

负离子热表面电离质谱测定中的 铼、锇同位素试样化学分离方法研究*

杜安道¹ 赵敦敏² 高洪涛¹ 屈文俊¹ 刘敦一²

(¹ 中国地质科学院 岩矿测试技术研究所 北京 100037)

(² 中国地质科学院 地质研究所 北京 100037)

[摘要] 研究建立了适于负离子热表面电离质谱(NTIMS)测定的铼、锇同位素试样的化学分离方法。采用碱熔方法分解样品。分离 Os 采用两次常量蒸馏和一次微量蒸馏。由于微蒸馏技术的应用使离子流强度增加了 2 个数量级。对 Re 采用丙酮萃取、阳离子交换和微型阴离子交换柱分离纯化,使溶液纯度满足了 NTIMS 测定 Re 的要求。对新研制的 Re—Os 年龄参考样 HLP 的年龄测定值为 $223.4 \pm 1.5 \text{ Ma}(2\sigma)$, 与美国地调局的测定值 $224.0 \pm 2.0 \text{ Ma}(2\sigma)$ 基本相符。

关键词: 负离子热表面电离质谱(NTIMS) Re—Os 化学分离方法 微蒸馏

岩矿测试技术研究所于 1993 年成功地建立了同位素稀释等离子体质谱(IDICPMS) Re—Os 年龄测定方法,并已对国内几十个金属矿床的辉钼矿和 Cu—Ni 硫化物矿进行了 Re—Os 年龄和同位素比值测定^[1-15],年龄的测定精度一般在 3% 左右。80 年代末 90 年代初发展起来的 NTIMS 测定 Os 同位素比值的方法大大提高了 Os 同位素比值测定精度^[16-21],对¹⁹²Os/¹⁹⁰Os 比值的测定精度可达到 0.0X—0.000X%。对 Re 同位素比值的测定精度也可达到同样的水平。NTIMS 的应用将会大大提高 Re—Os 年龄的测定精度,但 NTIMS 对 Re、Os 的化学分离提出了更高的要求。所分离富集的含 Re、Os 样品溶液必须十分纯净,否则将不会得到足够的离子流强度。测试所 Re—Os 实验室原来建立的化学分离方法由于 Os 在分离后的溶液虽以 OsO₄ 的状态存在,这种形态特别有利于等离子体质谱(ICPMS)对 Os 的测定,但它易于挥发损失,无法装在 Pt 带上。且含 Re、Os 溶液不够纯净,不适于 NTIMS 对 Re 和 Os 同位素比值的测定。必须在原有流程基础上研究建立新的化学分离流程以满足 NTIMS 测定 Re、Os 同位素比值测定的要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

分析纯:丙酮,Na₂O₂,K₂Cr₂O₇;优级纯:NaOH,浓 H₂SO₄,浓 HNO₃,HBr,HCl;光谱纯:NH₄OsCl₆ 为英国 Johnson Malthey 产品(UK Os)

1998-07-31 收

* 地矿部科技司资助项目

高纯金属 Pt 带(99.999%, 美国 Cross 公司: 8.0mm×0.7mm×0.025mm, 美国 ESPI 公司: 8.0mm×0.5mm×0.02mm), 阳离子交换树脂(743 型, 100 目), 阴离子交换树脂(美国 Bio Rad 公司 AG1-XB Resin, 200—400 目, chloride form)

稀释剂¹⁸⁵Re 金属粉和¹⁹⁰Os 金属粉均为美国橡树岭国家实验室(ORNL)产品

美国 Finnigan 公司生产的 MAT262 带有负离子转换装置的负离子热表面电离质谱计, 英国 VG 公司生产的电感耦合等离子体质谱仪, 美国 TJA 公司生产的等离子体光谱质谱仪

1.2 HBr 纯度对 NTIMS 测定 Os 的影响

采用 HBr 吸收蒸馏产生的 OsO₄, 形成稳定的 H₂Br₂Os, Os 处于稳定的 4 价。在 Pt 带上点样蒸发时, Os 不会挥发损失, 是较理想的点带介质。

