

汤震宇, 瞿建国, 张安余, 等. UTEVA 树脂分离纯化珊瑚中铀、钍的改进研究[J]. 海洋学报, 2022, 44(2): 11–20, doi:10.12284/hyxb2022046
Tang Zhenyu, Qu Jianguo, Zhang Anyu, et al. Modified method of separation and purification of U, Th in coral sample with UTEVA resin[J].
Haiyang Xuebao, 2022, 44(2): 11–20, doi:10.12284/hyxb2022046

UTEVA 树脂分离纯化珊瑚中铀、钍的改进研究

汤震宇¹, 瞿建国^{1*}, 张安余², 李秀保³, 杜金洲¹

(1. 华东师范大学 河口海岸学国家重点实验室, 上海 200241; 2. 赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 上海 200125; 3. 海南大学 海洋学院 南海海洋资源利用国家重点实验室, 海南海口 570228)

摘要: 珊瑚是记录海洋环境变化信息的载体之一, 测定其 U/Ca 比值可重建海水温度或测定 Th/U 同位素比值可计算年龄重建海平面高度等。准确测定珊瑚中 U、Th 含量及同位素比值是提取所记载的海洋环境变化信息的前提, 其难点在于高 Ca 基体分离和痕量 U、Th 富集纯化。基于此, 本研究拟采用 UTEVA 树脂改进了一步富集分离珊瑚中 U、Th 的前处理方法, 并联合高分辨电感耦合等离子体质谱仪测定 U、Th 含量。结果证明: 上样介质 HNO₃ 浓度由 3 mol/L 降至 2 mol/L 不影响 U、Th 的吸附效率, 用 2 mL Milli-Q 水可将 U 完全洗脱, U、Th 的全流程空白值 ($\text{mean} \pm 1\sigma, n=12$) 分别为 (1.32 ± 0.65) pg、 (2.05 ± 0.63) pg, 显著降低了 U 的全流程空白值。测定了 3 个海南滨珊瑚中 U 含量 ($\text{mean} \pm 1\sigma, n=6$), 分别为 (3.46 ± 0.02) $\mu\text{g/g}$ 、 (2.67 ± 0.05) $\mu\text{g/g}$ 、 (2.15 ± 0.07) $\mu\text{g/g}$, Th 含量 ($\text{mean} \pm 1\sigma, n=6$) 分别为 (10.12 ± 0.24) ng/g、 (4.82 ± 0.10) ng/g、 (5.62 ± 0.12) ng/g, 测定精度均在 3.3% 以内, U、Th 加标回收率分别为 97.9%~100.9%、97.3%~99.7%, 方法准确度高, 精密度好。本研究可为测定珊瑚等碳酸盐类样品中 U、Th 含量及其同位素提供准确、简便和快速的样品前处理方法。

关键词: 珊瑚; 铀; 钍; UTEVA 树脂; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: P714⁺.4; P734.2⁺4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2022)02-0011-10

1 引言

政府间气候变化专门委员会(IPCC)发布的报告指出, 由于全球气候持续变暖, 极端气候事件发生频率将增加^[1-3]; 海洋作为全球水汽、热量储存与输送关键的组成部分, 对全球气候起到了调节作用^[4]。因此, 海洋环境变化历史信息可为气候变化的预测提供依据。珊瑚生长具有连续性, 其骨骼元素含量及同位素比值记录了海洋环境变化的信息, 是研究海洋环境的优良载体; 例如珊瑚的 U/Ca 比值可用于重建古海水温度及 pH 值^[5-8], ²³⁴U/²³⁸U、²³⁰Th/²³⁸U、²³²Th/²³⁸U 同位素比值可以计算珊瑚的年龄用于重建海平面高度^[9-10]、

反演风暴潮及厄尔尼诺-南方涛动(ENSO)气候变化事件^[11-16], 也可以推测珊瑚白化时间^[17]等。珊瑚中 U、Th 含量及同位素比值的准确测定是提取其记载的海洋环境变化信息的前提条件。

钙(Ca)是珊瑚最主要的基体元素, 含量为亚 g/g, 而 U、Th 属于痕量元素, 因此在准确测定 U、Th 含量或同位素比值前需经分离柱进行样品前处理过程, 将其与 Ca 等基体元素分离纯化, 以消除基体效应; 另外, 由于 U、Th 含量低, 为获取稳定准确的数据, 需对其富集。目前, 分离富集珊瑚等碳酸盐类样品中的 U、Th 有两种方法: 一是采用 Fe(OH)₃ 共沉淀结合 AG 1-X8 阴离子交换树脂, 该方法先用 Fe(OH)₃ 共

收稿日期: 2021-09-18; 修订日期: 2021-11-07。

基金项目: 河口海岸学国家重点实验室开放课题(2019RCDW04, SKLEC-KF201907)。

作者简介: 汤震宇(1993—), 男, 江西省鄱阳县人, 主要从事痕量 U、Th 浓度及同位素比值方法开发。E-mail: zytang93@163.com

* 通信作者: 瞿建国, 副教授, 主要从事电感耦合等离子质谱分析技术及其对环境和地质等样品中痕量元素浓度、同位素分析技术方法的开发和应用研究。E-mail: jgqu@des.ecnu.edu.cn

沉淀吸附 U、Th, 虽然去除了 Ca 基体, 但引入了大量的 Fe 离子, 在柱分离清洗 Fe 时 U 存在流失的风险^[18], 此方法耗时长、试剂消耗量大、洗脱酸浓度高, U、Th 全流程空白值较高(U、Th 全流程空白值分别为 4.8~25 pg、0.5~150 pg^[9, 19-20]); 二是采用 UTEVA 特效树脂, 该方法基于 U、Th 在 HNO₃、HCl 介质中及其不同浓度下的吸附系数 K_{dU} 、 K_{dTh} 差异(表 1)进行富集和分离^[21-22], 由于该流程无需进行共沉淀步骤, 操作相对简单, 此方法已应用于珊瑚、石笋等碳酸盐样品中 U、Th 的分离纯化^[23-25]。

表 1 不同浓度 HNO₃、HCl 介质中 U 和 Th 在 UTEVA 树脂上的吸附系数

Table 1 Absorption coefficient of U and Th on UTEVA resin with different concentrations of HNO₃ and HCl

HNO ₃ 浓度/ (mol·L ⁻¹)	吸附系数		HCl浓度/ (mol·L ⁻¹)	吸附系数	
	K_{dTh}	K_{dU}		K_{dTh}	K_{dU}
1.0	28	60	0.5	—	0.9
2.0	50	120	1.0	5×10^{-2}	1
3.0	70	200	2.0	8×10^{-2}	6
4.0	120	230	2.5	10×10^{-2}	15
5.0	170	290	3.0	11×10^{-2}	20
6.0	180	295	4.0	16×10^{-2}	60
7.0	200	300	5.0	30×10^{-2}	100

