

用 AGMP-1M 阴离子交换树脂直接分离 Zn 的实验方法改进

冯家毅^{1,2,3}, 刘丛强^{1,*}, 赵志琦¹, 汪齐连¹, 刘文景³, 灌 谨¹, 樊宇红¹, 王 静¹

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 针对原用于铜、铁、锌同位素分析的提纯步骤方法, 我们专门对锌的提纯进行了改进, 即在 1 mol/LHCl 的介质条件下, 采用 200~400 目 AGMP-1M 树脂提纯锌, 大大简化了锌的提纯方法。在改进的实验条件下, 地质样品的回收率接近 100%; 标准溶液在离子交换分离前后同位素组成一致, 表明分离前后无 Zn 同位素分馏; 全流程 Zn 的空白小于 0.7 ng/mL。此法可作为用于高精度 Zn 同位素分析的前处理方法。

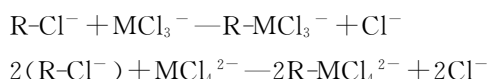
关键词: Zn 同位素; AGMP-1 阴离子交换树脂; MC-ICP-MS

中图分类号: P597+.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2013)05-0589-07

近年来, 由于 MC-ICP-MS 仪器的出现, 过渡金属(铜、铁、锌等)同位素的高精度分析得以实现, 这方面的工作也蓬勃开展起来。其中相应的化学分离方法也得到逐渐完善^[1-5]。从这些研究可以看出, 在一个化学分离流程中就可以非常有效的得到 Cu、Fe、Zn 的提纯溶液, 并用于后面的仪器测试。这也是此方法最大的优点之一。

用 AGMP-1M 阴离子交换树脂分离提纯 Cu、Fe、Zn 的方法原理^[5,6]如下:

AGMP-1 树脂(CF-型)是大孔径强碱性阴离子交换树脂, 活性基团为 R-CH₂N⁺-(CH₃)₃, 在 HCl 溶液中与 Cl⁻ 生成 R-Cl⁻ 结构(R 为有机官能团)。Cu、Fe、Zn 的金属离子在浓 HCl 中形成氯的络合阴离子 MCl₃⁻ 和 MCl₂²⁻, 它们在交换柱中与树脂上的 Cl⁻ 发生交换:



根据 Cu、Fe、Zn 等与氯离子形成的氯络阴离子与 AGMP-1M 树脂的结合力的差异, 选用适宜的酸

和酸度, 可顺序洗提出 Cu、Fe、Zn 等元素。

现在常用的方法是先将 Cu、Fe、Zn 先在高浓度的盐酸介质(如 7 mol/L)中上柱, 洗出 Cu 后再调整盐酸浓度到 2 mol/L 洗出 Fe, 最后用 0.5 mol/L 的硝酸溶液洗出 Zn。从相关的研究文献中可以看出, 分别洗出 Cu、Fe、Zn 所用酸的总体积是相当大的^[1-3](最高甚至近 80 mL^[3,5]), 很费时, 更对洗液的纯度提出更高的要求。所以如果只对 Zn 同位素进行研究的话, 那么分离流程就有必要适当的改进。然而许多研究人员还是采用上述传统的分离流程^[7-15], 但也有了一些 Zn 分离的改进方法, 如 Chen 等^[16]采用了其他种类树脂如 AG 1-X4, Chapman 等^[17]采用双柱分离, 而 Farid Juillot 等^[18]直接用 2 mol/L 的 HCl 洗涤提纯 Zn。

Van der Walt 等^[19]在 1985 年测定了 Zn、Cu、Fe、Cd 等金属元素于不同酸度时在 AGMP-1 阴离子交换树脂上的分配系数(D), 表明 Zn 在 1 mol/L 和 2 mol/L 的盐酸介质中的 D 值分别为 412 和 914, 都大大超过了 Zn 在 7 mol/L 盐酸介质中的 D 值(210)。其他金属元素(Cd 与 Zn 的情况类似除

