

·方法与应用·

# 钼化学纯化法及其适用的 MC-ICP-MS 仪器质量分馏校正方法对比

李 津, 朱祥坤, 唐索寒

(中国地质科学院 地质研究所, 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037)

**摘 要:** 阴离子树脂 Bio-Rad AG1-X8 对黑色页岩中的 Mo 有很好的分离纯化效果。该方法可以有效去除 Mo 同位素分析过程中可能存在的同质异位素干扰(如 Zr, Sr 等), 对其他金属元素的去除效果也比较理想。大部分基体元素如 Fe, Ca, Na, Mn, Mg, Sr, Al, Cu, K 等可以使用 1 mol/L HF + 0.5 mol/L HCl 洗脱, 随后使用 4 mol/L HCl 洗脱 Ti 和 Zr, 最后使用 3 mol/L HNO<sub>3</sub> 洗脱 Mo。在用单元素标准溶液过柱的过程中发现, 样品中的 Mo 主要在前 5 mL 3 mol/L HNO<sub>3</sub> 的淋洗液中洗脱, 先淋洗出的溶液富集 Mo 的重同位素, 后淋洗出的溶液富集 Mo 的轻同位素。当上柱的样品量较大时( $Mo \geq 50 \mu\text{g}$ ), “柱基体效应”可以忽略不计, 该化学纯化法适用于样品-标样交叉法和双稀释剂法; 当样品量较小时( $Mo < 50 \mu\text{g}$ ), 该化学分离方法只适用于双稀释剂法。

**关键词:** 钼同位素, 化学纯化, 样品-标样交叉法, 双稀释剂法

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)04-0748-07

## Ion-exchange separation of Mo and its suitability for sample-standard bracketing and double spiking techniques of mass bias correction

LI Jin, ZHU Xiang-kun and TANG Suo-han

(Laboratory of Isotope Geology, MLR, Institute of Geology, CAGS, Beijing 100037, China)

**Abstract:** The anion exchange resin Bio-Rad AG1-X8 can be used to separate Mo from matrix elements in black shale and other geological samples. Most matrix elements, such as Fe, Ca, Na, Mn, Mg, Sr, Al, Cu and K, were eluted firstly by 1 mol/L HF + 0.5 mol/L HCl; then Ti and Zr were eluted by 4 mol/L HCl; and Mo was eluted lastly by 3 mol/L HNO<sub>3</sub>. Sr, which leads Mo isotope fractionation when Mo isotopic composition is analyzed by MC-ICP-MS, can be separated completely from Mo. During the eluting, most Mo was eluted within the first 5 mL HNO<sub>3</sub>; the heavier Mo isotopes were collected first, then the lighter ones, so the eluant must be collected completely to avoid Mo isotope fractionation. When the amount of Mo in sample is large enough ( $\geq 50 \mu\text{g}$ ), “column matrix effects” can be neglected and the Mo isotopic composition is unchanged after ion exchange separation, so the separation method is suitable for both sample-standard bracketing and double spiking techniques to calibrate the instrumental mass bias; nevertheless, due to “column matrix effects”, this method is suitable for double spiking only when the amount of Mo is small ( $< 50 \mu\text{g}$ ).

**Key words:** Mo isotope; ion-exchange separation; sample-standard bracketing; double spiking

收稿日期: 2011-04-15; 修订日期: 2011-05-18

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项经费(201011027-1F); 国家高技术发展计划(863计划)资助项目(2007AA06Z125); 国家自然科学基金创新群体资助项目(40921001)

作者简介: 李 津(1980-), 女, 博士, 助理研究员, 从事过渡元素同位素研究, E-mail: lijn80119@hotmail.com; 通讯作者: 朱祥坤(1961-), 男, 汉族, 博士, 研究员, 从事同位素地球化学研究, E-mail: xiangkun@cags.net.cn.

Mo 是多价金属(有 IV、V、VI),在不同的 Eh-pH 下,Mo 的存在形式和地球化学行为完全不同。Mo 在地壳中是一种微量元素,其浓度范围一般在 0.05 ~ 40 mg/kg (Das *et al.*, 2007),而在海水中,Mo 是丰度最高的过渡金属元素,达到了 10 mg/kg (Collier, 1985; Siebert *et al.*, 2003)。在充氧的地表或水体中,Mo 主要以  $\text{MoO}_4^{2-}$  等 +6 价离子形式存在,水体中 Mo 主要来自大陆壳的风化,大陆岩石与矿物在氧化风化过程中释放的 Mo ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) 在充氧河流或氧化的流体中是高度迁移的,造成 Mo 在湖泊或海洋中的逐渐富集 (Anbar 等, 2004; Anbar and Rouxel, 2007)。同时,海水或湖泊中 Mo 也以缓慢的速率发生沉降而进入沉积物,充氧环境下以 Fe-Mn 氧化物的吸附或共沉淀为主 (Goldberg *et al.*, 1996; Siebert *et al.*, 2003; Barling and Anbar, 2004); 贫氧-无氧条件下 Mo 的沉积主要取决于溶解的  $\text{H}_2\text{S}$  浓度 (Helz *et al.*, 1996; Zheng *et al.*, 2000; Tribovillard *et al.*, 2004; Wilde *et al.*, 2004)。