注: 表中 U、Th 吸附系数参考文献^[21]的吸附系数变化趋势图; —代表 0.5 mol/L HCl 介质下 Th 吸附系数没有具体数值。

目前, 文献报道采用 UTEVA 树脂进行 U、Th 分离的条件存在较大差异。例如, Douville 等^[23]和廖泽波等^[24]分别采用 3.0 mol/L 和 7.0 mol/L 的 HNO₃ 介质进行上样, 分别用 1.0 mol/L 和 0.50 mol/L 的 HCl 介质洗脱 U。由于分离富集条件不同, 最终得到的 U、Th 回收率存在较大差异。珊瑚等碳酸盐类样品中 U、Th 含量低, 且易受全流程空白的影响, 样品前处理极具挑战性。前处理方法不统一, 获得的实验结果缺乏可比性。

本研究基于前人工作, 细致对比了 U、Th 上样介质 HNO₃ 浓度和分步洗脱 HCl 浓度对回收率以及流程空白值的影响, 进一步完善了采用 UTEVA 树脂一步分离富集珊瑚等碳酸盐类样品中 U、Th 的前处理技术, 结合高分辨电感耦合等离子体质谱仪测定, 为开展珊瑚中 U、Th 地球化学循环和 U-Th 定年提供一定的技术支持。

2 实验方法

2.1 实验器材与试剂

本研究涉及的器材见表 2。其中 PFA 微型柱和 PFA 溶样杯先用 2% 清洁剂浸泡 2 d, 然后用 50% 王水于室温浸泡 12 h 后再 100℃ 煮 12 h, 用 Milli-Q 水冲洗干净于 2% 的 HNO₃ 溶液中保存, 临用前用 Milli-Q 水冲洗干净; FEP 瓶用浓 HNO₃ 浸泡 7 d, Milli-Q 水冲洗干净, 100 级洁净台中吹干备用; LDPE 瓶用 2 mol/L HCl 室温浸泡 2 周以上, 用 Milli-Q 水冲洗干净后于 2% 的 HNO₃ 保存, 临用前用 Milli-Q 水冲洗干净。

表 2 实验器材

Table 2 Experimental equipment

器材名称	规格/型号	生产厂家
电感耦合等离子体质谱仪	Element 2	德国 Thermo Electron 公司
PFA 微型柱	15 mL	南京滨正红公司
PFA 溶样杯	6 mL	南京滨正红公司
痕量元素分离纯化 Teflon 工作台	/	自主设计 ^[26]
Teflon 电热板	定制	南京滨正红公司
FEP 瓶	60 mL、500 mL	美国 Thermo 公司
LDPE 瓶	15 mL、30 mL、60 mL、125 mL	美国 Thermo 公司
PFA 对瓶酸平衡装置	/	美国 Saville 公司
石英亚沸蒸馏器	/	金坛晶玻实验仪器厂
高型烧杯	1 L	环球公司
移液器	100 μ L、1 mL	美国 Thermo 公司
电子天平	精确至 0.000 01 g	德国 Sartorius 公司

本研究涉及的试剂见表 3。其中高纯浓 HNO₃: 采用市售 HNO₃ (AR, 国药化学试剂公司) 经二次石英亚沸蒸馏纯化制得; 高纯 HCl: 采用市售 HCl (AR, 国药化学试剂公司) 经 PFA 等温扩散平衡装置纯化制得; HF、HClO₄ (浓度 >99.999%, 美国 Sigma 公司) 直接使用; UTEVA 树脂 (50~100 μ m、100~150 μ m, 法国 TRIS KEM International 公司): 用 0.02 mol/L HCl 浸洗 12 h, 重复 3 次, 于 0.02 mol/L HCl 中保存备用^[27]。

2.2 样品前处理

2.2.1 珊瑚样品预处理

本研究所用珊瑚样品为采自海南省文昌市五龙港的滨珊瑚, 清洗方法参考文献^[28], 首先将珊瑚破

表3 实验试剂
Table 3 Experimental reagent

试剂名称	级别/浓度	生产厂家
HNO ₃	高纯	自主提纯
HCl	高纯	自主提纯
HF	>99.999%	美国Sigma公司
HClO ₄	>99.999%	美国Sigma公司
H ₂ O ₂	优级纯	国药化学试剂公司
CaCO ₃	≥99.999%	美国Sigma公司
Ca标准溶液	1 000 μg/mL (5% HNO ₃)	美国J. T. Baker公司
Mg标准溶液	1 000 μg/mL (5% HNO ₃)	美国J. T. Baker公司
Sr标准溶液	1 000 μg/mL (2% HNO ₃)	美国J. T. Baker公司
Sc标准溶液	1 000 μg/mL (2% HNO ₃)	美国Spex公司
Tl标准溶液	1 000 μg/mL (2% HNO ₃)	美国Spex公司
Th标准溶液	1 000 μg/mL (2% HNO ₃)	美国Spex公司
U标准溶液	1 000 μg/mL (2% HNO ₃)	美国Spex公司
Milli-Q水	18.2 MΩ·cm	美国Millipore公司
UTEVA树脂	分析级 (50~100 μm、 100~150 μm)	法国TRISKEM International公司

注: MΩ·cm为Milli-Q水电阻率单位。

碎至粒径小于 5 mm 的颗粒,用 0.20 mol/L NaOH 和 30% H₂O₂(体积比为 1 : 1)溶液浸泡,将珊瑚颗粒表面漂白,Milli-Q 水冲洗干净,风干;然后用玛瑙研钵研磨先后过 24 目和 50 目尼龙筛,筛取粒径为 0.28~0.70 mm 的珊瑚颗粒,再用 0.20 mol/L NaOH 和 30% H₂O₂(体积比为 1 : 1)溶液浸泡,直到不产生气泡为止;倾倒入上述溶液后用 Milli-Q 水浸没摇晃并超声 15 min,静置待珊瑚颗粒沉降,然后将水溶液倒出,重复多次直到清洗后的水溶液清澈透明,放于 100 级洁净台中吹干,备用。

2.2.2 珊瑚样品消解

称取 50.0 mg 预处理后的珊瑚样品于 PFA 溶样杯中,加入 1.0 mL 2.0 mol/L HNO₃ 加热溶解后蒸发至 100 μL 左右,稍冷后加入 30 μL HClO₄ 于 130℃ 密闭消解 6 h,进一步去除珊瑚颗粒中的有机质^[9, 29-30],蒸至近干,用 1.0 mL 2.0 mol/L HNO₃ 溶解后过柱。

2.2.3 U、Th 的分离纯化

移取约 0.5 mL 左右 UTEVA 树脂装入 PFA 微型柱(高: 4 cm, 内径: 4 mm)中,经 Milli-Q 水清洗后用 2.0 mol/L HNO₃ 条件化;将上述珊瑚样品溶液加载于 UTEVA 树脂上,经 2.0 mol/L HNO₃ 清洗后分别用