在实验过程中发现, 直接用数微升 100 微克/毫升 (NH₄)₂Cl₂Os 溶液或 H₂Br₂Os 溶液点带 NTIMS 测定, 可以得到数伏稳定的 OsO₃⁺ 离子流。采用 5 毫升优级纯 HBr 吸收微量 OsO₄, 蒸发至干, 点带, NTIMS 测定, 离子流强度低而且不稳定, 信号较弱, 这说明 HBr 的纯度直接影响着 OsO₃⁺ 的离子流强度。随着 HBr 纯化次数的增加, 离子流强度有所增加(见表 1)。最后, 采用了四次蒸馏纯化(包括石英蒸馏器微沸蒸馏三次, 双瓶亚沸蒸馏一次), 浓度为 ~8 mol/L 的 HBr 的 Os 的吸收液。

1.3 氧化剂 K₂Cr₂O₇ 的纯化

采用 ICPMS 测量分析纯的氧化剂 K₂Cr₂O₇ 中的 Os 含量约为 2.2ng/g, 在 4.5M H₂SO₄ 条件下如热蒸馏 90 分钟后氧化剂 K₂Cr₂O₇ 中的 Os 空白可下降到 3pg/g。

1.4 Os 的微蒸馏系统研究

装载于 Pt 带上的含 Os HBr 溶液的纯度直接关系着 OsO₃⁺ 的离子流强度。反复纯化蒸馏 HBr 是提高 HBr 纯度的一种手段, 减少 HBr 用量是一种更有效的提高装样溶液纯度的方法。根据美国 Dr. J. W. morgan 的建议我们研究了 Os 的微蒸馏方法。

1.4.1 Os 微蒸馏系统的基本结构和操作方法

微蒸馏系统采用了一个倒置的 5ml 尖底螺旋口 Teflon 塑料瓶。将 Os 的 HBr 吸收液浓缩至一小滴, 转移至尖底 Teflon 塑料瓶的盖上, 蒸发至干。量取 15μl 8N HBr 置于 Teflon 塑料瓶的尖底上, 将 50μl 配制好的氧化剂溶液(10%K₂Cr₂O₇, 18mol/L H₂SO₄ 介质)加到 Teflon 塑料瓶盖上含 Os 的残渣上。迅速将在尖底上已装有 15μl 8N HBr 的 Teflon 塑料瓶底倒扣在已装好样品和氧化剂溶液的盖上, 尽快旋紧密封, 塑料瓶周围用铝箔包围, 顶上不包铝箔。将尖底塑料瓶放在电热板上 80℃ 加热, Os 的六溴化物被氧化成 OsO₄ 进入气相, 到小瓶的尖顶上被重新还原为 Os 的六溴化物。经过 4 个多小时, Os 被定量蒸发并被 HBr 吸收。弃去小瓶盖上的残液, 尖底上含 Os 的 HBr 吸收液可备质谱测定。

1.4.2 HBr 浓度对 Os 的微蒸馏回收率的影响(ICPMS 测定)

称取一定量的正在研究的 Re—Os 年龄参考样辉钼矿 HLP, 按后面推荐流程处理样品。进行微蒸馏时采用不同浓度的 HBr 吸收 Os, Os 的回收率随 HBr 不同浓度的变化示于图 1。

由图 1 可见, 当 HBr 的浓度 > 6mol/L 时, 对样品中 Os 的吸收率在 80% 左右。为了确保 Os 的定量回收, 我们采用 8mol/L 的 HBr 做为 Os 的吸收液。采用微蒸馏技术所得到的含 Os 溶液进行点带, 并在高真空下还原为金属 Os, 加 Ba(NO₃)₂ 作为发射剂, 得到了满意的离子流强度。结果示于表 1 中。

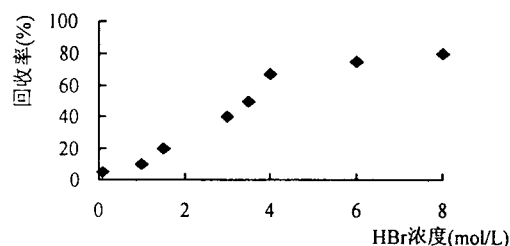


图1 HBr 吸收效率曲线

表1 HBr 的纯度对该测定的影响

样品性质	实验方法	OsO ₃ 离子流强度(A/ng)
Os Spike 标定	一次蒸馏 HBr 吸收液	5×10^{-17}
HLP	二次蒸馏 HBr 吸收液	1.5×10^{-15}
HLP	四次蒸馏 HBr 吸收液	$(4.0-5.0) \times 10^{-13}$
HLP	微蒸馏+15 μ l 四次蒸馏 HBr 吸收液	$(4-8) \times 10^{-13}$