近十年来,多接收电感耦合等离子体质谱 (MC-ICP-MS) 的广泛应用推进了钼同位素分析方法的改进,使得钼同位素地球化学成为地学研究领域中的一个前沿方向。众多学者的研究表明,Mo 同位素在指示沉积环境的氧化还原状态 (Arnold *et al.*, 2004; Wille *et al.*, 2007; Pearce *et al.*, 2008) 成矿物质来源 (Wieser and DeLaeter, 2003; Malinovsky *et al.*, 2007; Lehmann *et al.*, 2007) 以及海洋 Mo 循环 (Barling *et al.*, 2001; McManus *et al.*, 2002; Siebert *et al.*, 2003; Anbar *et al.*, 2007) 等方面有

着巨大的潜力。国内一些学者也相应开展了一些 Mo 同位素分析方法和应用方面的研究 (周炼等, 2007; 蒋少涌等, 2008; 张羽旭等, 2009; 朱建明等, 2008)。

Mo 有 7 个稳定同位素,分别是  $^{92}\text{Mo}$ 、 $^{94}\text{Mo}$ 、 $^{95}\text{Mo}$ 、 $^{96}\text{Mo}$ 、 $^{97}\text{Mo}$ 、 $^{98}\text{Mo}$  和  $^{100}\text{Mo}$ 。由于大多数天然样品的化学成分复杂,进行同位素分析时可能产生 Mo 同位素的谱峰干扰 (表 1)。因此,在使用 MC-ICP-MS 分析 Mo 同位素时,样品需要先进行化学纯化以最大限度地去除可能对测试过程中产生同位素干扰的元素。

目前有 3 种方法可分离和纯化样品中的 Mo,包括:①阴、阳离子交换树脂法 (Anbar *et al.*, 2001; Barling *et al.*, 2001; Pietruszka *et al.*, 2006; 张羽旭等, 2009); ②螯合树脂法 (Malinovsky *et al.*, 2005); ③阴离子交换树脂法 (Siebert *et al.*, 2001; Pearce *et al.*, 2009)。阴、阳离子交换树脂法和螯合树脂法均有各自的不足。阴、阳离子交换树脂法需要用两种树脂且回收率不高,为了消除阴、阳离子树脂交换纯化过程中可能产生的 Mo 同位素分馏,需要采用同位素稀释法来校正 (Anbar *et al.*, 2001); 螯合树脂法需要操作 2 次才能达到纯化的要求 (Malinovsky *et al.*, 2007); 阴离子交换树脂法的优点是只使用一种树脂。Pearce 等 (2009) 使用的化学纯化法是阴离子交换树脂法的代表,该方法流程简单且回收率高 (99.3% ~ 101.7%)。Pearce 等 (2009) 研究了一些元素 (包括 Mn、Ni、Pb、Fe、Rb、U 和 Zr) 的淋洗曲线,并就该化学纯化法对双稀释剂法的适用