收稿日期: 2012-10-10; 改回日期: 2013-04-27

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41130536)。

第一作者简介: 冯家毅(1970-), 男, 高级工程师, 现为环境地球化学国家重点实验室在职博士研究生。E-mail: fengjiayi@vip.gyig.ac.cn

* 通讯作者: 刘丛强, 研究员。E-mail: liucongqiang@vip.skleg.cn

外)在 1 mol/L 和 2 mol/L 的盐酸介质中的 D 值都未测出,说明即使在较低酸度范围(1~2 mol/L)的盐酸介质中,Zn 也能与 Cl^- 生成络阴离子,Cu、Fe 等元素则不能形成络阴离子而不被 AGMP-1M 树脂所吸附。这就给我们以启发:在做 Zn 的分离时,能否直接在低酸度盐酸介质条件下直接做 Zn 与其他杂质元素(Cd 除外)分离实验。虽然 Farid Juillot 等^[18]做过在 2 mol/L HCl 中 Zn 的分离实验,但是否是最佳条件呢?因为 7 mol/L 盐酸中 Zn 的 D 值(210)分别只有 1 mol/L 和 2 mol/L 盐酸中 D 值(412 和 914)的二分之一和四分之一,但 Zn 仍然可以固定在树脂上,所以 Zn 的 D 值并非是决定 Zn 直接分离需采取何种酸度的惟一因素。因此,有必要再对 Zn 的分离条件进行研究。

本文在 1 mol/L HCl 介质中洗涤提纯 Zn,可以有效的把 Zn 从基质中分离出来,总的体积(洗涤加提取)小于 20 mL,总流程空白(包括原始样品的溶解、Zn 提纯和提取等)小于 0.7 ng/mL,低于最后质谱测试 Zn 浓度(约 200 ng/mL)的 0.5%,不影响后续的质谱测试。另外,回收率接近 100%,最后用 Zn 标准溶液作基准,在此溶液加入杂质过柱提纯后的 Zn 溶液作为样品,测其 $\delta^{66}\text{Zn}$ 和 $\delta^{68}\text{Zn}$ 值,结果显示标准溶液在离子交换分离前后同位素组成一致,表明分离前后无 Zn 同位素分馏。

本法简化了分析手续,较大的降低了流程体积和流程空白,可以作为 Zn 同位素研究中化学前处理的方法之一。

1 试验方法

1.1 试剂和仪器

美国 Bio-Rad 公司生产的 AGMP-1M 强碱性阴离子交换树脂(200~400 目), Cl^- 型。

单元素标准溶液(北京标准物质中心);盐酸、硝酸(都经二次亚沸蒸馏);Milli-Q H_2O (电阻率 18.2 M Ω /cm;聚乙烯材料交换柱(6.8 mm \times 43 mm)聚四氟乙烯烧杯若干。

实验所用仪器是电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES),多通道电感耦合等离子质谱仪(MC-ICPMS)以及电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)。

1.2 提纯流程:

准备四根交换柱,将 AGMP-1M 阴离子交换树脂(200~400 目)湿法装入其中,体积约为 1.6 mL。

用 Milli-Q H_2O 和 0.5 mol/L HNO_3 交替洗 5 次,每次 2 mL,再分别用四种浓度(0.5、1.0、1.5、2 mol/L)的 HCl 洗 3 次,每次 2 mL,以平衡树脂。将配制的混合金属溶液(50 $\mu\text{g}/\text{mL}$)1 mL 加到树脂上,分别用四种盐酸溶液洗涤,1 mL/次,共洗 6~8 次。然后用 10 mL 0.5 mol/L HNO_3 洗提 Zn,1 mL/次,承接每次的洗液。将所有的洗提溶液蒸干,最后用 5 mL 0.5 mol/L HNO_3 溶解,在 ICP-AES 和 ICP-MS 上测试其中的金属含量,计算回收率。

2 结果与讨论

在天然样品中,K、Na、Ca、Mg、Al、Ti、Mn、Fe 等是主量元素,具有较高的基体,我们加入这些元素和对 Zn 同位素有干扰的一些其他元素^[1,14,15]如 Cr、Ni、V 等及其他的杂质元素如 Cd、Cu、Sr 等进行 Zn 提纯的条件实验:

