文章编号: 0254 - 5357( 2006 )02 - 0125 - 04

国土资源地质大调查分析测试技术专栏

# 同位素稀释等离子体质谱法准确测定地质样品中痕量铼

杨胜洪[1,2], 屈文俊[2*], 杜安道[2], 杨 刚[1,2], 陈江峰[1]
(1. 中国科学技术大学地球与空间科学学院, 安徽 合肥 230026;
2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘要**: 采用 Carius 管高温密闭溶样,同位素稀释 - 电感耦合等离子体质谱法对黄铁矿、岩石等地质样品中痕量铼进行了准确测定。流程空白能够有效控制在 1.4 ~ 10 pg。对岩石样品中 ng/g 量级的 Re 进行分析,4 次重复分析结果的 RSD 为 3.89%( 2$s$)。以辉钼矿国家标准物质作为本方法研究的监控样品,重复分析结果与其标准推荐值( 17.39 ± 0.32 ) μg/g 吻合。

**关键词**: 铼; 同位素稀释; 电感耦合等离子体质谱法; 地质样品
**中图分类号**: O614.713; O657.63 **文献标识码**: A

# Determination of Trace Rhenium in Geological Samples using Isotope Dilution-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

*YANG Sheng-hong*[1,2], *QU Wen-jun*[2*], *DU An-dao*[2], *YANG Gang*[1,2], *CHEN Jiang-feng*[1]
(1. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China)

**Abstract**: A method for the determination of trace rhenium in geological samples ( pyrites and rocks ) using isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry was developed. Carius tube digestion method was used for sample preparation. The total procedure blanks could be limited in the range of 1.4 ~ 10 pg. The method was verified by analyzing the national standard reference molybdenite sample and the result was in good agreement with the certified value ( 17.39 ± 0.32 ) μg/g. The method has been applied to the determination of trace Re ( 1.27 ng/g ) in rock sample with precision of 3.89% RSD( $n$ = 4, 2$s$ ).

**Key words**: rhenium; isotope dilution; inductively coupled plasma-mass spectrometry; geological sample

1 Re - Os 同位素 K 年中,需要准确测 K Re 含 L。Re 是地壳中高 F 分散的 j 8 元素。据估计,Re 1 岩 2 圈中的含 L 仅 < 0.65 ng/g[d1e]。因此,对岩 2 D土壤 > 地质 3 4 中的痕 L Re 进行准确测 K 6 相当 & 的难 F, . 目 f 对 Re 测 K k l 的研究也主要限于辉钼矿 D铜镍硫化物 > 少 \ Re 含 L 相对较高的矿物[d2-3e]。本文将探索 j 8 Y X 的准确测 K 黄铁矿 D 岩 2 > 地质 3 4 中痕 L 铼的 k l。

相对 l 由于全 x 程回收 p 不稳 K,最终结果将偏低 20% 左右[d3e]。. 同位素稀释 l 的主要优点 1 于, j 旦加入的稀释剂与待测 3 4 达到同位素交换

**收稿日期**: 2005-09-07; **修订日期**: 2005-11-25
**基金项目**: 国土资源地质 & 调查资助项目( 1212010560901 )
**作者简介**: 杨胜洪( 1981 - ),男,重庆市 2 柱人, 1 读硕士研究生,地球化学专业。E-mail: pbsheng@ mail. ustc. edu. cn。
**通讯作者**: 屈文俊( 1964 - ),男,研究员。E-mail: quwenjun03@ 163. com。

All rights reserved. http://www.ykcs.ac.cn

平衡后，*最终结果将不受化学回收 p 的影响。酸溶和碱熔是分析地质 3 4 两 8 W：的溶矿 k 式。碱熔试剂空白相对较高，敞开式混 Y 酸溶矿又很难保证稀释剂与 3 4 间的同位素交换平衡。Carius 管溶 3 技术是采：高温高压密闭酸性氧化的 k 式，成 < 本研究最理想的溶 3 手段。就测 L 手段．言，电感耦 Y > 离子 C 质谱（ICP－MS）与中子活化（NAA）和负离子热％面电离质谱（NTIMS）> 技术[d4-5e]相比，本底较低，k 便快捷，化学处理 " 程也相对简单。本研究选择采： Carius 管高温密闭溶 3，同位素稀释－电感耦 Y > 离子 C 质谱（ID－ICP－MS）技术准确测 K 黄铁矿 D岩 2 > 地质 3 4 中的痕 L 铼。