表 1 某些潜在的 Mo 同位素谱峰干扰信号

Table 1 Some potential isobaric interferences on Mo isotope signals

质量数	干扰
$^{92}\text{Mo}$	$[\ ^{54}\text{Fe}\ ^{38}\text{Ar}\ ]^+, [\ ^{54}\text{Cr}\ ^{38}\text{Ar}\ ]^+, [\ ^{76}\text{Se}\ ^{16}\text{O}\ ]^+, [\ ^{76}\text{Ge}\ ^{16}\text{O}\ ]^+, [\ ^{75}\text{As}\ ^{17}\text{O}\ ]^+, [\ ^{62}\text{Ni}\ ^{14}\text{N}\ ^{16}\text{O}\ ]^+, [\ ^{59}\text{Co}\ ^{15}\text{N}\ ^{18}\text{O}\ ]^+, [\ ^{57}\text{Fe}\ ^{35}\text{Cl}\ ]^+, [\ ^{55}\text{Mn}\ ^{37}\text{Cl}\ ]^+, ^{92}\text{Zr}^+, ^{184}\text{W}^{2+}, ^{184}\text{Os}^{2+}$
$^{94}\text{Mo}$	$[\ ^{56}\text{Fe}\ ^{38}\text{Ar}\ ]^+, [\ ^{54}\text{Fe}\ ^{40}\text{Ar}\ ]^+, [\ ^{58}\text{Ni}\ ^{36}\text{Ar}\ ]^+, [\ ^{54}\text{Cr}\ ^{40}\text{Ar}\ ]^+, [\ ^{78}\text{Se}\ ^{16}\text{O}\ ]^+, [\ ^{63}\text{Cu}\ ^{15}\text{N}\ ^{16}\text{O}\ ]^+, [\ ^{64}\text{Zn}\ ^{14}\text{N}\ ^{16}\text{O}\ ]^+, [\ ^{62}\text{Ni}\ ^{14}\text{N}\ ^{18}\text{O}\ ]^+, [\ ^{57}\text{Fe}\ ^{37}\text{Cl}\ ]^+, [\ ^{59}\text{Co}\ ^{35}\text{Cl}\ ]^+, ^{188}\text{Os}^{2+}$
$^{95}\text{Mo}$	$[\ ^{55}\text{Mn}\ ^{40}\text{Ar}\ ]^+, [\ ^{57}\text{Fe}\ ^{36}\text{Ar}\ ]^+, [\ ^{59}\text{Co}\ ^{36}\text{Ar}\ ]^+, [\ ^{78}\text{Se}\ ^{16}\text{OH}\ ]^+, [\ ^{65}\text{Cu}\ ^{14}\text{N}\ ^{16}\text{O}\ ]^+, [\ ^{64}\text{Zn}\ ^{15}\text{N}\ ^{16}\text{O}\ ]^+, [\ ^{58}\text{Ni}\ ^{37}\text{Cl}\ ]^+, [\ ^{58}\text{Fe}\ ^{37}\text{Cl}\ ]^+, ^{190}\text{Os}^{2+}$
$^{96}\text{Mo}$	$[\ ^{56}\text{Fe}\ ^{40}\text{Ar}\ ]^+, [\ ^{58}\text{Ni}\ ^{36}\text{Ar}\ ]^+, [\ ^{80}\text{Se}\ ^{16}\text{O}\ ]^+, [\ ^{65}\text{Cu}\ ^{15}\text{N}\ ^{16}\text{O}\ ]^+, [\ ^{66}\text{Zn}\ ^{14}\text{N}\ ^{16}\text{O}\ ]^+, [\ ^{64}\text{Ni}\ ^{14}\text{N}\ ^{18}\text{O}\ ]^+, [\ ^{61}\text{Ni}\ ^{35}\text{Cl}\ ]^+, [\ ^{59}\text{Co}\ ^{37}\text{Cl}\ ]^+, [\ ^{40}\text{Ar}\ ^{40}\text{Ar}\ ^{16}\text{O}\ ]^+, ^{96}\text{Zr}^+, ^{96}\text{Ru}^+, ^{192}\text{Os}^{2+}, ^{192}\text{Pt}^{2+}$
$^{97}\text{Mo}$	$[\ ^{57}\text{Fe}\ ^{40}\text{Ar}\ ]^+, [\ ^{59}\text{Co}\ ^{38}\text{Ar}\ ]^+, [\ ^{61}\text{Ni}\ ^{36}\text{Ar}\ ]^+, [\ ^{80}\text{Se}\ ^{16}\text{OH}\ ]^+, [\ ^{65}\text{Cu}\ ^{14}\text{N}\ ^{18}\text{O}\ ]^+, [\ ^{60}\text{Ni}\ ^{37}\text{Cl}\ ]^+, [\ ^{40}\text{Ar}\ ^{40}\text{Ar}\ ^{17}\text{O}\ ]^+, ^{194}\text{Pt}^{2+}$
$^{98}\text{Mo}$	$[\ ^{58}\text{Ni}\ ^{40}\text{Ar}\ ]^+, [\ ^{58}\text{Fe}\ ^{40}\text{Ar}\ ]^+, [\ ^{82}\text{Se}\ ^{16}\text{O}\ ]^+, [\ ^{68}\text{Zn}\ ^{14}\text{N}\ ^{16}\text{O}\ ]^+, [\ ^{63}\text{Cu}\ ^{35}\text{Cl}\ ]^+, [\ ^{61}\text{Ni}\ ^{37}\text{Cl}\ ]^+, ^{98}\text{Ru}^+, ^{196}\text{Pt}^{2+}, [\ ^{40}\text{Ar}\ ^{40}\text{Ar}\ ^{18}\text{O}\ ]^+$
$^{100}\text{Mo}$	$[\ ^{60}\text{Ni}\ ^{40}\text{Ar}\ ]^+, [\ ^{64}\text{Zn}\ ^{36}\text{Ar}\ ]^+, [\ ^{84}\text{Sr}\ ^{16}\text{O}\ ]^+, [\ ^{68}\text{Zn}\ ^{14}\text{N}\ ^{18}\text{O}\ ]^+, [\ ^{69}\text{Ga}\ ^{15}\text{N}\ ^{16}\text{O}\ ]^+, [\ ^{70}\text{Ge}\ ^{14}\text{N}\ ^{16}\text{O}\ ]^+, [\ ^{63}\text{Cu}\ ^{37}\text{Cl}\ ]^+, ^{100}\text{Ru}^+, ^{200}\text{Hg}^{2+}$

性进行了研究。在此基础上,本文从 3 个方面对该化学纯化法进行了进一步研究:①进一步检验了该方法对黑色页岩中 Mo 的分离效果。由于黑色页岩的化学成分很复杂,本文对黑色页岩中的主要基体和谱峰干扰元素的淋洗曲线进行了更为详尽的研究。②通过对不同接收组分的淋洗液中 Mo 的同位素的测定,研究了离子交换分离过程中 Mo 的同位素行为。③研究了该化学纯化法对样品-标样交叉法的适用性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及主要工作条件