2.1 不同酸度条件下的提纯实验

实验中我们分别采用了 0.5 mol/L、1 mol/L、1.5 mol/L、2 mol/L 的盐酸进行实验:移取 1 mL 含有 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Al、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Sr、Ti、V、Zn 的混合溶液各四份于四个聚四氟乙烯烧杯中,130~140 $^\circ\text{C}$ 下蒸干。分别加入 2 mL 0.5、1.0、1.5、2 mol/L HCl 溶解盐份,再蒸干,重复三次。最后分别用 0.5 mL 此四种浓度 HCl 溶解,转为盐酸介质,转到已平衡好的 AGMP-1M 的树脂(200~400 目)上。待树脂中的溶液流干后,再分别用四种浓度盐酸洗涤 15 次,1 mL/次,共洗 15 mL,承接每次的流出液,用于仪器测试杂质的流出量。最后用 10 mL 0.5 mol/L HNO_3 溶液洗提 Zn,1 mL/次,承接每次的流出液,做 Zn 的淋洗曲线。将各个流出液在电热板上 130~140 $^\circ\text{C}$ 下蒸干,加入 2 mL 0.5 mol/L HNO_3 溶液再蒸干,重复三次。最后加入 1 mL 0.5 mol/L HNO_3 溶解盐类,转至 5 mL 容量瓶中,水稀释至刻度。此时各元素总的含量应各为 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。在 ICP-AES 上测定各元素的含量,结果见表 1,表 2,表 3,表 4 和图 1。

从表 1,表 2,表 3 和表 4 可以看出:用四种酸度的盐酸淋洗,大多数杂质元素都在前 5 mL 时完全流出,但是用 2 mol/L 的 HCl 淋洗时,Fe 的淋洗体积最高可达 12 mL。值得注意的是即使在 0.5 mol/L HCl 的介质中,(见图 1A),Zn 仍然能有效的分离,但此酸度下 HCl 溶解能力较弱。

表 1 0.5 mol/L HCl 洗涤后各杂质时各元素的流出量

Table 1 The efflux quantity of various impurity washed by 0.5 mol/L

元素	HCl 不同洗涤体积(mL)的流出量($\mu\text{g}/\text{mL}$)								流出总量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
	1	2	3	4	5	6	7~12	13~15	
Al	7.9	2.2	—	—	—	—	—	—	10.1
Ca	7.8	2.0	0.1	—	—	—	—	—	9.9
Co	7.8	2.2	0.04	—	—	—	—	—	10.0
Cr	7.4	2.6	0.1	—	—	—	—	—	10.1
Cu	6.4	3.0	0.2	—	—	—	—	—	9.6
Fe	6.5	3.5	0.1	—	—	—	—	—	10.1
K	8.6	1.9	—	—	—	—	—	—	10.5
Mg	7.8	2.4	—	—	—	—	—	—	10.2
Mn	6.3	2.6	1.0	0.1	—	—	—	—	10.0
Na	7.9	2.0	—	—	—	—	—	—	9.9
Ni	7.5	2.5	0.1	—	—	—	—	—	10.1
Sr	8.6	1.6	0.5	0.1	—	—	—	—	10.8
Ti	7.4	2.5	0.1	—	—	—	—	—	10.0
V	7.0	3.4	0.1	—	—	—	—	—	10.5

注:用盐酸洗涤步骤中 Cd 和 Zn 均未检出,所以表内未列出;“—”表示小于 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 或未检出