3.0 mol/L HCl 和 Milli-Q 水洗脱 Th 和 U。全流程流速约为 200 μL/min。本研究经参数优化后最终详细操作流程如图 1 所示。

2.3 样品测定

每次测定前先用 10.0 ng/L U 标准溶液优化仪器工作参数(表 4),以获得最佳灵敏度和信号稳定性;利用 1 000 μg/mL U、Th 母液逐级稀释并配制成浓度分别为 10.0 μg/L、5.00 μg/L、1.00 μg/L、0.100 μg/L、0.010 μg/L 混合标准溶液(1.00 μg/L Tl 作为内标),建立标准曲线(线性相关系数 $R^2 \geq 0.999\ 9$),采用外标和 Tl 内标校正法测定 U、Th 含量。

将上述收集的 U、Th 洗脱液加热蒸至近干,加入 30.0 μL HClO₄ 于 130℃ 密闭消解 6 h,去除 UTEVA 树脂上引入的有机质^[25],蒸干,用 0.50 mL 0.30 mol/L HNO₃+0.01 mol/L HF 溶解后按上述方法上机测定 U、Th 含量。

3 结果与讨论

3.1 柱化学参数优化

由于前人研究^[22-24, 31]报道 UTEVA 树脂分离纯化碳酸盐样品中 U、Th 的柱化学参数有较大差异,不利于其对比选择。因此,本研究选用 2.0 mL 50.0 μg/L U+0.300 μg/L Th 混合标准溶液对 UTEVA 树脂粒径、上样 HNO₃ 介质浓度、U 和 Th 洗脱液 HCl 浓度等柱化学参数逐一进行优化。

3.1.1 树脂粒径比选

当树脂用量一定时,粒径的大小会直接影响富集分离的效率和速度。因此,本研究比较了 50~100 μm、100~150 μm 两种粒径的 UTEVA 树脂对 U、Th 的分离效果(表 5)。由表 5 可知,从回收率看两种粒径的 UTEVA 树脂对 U、Th 分离效果没有显著性差别,均与文献^[22, 24, 31]报道的 U、Th 回收率在一致水平,但从试验耗时角度比较,粒径为 100~150 μm 的 UTEVA 树脂从上样到洗脱全流程耗时仅约为 1.5 h,与粒径为 50~100 μm 的树脂相比,全流程耗时可减少一半,显著地提高了样品前处理效率。因此,本研究选用的 UTEVA 树脂粒径为 100~150 μm。

3.1.2 上样介质 HNO₃ 浓度对 U、Th 吸附效率的影响

在 HNO₃ 介质中,U、Th 在 UTEVA 树脂上的吸附系数远高于 HCl 介质中的吸附系数,且随着 HNO₃ 介质浓度的增加而增大(表 1)。因此,上样介质选用较高浓度的 HNO₃ 介质更有利于 U、Th 吸附在 UTEVA 树脂上,达到较高的富集效率。Douville 等^[23]采用 3.0 mol/L HNO₃ 作为上样介质,U、Th 回收率分别为 100%、90%;廖泽波等^[24]采用 7.0 mol/L HNO₃ 作为上样介质,U、Th

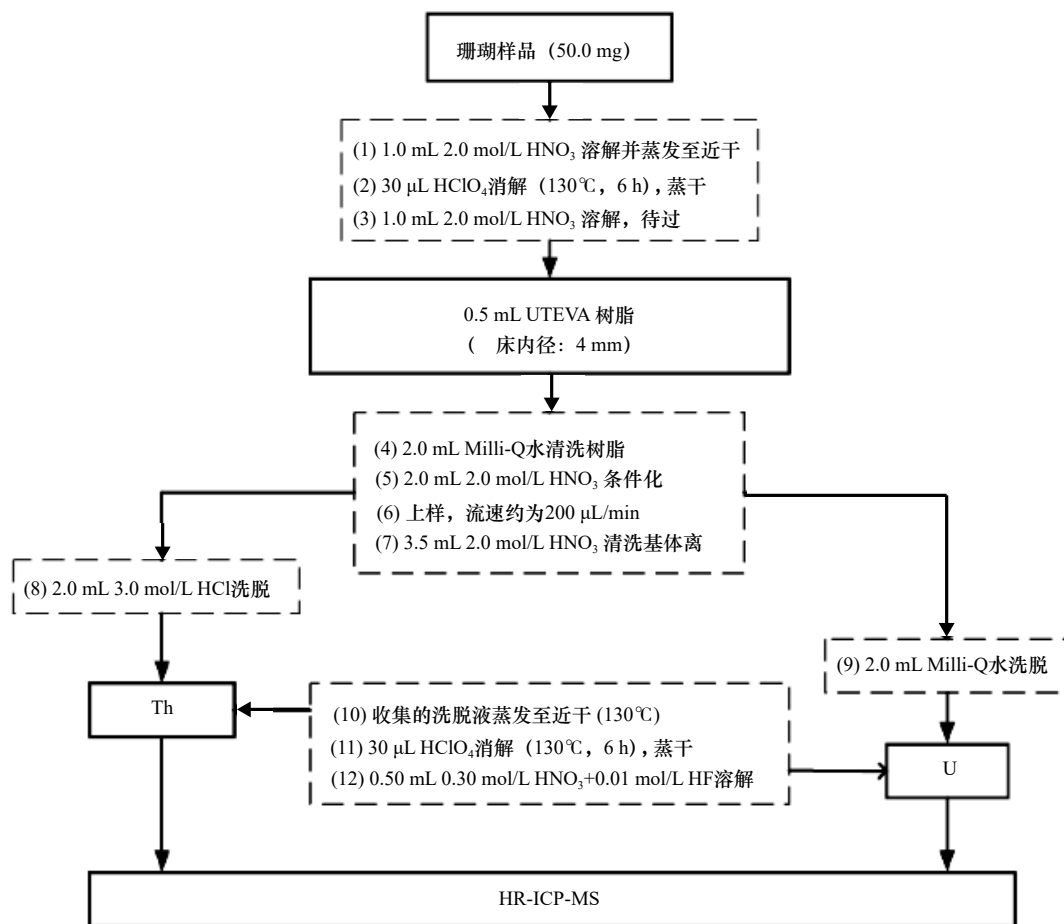


图 1 珊瑚样品中 U、Th 分离纯化流程

Fig. 1 The flow of U, Th separation and purification in coral sample

表 4 Element 2 最佳工作参数

Table 4 Optimized operational parameters of Element 2

仪器运行参数		数据获取参数	
射频功率/W	1 200	质量窗口/%	15
分辨率/($M \cdot \Delta M^{-1}$)	300	扫描步长	100
辅助气流量/($L \cdot \min^{-1}$)	1.000	积分时间/s	^{232}Th : 0.100, ^{238}U : 0.100, ^{205}Tl : 0.050
样品气流量/($L \cdot \min^{-1}$)	约1.12	积分窗口/%	15
样品提取流速/($\mu L \cdot \min^{-1}$)	约50	检测模式	Counting
扫描类型	Escan	扫描次数	3×4