Nu Plasma HR 型 MC-ICP-MS(英国 Nu Instruments 公司);载气为 Ar 气,RF 功率 1 300 W。DSN-100 膜去溶进样系统:雾化器流量 35.4  $\mu\text{L}/\text{min}$  热气流流量 0.22  $\mu\text{L}/\text{min}$  膜去溶进样气流流量 3.84  $\mu\text{L}/\text{min}$ 。

IRIS Advantage 型 ICP-AES:冷却气流流量 13.0 L/min 辅助气流流量 0.50 L/min 载气(Ar)压力 186 kPa 功率 1 150 W。

### 1.2 标准溶液和试剂

阴离子树脂:Bio-Rad AG1-X8(100~200 目)树脂首次使用前先以超纯水和 1 mol/L HCl 浸泡,弃去上浮颗粒后湿法装柱。

GSB 单元素标准溶液(北京钢铁研究总院):Fe、Ca、Na、Mn、Mg、Sr、Al、Zr、Ti、Cu、K 和 Mo,浓度 1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;Alfa-Mo 单元素标准溶液(美国 Alfa 公司)浓度 1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;Fisher-Mo 单元素标准溶液(美国 Fisher 公司):浓度 1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; $^{100}\text{Mo}$ 、 $^{97}\text{Mo}$  稀释剂(美国 Oak Ridge 国家实验室):浓度 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{H}_2\text{O}$ :经 ELGA 公司的 PURELAB Option-S 纯化系统纯化的超纯水,电阻率为 18.2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ;所用 HCl、 $\text{HNO}_3$  和 HF 均是优级纯酸经过纯化(美国 SAVILLEX 公司)得到的超纯酸。

### 1.3 实验室器皿

样品的前处理工作在中国地质科学院地质研究所国土资源部同位素重点实验室的超净实验室完成,室内洁净度为 1 000 级,超净工作台内为 100 级。

实验室器皿为聚四氟乙烯(Teflon)材质和聚丙烯(PP)塑料。在使用前按下列流程进行严格清洗:将器皿用酒精清洗一遍后,用按 1:2 比例配备的优

级纯硝酸和水溶液浸泡一昼夜,然后用超纯水清洗浸泡一昼夜,之后用按 1:10 比例配备的纯化硝酸和水溶液浸泡一昼夜,最后再用超纯水清洗浸泡两个昼夜后,烘干后备用。

### 1.4 实验样品

模拟黑色页岩化学组成配置的混合标准溶液:将 GSB 单元素标准溶液 Fe、Ca、Na、Mn、Mg、Sr、Al、Zr、Ti、Cu、K(1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )和 Alfa-Mo(1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )稀释到 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  后,分别取 1.3、1.3、1.4、1.4、1.5、1.7、2.0、2.6、3.6、4.0、4.5 和 2.5 mL 配置成混合溶液,转化成 HCl 介质后溶解至 6 mL 1 mol/L HF + 0.5 mol/L HCl 中,备用。

单元素标准溶液:选用中国地质科学院地质研究所同位素重点实验室的实验室标准溶液 CAGS-Mo(GSB 单元素标准溶液)为原始溶液,浓度为 1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。取适量原始溶液,转化成 HCl 介质后溶解至 1 mol/L HF + 0.5 mol/L HCl 中,备用。

双稀释剂:将  $^{100}\text{Mo}$ 、 $^{97}\text{Mo}$  稀释剂稀释至 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  后配置成  $^{100}\text{Mo}$ 、 $^{97}\text{Mo}$  的浓度分别为 2  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、介质为 0.3 mol/L  $\text{HNO}_3$  的双稀释剂。

添加了双稀释剂的单元素标准溶液:将 Fisher-Mo 单元素标准溶液稀释至 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,取适量并按照  $^{100}\text{Mo}_{\text{spike}}/^{100}\text{Mo}_{\text{standard/sample}} = 3$  的比例添加稀释剂,转化成 HCl 介质后溶解至 1 mol/L HF + 0.5 mol/L HCl 中,备用。

### 1.5 化学分离

离子交换柱是将 2 mL Bio-Rad AG1-X8 阴离子交换树脂装入容积为 10 mL 的 PloyPrep 柱子。化学纯化分为清洗离子交换柱、平衡离子交换柱、样品上柱、洗脱和接收 5 个步骤。详细的实验流程见表 2。

表 2 阴离子交换树脂分离流程

Table 2 Flow chart of Mo separation by anion-exchange resin

步骤	试剂	用量/mL
清洗离子交换柱	7 mol/L $\text{HNO}_3$	10
	超纯水	2
	6 mol/L HCl	10
	超纯水	2
平衡离子交换柱	1 mol/L HCl	32
	1 mol/L HF + 0.5 mol/L HCl	4
样品上柱	1 mol/L HF + 0.5 mol/L HCl	6
洗脱	1 mol/L HF + 0.5 mol/L HCl	10
	4 mol/L HCl	8
接收	3 mol/L $\text{HNO}_3$	10