表 2 1.0 mol/L HCl 洗涤后各杂质的流出量

Table 2 The efflux quantity of various impurity washed by 1.0 mol/L HCl

元素	HCl 不同洗涤体积(mL)时各元素的流出量($\mu\text{g}/\text{mL}$)								流出总量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
	1	2	3	4	5	6	7~12	13~15	
Al	7.2	3.1	—	—	—	—	—	—	10.3
Ca	7.4	2.9	0.1	—	—	—	—	—	10.4
Co	6.5	3.5	0.1	—	—	—	—	—	10.1
Cr	6.2	3.8	0.2	—	—	—	—	—	10.2
Cu	5.1	4.9	0.3	—	—	—	—	—	10.3
Fe	3.1	6.8	0.2	0.1	—	—	—	—	10.2
K	7.9	2.0	—	—	—	—	—	—	9.9
Mg	7.0	3.1	0.1	—	—	—	—	—	10.2
Mn	6.5	2.8	0.5	0.1	—	—	—	—	9.9
Na	7.4	2.7	—	—	—	—	—	—	10.1
Ni	6.5	3.5	0.2	—	—	—	—	—	10.2
Sr	7.9	2.6	0.1	—	—	—	—	—	10.6
Ti	6.2	3.9	0.2	—	—	—	—	—	10.3
V	6.0	4.2	0.2	—	—	—	—	—	10.4

注:用盐酸洗涤步骤中 Cd 和 Zn 均未检出,所以表内未列出;“—”表示小于 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 或未检出

表 3 1.5 mol/L HCl 洗涤后各杂质的流出量

Table 3 The efflux quantity of various impurity washed by 1.5 mol/L HCl

元素	HCl 不同洗涤体积(mL)时各元素的流出量($\mu\text{g}/\text{mL}$)								流出总量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
	1	2	3	4	5	6	7~12	13~15	
Al	5.8	4.6	0.1	—	—	—	—	—	10.5
Ca	5.9	3.7	0.2	—	—	—	—	—	9.8
Co	5.3	4.6	0.3	—	—	—	—	—	10.2
Cr	4.8	5.0	0.2	—	—	—	—	—	10.0
Cu	2.8	6.5	0.8	0.1	—	—	—	—	10.2
Fe	0.1	5.0	3.7	1.0	0.4	0.1	—	—	10.3
K	7.0	3.1	—	—	—	—	—	—	10.1
Mg	5.9	4.4	0.3	—	—	—	—	—	10.6
Mn	5.0	3.9	0.9	0.2	—	—	—	—	10.0
Na	6.5	3.5	0.2	—	—	—	—	—	10.2
Ni	5.4	4.7	0.3	—	—	—	—	—	10.4
Sr	6.4	3.3	0.1	—	—	—	—	—	9.8
Ti	4.7	5.3	0.3	—	—	—	—	—	10.3
V	4.5	5.0	0.3	0.1	—	—	—	—	9.9

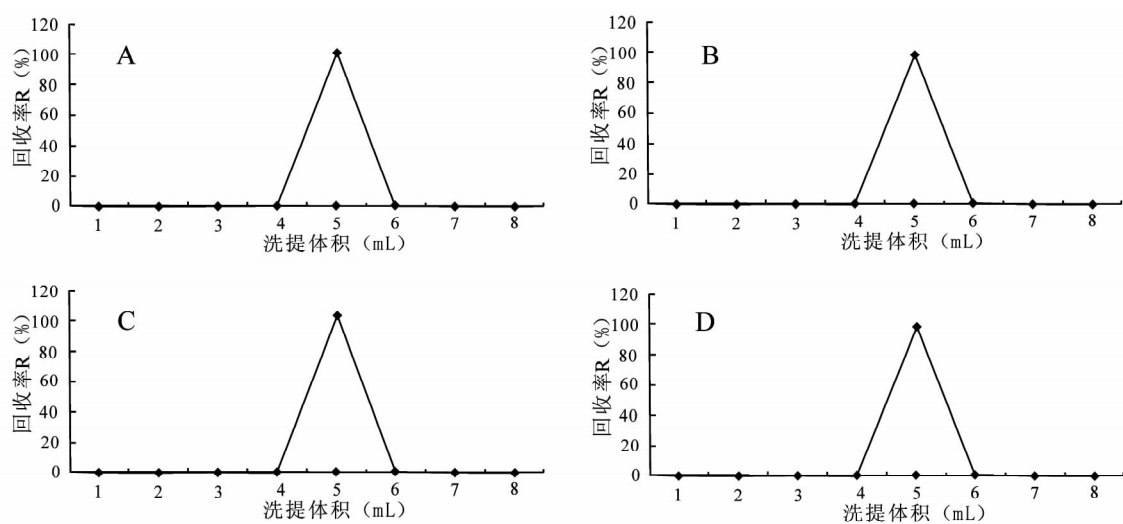
注:用盐酸洗涤步骤中 Cd 和 Zn 均未检出,所以表内未列出;“—”表示小于 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 或未检出