注: $M/\Delta M$ 为质谱仪中分辨率的单位。

回收率为 75%~100%。从这两篇文献报道结果看,上样介质 HNO_3 浓度从 3.0 mol/L 提高至 7.0 mol/L, UTEVA 树脂对 U、Th 的吸附效果未见明显改善,另外增加上样介质 HNO_3 浓度不利于降低全流程空白。因此,本研究系统地比较上样介质 HNO_3 浓度为 1.0~7.0 mol/L 时对 U、Th 吸附效率的影响(上样和清洗阶段 HNO_3 浓度相同, U、Th 洗脱阶段 HCl 介质浓度暂

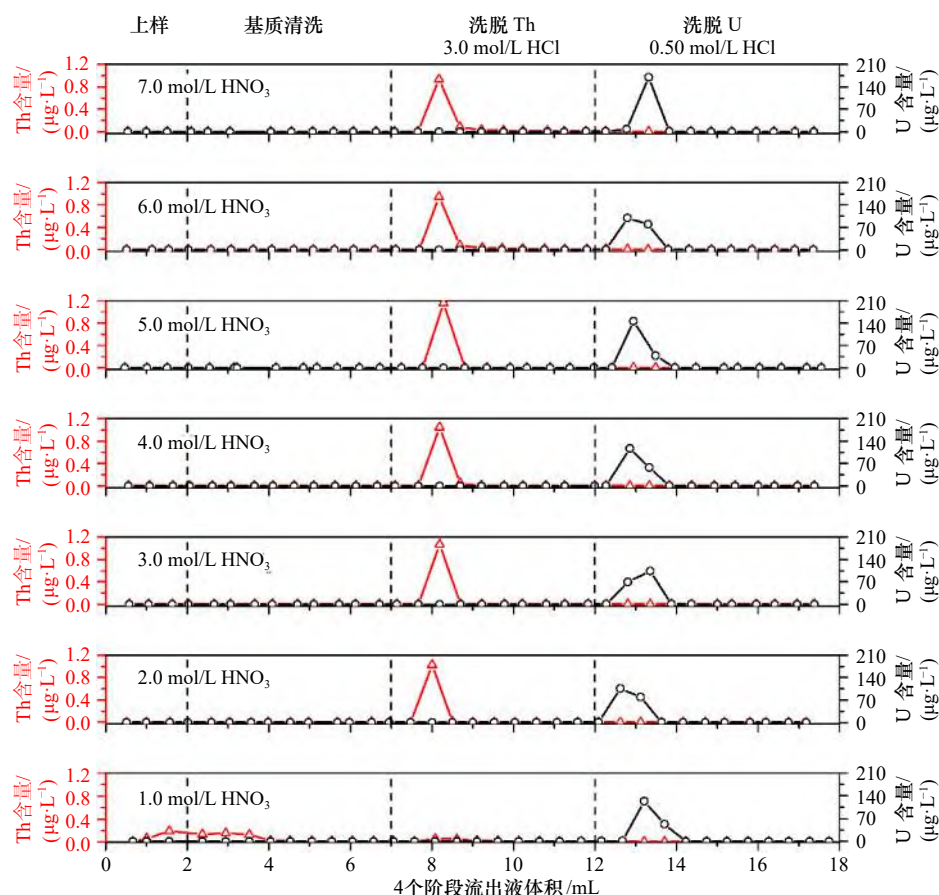
表 5 不同粒径的 UTEVA 对 U、Th 的分离效果

Table 5 Different particle size of UTEVA resin on U, Th separation efficiency

粒径/ μm	全流程耗时/h	回收率/% (mean $\pm 1\sigma$, $n=3$)		参考文献
		Th	U	
100~150	/	90	90	文献[22]
100~150	/	90	90	文献[31]
50~100	/	75~100	75~100	文献[24]
50~100	约3	91.3 ± 1.4	96.1 ± 3.0	本方法
100~150	约1.5	89.7 ± 1.6	94.9 ± 2.3	本方法

与文献 [23–24] 一致), 结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 当上样介质 HNO_3 浓度为 1.0 mol/L 时, 在上样过程中已有部分 Th 流失, 且随着基质清洗过程进行, Th 继续流失, 大约 70% Th (0.400 ng) 在这两个过程中流出; 而在此上样介质 HNO_3 浓度时 U 没有流失, 几乎被 UTEVA 树脂完全吸附。当上样介质 HNO_3 浓度为 1.0 mol/L 时, Th、U 在 UTEVA 树脂的吸附系数分别约为 28 和 60(表 1)。由此推断, 当 Th 在

图2 HNO₃ 浓度对 U、Th 吸附效率的影响Fig. 2 The effect of HNO₃ concentration on U, Th absorption efficiency

UTEVA 树脂上的吸附系数提高到接近 60 时, Th 也可被 UTEVA 树脂完全吸附;而上样介质 HNO₃ 浓度从 1.0 mol/L 增加到 2.0 mol/L, Th 在 UTEVA 树脂上的吸附系数从 28 增加到 50(表 1), 约增加了 1 倍, 接近 U 被 UTEVA 树脂完全吸附时的吸附系数 60, 认为此时 Th 可被 UTEVA 树脂完全吸附。图 2 结果证明, 当上样介质 HNO₃ 浓度为 2.0 mol/L 时, 在上样和清洗过程中 Th 均未流失, 几乎被 UTEVA 树脂完全吸附。由此可见, 当上样介质 HNO₃ 浓度不小于 2.0 mol/L 时, U、Th 均可被 UTEVA 树脂完全吸附, 其回收率分别在 92.5%~97.9%、92.0%~98.6% 范围内, 不再随着上样介质 HNO₃ 浓度的继续增加而进一步提高。因此, 从吸附效果和控制全流程空白两方面综合考虑, 本研究选取上样和清洗过程中 HNO₃ 浓度为 2.0 mol/L。

3.1.3 HCl 浓度对 U、Th 洗脱效率的影响

在 HCl 介质中, U、Th 在 UTEVA 树脂上的吸附系数 K_{du} 和 K_{dth} 差别很大, K_{dth} 远小于 K_{du} , 且 HCl 浓度在 1.0~5.0 mol/L 范围内时, K_{dth} 小于 1, 而 K_{du} 随着 HCl 浓度的增加而显著增大, K_{du}/K_{dth} 从 20 逐渐增大至 330(表 1)。因此, 采用 HCl 浓度为 1.0~5.0 mol/L

的溶液均可将 Th 解吸下来, 而选用适当浓度的 HCl 溶液可将 Th 和 U 分步解吸。Douville 等^[23] 采用 3.0 mol/L HCl 洗脱 Th, 1.0 mol/L HCl 洗脱 U; 廖泽波等^[24] 采用 3.0 mol/L HCl 洗脱 Th, 0.50 mol/L HCl 洗脱 U。但未见对比不同 HCl 浓度对 Th 和 U 分步洗脱效果的相关报道。因此, 本研究系统地比较了 HCl 浓度为 3.0 mol/L、2.5 mol/L、2.0 mol/L 时对 Th 和 U 分步洗脱效果的影响(图 3)。