## 1.6 Mo 同位素质谱测定

Mo 同位素比值测定使用国土资源部同位素地质重点实验室的 Nu Plasma HR 型多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)。标样和纯化后的样品通过 Nu Instruments 公司生产的 DSN-100 型膜去溶进入等离子体。进样浓度约为  $0.3 \mu\text{g}/\text{mL}$ , 介质为  $0.1 \text{ mol/L HNO}_3$ , 每测完一个标样或样品后分别用  $10\% \text{ HNO}_3$  和  $1\% \text{ HNO}_3$  清洗  $3 \text{ min}$  和  $2 \text{ min}$ 。数据采用牛津大学 Belshaw 博士提供的基于 Unix 操作系统的控制软件进行自动采集。每组数据采集之前进行  $20 \text{ s}$  的背景测定。使用标样-样品交叉法校正仪器的质量分馏的具体方法见李津等(2010), 使用双稀释剂法校正分馏的具体方法见李津等(2011)。

Mo 同位素的分析结果用样品相对标样的千分偏差  $\delta^{x/95}\text{Mo}$  来表示:

$$\delta^{x/95}\text{Mo} = \left[ \frac{({}^x\text{Mo}/{}^{95}\text{Mo})_{\text{样品}} - 1}{({}^x\text{Mo}/{}^{95}\text{Mo})_{\text{标样}}} \right] \times 1000, x \text{ 通常为 } 100, 98, 97, x \text{ 通常为 } 100, 98 \text{ 和 } 97。$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 模拟黑色页岩元素组成的混合元素标准溶液淋洗曲线

黑色页岩的成分比较复杂, 且是 Mo 同位素的

重要研究对象, 因此, 研究该化学纯化法对黑色页岩的适用性十分重要。为此, 将模拟黑色页岩化学组成的混合元素标准溶液按表 2 中的流程进行淋洗, 并对依次逐毫升接收的淋洗液进行元素含量分析(ICP-AES 测定)结果如图 1 所示。实验表明, 使用  $1 \text{ mol/L HF} + 0.5 \text{ mol/L HCl}$  淋洗树脂时, 前  $10 \text{ mL}$  就可以洗脱大部分的基体元素(包括 Fe、Ca、Na、Mn、Mg、Sr、Al、Cu、K); 使用  $4 \text{ mol/L HCl}$  淋洗树脂时, 前  $6 \text{ mL}$  就可以洗脱 Ti 和 Zr; 使用  $3 \text{ mol/L HNO}_3$  淋洗树脂时可以洗脱 Mo。说明 Bio-Rad AG1-X8 阴离子树脂可将黑色页岩中的 Mo 与基体元素分离。李津等(2010)的研究表明在使用样品-标样交叉法校正 MC-ICP-MS 的仪器质量分馏时, Sr 的存在会使 Mo 同位素分析结果偏离真值, 该实验结果同时说明该方法可以将 Mo 和 Sr 彻底分离。

### 2.2 Mo 单元素标准溶液淋洗组分的 Mo 元素浓度和 Mo 同位素组成

将  $6 \text{ mL}$  介质为  $1 \text{ mol/L HF} + 0.5 \text{ mol/L HCl}$ 、Mo 含量为  $1000 \mu\text{g}$  的 CAGS-Mo 标准溶液上柱, 按照表 2 中的方法进行淋洗, 逐毫升接收 Mo 的淋洗液。将接收的 Mo 的淋洗液蒸干, 转化为  $0.3 \text{ mol/L HNO}_3$  后测定淋洗组分中 Mo 的元素浓度(MC-ICP-MS 测定)和 Mo 同位素组成(使用未经化学纯化的 CAGS-

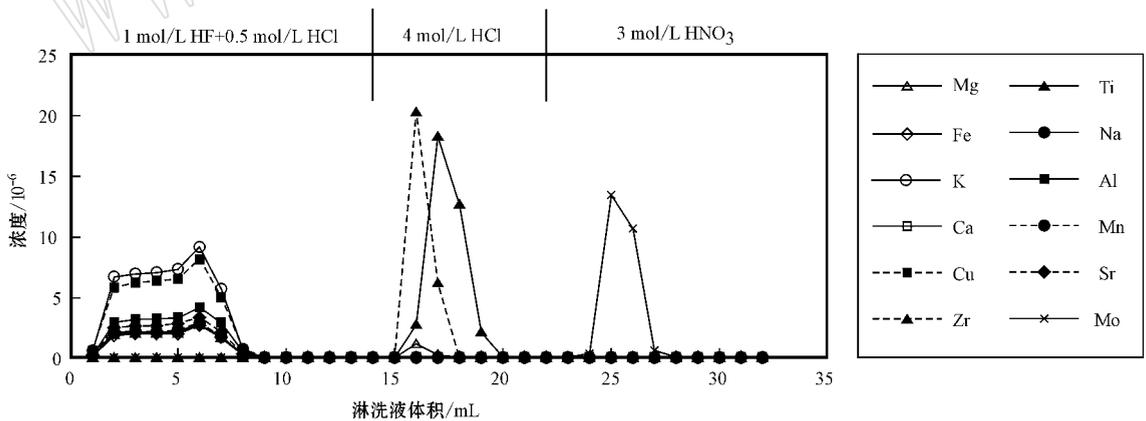


图 1 混合溶液的淋洗曲线

Fig. 1 Elution curves of mixed standard solution

Mo 作为标样, 使用样品-标样交叉法测定 Mo 同位素组成(李津等, 2011)。结果(图 2)表明: ①样品中的 Mo 集中在第  $1 \sim 5 \text{ mL}$  被淋洗出来; ②先淋洗出的溶液富集 Mo 的重同位素, 后淋洗出的溶液富集 Mo 的轻同位素( $5 \text{ mL}$  以后的淋洗液由于浓度太低

