化学分离流程如表 3 所示。

表 3 离子交换柱分离铈和钕的流程

Table 3 Procedure of Sr and Nd separation

步骤	项目	使用试剂和用量
1	样品引入	离心后上清液
	洗脱基体	3 mol/L 硝酸, 6 mL
	洗脱基体	3 mol/L 硝酸, 4 mL
	收集铈	Milli-Q 水, 4 mL
2	样品引入	离心后上清液
	洗脱基体	2 mol/L 盐酸, 10 mL
	收集稀土	6 mol/L 盐酸, 12 mL
3	样品引入	离心后上清液
	洗脱基体	0.25 mol/L 盐酸, 9 mL
	收集钕	0.25 mol/L 盐酸, 6 mL

注:步骤 2 中样品为步骤 1 中前 6 mL 3 mol/L 硝酸淋洗液蒸干后转为 2 mol/L 盐酸介质的溶液,步骤 3 中样品为步骤 2 收集到的稀土馏分蒸干后转为 0.25 mol/L 盐酸介质的溶液。

2.2 离子交换柱的柱效评估及全流程空白监控

对于样品的同位素分析,在化学处理过程中带入空白的量也是影响测定结果准确性的重要因素之一。除了要保证实验所用试剂、器皿洁净以及实验操作规范,所有的赶酸和分离工作均在千级超净实验室内的工作台上进行。

由于购置的树脂均为进口产品,价格比较昂贵,为了节约成本,本实验考察了树脂重复使用时的柱残

留和柱效问题,同一离子交换柱在使用数次后的流程空白变化不大,均不超过 1.0 ng(表 4),这说明离子交换柱的铈、钕残留可以忽略。依据 MC-ICP-MS 测定要求,铈、钕的测定量在 200~400 ng/mL 时的信号最佳,故全流程空白不到总测定量的 0.5%。另外,通过对比平行样品之间同位素比值的相对偏差,均优于 0.0015%,可表明化学分离流程空白可以满足实验要求。但是,离子交换柱在使用数次后样品回收率降低得比较明显。如在进行 5 次和 10 次过柱后(过柱所选择样品为 BCR-2,称样量 0.1 g),铈的回收率由原来的 98% 分别降至 50% 和 20%,钕则由 90% 降至 70% 和 50%。究其原因,除了树脂的收缩膨胀导致离子交换柱破碎之外,铈柱应该主要是由于铅在铈特效树脂上较难洗脱^[20]和其他少许不溶于硝酸的大分子杂质包裹树脂所引起的,而钕的回收率降低应主要是由于不溶于盐酸的大分子杂质包裹树脂所引起的。因此,对于铈、钕含量相对较低的样品,铈特效树脂、AG50W-X8 阳离子交换树脂和 Ln 树脂分别重复使用 5 次、10 次和 10 次后丢弃。

表 4 树脂不同使用次数的流程空白和回收率($n=5$)

Table 4 Procedure blanks and recoveries of resin with different times of use ($n=5$)

树脂使用次数	空白 (ng)		回收率 (%)	
	Sr	Nd	Sr	Nd
0	0.47	0.34	98	91
5	0.88	0.61	52	73
10	0.92	0.63	23	50

2.3 地质标准样品测试结果

取国际标准样品 BCR-2(玄武岩)、BHVO-2(玄武岩)、W-2A(玄武岩)及 AGV-2(安山岩)各 6 份,以微波消解法消解样品,经表 3 的流程分离富集铈和钕,在 MC-ICP-MS 的法拉第杯模式下测试,所得的铈、钕同位素比值分别见表 5。

本文测试的 4 个标样中,铷/铈和铈/钕质量比分别为 0.025~0.137、1.54~2.28,不同称样量下的标样同时进行消解、分离富集、收集铈和钕,经 MC-ICP-MS 测试获得的铈和钕溶液中⁸⁵Rb 和¹⁴⁰Ce 的电压值均低于 0.1 mV,相对于⁸⁸Sr 和¹⁴²Nd 的电压值 3~8 V 可以忽略不计,所得⁸⁷Sr/⁸⁶Sr、¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 的内精度 2SE($n=50$)和外精度 2SD($n=6$)均优于 0.0015%,且与文献值^[11,16]一致,说明该流程完全能满足高精度 MC-ICP-MS 的分析要求。