表4 2.0 mol/L HCl 洗涤后各杂质的流出量

Table 4 The efflux quantity of various impurity washed by 2.0 mol/L HCl

元素	HCl 不同洗涤体积 (mL) 时各元素的流出量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)								流出总量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
	1	2	3	4	5	6	7~12	13~15	
Al	6.2	4.1	—	—	—	—	—	—	10.3
Ca	6.3	3.7	0.2	—	—	—	—	—	10.2
Co	5.5	4.0	0.3	—	—	—	—	—	9.7
Cr	4.9	5.2	0.2	—	—	—	—	—	10.3
Cu	1.4	8.0	1.0	0.1	—	—	—	—	10.5
Fe	—	0.2	2.1	4.0	2.0	0.9	0.7	—	9.9
K	7.6	2.8	—	—	—	—	—	—	10.4
Mg	7.2	3.0	0.1	—	—	—	—	—	10.3
Mn	6.4	3.3	0.1	—	—	—	—	—	9.8
Na	7.0	3.3	0.2	—	—	—	—	—	10.5
Ni	5.7	4.6	0.2	—	—	—	—	—	10.5
Sr	7.0	3.1	0.2	—	—	—	—	—	10.3
Ti	4.9	5.6	0.1	—	—	—	—	—	10.6
V	4.5	5.0	0.5	0.1	—	—	—	—	10.1

注:用盐酸洗涤步骤中 Cd 和 Zn 均未检出,所以表内未列出;“—”表示小于 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 或未检出



A. 0.5 mol/L HCl-0.5 mol/L HNO₃; B. 1.0 mol/L HCl-0.5 mol/L HNO₃; C. 1.5 mol/L HCl-0.5 mol/L HNO₃; D. 2.0 mol/L HCl-0.5 mol/L HNO₃

图1 各种酸度盐酸淋洗后再用 0.5 mol/L HNO₃ 洗提 Zn 的淋洗曲线

Fig. 1 The elution of Zn after different acidity HCl washing

四种酸度择优选择,最后我们采用了 1.0 mol/L HCl 作为淋洗液洗涤杂质,再用硝酸洗提 Zn。此酸度下的分离流程可以达到减少洗涤体积和次数,降低流程空白和洗涤时间的目的。

从图 1 可以看到,Zn 的洗提曲线几乎完全一样,洗提时硝酸用量与先前洗涤所用盐酸的酸度并无关系,Zn 都在洗至第 5 mL 硝酸时全部流出。所以以后在承接 Zn 的洗提液前,可以先用 0.5 mol/L HNO₃ 再洗涤 2 次,使杂质洗得更干净,再用 5 mL HNO₃ 洗提 Zn,这样 HNO₃ 的总体积仅为 7~8 mL 就可达到目的。另外,从图 1 中也可看出:Zn 的回收率接近 100%。

2.2 不同杂质含量条件下的分离实验

我们在总量为 2 μg 的锌溶液中加入总量分别为 2 mg、5 mg、10 mg 的杂质元素,则杂质与锌的比例分别为 1000、2500 和 5000 倍。在 1.0 mol/L HCl 介质下进行分离实验,杂质倍数与洗净所需 HCl 的体积见表 5。从表中可以看出,在我们的实验条件下可以分离高含量杂质基体下的 Zn,最高洗涤的体积也不超过 15 mL。