无法测出 Mo 同位素组成)。该实验结果同时也说明化学纯化过程中必须全接收 Mo 的淋洗液, 否则样品在纯化过程中会发生同位素分馏。这与其他元素如 Cu (Zhu *et al.*, 2002) 的离子交换分离时的情况类似。

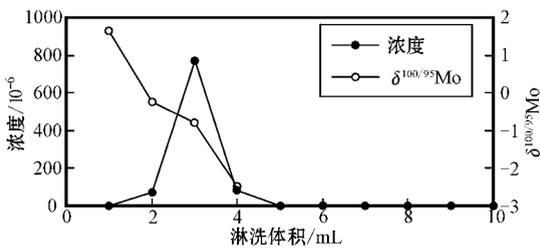


图2 淋洗组分的 Mo 元素浓度和 Mo 同位素组成

Fig. 2 Mo concentration and  $\delta^{100/95}\text{Mo}$  for Mo eluted from an ion exchange column using anion resin Bio-Rad AG1-X8

### 2.3 使用样品-标样交叉法校正 MC-ICP-MS 的仪器质量分馏

该方法对 Mo 的回收率为 99.3% ~ 101.7% (Pearce *et al.*, 2009) 理论上可以使用样品-标样交叉法校正仪器质量分馏。但 Pietruszka 和 Reznik (2008) 认为样品-标样交叉法对基体效应特别敏感, 来自树脂溶出有机质引起的“柱基体效应 (column matrix effect)”能够导致显著的 Mo 同位素分馏, 因此样品-标样交叉法很难获得准确的 Mo 同位素比值。本文对该化学方法是否适用于样品-样交叉法进行了研究。实验将 3 份分别含有 200、50 和 1  $\mu\text{g}$  CAGS-Mo 的溶液按照表 2 中的方法进行化学纯化, 纯化后的溶液作为样品、未经纯化的 CAGS-Mo 溶液作为标样, 使用样品-标样交叉法校正 MC-ICP-MS 的仪器质量分馏进行 Mo 同位素测定, 结果如表 3。

表 3 化学纯化前后 Mo 同位素组成的变化(样品-标样交叉法校正 MC-ICP-MS 的仪器质量分馏)

Table 3 Isotope results of Mo after ion exchange separation (calibrated by sample-standard bracketing)

样品	$\delta^{100/95}\text{Mo}$	$\delta^{98/95}\text{Mo}$	$\delta^{97/95}\text{Mo}$
200 $\mu\text{g}$	0.08	0.07	0.03
50 $\mu\text{g}$	-0.35	-0.21	-0.13
1 $\mu\text{g}$	-1.77	-1.22	-0.72

在仪器测试精度范围内, 当样品中 Mo 的样品量小时 (1  $\mu\text{g}$ ) Mo 同位素组成在化学纯化前后发生了变化, 这种现象就是 Pietruszka 和 Reznik (2008) 指出的“柱基体效应”。Pietruszka 和 Reznik (2008) 并未对上柱样品量大小对 Mo 同位素分析结果的影响进行研究 (其他学者也没有对这一问题进行研究), 因此他认为样品-标样交叉法不适合做 Mo 同位素分析时的仪器质量分馏校正法。但本文研究发

现 Mo 的样品量为 200  $\mu\text{g}$  和 50  $\mu\text{g}$  的标准溶液在化学纯化前后 Mo 同位素组成并没有发生太大变化, 也就是说样品-标样交叉法可以校正 MC-ICP-MS 的仪器质量分馏。造成这种现象的原因是由于不同量的样品对“柱基体效应”的响应不同。当样品的量低于一定值时, 这种效应就会变得很明显, 影响了样品与标样之间的仪器质量歧视差别, 使得同位素测定值偏离了真值; 当样品量高于一定值时, 这种效应影响就可以忽略, 不会影响样品与标样之间的仪器质量歧视差别, 使得所测得同位素值在误差范围内为真值。这与闫斌等 (2011) 在研究 Cu、Zn 同位素时得到的结论一致。

### 2.4 使用双稀释剂法校正 MC-ICP-MS 的仪器质量分馏

将两份添加了双稀释剂的、含有 1.6  $\mu\text{g}$  Fisher-Mo 的溶液进行化学纯化。所接收的 Mo 淋洗液作为样品, 未经化学分离、添加了双稀释剂的 Fisher-Mo 溶液作为标样, 采用双稀释剂法校正 MC-ICP-MS 的仪器质量分馏 (李津等, 2011)。结果表明 (表 4), 当 Mo 的样品量仅为 1.6  $\mu\text{g}$  时, 同位素组成在仪器测试精度 (李津等, 2010) 范围内没有变化。说明样品中的 Mo 的量很低时该化学纯化法仍适合使用双稀释剂法校正 MC-ICP-MS 的仪器质量分馏。