表5 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 测定结果与文献报道值对比

Table 5 Comparison of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ in standard samples with the reported values

标样 编号	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素测定						$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位素测定							
	$f_{\text{Rb/Sr}}$	Sr 含量 (μg)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 测试值	内精度 (2SE)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值	外精度 (2SD)	数据来源	$f_{\text{Ce/Nd}}$	Nd 含量 (μg)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 测试值	内精度 (2SE)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 平均值	外精度 (2SD)	数据来源
BCR-2	0.137	3.21	0.705042	0.000008				1.89	1.34	0.512642	0.000003			
		5.77	0.705056	0.000007					2.40	0.512638	0.000004			
		6.90	0.705035	0.000009					2.87	0.512632	0.000004			
		8.67	0.705043	0.000008	0.705046	0.000008	本文		3.60	0.512636	0.000005	0.512636	0.000004	本文
		10.53	0.705047	0.000006					4.37	0.512632	0.000004			
		13.80	0.705052	0.000006					5.73	0.512633	0.000003			
		-	-	-		0.705019	0.000008	Dominique 等 ^[16]		-	-	-	0.512634	0.000006
BHVO-2	0.025	3.75	0.703488	0.000008				1.54	1.16	0.512993	0.000004			
		6.73	0.703518	0.000009					2.08	0.512984	0.000005			
		8.05	0.703504	0.000009					2.49	0.512983	0.000005			
		10.12	0.703521	0.000010	0.703504	0.000013	本文		3.13	0.512993	0.000005	0.512989	0.000005	本文
		12.29	0.703498	0.000008					3.80	0.512984	0.000006			
		16.10	0.703495	0.000007					4.98	0.512996	0.000006			
		-	-	-		0.703487	0.000007	Dominique 等 ^[16]		-	-	-	0.512981	0.000006
W-2A	0.103	1.85	0.706996	0.000009	0.707003	0.000010	本文	1.77	0.63	0.512503	0.000007	0.512502	0.000003	本文
		3.32	0.707011	0.000009					1.14	0.512506	0.000005			
		3.97	0.707011	0.000007					1.36	0.512502	0.000008			
		4.99	0.706992	0.000008					1.71	0.512505	0.000007			
		6.06	0.706995	0.000007					2.07	0.512499	0.000008			
		7.94	0.707014	0.000010					2.72	0.512499	0.000007			
		-	-	-		0.706973	0.000006	Li 等 ^[11]		-	-	-	0.512518	0.000004
AGV-2	0.102	6.28	0.704023	0.000010				2.28	1.43	0.512776	0.000005			
		11.26	0.704021	0.000009					2.57	0.512795	0.000005			
		13.48	0.704031	0.000011					3.08	0.512776	0.000005			
		16.94	0.704029	0.000006	0.704026	0.000006	本文		3.87	0.512784	0.000006	0.512784	0.000008	本文
		20.56	0.704031	0.000006					4.69	0.512794	0.000006			
		26.94	0.704018	0.000008					6.15	0.512776	0.000006			
		-	-	-		0.703987	0.000009	Dominique 等 ^[16]		-	-	-	0.512790	0.000006

注: $f_{\text{Rb/Sr}}$ 为该标样中铷和锶含量的质量比, Sr 含量 (μg) 为样品引入时锶的理论质量。

$f_{\text{Ce/Nd}}$ 为该标样中铈和钕含量的质量比, Nd 含量 (μg) 为样品引入时钕的理论质量。

3 结论

借助微波消解技术消解样品, 基于锶、稀土以及钆的淋洗曲线、离子交换柱记忆效应和全流程空白的评估, 建立了一套锶、钆化学前处理流程。此流程所采用的微波消解技术具有消解能力强、快速高效、空白值低等特点, 在许多岩矿测试领域已得到应用, 经实验显示可以推广到全岩的同位素化学前处理领域。