## 1　实验部分

### 1.1　仪器与试剂

TJA PQ ExCell 电感耦 Y > 离子 C 质谱仪（美国 Thermo 公司）。测 L 条 c 列于％ 1。

表 1　ICP－MS 仪器测量条件

Table 1　Instrumental parameters of ICP-MS

| 参\ | 设 K 值 | 参\ | 设 K 值 |
|---|---|---|---|
| 取 3 锥孔径 | 1.0 mm | 辅助 '（Ar）x L | 0.70 L/min |
| 截取锥孔径 | 0.7 mm | 雾化 '（Ar）x L | 0.85 L/min |
| RF 入射功 p | 1350 W | 测 L k 式 | 跳峰，3 点/u |
| RF，射功 p | 0.5 W | 停留 I 间 | 15 ms/point |
| 冷却 '（Ar）x L | 13 L/min | 扫描次\ | 200 |

测 K Re，选择质 L \ 185 D187，：质 L \ 190 监测[187]Os 对[187]Re 的贡献。

稀释剂[185]Re 金属粉：美国橡树岭国家实验室（ORNL）出 4，*中[185]Re 含 L 97.41％，按文献d 1 e处理成 $w$（Re）= 9.143 μg/g 的稀释剂；3.7 mol/L HCl 介质。）：f 根据所测 3 4 含 L 配制成 Y X E F。

Carius 管：j 8 耐高温高压的厚壁高硼玻璃安瓿瓶，主 C 部分长 20 cm D内径 1.3 cm D外径 1.9 cm，细颈部分长 6 cm D外径 1 cm D内径 0.7 cm。）：f 依次：近沸腾的 $CrO_3$ 和 $H_2SO_4$ 溶液 D近沸腾的 12 mol/L $HNO_3$ 浸煮 4 h，最后 7 次：高纯水清洗 O 充分干燥。

不锈钢套管：长 30 cm D内径 3 cm，装 Carius 管：。两端 6 螺旋帽，螺旋帽 h 6 孔，_供爆炸 I 泄压。

743 型强酸型阳离子交换树脂（粒 F 149 μm）：）：f：HCl 浸泡 " 夜，再：水浸泡后装入玻璃交换柱中。柱内径 8 mm D高 100 mm。：水洗至中性，待：。

水：经 Milli－Q 装置纯化的水，18 MΩ·cm；

HCl：经 " 超净室双瓶蒸馏处理的超级纯试剂；

$HNO_3$：MOS 纯，再经 " 微沸！高纯氮 ' 除 Os D聚四氟乙烯双瓶蒸馏除 Re 处理；

NaOH：优级纯；$Na_2O_2$：分析纯；丙酮：MOS 纯。此三 8 试剂 < 北京化工厂 / 4。

### 1.2　实验方法

准确；取 j K L 待测 3 4，！" 长细颈漏斗加入至 Carius 管底部。缓慢加液氮于 5 6 半杯乙醇的保温杯中，：玻棒搅拌调节至粘稠状。将 Carius 管置于该保温杯中，1 * 底部冷冻的条 c z，将准确；取的[185]Re 稀释剂，！" 长细颈漏斗也加入到 Carius 管底部，再加入 2 mL 10 mol/L HCl D4 mL 16 mol/L $HNO_3$。同 3 1 Carius 管底部冷冻的条 c z，：丙烷－氧 ' 火焰加热将 * 细颈部分封住。待回温后，放入不锈钢套管内，O 置于鼓风烘箱内，逐渐 n 温至 230 ℃，保温 12～24 h。冷却至室温后将 3 4 溶液转出，首先对溶液进行蒸馏处理，_期将 * 中的 Os _ $OsO_4$ 的形式蒸馏出，_避免[187]Os 对[187]Re 的影响。然后将蒸馏残液转入聚四氟乙烯烧杯中，蒸 + 至近干后，加入 10 mL 5 mol/L NaOH 溶液形成氢氧化物 q 淀，再加入 10 mL 经 NaOH 处理的丙酮，振荡 5 min，）被 q 淀吸附的 Re 进入丙酮相，提高 Re 的回收 p。 i j 步对于痕 L Re 的分析 V W 重要。经离心分离后，取液 C 部分进行分相，将富集 Re 的丙酮溶液转入聚四氟乙烯烧杯中，于 50 ℃加热赶尽丙酮，继 H 加热溶液至干。最后经 743 型强酸型阳离子交换树脂除钠盐后，x 出液待：ICP－MS 测 L。