上述结果说明, 当上柱样品中的 Mo 的量很低时 (1.6  $\mu\text{g}$ ) 仍可以使用双稀释剂法的原因是由于双稀释剂是在化学纯化前加入样品中的, 未知离子团对样品和双稀释剂中的 Mo 同位素产生相同的影响, 因此双稀释剂可以同时校正化学纯化过程产生的 Mo 同位素分馏 (Russell *et al.*, 1978) 和仪器的质量分馏 (李津等, 2011)。

表 4 化学纯化前后 Mo 同位素组成的变化(双稀释剂法校正 MC-ICP-MS 的仪器质量分馏)

Table 4 Isotope results of Mo after ion exchange separation (calibrated by double spiking)

样品	$\delta^{100/95}\text{Mo}$	$\delta^{98/95}\text{Mo}$	$\delta^{97/95}\text{Mo}$
1.6 $\mu\text{g}$ (1)	-0.066	-0.040	-0.027
1.6 $\mu\text{g}$ (2)	-0.069	-0.042	-0.028

## 3 结语

阴离子树脂 Bio-Rad AG1-X8 对黑色页岩中的 Mo 有很好的分离效果。黑色页岩是化学成分最复

杂的地质样品之一,所建方法适用于黑色页岩,也就适用于绝大多数地质样品。当上柱样品中Mo的量较大时( $\geq 50 \mu\text{g}$ ),该化学纯化法适用于样品-标样交叉法和双稀释剂法校正MC-ICP-MS的仪器质量分馏;当Mo的样品量较小时( $< 50 \mu\text{g}$ ),该化学分离方法只适用于双稀释剂法。因此,分析辉钼矿等Mo含量高的样品时该化学纯化法适用于样品-标样交叉法,分析黑色页岩等Mo含量低的样品时适用于双稀释剂法;总之,该化学纯化法可广泛用于黑色页岩等地质样品使用MC-ICP-MS测定Mo同位素组成的化学前处理。

## References

- Anbar A D. 2004. Molybdenum stable isotopes: Observations, interpretations and directions[ J ]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55: 429~454.
- Anbar A D and Rouxel O. 2007. Metal stable isotopes in paleoceanography[ J ]. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 35: 717~746.
- Anbar A D, Duan Y, Lyon T W, *et al.* 2007. A whiff of oxygen before the Great Oxidation Event[ J ]. *Science*, 397: 1903~1906.
- Anbar A D, Knab K A and Barling J. 2001. Precise determination of mass-dependent variations in the isotopic composition of Molybdenum using MC-ICPMS[ J ]. *Anal. Chem.*, 73: 1425~1431.
- Arnold G L, Anbar A D, Barling J, *et al.* 2004. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-Proterozoic oceans[ J ]. *Science*, 304: 87~90.
- Barling J and Anbar A D. 2004. Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides[ J ]. *Earth and Planetary Science Letters*, 217(3~4): 315~329.
- Barling J, Arnold G L and Anbar A D. 2001. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum[ J ]. *Earth and Planetary Science Letters*, 193: 447~457.
- Collier R W. 1985. Molybdenum in the northeast Pacific-ocean[ J ]. *Limnol. Oceanogr.*, 30: 1351~1354.
- Das A K, Chakraborty R, Cervera M L, *et al.* 2007. A review on molybdenum determination in solid geological samples[ J ]. *Talanta*, 71: 987~1000.
- Goldberg S, Forster H S and Godfrey C L. 1996. Molybdenum adsorption on oxides, clay minerals, and soil[ J ]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60: 425~432.
- Helz G R, Miller C V, Charnock J M, *et al.* 1996. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence[ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 3631~3642.
- Jiang Shaoyong, Ling Hongfei, Zhao Kuidong, *et al.* 2008. A discussion on Mo isotopic compositions of black shale and Ni-Mo sulfide bed in the early Cambrian Niutitang Formation in south China[ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 341~345( in Chinese with English abstract ).
- Lehmann B, Nägler T F, Holland H D, *et al.* 2007. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater[ J ]. *Geology*, 35: 403~406.
- Li Jin, Zhu Xiangkun and Tang Suohan. 2010. High-precision measurements of Mo isotopes using MC-ICP-MS[ J ]. *Acta Geoscientia Sinica*, 31(2): 251~257( in Chinese with English abstract ).
- Li Jin, Zhu Xiangkun and Tang Suohan. 2011. Application of double spike in non-traditional stable isotope—A case study on Mo isotopes[ J ]. *Rock and Mineral Analysis*, 30(2): 121~126( in Chinese with English abstract ).
- Malinovsky D, Rodushkin I and Ohlander B. 2007. Determination of the isotopic composition of molybdenum in the bottom sediments of freshwater basin[ J ]. *Geochemical International*, 45: 381~389.
- Malinovsky D, Rodushkin I, Baxter D C, *et al.* 2005. Molybdenum isotope ratio measurements on geological samples by MC-ICPMS[ J ]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 245: 94~107.
- McManus J, Nägler T F, Siebert C, *et al.* 2002. Oceanic molybdenum isotope fractionation: Diagenesis and hydrothermal ridge-flank alteration[ J ]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 3: 2002GC000356.
- Pearce C R, Cohen A S and Parkinson I J. 2009. Quantitative separation of Molybdenum and Rhenium from geological materials for isotopic determination by MC-ICP-MS[ J ]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33(2): 219~229.
- Pearce C R, Cohen A S, Coe A L, *et al.* 2008. Molybdenum isotope evidence for global ocean anoxia coupled with perturbations to the carbon cycle during the Early Jurassic[ J ]. *Geology*, 36: 231~234.
- Pietruszka A J and Reznik A D. 2008. Identification of a matrix effect in the MC-ICP-MS due to sample purification using ion exchange resin: An isotopic case study of molybdenum[ J ]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 270: 23~30.
- Pietruszka A J, Walker R J and Candela P A. 2006. Determination of mass-dependent molybdenum isotopic variations by MC-ICP-MS: An evaluation of matrix effects[ J ]. *Chemical Geology*, 225: 121~136.
- Russel W A, Papanastassiou D A and Tombrello T A. 1978. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials[ J ]. *Geochim Cosmochim Acta*, 42: 1075~1090.
- Siebert C, Nagler T F and Kramers J D. 2001. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry[ J ]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2: 2000GC000124.
- Siebert C, Nägler T F, Von Blanckenburg F, *et al.* 2003. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography[ J ]. *Earth and Planetary Science Letters*, 211: 159~171.
- Tribouillard N, Riboulleau A, Lyons T, *et al.* 2004. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales[ J ]. *Chemical Geology*, 213(4): 385~401.