实验中应用的树脂为法国 Triskem 公司生产的锶特效树脂 (100 ~ 150 μm)、美国 Bio-Rad 公司生产的 AG50W-X8 (200 ~ 400 目) 及 Ln-B50-S

(50 ~ 100 目) 树脂, 这套树脂组合的选择性强, 所接到的锶、钆馏分经 MC-ICP-MS 测试, 铷、钪等元素的干扰可以忽略, 无须对同位素比值干扰进行扣除校正。

需要指出的是, 本研究粗略地考察了离子交换柱的柱效问题, 随着树脂使用次数的增加, 离子交换效率下降明显, 建议锶特效树脂的使用次数最好不要超过 5 次, AG50W-X8 阳离子交换树脂和 Ln 树脂的使用次数不超过 10 次。基于树脂价格昂贵, 降低树脂性能的衰减效应是一个值得研究的课题。

4 参考文献

- [1] 王文元,高建国,依阳霞,等. 云南禄劝鲁铅锌矿床铷-锶同位素年代学与硫、铅同位素地球化学特征[J]. 地质通报,2017,36(7):1294-1304.
Wang W Y, Gao J G, Nong Y X, et al. Rb-Sr isotopic geochronology and geochemical characteristics of S and Pb isotopes of the Lulu Pb-Zn deposit in Luquan, Yunnan Province[J]. Geological Bulletin of China, 2017, 36(7): 1294-1304.
- [2] Deng K, Li Q G, Chen Y J, et al. Geochronology, geochemistry and Sr-Nd-Pb-Hf isotopes of the Early Jurassic granodiorite from the Sankuanggou intrusion, Heilongjiang Province, Northeastern China: Petrogenesis and geodynamic implications [J]. Lithos, 2018, 296-299:113-128.
- [3] 刘贤荣,林晓辉,于瑞莲,等. 铅-铈-钕同位素示踪技术在PM_{2.5}源解析中的应用[J]. 环境科学导刊, 2016,35(5):55-59.
Liu X R, Lin X H, Yu R L, et al. Application of Pb-Sr-Nd isotopic tracing technique in the recognition and analysis of PM_{2.5} pollution sources [J]. Environmental Science Survey, 2016, 35(5): 55-59.
- [4] 邵磊,李长安,张玉芬,等. 长江上游水系沉积物铈-钕同位素组成及物源示踪[J]. 沉积学报, 2014, 32(2):290-295.
Shao L, Li C A, Zhang Y F, et al. Sr-Nd isotopic compositions of the upper Yangtze River sediments: Implications for tracing sediment sources [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2014, 32(2): 290-295.
- [5] 刘家军,吕志成,吴胜华,等. 南秦岭大巴山大型钷成矿带中铈同位素组成及其成因意义[J]. 地学前缘, 2014,21(5):23-30.
Liu J J, Lü Z C, Wu S H, et al. Strontium isotopic composition and its genetic significance of the Dabashan large barium metallogenic belt in Southern Qingling mountains[J]. Earth Science Frontiers, 2014, 21(5): 23-30.
- [6] 蔡伊,张乾,张永斌,等. 桂中镇圩碳酸盐岩型滑石矿床热液方解石的铈同位素研究[J]. 地球化学, 2015, 44(5):427-437.
Cai Y, Zhang Q, Zhang Y B, et al. Strontium isotopic geochemistry of hydrothermal calcites in carbonate-hosted talc deposits at Zhengxu in central Guangxi Province, South China[J]. Geochemical, 2015, 44(5): 427-437.
- [7] 侯可军,秦燕,李延河,等. 磷灰石 Sr-Nd 同位素的激光剥蚀-多接收器电感耦合等离子体质谱微区分析[J]. 岩矿测试, 2013,32(4):547-554.
Hou K J, Qin Y, Li Y H, et al. *In situ* Sr-Nd isotopic measurement of apatite using laser ablation multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(4): 547-554.
- [8] Bao Z A, Yuan H L, Zong C L, et al. Simultaneous determination of trace elements and lead isotopes in fused silicate rock powders using a boron nitride vessel and fs LA-(MC)-ICP-MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016, 31: 1012-1022.
- [9] 李杨,杨岳衡,焦淑娟,等. 金红石 Hf 同位素激光原位多接收等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)测定[J]. 中国科学(地球科学), 2016,46(6):857-869.
Li Y, Yang Y H, Jiao S J, et al. *In situ* determination of hafnium isotopes from rutile using LA-MC-ICP-MS [J]. Science China (Earth Sciences), 2015, 58:2134-2144.
- [10] 何连花,刘季花,张俊,等. MC-ICP-MS 测定富钴结壳中的铜锌同位素的化学分离方法研究[J]. 分析测试学报, 2016,35(10):1347-1350.
He L H, Liu J H, Zhang J, et al. Separation of Cu and Zn in cobalt-rich crusts for isotope determination by MC-ICP-MS [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(10): 1347-1350.
- [11] 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]. Analytical Chemical Acta, 2012, 727:54-60.
- [12] Liu H C, Chung C H, You C F, et al. Determination of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and $\delta^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in plant materials using MC-ICP-MS [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408:387-397.
- [13] 宗春蕾,袁洪林,戴梦宁. 一次溶样分离地质样品中 Pb-Sr-Nd 方法的可行性研究[J]. 岩矿测试, 2012, 31(6): 945-949.
Zong C L, Yuan H L, Dai M N. A feasibility study on chemical separation of Pb, Sr and Nd from the same single dissolution of geological sample [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(6): 945-949.
- [14] 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 purification for Li and high-precision and accuracy determination of Li isotopic compositions by MC-ICP-MS [J]. Geochemical, 2017, 46(6): 528-537.
- [15] de Carvalho G G A, Oliveira P V, Yang L. Determination of europium isotope ratios in natural waters by MC-ICP-MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,