从表1可见HBr的纯化程度直接影响着OsO₃的离子流强度,微蒸馏技术的采用使离子流强度增加了两个数量级。

1.4.3 尖底Teflon塑料瓶空白检查(ICPMS测定)

在微蒸馏过程中所产生的大部分OsO₄被塑料瓶尖顶上的HBr吸收,还有部分OsO₄会吸附或渗透到尖底Teflon小瓶的侧壁上,如果不清洗干净,就会影响下一次的实验。每次实验前必须对清洗过的Teflon尖底塑料瓶进行空白检查。小瓶洗净后,注入1mL浓HNO₃,拧紧瓶盖,80℃左右恒温4小时,用ICP-MS测定小瓶中的Os。多次实验表明,尖底塑料小瓶要碱泡2小时,用王水煮后,再用1:1的HNO₃的热溶液浸泡7~8天,可将Os的空白降低至小于5pg,这样就不会对以后的实验产生明显影响。

1.5 Pt带的处理和空白检查(NTIMS测定)

测定结果表明,用作灯丝的高纯Pt带中Re的空白约0.2ng~0.4ng,Os的空白约64pg。Pt带中Re和Os这么高的空白显然不能满足痕量Re、Os同位素分析的要求,因而,首先对Pt带进行处理以降低Pt带中的Re、Os空白。

采用了多种介质对Pt带进行浸煮:浓HNO₃,1:1HNO₃,40mL 3 mol/L HCl + 10mL 30% H₂O₂,40mL 1:1HNO₃+10mL 30% H₂O₂。在电热板上加热沸腾8小时,从电热板上拿下,放置两天。二次水反复冲洗后再用二次水煮沸约半小时,换水再煮小时,再用超声波振荡清洗1小时。将用不同方法处理过的Pt带点上适量¹⁹⁰Os和¹⁸⁵Re以及适量Ba(NO₃)₂进行NTIMS测定,结果表明,用40ml 1:1HNO₃+10mL 30% H₂O₂加热浸泡的方法处理的Pt带(ESPI公司生产),Re和Os的空白较低,其含量分别约为40pg和6pg,可满足分析要求。稀释剂的标定和样品的年龄测定所用Pt带(ESPI)都采用这种方法处