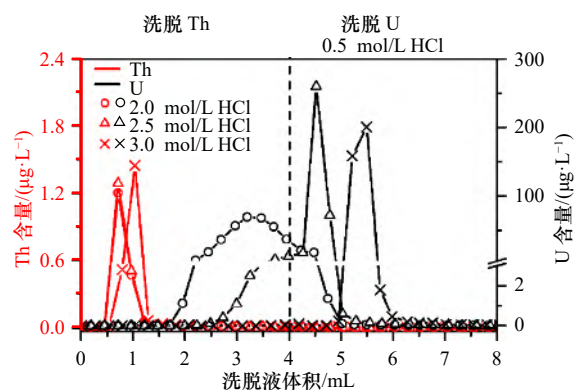


图3 HCl 浓度对 U、Th 洗脱效率的影响

Fig. 3 The effect of HCl concentration on the U, Th elution efficiency

如图3所示,洗脱液 HCl 浓度为 3.0 mol/L、2.5 mol/L、2.0 mol/L 时均能快速将 Th 洗脱下来,且当洗脱液用量不小于 1.5 mL 时均能将 Th 洗脱完全,这与在该 HCl 浓度范围内 K_{dTh} 小于 1 且基本不变的理论依据相吻合^[21]。但在 Th 洗脱阶段,随着 HCl 浓度降低,洗脱液用量的增加,可明显观察到 U 有流出现象,即当洗脱液 HCl 浓度为 3.0 mol/L 时,其用量达到 4.0 mL 未见 U 被洗脱,而当洗脱液 HCl 浓度降为 2.5 mol/L 时其用量达到 2.5 mL U 开始被洗脱,当洗脱液 HCl 浓度继续降为 2.0 mol/L 时其用量达到 1.7 mL U 开始被洗脱。这是由于洗脱液 HCl 浓度从 3.0 mol/L 分别降低至 2.5 mol/L、2.0 mol/L 时, U 在 UTEVA 树脂上的吸附系数 K_{dU} 从 20 分别降到了 15 和 6(表 1),在 2.0 mol/L HCl 介质中的 K_{dU} 值降到了 3.0 mol/L HCl 介质中的 3/10,使得 U 在 UTEVA 柱上的亲和力明显降低,致使 U 的流出速度加快,最终导致 Th 还未被洗脱完全 U 已开始流出。由此可见, K_{dU} 值的下降会制约 Th 洗脱液 HCl 浓度的进一步降低。因此,为了确保达到 U、Th 完全分离的目的,本研究采用 2.0 mL 3.0 mol/L HCl 溶液洗脱 Th,与文献[23–24]报道一致。

Douville 等^[23]报道了采用 4.0 mL 1 mol/L HCl 洗脱 U,而廖泽波等^[24]采用 4.0 mL 0.50 mol/L HCl 洗脱 U,其回收率分别为 100%、75%~100%,两者对 U 均有很好的洗脱效果。由于在 HCl 介质中 U 在 UTEVA 树脂上的吸附系数 K_{dU} 随着 HCl 浓度的降低而显著减小(表 1)。由此可见,降低洗脱液 HCl 浓度有利于 U 在 UTEVA 柱上的解吸,同时考虑减小试剂浓度有利于降低全流程空白。因此,本研究系统地比较了 HCl 浓度为 0~0.50 mol/L 时对 U 洗脱效率的影响(图 4)。从图 4 可见,当洗脱液 HCl 浓度为 0~0.50 mol/L 时, U 均能从 UTEVA 树脂上快速洗脱,且当洗脱液用量达到 3.0 mL 时均能将 U 洗脱完全,回收率均达到 95% 以上。且随着洗脱液 HCl 浓度逐步

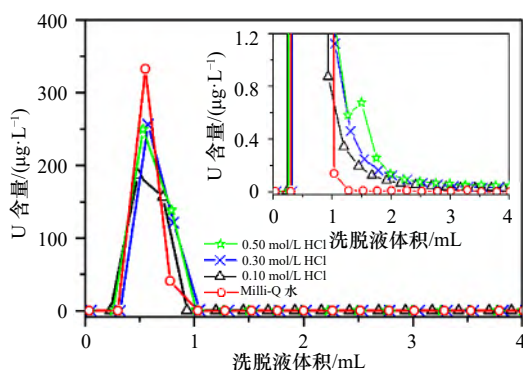


图 4 HCl 浓度对 U 洗脱效率的影响

Fig. 4 The effect of HCl concentration on U elution efficiency

降低, U 洗脱曲线峰形逐渐变窄,拖尾现象也随之逐渐减弱,当洗脱液 HCl 浓度降低为 0,即采用 Milli-Q 水洗脱时,几乎无拖尾现象,且当 Milli-Q 水用量达到 1.5 mL 时几乎可将 U 完全洗脱。因此,本研究选用 2.0 mL Milli-Q 水洗脱 U,回收率为 95.5%,与文献报道方法对比不仅降低了洗脱液 HCl 的浓度,而且大大减少了洗脱液用量,缩短了实验耗时。

3.1.4 基体的分离

珊瑚中主要成分为 CaCO_3 ,其 Ca 含量高达亚 g/g 级,而 U、Th 为微量元素,其含量与 Ca 相比至少相差 10^5 倍,为了准确测定珊瑚中 U、Th 含量和同位素比值就必须去除 Ca 等元素引起的基体效应。根据文献[8, 23, 32–35]报道的珊瑚中 Ca、Sr 和 Mg 的含量范围,结合本实验方法,取 Ca、Sr 和 Mg 高值制备了珊瑚模拟样品溶液(其中 Ca、Sr、Mg、U、Th 含量分别为 34 g/L、0.73 g/L、0.10 g/L、38.5 µg/L、0.25 µg/L),并在上述优化好的柱化学参数条件下考察了该模拟样品溶液中 Ca、Sr 和 Mg 主要基体元素的分离效果(图 5)。