- 2017,32:987-995.
- [16] Dominique W, Bruno K, Claude M, 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.
- [17] 袁永海, 元志红. 微波消解-磷钼蓝分光光度法测定钨矿石中的磷含量 [J]. *中国无机分析化学*, 2015, 5(1): 24-27.
Yuan Y H, Yuan Z H. Determination of phosphorus in tungsten ores by microwave digestion-phosphorus molybdenum blue spectrophotometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2015, 5(1): 24-27.
- [18] 袁永海, 尹昌慧, 元志红, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定锡矿石中的砷和锑 [J]. *冶金分析*, 2016, 36(3): 39-43.
Yuan Y H, Yin C H, Yuan Z H, et al. Determination of arsenic and antimony in tin ore by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(3): 39-43.
- [19] 黎卫亮, 程秀花, 李忠煜, 等. 碱熔共沉淀-电感耦合等离子体质谱法测定橄榄岩中的稀土元素 [J]. *岩矿测试*, 2017, 36(5): 468-473.
Li W L, Cheng X H, Li Z Y, et al. Determination of rare earth elements in peridotite by inductively coupled plasma-mass spectrometry after alkali fusion and $Mg(OH)_2$ and $Fe(OH)_3$ coprecipitation [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(5): 468-473.
- [20] 李潮峰, 李献华, 郭敬辉, 等. 微量岩石样品中 Rb-Sr 和 Pb 一步分离及高精度热电离质谱测试 [J]. *地球化学*, 2011, 40(5): 399-406.
Li C F, Li X H, Guo J H, et al. Single-step separation of Rb-Sr and Pb from minor rock samples and high precision determination using thermal ionization mass spectrometry [J]. *Geochemical*, 2011, 40(5): 399-406.