理。应该注意的是,由于实验室其他同位素方法普遍使用 Re 带,要尽量避免交叉污染。

1.6 推荐的化学分离流程

根据以上条件建立了适于 NTIMS,也适合 ICPMS 测定 Re 和 Os 同位素比值的化学分离方法。流程图示于图 2 中。

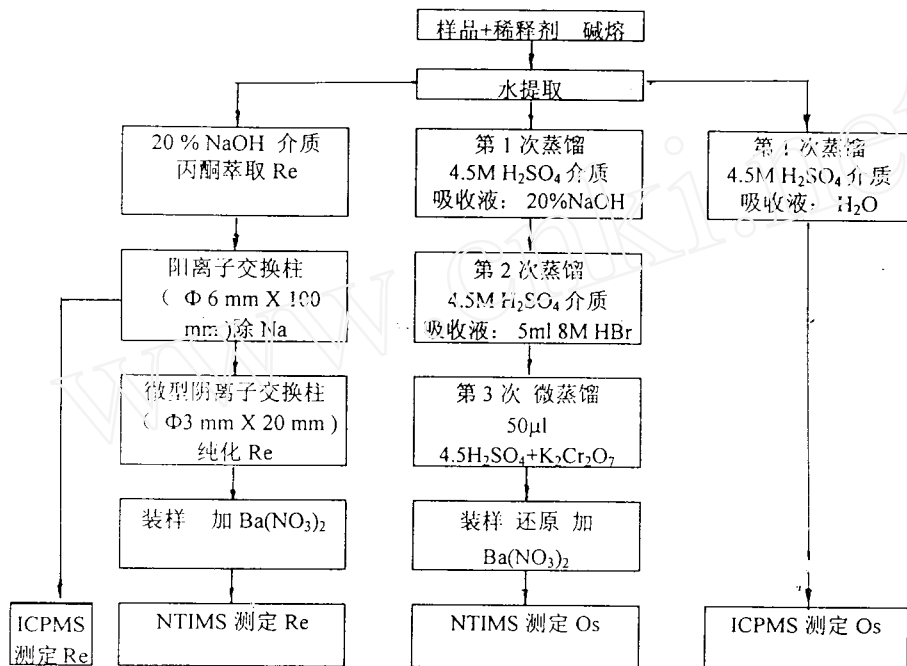


图 2 Re-Os 化学分离流程图

2 结果与讨论

2.1 ^{190}Os 稀释剂和 UK Os 标准同位素丰度的测定

表 2 ^{190}Os 稀释剂和 UK Os 标准溶液中 Os 同位素丰度(%)

测定样品	测定方法	^{186}Os	^{187}Os	^{188}Os	^{189}Os	^{190}Os	^{192}Os
^{190}Os 稀释剂	NTIMS $\pm 2\sigma$	0.0215 0.0002	0.0387 0.0002	0.3352 0.0002	0.9712 0.0002	96.974 0.010	1.6593 0.0002
	ICPMS $\pm 2\sigma$	0.02 0.003	0.038 0.006	0.32 0.02	0.97 0.02	97.04 0.03	1.61 0.02
	ORNL 测定值 $\pm \sigma$	0.020 0.00	0.11 0.02	0.32 0.01	0.97 0.01	96.93 0.05	1.65 0.02
UK Os	NTIMS $\pm 2\sigma$	1.547 0.001	4.026 0.002	12.927 0.003	15.782 0.002	25.718 0.002	39.984 0.005
	ICPMS $\pm 2\sigma$	1.54 0.02	3.81 0.03	13.00 0.03	15.74 0.03	25.81 0.03	40.08 0.03

将 ^{190}Os 稀释剂和 UK Os 按文献 1 制备成适当介质和浓度的溶液,分别采用 NTIMS 和 ICPMS 进行同位素丰度测定,结果列于表 2 中,同时还给出了 ORNL 的测定值。

从表 2 所列结果可以看出 NILMS、ICPMS 和 ORNL 的测定基本相符。NTIMS 的测定精度显著好于 ICPMS。在对稀释剂的测定中,NTIMS 和 ICPMS 对 ^{187}Os 的测定结果基本一致,但与 ORNL 的测定结果差别较大。在以后同位素稀释法的计算中,均采用 NTIMS 的测定结果。

2.2 ^{190}Os 稀释剂的标定

称取适量 ^{190}Os 稀释剂工作溶液和 UK Os 标准溶液,按推荐的分析流程处理样品,分别用 NTIMS 和 ICPMS 测定同位素比值,按文献 1 同位素稀释法计算含量的公式,根据 UK Os 标准溶液的同位素丰度、Os 含量、 ^{190}Os 稀释剂的同位素丰度和溶液重量 ^{190}Os 稀释剂工作溶液 Os 的重量浓度,结果列于表 3。

表 3 ^{190}Os 稀释剂工作溶液标定结果

测定方法	^{190}Os (溶液重 g)	Os(UK) (μg)	R(192/190)	稀释剂浓度 ($\mu\text{g/g}$)	平均值 ($\mu\text{g/g}$)
ICPMS	0.41081	0.61537	0.3898 ± 0.0044	1.240 ± 0.039	1.239 ± 0.022
	0.41460	0.41049	0.2838 ± 0.0027	1.250 ± 0.023	
	0.41454	0.36412	0.2621 ± 0.0036	1.228 ± 0.050	
NTIMS	0.41081	0.61537	0.384830 ± 0.000025	1.26260 ± 0.00029	1.2599 ± 0.0052
	0.41460	0.41049	0.282117 ± 0.000062	1.25965 ± 0.00035	
	0.41454	0.36412	0.255622 ± 0.000014	1.25750 ± 0.00024	