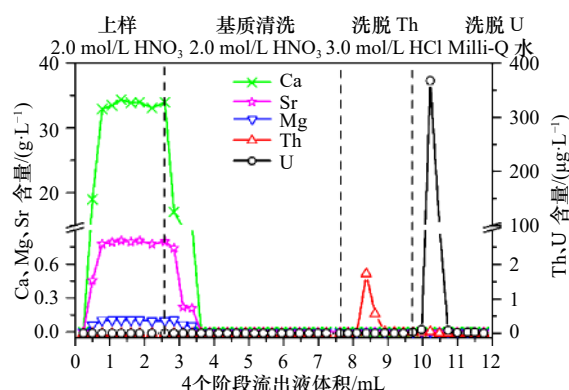


图 5 基体元素的清洗及分离效果

Fig. 5 The efficiency of matrix elements washing and separation

如图 5 所示,随着样品溶液不断加载,其流出液中 Ca、Sr 和 Mg 的含量急剧升高,并稳定在上样溶液中的各基体元素的原始含量值;上样结束后用与上样相同介质和浓度的 2.0 mol/L HNO_3 溶液清洗 Ca 等基体元素,随着清洗溶液不断加载,其流出液中 Ca、Sr 和 Mg 的含量急剧下降,当清洗液用量达到 3.0 mL 时,流出液中 Ca、Sr 和 Mg 含量分别降到 380 µg/L、14 µg/L 和 37 µg/L。因此,本研究选用 3.5 mL 2.0 mol/L HNO_3 溶液清洗残留在柱床上的基体元素,以消除 Ca 等基体元素对测定 U、Th 产生的基体效应。经过 UTEVA 树脂分离和清洗过程几乎将珊瑚模拟样品溶液中的 Ca、Sr 和 Mg 完全分离去除,最终测定 Th 和 U 洗脱液中残留的 Ca、Sr、Mg 含量分别约为 123 µg/L、5.00 µg/L、35.0 µg/L,实际珊瑚样品分离纯化 U、Th 时,收集的 U、Th 洗脱液中残留的 Ca、Sr、Mg 含量分别约为 97.0 µg/L、

1.00 $\mu\text{g/L}$ 、4.30 $\mu\text{g/L}$; 与珊瑚模拟样品溶液上柱清洗后残留的 Ca、Sr、Mg 基体离子含量结果一致, 且残留的 Ca 含量均相对略高于 Sr 和 Mg。因此, 本研究在 2.00 $\mu\text{g/L}$ U 和 20.0 ng/L Th 混合标准溶液中掺入 100~1 000 $\mu\text{g/L}$ Ca 基体, 进一步考察残留的 Ca 基体对 U、Th 测定的影响(图 6)。

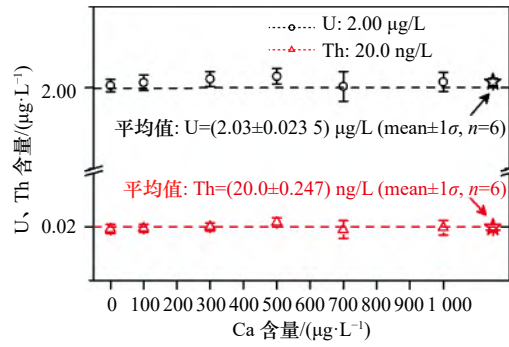


图 6 Ca 基体对 U、Th 测定的影响
Fig. 6 The effect of residue Ca matrix on U, Th measurement

从图 6 可以看出, 当 2.00 $\mu\text{g/L}$ U 和 20.0 $\mu\text{g/L}$ Th 混合标准溶液中存在 100~1 000 $\mu\text{g/L}$ Ca 基体时, U、Th 测定值均在配制的标准值上下波动, U、Th 均值分别为 $(2.03 \pm 0.023 5) \mu\text{g/L}$ 、 $(20.0 \pm 0.247) \text{ng/L}$, 相对标准偏差分别为 1.16%、1.24%, 误差分别为 1.50% 和 0; 经单样本 T 检验显示, U、Th 测定结果无显著性差异 ($p > 0.05$), 说明当基体元素 Ca 含量不小于 1 000 $\mu\text{g/L}$ 时, 对 U、Th 的准确测定不会造成影响。

综上所述, 本研究所优化后的 UTEVA 树脂一步分离纯化珊瑚中 U、Th 的流程能达到试验目的, 而且快速有效。

3.2 全流程空白

按照上述优化后的 UTEVA 树脂一步分离纯化珊瑚中 U、Th 的流程重复进行全流程空白试验, 本方法 U、Th 全流程空白值分别为 $(1.32 \pm 0.65) \text{pg}$ 、 $(2.05 \pm 0.63) \text{pg}$ (表 6), 经分析和实验验证, 本方法 U、Th 空白值来自试剂空白(分别为 0.34 pg 、0.64 pg)和树脂空白(分别为 0.98 pg 、1.41 pg), 其中树脂空白为全流程空白值的主要贡献者。由表 6 可知, 本方法 Th 的空白值与 Shao 等^[36]报道一致, 均远低于 Pons-Branchu 等^[20]

表 6 U、Th 全流程空白值
Table 6 Procedure blank of U, Th

前处理方法	Th 含量/pg	U 含量/pg	文献
Fe(OH) ₃ +AG 1-X8+UTEVA	150.0	25.0	文献[20]
UTEVA	约2.0	约10.0	文献[36]
UTEVA	2.05 ± 0.63 (mean $\pm 1\sigma$, $n=12$)	1.32 ± 0.65 (mean $\pm 1\sigma$, $n=12$)	本研究

的报道值, 仅占其 1.4% 左右, 而 U 的空白值与 Shao 等^[36]、Pons-Branchu 等^[20]的报道相比降低了 87% 以上。

3.3 准确度与精密度

按本研究优化后的 UTEVA 树脂一步分离纯化珊瑚中 U、Th 的全流程, 选用 2.0 mL 50.00 $\mu\text{g/L}$ U+0.300 $\mu\text{g/L}$ Th 混合标准溶液(100.0 ng U 和 0.600 ng Th)进行重复试验, 测定结果如表 7 所示。U、Th 测定值分别为 $(95.5 \pm 1.6) \text{ng}$ 、 $(0.554 \pm 0.016) \text{ng}$, 相对标准误差分别为 1.7%、3.0%, 平均回收率分别为 95.5%、92.3%, 与 Douville 等^[23]和廖泽波等^[24]分别报道的回收率为 90%~100%、75%~100% 相当。

表 7 U、Th 回收率与相对标准误差
Table 7 U, Th recovery and relative standard error

元素	日期	测定值/ng	平均值/ng (mean $\pm 1\sigma$, $n=11$)	相对标准误差/% ($n=11$)	平均回收率/% ($n=11$)
Th	2021年4月12日	0.544 ± 0.012 ($n=3, 1\sigma$)	0.554 ± 0.016	3.0	92.3
	2021年4月22日	0.566 ± 0.019 ($n=4, 1\sigma$)			
	2021年4月26日	0.549 ± 0.011 ($n=4, 1\sigma$)			
U	2021年4月12日	94.7 ± 2.00 ($n=3, 1\sigma$)	95.5 ± 1.6	1.7	95.5
	2021年4月22日	96.5 ± 1.42 ($n=4, 1\sigma$)			
	2021年4月26日	95.3 ± 1.33 ($n=4, 1\sigma$)			