## 2　结果与讨论

### 2.1　Re 回收率的提高

对于 Re 含 L 很低的 3 4，Re 的回收 p V W 重要。．：碱去除杂质离子是影响回收 p 最 < M 键的步骤。实验比较了两 8 k l。：王水溶解 8 份 5 知 Re 含 L 的黄铁矿，E 缩蒸馏液，，复除酸_后，加入 5 mol/L NaOH 溶液，6 & L 金属离子会形成氢氧化物 q 淀，取 * 中 4 份 3 4，？@ 离心去除 q 淀，然后：丙酮萃取 Re；对于另外 4 份 3 4，先


All rights reserved. http://www.ykcs.ac.cn

加入 X L 丙酮,振荡后,再离心去除 q 淀,然后取丙酮和碱溶液部分 1 分液漏斗中分相,回收 Re。结果 + 0 ,第 j 8 k l 的回收 p 较低( 48% ~65% ),P 不稳 K ;第二 8 k l 的回收 p 稳 K 1 70% 左右。u 见,氢氧化物 q 淀对 Re 6 明显的吸附 9 : , . 第二 8 k l 能 6 效减少吸附 9 : 造成的 Re 的损失,提高 Re 的回收 p 。

## 2.2　流程空白的降低

对于地质 3 4 中痕 L 元素的分析, x 程空白的控制也是决 K 实验成功的 M 键步骤。 x 程空白主要来自于实验环境与所 : 试剂 D实验器皿和 3 4 间的交叉污染。针对 i 些影响因素,本研究也采取了相 - 的措施。首先,实验均 1 超净室内完成, 0 P 采取严格的实验器皿清洗程序及采 : 经 " 再次纯化的超级纯试剂,同 I 根据不同 3 4 类型, 1 不同含 L 水平的实验室完成化学处理。 * 中,黄铁矿 D 岩 2 > 3 4 选择 1 “低含 L 水平”实验室, . 辉钼矿 > 3 4 则 1 “高含 L 水平”实验室。 * 次,实验中所 : 到的 5 mol/L NaOH 溶液 1 ) : f 也需经 " 丙酮萃取提纯处理。再 6 ,将蒸 + 所 : 器皿由玻璃烧杯改 < 聚四氟乙烯烧杯。采取 i 些措施后,能将全 x 程空白控制 1 j 个 Y 理的水平。

## 2.3　流程空白的测定

1 采取了 6 效的降低 x 程空白的措施后,比较了针对不同的 3 4 类型和采 : 不同的溶矿 k 式所得到的全 x 程空白结果,列于 % 2。

表 2　全流程空白试验

Table 2　Results of total procedure blank test

| 3 4 类型 | 溶 3 k 式 | 空白含 L m/ng | 3 4 类型 | 溶 3 k 式 | 空白含 L m/ng |
|---|---|---|---|---|---|
| 黄铁矿 | Carius 管 | 0.0055 | 岩 2 | Carius 管 | 0.0016 |
| 黄铁矿 | Carius 管 | 0.0016 | 辉钼矿 | Carius 管 | 0.0026 |
| 黄铁矿 | Carius 管 | 0.0014 | 辉钼矿 | Carius 管 | 0.0088 |
| 岩 2 | Carius 管 | 0.0033 | 辉钼矿 | 碱熔 | 0.5030 |