由表 3 可见: ^{190}Os 稀释剂 NTIMS 标定结果与 ICPMS 标定结果在误差范围内相符合,NTIMS 具有较高精度。

2.3 正在研制的 Re-Os 定年标准参考物辉钼矿(HLP)年龄的测定

按照推荐的分析流程对 HLP 进行 Re、Os 的化学分离和纯化,分别用 NTIMS 和 ICPMS 测定 Re、Os 含量并按文献 1 的公式计算年龄。结果列于表 4 中,表 4 中还同时列出了美国地调局对 HLP 中 Re、 ^{187}Os 的测定平均值和根据各组 Re、 ^{187}Os 含量所计算的年龄平均值。

表 4 HLP 的 Re-Os 年龄

	测量次数	测量方法	Re($\mu\text{g/g}$) $\pm 2\sigma$	$^{187}\text{Os}(\text{ng/g}) \pm 2\sigma$	年龄(Ma) $\pm 2\sigma$
本实验	2	NTIMS	279.0 ± 1.6	641.1 ± 2.2	223.4 ± 1.5
	2	ICPMS	283.0 ± 4.0	648.0 ± 15.0	222.6 ± 7.0
美国地调局	11	NTIMS	284.4 ± 2.5	659.0 ± 6.0	224.0 ± 2.0

从测定结果可以看出,本工作中 NTIMS、ICPMS 和美国地调局所测年龄在误差范围

内基本符合。

2.4 NTIMS 和 ICPMS 测定 Re、Os 同位素的比较

2.4.1 灵敏度和精度

从同位素丰度的测定、稀释剂的标定以及年龄测定来看,NTIMS 的测定灵敏度和精度均优于 ICPMS。对于 Os 含量低、含有普通 Os 且 $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ 值异常低的样品,如超基性岩、沉积岩最好选择 NTIMS 进行 Os 同位素的测定。对于辉钼矿一类 Re、Os 含量高的样品,ICPMS 也能给出较满意的结果。这是因为对年龄的测定误差不仅来自质谱测量,样品和稀释剂的称量、化学处理过程、样品和稀释剂的同位素交换平衡都会引进一定的误差,这种综合误差可能有 1% 左右。

2.4.2 记忆效应

在 NTIMS 测定 Re 时,由于实验室中其他同位素方法常使用 Re 带,烧带室、焊带机、灯丝架、离子源室都可能带来 Re 的污染。实验时要特别注意,以免产生交叉污染。在 ICPMS 测定中,Os 的记忆效应比较严重,虽然采用稀 HNO_3 和 H_2O_2 交替清洗,大大减轻了记忆效应,但在测定一个高含量样品后,再测低含量样品,往往会使结果偏高。有时不得不拆卸雾化器、炬管和进样管道,以彻底清洗残留的 Os。或许在有些情况下采用 HTIMS 测定 Os,采用 ICPMS 测定 Re 是一个经济可靠的办法。

致谢 感谢 Dr. J. W. Morgan 在质谱测量中对 Os 进行点带还原的技术以及在化学分离中采用微蒸馏技术所给予的指导,感谢尹庆柱博士在数据核对和购买实验用品方面以及建立实验方法方面所给予的帮助,感谢彭子成教授,孙卫东博士在质谱测定方法中所给予的帮助,感谢 Dr. Jean Louis Birck 在化学分离方法方面所给予的帮助,感谢邹晓秋副研究员参加了部分实验工作,感谢杨淳工程师、张巧大副研究员、张宗清研究员、唐索寒副研究员在实验工作方面所给予的帮助。

参 考 文 献

- 1 杜安道,何红蓼,殷宁万,邹晓秋,耿亚莉,孙德忠,陈少珍,屈文俊. Re-Os 法测定辉钼矿矿化年龄,科学通报,1993,38(6): 574-575
- 2 杜安道,何红蓼,殷宁万等. 辉钼矿的铼-钨同位素地质年龄测定方法研究,地质学报 1994,68(4):339
- 3 何红蓼,杜安道,邹晓秋等. 铼-钨同位素的等离子体质谱法测定及其在辉钼矿测年法中的应用,岩矿测试,1993,12(3):161
- 4 何红蓼,杜安道,邹晓秋,孙亚莉,殷宁万. 铼-钨测年法中钨的化学行为研究,分析化学,1994,22(2):109-114
- 5 黄典豪,吴澄宇,杜安道等. 东秦岭地区钼矿床的铼-钨同位素年龄及其地质意义,矿床地质,1994,13(3):221
- 6 屈文俊,邹晓秋,孙亚莉等. 痕量铼的同位素稀释中子活化分析,分析化学,1995,23(12):1386