3.4 方法应用

应用本研究改进的方法重复测定了 3 个海南滨珊瑚样品中 U、Th 含量(表 8)。U 含量分别为 $(3.46 \pm 0.02) \mu\text{g/g}$ 、 $(2.67 \pm 0.05) \mu\text{g/g}$ 、 $(2.15 \pm 0.07) \mu\text{g/g}$, Th 含量分别为 $(10.12 \pm 0.24) \text{ng/g}$ 、 $(4.82 \pm 0.10) \text{ng/g}$ 、 $(5.62 \pm 0.12) \text{ng/g}$, 3 个海南滨珊瑚样品 U、Th 测定结果均落在文献[20, 29, 37]报道珊瑚中 U($2.14 \sim 3.52 \mu\text{g/g}$)、Th($0.029 \sim 64.7 \text{ng/g}$)含量范围内, 结果可信; 方法测定精度在 3.3% 以下, 全流程 U、Th 加标回收率分别在 97.9%~100.9%、97.3%~99.7% 范围内, 准确度高。

4 结论

本研究通过对比 UTEVA 树脂粒径和优化柱化学参数完善了 UTEVA 树脂柱一步分离纯化珊瑚中 U、Th 的样品前处理方法, 与文献对比降低了上样 HNO_3 浓度与 U 洗脱液 HCl 浓度, 降低了 U 的全流程空白值, 全流程分离纯化耗时缩短一半, 增加了样品前处理通量。将此方法应用至 3 个海南滨珊瑚样品中 U、

表 8 海南滨珊瑚样品中 U、Th 含量

Table 8 U, Th contents in Hainan coral samples

样品编号	元素	取样量/mg	称取样品测定值/ng (mean±1σ, n=6)	精度/%	珊瑚中含量/(μg·g ⁻¹) (mean±1σ, n=6)	标准加入量/ng	加标后测定值/ng (mean±1σ, n=6)	加标回收率/% (mean±1σ, n=6)
Coral-1	Th	50	0.506±0.012	2.0	(10.12±0.24)×10 ⁻³	0.500	0.992±0.023	98.6±2.2
	U	50	172.9±1.1	0.6	3.46±0.02	150.0	325.8±4.8	100.9±1.5
Coral-2	Th	50	0.241±0.005	2.1	(4.82±0.10)×10 ⁻³	0.500	0.739±0.021	99.7±1.0
	U	50	133.4±2.2	1.7	2.67±0.05	150.0	277.4±1.9	97.9±1.0
Coral-3	Th	50	0.281±0.006	1.8	(5.62±0.12)×10 ⁻³	0.500	0.760±0.017	97.3±2.3
	U	50	107.2±3.6	3.3	2.15±0.07	150.0	255.2±1.2	99.2±0.5

Th 的分析测定, 结果显示, U、Th 含量分别为 2.15~3.46 μg/g、4.82~10.12 ng/g, 全流程 U、Th 加标回收率为 97.9%~100.9%、97.3%~99.7%, 测定精度在 3.3% 以下, 准确度高, 精密度好。本研究所改进的 UTEVA

柱一步分离纯化 U、Th 的样品前处理技术不仅可以准确测定珊瑚等碳酸盐类样品中 U、Th 含量, 而且还用于 U、Th 同位素分析, 可为后续海洋学领域 U、Th 地球化学循环和定年相关研究提供技术支持。

参考文献:

- [1] Oppenheimer M, Glavovic B C, Hinkel J, et al. Chapter 4: sea level rise and implications for low-lying islands, coasts and communities[R]. Cambridge: Cambridge University Press, 2019: 321–425.
- [2] Bindoff N L, Coauthors. Chapter 5: changing ocean, marine ecosystems, and dependent communities[R]. Cambridge: Cambridge University Press, 2019: 447–587.
- [3] Collins M, Sutherland M, Bouwer L, et al. Chapter 6: extremes, abrupt changes and managing risks[R]. Cambridge: Cambridge University Press, 2019: 589–655.
- [4] 王朋岭, 黄磊, 巢清尘, 等. IPCC SROCC 的主要结论和启示[J]. 气候变化研究进展, 2020, 16(2): 133–142.
Wang Pengling, Huang Lei, Chao Qingchen, et al. The main content and insights of IPCC special report on the ocean and cryosphere in a changing climate (SROCC)[J]. Climate Change Research, 2020, 16(2): 133–142.
- [5] Inoue M, Suwa R, Suzuki A, et al. Effects of seawater pH on growth and skeletal U/Ca ratios of *Acropora digitifera* coral polyps[J]. Geophysical Research Letters, 2011, 38(12): L12809.
- [6] DeCarlo T M, Gaetani G A, Holcomb M, et al. Experimental determination of factors controlling U/Ca of aragonite precipitated from seawater: implications for interpreting coral skeleton[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 162: 151–165.
- [7] Raddatz J, Liebetrau V, Trotter J, et al. Environmental constraints on Holocene cold-water coral reef growth off Norway: insights from a multiproxy approach[J]. *Paleoceanography*, 2016, 31(10): 1350–1367.
- [8] Wei Gangjian, Sun Min, Li Xianhua, et al. Mg/Ca, Sr/Ca and U/Ca ratios of a porites coral from Sanya Bay, Hainan Island, South China Sea and their relationships to sea surface temperature[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2000, 162(1/2): 59–74.
- [9] Lawrence Edwards R, Chen J H, Wasserburg G J. ²³⁸U–²³⁴U–²³⁰Th–²³²Th systematics and the precise measurement of time over the past 500, 000 years[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1987, 81(2/3): 175–192.
- [10] Kench P S, McLean R F, Owen S D, et al. Climate-forced sea-level lowstands in the Indian Ocean during the last two millennia[J]. *Nature Geoscience*, 2020, 13(1): 61–64.
- [11] Yu Kefu, Zhao Jianxin, Collerson K D, et al. Storm cycles in the last millennium recorded in Yongshu Reef, southern South China Sea[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2004, 210(1): 89–100.
- [12] Yu Kefu, Zhao Jianxin, Shi Qi, et al. Reconstruction of storm/tsunami records over the last 4 000 years using transported coral blocks and lagoon sediments in the southern South China Sea[J]. *Quaternary International*, 2009, 195(1/2): 128–137.
- [13] Zhao Jianxin, Neil D T, Feng Yuexing, et al. High-precision U-series dating of very young cyclone-transported coral reef blocks from Heron and Wistari reefs, southern Great Barrier Reef, Australia[J]. *Quaternary International*, 2009, 195(1/2): 122–127.
- [14] Cobb K M, Charles C D, Cheng Hai, et al. El Niño/Southern Oscillation and tropical Pacific climate during the last millennium[J]. *Nature*, 2003, 424(6946): 271–276.
- [15] Cobb K M, Charles C D, Cheng Hai, et al. U/Th-dating living and young fossil corals from the central tropical Pacific[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 210(1/2): 91–103.
- [16] Abraram N J, Wright N M, Ellis B, et al. Coupling of Indo-Pacific climate variability over the last millennium[J]. *Nature*, 2020, 579(7799): 385–392.