表 5 杂质倍数与洗净杂质所需的 1.0 mol/L HCl 体积

Table 5 Volume of 1.0 mol/L HCl for washing different multiple impurity

杂质倍数	1000	2500	5000
洗净所需体积 (mL)	4~5	6~8	12~13

2.3 地质标样中锌的回收率实验

分别称取适量的(锌的总量约为 $2 \mu\text{g}$)六个国际和国内地质标样:GBPG-1(石榴子石)、OU-6(板岩)、GBW07103(花岗岩)、GBW07105(玄武岩)、GBW07108(泥质灰岩)、GBW07407(土壤),用 HF-HNO₃ 溶解后,蒸干,加入 0.5 mL HNO₃ 溶解,再蒸干,重复三次,以驱净 HF。加入 1.0 mol/L HCl 0.5 mL,于 130℃ 蒸干,重复一次,使转化为氯化物。再加入 1 mL 1.0 mol/L HCl 使其成为 HCl 介质。将样品全部倾入已用 1.0 mol/L HCl 平衡好的柱中,按前述提纯方法洗提锌,最后用 0.5 mol/L HNO₃ 将 Zn 转移至 10 mL 样品管中,在矿床地球化学国家重点实验室的 ICP-MS 上测定 Zn 的浓度,最后再折算成在原样中的含量,进而求得 Zn 的回收率,结果表 6。

表 6 6 个地质标样中锌的回收率结果

Table 6 Recovery of 6 geologic standard samples

标样名称	Zn 含量推荐值过柱后 Zn 含量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	Zn 含量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收率 R (%)
GBPG-1	80.3	81.9	102
OU-6	111.4	110.6	99.3
GBW07103	28	29	103.5
GBW07105	149.8	147.3	98.3
GBW07108	52	52.8	101.6
GBW07407	143	141.1	98.7
回收率平均值 \bar{R} (%)		100.6 \pm 2.3	

2.4 分离前后是否存在分馏实验

为了检验用树脂分离前后 Zn 同位素是否发生了分馏,我们分取 Zn 的标准溶液($2 \mu\text{g}/\text{mL}$)各 1 mL 六份,其中三份作为测定同位素的标准,另外三份分别加入不同比例的杂质元素(同 2.2),在本文所示的条件下过柱分离后提纯的 Zn 作为样品,在环境地球化学国家重点实验室的 MC-ICPMS 仪器上采用标准-样品交叉法(SSB)^[3]测定 $\delta^{66}\text{Zn}$ 和 $\delta^{68}\text{Zn}$

Zn 的值,结果表 7。从表中可以看出,Zn 在分离前后无同位素分馏。

表 7 Zn 标准溶液经树脂分离前后同位素组成对比
Table 7 Comparisons of Zn isotope before and after ion-exchange separation

柱号	$\delta^{66}\text{Zn}/\text{‰}$	$\delta^{68}\text{Zn}/\text{‰}$
1	0.05	0.07
2	-0.02	0.04
3	0.03	-0.05

2.5 全流程空白实验

在两根用硝酸和超纯水交替洗涤好的树脂上采取与样品相同的分离流程,最后在 ICP-MS 上测定 Zn 的含量,得出全流程 Zn 的空白值小于 0.7 ng/mL,相对于用于 MC-ICPMS 上测试的样品中 Zn 含量(大约 200 ng/mL)不到 0.5%。

3 结论

从实验结果可以看出,采用 200~400 目的 AGMP-1M 阴离子交换树脂,在 1.0 mol/L HCl 介质下进行 Zn 的分离提纯实验,总体积仅约为 15~20 mL(包括 1.0 mol/L HCl 8~12 mL,0.5 mol/L HNO₃ 洗提 6~8 mL),提高了分离速度。流程总的 Zn 空白不到 Zn 同位素测试量的 0.5%,样品 Zn 的回收率接近 100%,且整个分离过程 Zn 无同位素分馏。此改进方法可以作为快速分析大量样品中 Zn 同位素的前处理方法。

致谢:样品回收率用 ICP-MS 仪器测试得到了原矿床地球化学国家重点实验室的李亮工程师,尹一凡助理研究员的大力帮助,另外实验过程中遇到的一些问题也得到了环境地球化学国家重点实验室的陈玖斌研究员,中国地质科学院朱祥坤研究员和李津老师的指教,在此对他们表示深深地感谢。