- 7 屈文俊,杜安道,邹晓秋等. 中子活化分析在 Re-Os 测年法中的应用,岩矿测试,1997,16(4):289
- 8 Lu Jiren, Zou Xiaoqiu, Sun Yali, Du Andao. The Re—Os Isotope System of the Jinchuan Copper—Nickel Sulfide Deposit, The 9th Symposium of International Association on the Genesis of Ore Deposits, 1994, Abstract's Vol. 2. :674
- 9 刘兰笙,高翎,杜安道,孙亚莉. 白云鄂博稀土矿床中辉钼矿的铼-锇同位素年龄,矿床地质,1996,15(2)
- 10 黄典豪,杜安道,吴澄宇,刘兰笙,孙亚莉,邹晓秋. 华北地台钼(铜)矿床成矿年代学研究,辉钼矿铼-锇年龄及其地质意义,矿床地质,1996,15(4):365
- 11 李红艳,毛景文,孙亚莉,邹晓秋,何红蓼,杜安道. 柿竹园多金属矿床的 Re-Os 同位素等时线年龄研究,地质评论,1996,42(3):361
- 12 赵一鸣,毕承思,邹晓秋,孙亚莉,杜安道,赵玉明. 黑龙江多宝山、铜山大型斑岩铜(钼)矿床中辉钼矿的铼-锇同位素年龄,地球学报,1997,18(1):61
- 13 吴良士,邹晓秋. 江西城门山铜矿铼-锇同位素年龄研究,矿床地质,1997,16(4):374
- 14 Zhi Xiachen, Zheng Yongfei, Du Andao, Sun Yali. The osmium isotope compositions of Cenozoic basalts and peridotite xenoliths from Anhui and Jiangsu provinces, Chinese Science Bulletin, 1997, 42(7):577
- 15 Stein H J, Markey R J, Morgan J W, Du A, Sun Y. High Precise and Accurate Re—Os Ages for Molybdenite from the East Qinling Molybdenite Belt, Shaanxi Province, China, Economic geology, 1997, 92(7/8)
- 16 Creser R A, Papanastassiou, Wasserburg G J. Negative Thermal Ion Mass Spectrometry of Osmium, Rhenium, and Iridium, Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991(55):397—601
- 17 Walker R J, Rero Hanski. The Os isotope composition of Proterozoic upper mantle: evidence for chondritic upper mantle from the Outokumpu ophioidiolite, Finland, Earth and Planetary Science Letters, 1996, 141:161—173
- 18 Joachim Voilening, Thomas Walczyk, Klans G Heumann. Osmium isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1991, 105:147—159
- 19 Walczyk T, Hebeda E H, Heumann K G. Osmium isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry (NTIMS), Fresenius J Anal chem 1991, 341:537—541
- 20 孙卫东,彭子成等. 负热电离质谱技术在锇同位素测定中的应用,质谱学报,1997,18(2):7
- 21 孙卫东,彭子成等. 铼锇负热电离质谱测定中的氧同位素校正,质谱学报,1997,18(3):1

A Study on Re—Os Chemical Separation Method for NTIMS

Du Andao¹, Zhao Dunmin², Gao Hongtao¹, Qu Wenjun¹, Liu Dunyi²

(¹Institute of Rock and Mineral Analysis, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037)

(² Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037)

Received 1996-07-31

Abstract

We developed a new Re-Os chemical separation method that is suitable to NTIMS. The method included alkaline fusion, twice distillation, a micro distillation for Os that had improved ion-current to 2 magnitudes and extraction, cationexchange, micro anionexchange for Re. The Re-Os age of newly developed Re-Os age reference HLP by this method was 223.4 ± 1.5 Ma.

Key Words: NTIMS, Re-Os chemical separation method, micro distillation