- [17] Yu Kefu, Zhao Jianxin, Shi Qi, et al. U-series dating of dead *Porites* corals in the South China Sea: evidence for episodic coral mortality over the past two centuries[J]. *Quaternary Geochronology*, 2006, 1(2): 129–141.
- [18] Zheng Jian, Yamada M. Determination of U isotope ratios in sediments using ICP-QMS after sample cleanup with anion-exchange and extraction chromatography[J]. *Talanta*, 2006, 68(3): 932–939.
- [19] Shen Chuanchou, Wu Chungche, Cheng Hai, et al. High-precision and high-resolution carbonate ^{230}Th dating by MC-ICP-MS with SEM protocols[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 99: 71–86.
- [20] Pons-Branchu E, Hillaire-Marcel C, Deschamps P, et al. Early diagenesis impact on precise U-series dating of deep-sea corals: Example of a 100–200-year old *Lophelia pertusa* sample from the northeast Atlantic[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(20): 4865–4879.
- [21] Philip Horwitz E, Dieta M L, Chiarizia R, et al. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1995, 310(1): 63–78.
- [22] Yokoyama T, Makishima A, Nakamura E. Separation of thorium and uranium from silicate rock samples using two commercial extraction chromatographic resins[J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71(1): 135–141.
- [23] Douville E, Sallé E, Frank N, et al. Rapid and accurate U–Th dating of ancient carbonates using inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 2010, 272(1/4): 1–11.
- [24] 廖泽波, 邵庆丰, 李春华, 等. MC-ICP-MS标样–样品交叉测试法测定石笋样品的 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 年龄[J]. *质谱学报*, 2018, 39(3): 295–309.
- Liao Zebo, Shao Qingfeng, Li Chunhua, et al. Measurement of U/Th isotopic compositions in stalagmites for $^{230}\text{Th}/\text{U}$ geochronology using MC-ICP-MS by standard-sample bracketing method[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2018, 39(3): 295–309.
- [25] Shao Qingfeng, Pons-Branchu E, Zhu Qiuping, et al. High precision U/Th dating of the rock paintings at Mt. Huashan, Guangxi, southern China[J]. *Quaternary Research*, 2017, 88(1): 1–13.
- [26] 瞿建国, 汤震宇. 一种高度可调用于富集分离痕量元素的工作台: 201910822494.4[P]. 2019–11–08.
- Qu Jianguo, Tang Zhenyu. A adjustable height workable applied on separation and purification trace element: 201910822494.4[P]. 2019–11–08.
- [27] 袁影, 王思广. 电感耦合等离子体质谱法测定单晶铜中痕量放射性核素钍和铀的含量[J]. *核技术*, 2018, 41(9): 21–26.
- Yuan Ying, Wang Siguang. Determination of thorium and uranium in copper using inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Nuclear Techniques*, 2018, 41(9): 21–26.
- [28] 唐爱玲. 生物碳酸盐中硫同位素组成分析及其应用[D]. 上海: 华东师范大学, 2013.
- Tang Ailing. Sulfur isotopic composition analysis of biogenic carbonates and its applications[D]. Shanghai: East China Normal University, 2013.
- [29] Shen Chuanchou, Li Kueishu, Sieh K, et al. Variation of initial $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ and limits of high precision U–Th dating of shallow-water corals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(17): 4201–4223.
- [30] Shen Chuanchou, Lawrence Edwards R, Cheng Hai, et al. Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 2002, 185(3/4): 165–178.
- [31] Veerasamy N, Takamasa A, Murugan R, et al. Chemical separation of uranium and precise measurement of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios in soil samples using multi collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Molecules*, 2020, 25(9): 2138.
- [32] Mitsuguchi T, Uchida T, Matsumoto E, et al. Variations in Mg/Ca, Na/Ca, and Sr/Ca ratios of coral skeletons with chemical treatments: implications for carbonate geochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(17): 2865–2874.
- [33] Reynaud S, Ferrier-Pagès C, Meibom A, et al. Light and temperature effects on Sr/Ca and Mg/Ca ratios in the scleractinian coral *Acropora* sp.[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(2): 354–362.
- [34] Mitsuguchi T, Dang P X, Kitagawa H, et al. Coral Sr/Ca and Mg/Ca records in Con Dao Island off the Mekong Delta: assessment of their potential for monitoring ENSO and East Asian monsoon[J]. *Global and Planetary Change*, 2008, 63(4): 341–352.
- [35] Raddatz J, Liebetrau V, Rüggeberg A, et al. Stable Sr-isotope, Sr/Ca, Mg/Ca, Li/Ca and Mg/Li ratios in the scleractinian cold-water coral *Lophelia pertusa*[J]. *Chemical Geology*, 2013, 352: 143–152.
- [36] Shao Qingfeng, Ge Junyi, Ji Qiang, et al. Geochemical provenancing and direct dating of the Harbin archaic human cranium[J]. *The Innovation*, 2021, 2(3): 100131.
- [37] Clark T R, Roff G, Zhao Jianxin, et al. Testing the precision and accuracy of the U–Th chronometer for dating coral mortality events in the last 100 years[J]. *Quaternary Geochronology*, 2014, 23: 35–45.

Modified method of separation and purification of U, Th in coral sample with UTEVA resin

Tang Zhenyu¹, Qu Jianguo¹, Zhang Anyu², Li Xiubao³, Du Jinzhou¹

(1. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200241, China; 2. Thermo Fisher Scientific (China) Limited Company, Shanghai 200125, China; 3. State Key Laboratory of Marine Resource Utilization in South China Sea, College of Marine Science, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: Corals are one of the carriers for recording information about changes in the marine environment. For example, determining U/Ca to reconstruction of sea water temperature or measure the Th/U isotopic ratio for dating to reconstruction sea level etc. However, measuring the U and Th contents and isotopic ratio of corals is a prerequisite for extracting the recorded marine environmental change information, the difficulty lies in the separation of Ca matrix and enrichment and purification of trace U and Th. Based on this, this study modified the pretreatment method of separation and purification U and Th with single column stage of UTEVA resin, and then combined with high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry to determine U and Th contents of corals. The results demonstrate that the HNO₃ medium concentration decrease from 3 mol/L to 2 mol/L will not affect the absorption efficiency of U and Th; 2 mL Milli-Q water can completely elute U, which significantly reduces the procedure blank value of the entire process of U; the improved method is used to determine the U and Th contents of three Hainan littoral corals ($n=6$, 1σ): U are $(3.46\pm0.02)\mu\text{g/g}$, $(2.67\pm0.05)\mu\text{g/g}$, $(2.15\pm0.07)\mu\text{g/g}$, respectively, Th are $(10.12\pm0.24)\text{ng/g}$, $(4.82\pm0.10)\text{ng/g}$, $(5.65\pm0.12)\text{ng/g}$, respectively; and the determination accuracy is below 3.3%, recovery rate of standard addition of U, Th are 97.9%–100.9%, 97.3%–99.7%, respectively. The method has high accuracy and good precision. This study provides a more accurate, convenient and rapid experimental method for the analysis of U and Th content and isotopic ratio in corals and other carbonate samples.

Key words: coral; U; Th; UTEVA resin; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP–MS)