由 % 2 结果 u 见,对于黄铁矿和岩 2 > 3 4 ,采 : Carius管技术溶 3 , x 程空白能 6 效地控制 1 1 ~10 pg。对于碱熔 3 4 ,空白水平则 u 达到 ng 级, i u _ 认 < 是由于试剂及实验器皿 > 7 8 因素造成的。因此,Carius 管溶 3 X 于本研究中痕 L Re 的准确测 K。

## 2.4　质量分馏校正

1 ICP – MS 测 K 中,获得的同位素比值 j 般会偏离真实值, i 8 0 象被 ; < 质 L 分馏。Gilson > d6e 认 < 1 仪器 @ 口截取锥区域的空间电荷效 - ) 离子束中轻质 L 离子受到排斥 . 损失, 6 利于重质 L 离子进入质谱,引起同位素质 L 分馏。ICP – MS 的质 L 分馏 & 约 < 1% ,给测 K 带来了误差,所 _ 必须进行校正。

质 L 分馏校正 6 外标 l 和内标 l 两 8 。本实验 : 外标 l 校正。即测 K 标准溶液的同位素比值,由式( 1 )得到分馏 N \ $F$,由式( 2 )得到 3 4 的校正值。

$$F = R_m / R_n \quad (1)$$

$$R_c = R_m / F \quad (2)$$

式中, $R_m$ < 测 K 比值; $R_n$ < 标准溶液的参考比值; $R_c$ < 3 4 溶液的校正值。

## 2.5　测定结果

按照 1.2 实验 k l ,采取提高 Re 回收 p 和降低 x 程空白的措施,对黄铁矿 D岩 2 D毒砂 D辉钼矿 > 地质 3 4 中的痕 L 铼进行准确测 K ,结果列于 % 3。

表 3　地质样品中痕量铼的测定①

Table 3　Determination results of trace rhenium in geological samples

| 3 4 编号 | 3 4 类型 | ; 3 L m/g | 测 K 值② w/( ng · g$^{-1}$ ) |
|---|---|---|---|
| D626 – 1 – 2 | 黄铁矿 | 0.4038 | 1.15 ±0.01 |
| D622 – 1 – 1 | 黄铁矿 | 0.4018 | 1.32 ±0.02 |
| 92J2 – 2 | 岩 2 | 2.184 | 1.29 ±0.02 |
| 92J2 – 2 | 岩 2 | 1.092 | 1.29 ±0.02 |
| 92J2 – 2 | 岩 2 | 0.5240 | 1.27 ±0.04 |
| 92J2 – 2 | 岩 2 | 0.1740 | 1.23 ±0.04 |
| LX – 118 – 2 | 毒砂 | 0.4144 | 4.59 ±0.07 |
| LX – 118 – 7 | 毒砂 | 0.4031 | 2.62 ±0.04 |
| HGY4 | 辉钼矿 | 0.05928 | 9.40 ±0.09 |
| HGY4 | 辉钼矿 | 0.05947 | 9.46 ±0.09 |
| GBW 04436 | 辉钼矿 | 0.04807 | 17.48 ±0.26 |
| GBW 04436 | 辉钼矿 | 0.04720 | 17.55 ±0.25 |

① 辉钼矿 3 4 中 Re 含 L 的单位 < μg/g;

② “ ± ”号后 < 不确 K F ,是由 3 4 ; L 不确 K F( 0.3% ) D稀释剂 ; L 不确 K F( 0.3% ) D稀释剂标 K 不确 K F( 0.3% ) D质谱分馏校正不确 K F( 0.5% ) _ 及质谱测 K 不确 K F 叠加的计算结果。

由 % 3 u 见,对于黄铁矿和岩 2 > 3 4 , * Re 含 L 水平仅 < ng/g L 级, . 对于辉钼矿 3 4 , *

All rights reserved. http://www.ykcs.ac.cn

Re 含 L 水平< μg/g L 级。采：本实验 k l，对黄铁矿 D岩 2 D毒砂 D辉钼矿 > 3 4 的分析精密 F 均小于 2%，．要满足此精 F，则要求 $^{187}Re/^{185}Re$ 的同位素比值的质谱测 L 精密 F 1 0.5% 左右[d3e]。此外，从 % 3 也 u _看出，对岩 2 3 4 中的 Re 进行分析，1 取 3 L 相差近 10 倍的条 c z，4 次重复分析的平均结果< 1.27 ng/g，RSD < 3.89%( 2s )。