参 考 文 献

- [1] Maréchal C N, Télouk P, Albarede F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 1999, 156: 251-273.
- [2] Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, *et al.* Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 200: 47-62.
- [3] Song L T, Liu C Q, Wang Z L, *et al.* Iron isotope fractionation during biogeochemical cycle: Information from suspended particulate matter (SPM) in Aha Lake and its tributaries, Guizhou, China[J]. *Chemical Geology*, 2011, 280(1-2): 170-179.
- [4] 唐索寒, 朱祥坤. AGMP-1 阴离子交换树脂元素分离方法研究[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2006, 12

- (3): 398 – 403.
- [5] 梁莉莉, 刘丛强, 王中良, 等. 用于 MC ICPMS 测定环境样品中铜、锌同位素的化学分离方法[J]. 地学前缘, 2010, 17(4): 262–269.
- [6] Maréchal C N, Albarede F. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(9): 1499–1509.
- [7] Gelibert A, Pokrovsky O, Viers J, *et al.* Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(4): 839–857.
- [8] John S, Genevievepark J, Zhang Z, *et al.* The isotopic composition of some common forms of anthropogenic zinc[J]. *Chemical Geology*, 2007, 245(1–2): 61–69.
- [9] John S, Rouxe O, Craddock P, *et al.* Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 269(1–2): 17–28.
- [10] Mattielli N, Petit J C J, Deboudt K, *et al.* Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb-Zn refinery[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(6): 1265–1272.
- [11] Pichat S, Douchet C, Albarede F. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 210(1–2): 167–178.
- [12] Pokrovsky O, Viers J, Freydier R. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 291(1): 192–200.
- [13] Toutain J, Sonke J, Munoz M, *et al.* Evidence for Zn isotopic fractionation at Merapi volcano[J]. *Chemical Geology*, 2008, 253(1–2): 74–82.
- [14] Viers J, Oliva P, Nonell A, *et al.* Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon)[J]. *Chemical Geology*, 2007, 239(1–2): 124–137.
- [15] Wilkinson J J, Weiss D J, Mason T F D, *et al.* Zinc isotope variation in hydrothermal systems: Preliminary evidence from the Irish midlands ore field [J]. *Society of Economic Geologists, Inc. Economic Geology*, 2005, 100: 583 – 590.
- [16] Chen J B, Louvat P, Gaillardet J, *et al.* Direct separation of Zn from dilute aqueous solutions for isotope composition determination using multi-collector ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2009, 259(3–4): 120–130.
- [17] Chapman J B, Mason T F D, Weiss D J, *et al.* Chemical separation and isotopic variations of Cu and Zn from five geological reference materials[J]. *Geostandards and Geoanalytical research*, 2006, 30(1): 5–16.
- [18] Juillot F, Maréchal C, Morin G, *et al.* Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter impact ed soils from Northern France[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, DOI:10.1016/j. gca. 2011. 02. 004:1–43.
- [19] Van der Walt T N, Strelow F W E, Verheij R. The influence of crosslinkage on the distribution coefficients and anion exchange behaviour of some elements in hydrochloric Acid[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1985, 3(5): 723–740.

The Improved Method for Purifying Zn Directly by Using AGMP-1M Resin

FENG Jia-yi^{1,2,3}, LIU Cong-qiang^{1*}, ZHAO Zhi-qi¹, WANG Qi-lian¹, LIU Wen-jing³,
GUAN Jin¹, FAN Yu-hong¹, WANG Jing¹

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. State Key Laboratory of Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: This work has improved the purification method of Zn, by modifying the previous sequential purification methods of Cu, Fe, and Zn for isotopic composition measurement. In the improved method, the resin AGMP-1M (200~400 mesh, Bio-Rad) was used to purify Zn by loading sample solution in 1 mol/L HCl. We had nearly 100% of recovery for Zn in geological samples. The standard solution was used to check the isotope fractionation possibly occurring in the separation procedure, and the result showed the same isotope compositions of the standard solution before and after the separation processes. This method is simpler as compared to previous one and can be applicable to separation of Zn in geological samples for high-precision isotope analysis.

Key words: Zn isotope; AGMP-1 resin; MC-ICPMS