- Wieser M E and De Laeter J R. 2003. A preliminary study of isotope fractionation in molybdenites[ J ]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 225 : 177~183.
- Wilde P , Lyons T W and Quinby-Hunt M S. 2004. Organic carbon proxies in black shales : molybdenum[ J ]. *Chemical Geology*, 206( 3~4 ) : 167~176.
- Wille M , Kramers J D , Nägler T F , *et al.* 2007. Evidence for a gradual rise of oxygen between 2.6 and 2.5 Ga from Mo isotopes and Re-PGE signatures in shales[ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 : 2417~2435.
- Yan Bin , Zhu Xiangkun and Chen Yuelong. 2011. Effects of sample size on Cu and Zn isotope measurements[ J ]. *Rock and Mineral Analysis*, 30( in Press ) in Chinese with English abstract ).
- Zhang Yuxu , Wen Hanjie and Fan Haifeng. 2009. Chemical pretreatment methods for measurement of Mo isotope ratio on geological samples[ J ]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 37( 2 ) : 216~220( in Chinese with English abstract ).
- Zheng Y , Anderson R F , Van Geen A , *et al.* 2000. Authigenic molybdenum formation in marine sediments : a link to porewater sulfide in the Santa Barbara Basin[ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64 : 4165~4178.
- Zhou Lian , Zhou Hongbing , Li Mo , *et al.* 2007. Molybdenum isotope signatures from Yangtze Craton continental margin and its indication to organic burial rate[ J ]. *Earth Science( Journal of China University of Geosciences )*, 32( 6 ) : 759~766( in Chinese with English abstract ).
- Zhu Jianming , Zhu Xiangkun and Huang Fang. 2008. The systematics of molybdenum stable isotope and its application to earth science [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27( 4 ) : 353~360( in Chinese with English abstract ).
- Zhu X K , Guo Y , Williams R J P , *et al.* 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 200( 1~2 ) : 47~62.

## 附中文参考文献

- 蒋少涌,凌洪飞,赵葵东,等. 2008. 华南寒武纪早期牛蹄塘组黑色页岩系中 Ni-Mo 多金属硫化物矿层的 Mo 同位素组成讨论[ J ]. *岩石矿物学杂志*, 27( 4 ) : 341~345.
- 李津,朱祥坤,唐索寒. 2010. 钼同位素的 MC-ICP-MS 测定方法研究[ J ]. *地球学报*, 31( 2 ) : 251~257.
- 李津,朱祥坤,唐索寒. 2011. 双稀释剂法在非传统稳定同位素测定中的应用——以钼同位素为例[ J ]. *岩矿测试*, 30( 2 ) : 121~126.
- 闫斌,朱祥坤,陈岳龙. 2011. 样品大小对铜锌同位素测定值的影响[ J ]. *岩矿测试* (待刊).
- 张羽旭,温汉捷,樊海峰. 2009. 地质样品中 Mo 同位素测定的前处理方法研究[ J ]. *分析化学*, 37( 2 ) : 216~220.
- 周炼,周红兵,李莱,等. 2007. 扬子克拉通古大陆边缘 Mo 同位素特征及对有机埋藏量的指示意义[ J ]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 32( 6 ) : 759~766.
- 朱建明,朱祥坤,黄方. 2008. 钼的稳定同位素体系及其地质应用[ J ]. *岩石矿物学杂志*, 27( 4 ) : 353~360.