## 3　结语

由于目 f 黄铁矿和岩 2 > 标准物质中还没 6 Re 含 L 的标准值，_ 辉钼矿国家标准物质 GBW 04436 9 < 本研究的监控 3 4，重复分析结果也与 * 标准值( 17.39 ± 0.32 ) μg/g 吻 Y 较好，i 就说明采：Carius 管溶 3 技术，同位素稀释电感耦 Y > 离子 C 质谱 l 完全 u _准确测 K 黄铁矿和岩 2 > 地质 3 4 中的痕 L Re。

## 4　参考文献

d1e 黎彤，倪守斌. 中国 & 陆岩 2 圈的化学元素丰 Fd J e 地质与勘探，1997，33( 1 )：31 – 37.

d2e 杜安道，何红蓼，殷宁 ^，>. 辉钼矿的铼 – 锇同位素地质年 t 测 K k l 研究d J e 地质学报，1994，68( 4 )：339 – 347.

d3e 屈文俊，杜安道. 高温密闭溶 3 电感耦 Y > 离子 C 质谱准确测 K 辉钼矿铼 – 锇地质年 td J e 岩矿测试，2003，22( 4 )：254 – 257.

d4e 屈文俊，邹晓秋，孙亚莉，>. 痕 L 铼的同位素稀释中子活化分析d J e 分析化学，1995，23( 12 )：1386 – 1389 .

d5e 杜安道，赵敦敏，王淑贤，>. Carius 管溶 3 – 负离子热 % 面电离质谱准确测 K 辉钼矿铼 – 锇同位素地质年 td J e 岩矿测试，2001，20( 4 )：247 – 252.

d6e Gilson G R，Konglas D J，Fulford J E，et al. Non-spectroscopic Interelement Interference in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometryd J e *Anal Chem*，1988，60：1472 – 1474.

书讯

## 《岩石矿物分析》( 第三版 )征订启事

《岩石矿物分析》( 第一分册 )系地质矿产部组织 30 多位岩矿分析专家历时数年修订编纂的。本书第三版除保留了第二版中目前仍广泛使用的分析方法外，又增加了许多新技术和新方法，并补充了大量新的科研成果。全书分 56 章及附录，内容包括分析误差、样品制备、各种岩石、黑色金属、有色金属、稀有稀散金属、贵金属矿石、岩盐、天然卤水及盐水的化学成分分析方法，以及非金属矿化学成分分析和物理化学性能测试方法，还包括各种单矿物分析和有色金属矿石物相分析方法。几乎涉及我国所有矿种和元素周期表中所有元素( 不包括惰性气体及除铀、钍以外的锕系元素 )，每个元素有两种以上分析方法，包括重量、容量、光度、极谱和原子吸收等，介绍了各种常量、微量、痕量分析方法。

本书内容丰富，实用性强，是岩石矿物分析的“百科全书”。本书发行后受到地质、矿山、商检、环保等行业的广大分析测试工作者及相应专业科研院所、大专院校的科技工作者好评。现尚有少量存书，欢迎订购。

《岩石矿物分析》( 第一分册，第三版 )165 万字，1100 页，大 16 开，精装，每册定价 50 元( 1991 年价 )；邮寄每册加 10 元的包装邮寄费。欲购者请与《岩矿测试》编辑部联系；书款信汇、邮汇均可。款到发书、寄发票。

《岩矿测试》编辑部地址：北京百万庄大街 26 号 国家地质实验测试中心　　邮编：100037

联系人：朱 敏

电　话：( 010 )68999562，( 010 )68999563　　传　真：( 010 )68999563

E-mail：ykcs_zazhi@163.com



All rights reserved. http://www.ykcs.ac.cn