High-precision Measurement of Strontium and Neodymium Isotopic Composition by Multi-collector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Microwave Digestion

YUAN Yong-hai^{1,2}, YANG Feng^{1,2}, YU Hong-xia^{1,2}, LIU Xi-jun^{1,2}, XU Ji-feng^{1,2,3}

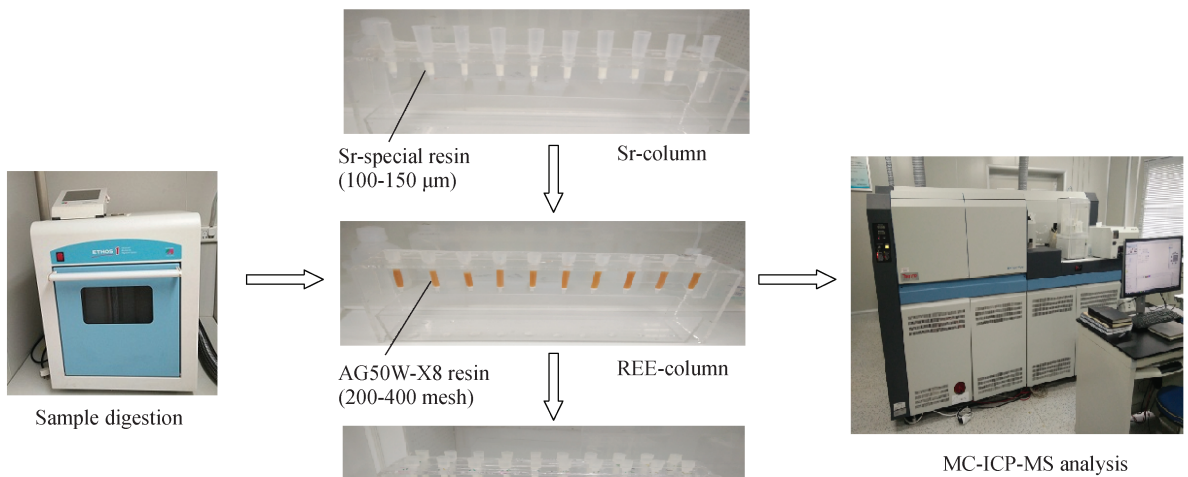
(1. Guangxi Key Laboratory of Hidden Metallic Ore Deposits Exploration, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;

2. College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;

3. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Using microwave digestion to dissolve samples guarantees digestion effects and reduces dissolving time in Sr-Nd isotope analysis.
- (2) The fractions of Sr and Nd have negligible interference on Rb and Ce because of the high selectivity of the Sr-special resin (100-150 μm), rare earth column AG50W-X8 (200-400 mesh) and Nd column Ln-B50-S (50-100 mesh).
- (3) During separation of Sr and Nd, the recovery of elements in the resin column decreased obviously with the increasing use.



ABSTRACT

BACKGROUND: Determination of strontium (Sr) and neodymium (Nd) isotopic composition in geological samples by Multi-collector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (MC-ICP-MS) needs a lengthy and complex chemical preparation procedure. Moreover, samples cannot be dissolved completely.

OBJECTIVES: To effectively digest samples and eliminate interferences from the experimental process.

METHODS: Geological samples were dissolved by microwave digestion. The processes of Sr, Nd chemical separation and mass spectrometry analyses were studied. In particular, the recovery and memory effect of resin column were investigated.

RESULTS: The research shows that after ten times usages Sr and Nd procedure, blanks of the resin are less than 1.0 ng. However, the recovery decreases significantly from 98% to 20% and 90% to 50%, respectively. If the analyzed samples contain low concentrations of Sr and Nd, which are insufficient for mass spectrometry analysis, it is suggested that Sr special effect resin should be used no more than 5 times and AG50W – X8 and Ln resin should be used no more than 10 times. The entire procedure is applied in the separation of Sr and Nd of international standard geological samples (BCR – 2, W – 2a, BHVO – 2, AGV – 2). The acquired $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios are consistent with those in the literature, and the instrumental internal precision 2SE ($n = 50$) and methodological external precision 2SD ($n = 6$) are better than 0.0015%.

CONCLUSIONS: The proposed method meets the requirement of high-precision measurement of Sr and Nd isotopic composition in geological samples.

KEY WORDS: microwave digestion; elution curve; strontium; neodymium; column residuals; Multi-collector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry