文章编号: 0254- 5357(2003)01- 0005- 05

同位素稀释等离子体质谱法测定岩石中的铂

杨 刚[1,2], 杜安道[1], 陈江峰[2], 屈文俊[1]

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 中国科学技术大学地球与空间科学学院化学地球动力学研究实验室, 安徽 合肥 230026)

摘要: 报道了以普通铂标准溶液标定^{198}Pt 稀释剂溶液的浓度, 采用同位素稀释等离子体质谱法测定岩石中的 Pt。稀释剂标定结果得到该^{198}Pt 稀释剂溶液的浓度为 19.76 μg/g(n= 4, RSD = 0.16%)。4 次测定标准物质 GBW 07293(取样量约 0.5 g, 推荐浓度 440 ±37 ng/g) 中 Pt 含量, 结果分别为 412.0 ±2.6 ng/g、495.9 ±2.7 ng/g、519.6 ±3.5 ng/g 和 677.3 ±3.8 ng/g。单份试样重复测量的相对标准偏差< 1%。由于铂族元素的块金效应, 各份平行测定的结果较分散。

关键词: 等离子体质谱; 同位素稀释法; 铂

中图分类号: O657.63; P597.1 **文献标识码**: A

铂族元素在地球和行星科学中的应用越来越广泛, 特别是在研究铂族矿床、地幔热程和陨石成因等领域。Walker 1997 年首次利用^{190}Pt-^{186}Os 同位素衰变体系对 IIAB 铁陨石和西伯利亚诺里尔斯克矿床进行了定年和示踪研究[1]。然而在利用^{190}Pt-^{186}Os同位素衰变体系研究地质方面的问题时, 受到了一些限制因素的影响。这些限制因素主要是^{190}Pt 在 Pt 的 6 个同位素中相对丰度最低, 只占 0.012 4%[1], 并且衰变常数很小。为了得到好的等时线, 就要求准确测定样品中 Pt 的含量。因而有必要建立一个准确分析 Pt 的测定方法。

1 实验原理

在同位素地球化学中, 同位素稀释法是最基本的测定元素浓度的方法之一。同位素稀释法作为一种绝对分析法, 是目前比较公认最准确的方法。同位素稀释法计算 Pt 含量的公式如下[2]:

$$C=\frac{M_S\times W_X\times(A_S-B_S\times R)}{W\times W_S\times(B_X\times R-A_X)} \quad (1)$$

同位素稀释法测定过程中稀释剂的加入量对实验结果的误差具有显著影响。稀释剂加得过多或者达到参考带来较大的实验误差。定义误差传递因子(M)来定量计算这种关系。

误差传递计算公式为:

$$M=\frac{(K\times\sqrt{R_X}+\sqrt{R_S})\times(K\times\sqrt{R_S}+\sqrt{R_X})}{K\times(R_X-R_S)} \quad (2)$$

最佳稀释比的公式为:

$$(N/S)_{OPT}=\sqrt{R_X\times R_S} \quad (3)$$

各公式中参数的涵义见表 1。

根据公式 2 和表 1, 误差传递因子(M)与稀释比(N/S), 样品和稀释剂中测定元素的原子比的函数关系见图 1。从图 1 得到当稀释比与最佳稀释比的比值在 0.05~ 18 倍内, 也就是稀释比(N/S)在 0.034~ 12.3 时误差传递因子可以小于 2。对于等离子体质谱(ICP-MS)来讲, 仪器最佳测量条件是当两个同位素比值为 1 的时候, 所以对于^{195}Pt/^{198}Pt 的比值为 1 的情况下, 稀释比(N/S)应该为 3.58。综合考虑最佳稀释比和仪器的最佳测量比, 拟定了适当的稀释比范围(见表 2)。

收稿日期: 2002-04-30; **修订日期**: 2002-10-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(4997301)

作者简介: 杨刚(1976-), 男, 重庆市忠县人, 硕博连读研究生, 地球化学专业。

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

表 1　公式中各个物理量的意义

Table 1　The meanings of the parameters in equations

符号	涵义	符号	涵义	
C	Pt 的含量(ng/g)	W_S	稀释剂中 Pt 的原子量	Pt　197.854 4
R	混合后 A、B 同位素原子个数比: A/B	A_S	稀释剂中 A 同位素的丰度	^{195}Pt　1.196%
M_S	稀释剂加入量(g)	B_S	稀释剂中 B 同位素的丰度	^{198}Pt　95.77%
W	样品质量(g)	A_X	样品中 A 同位素的丰度	^{195}Pt　33.70%
W_X	样品中 Pt 的原子量　Pt　194.931 2	B_X	样品中 B 同位素的丰度	^{198}Pt　7.23%
M	误差传递因子	R_X	样品中 A 和 B 同位素的比值	^{195}Pt/^{198}Pt　4.661
K	$K=(N/S)/(N/S)_{OPT}$	R_S	稀释剂中 A 和 B 同位素的比值	^{195}Pt/^{198}Pt　0.012 49
N/S	稀释比,即样品和稀释剂的原子个数比	$(N/S)_{OPT}$	最佳稀释比	Pt　0.68

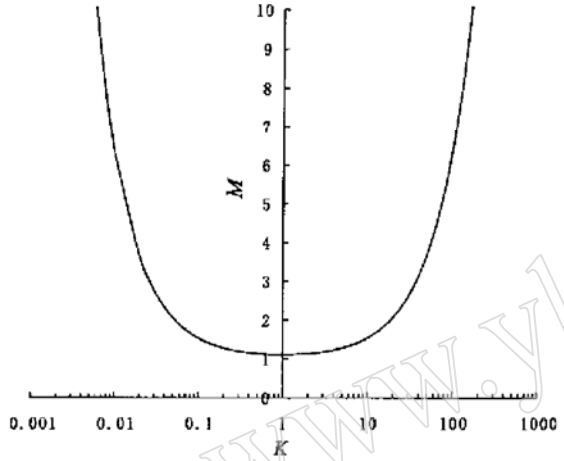

图 1　误差传递因子和稀释比的关系示意图

Fig. 1　The relationship of M and K

表 2　同位素稀释法测定 Pt 的浓度时稀释比选择范围

Table 2　The range of N/S for ICP-MS determination of Pt concentration

项　目	误差传递因子(M)	仪器测定原子个数比范围(R)	稀释比(N/S)
以^{195}Pt/^{198}Pt 的比值计算元素 Pt 的含量	1.15~ 1.29	0.5~ 1.0	1.55~ 3.58
以^{196}Pt/^{198}Pt 的比值计算元素 Pt 的含量	1.22~ 1.29	0.5~ 0.7	2.1~ 3.2

2　实验部分

2.1　主要试剂及仪器

基本试剂: 实验过程中所用的 HF 和 HCl 均经过双瓶蒸馏; HNO_3经过石英蒸馏器蒸馏纯化。全流程中所用的水均为 Milli-Q 超纯水。

^{198}Pt 稀释剂: 在约 2 mg 浓缩后的^{198}Pt 稀释剂(Oak Ridge 生产, Colorado State University Dr. J. W. Morgan 提供)中加入约 3 mL HCl, 浸泡过夜。然后加热 10 min, 再加入 20 mL HCl 并稀释到 100 mL, 待标。

普通 Pt 标准溶液的配制: 准确称取 Pt 带(w=99.999%, 美国 ESPI 公司) 0.011 44 g 于 50 mL 烧杯中, 加入 2.5 mL 15.8 mol/L HNO_3、4 mL HCl 和 0.2 g 光谱纯 NaCl; 加热微沸约 1~ 2 h。当溶液快蒸干时, 用数滴 HCl 赶 HNO_3三次, 最后用 40 mL HCl 溶解。本实验配制的普通 Pt 标准溶液中 Pt 的浓度为: 107.9 μg/g, HCl 浓度为 4 mol/L。

国家一级标准物质 GBW 07293 是与铜镍硫化物伴生的贫铂辉石橄榄岩。

质谱仪: 本实验所使用的仪器是美国 TJA 公司生产的 PQ Excell-ICP-MS 仪。处理好的样品在用 ICP-MS 进行测量时: 采用跳峰模式; 扫描 100 次; 数据采集时间 24 s。通过 Pt 标准溶液测定求得的 Pt 同位素的质量分馏校正系数, 并将此系数应用到同位素稀释法测定中。由于 Pt、Re 和 Os 三种元素之间的化学分离比较完全, 故质谱测定中此三元素之间基本上无质量干扰。但是^{196}Hg 和^{196}Pt 以及^{198}Hg 和^{198}Pt 具有相同的质量数, 在质谱测量的时候可能产生严重的质量干扰。所以对每次测定都应该利用^{200}Hg 进行监测 Hg 的信号, 并通过 Nier 值来扣除^{196}Hg 和^{198}Hg 分别对^{196}Pt 和^{198}Pt 的贡献。

2.2　Pt 稀释剂的标定

同位素比值测定: 分别称取适量的^{198}Pt 稀释剂溶液和普通 Pt 标准溶液, 用高纯水全部稀释到约 10 ng/g, ICP-MS 测定同位素比值。

稀释剂浓度标定: 按照^{196}Pt/^{198}Pt 的测量比值分别为 0.28、0.5 和 0.6 时, 准确称取一定质量的

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

普通 Pt 标准溶液 3 份, 计算得到的稀释比(N/S)为 5.21 、2.73 和 2.11, 加入^{198}Pt 稀释剂, 在密封情况下, 145 ℃加热 3 h, 以达到同位素交换平衡。

处理好的样品用 ICP-MS 进行测定。采用^{196}Pt/^{198}Pt按式(1)计算稀释剂的浓度。

2.3　GBW 07293 中 Pt 的分离富集流程

准确称取 0.500 0 g 样品到 20 mL 的 Teflon 小瓶中, 用水润湿。根据标准物质 GBW 07293 标准浓度和最佳稀释比公式估计应加入^{198}Pt 稀释剂的质量, 然后再分别加入 2 mL HF, 2 mL HCl 和 0.5 mL优级纯乙醇。密闭容器, 在 120 ℃条件下加热 24 h。加热完毕后, 打开盖子, 将 Teflon 小瓶放置在电热板上, 在 90~ 95 ℃下将溶液完全蒸干, 除去 HF, 再往 Teflon 小瓶中加入 2mL 浓 HCl 和 1~ 2 mL 高纯浓 HNO_3, 密闭加热 30 min。溶解后的溶液转入玻璃烧杯中, 在电热板上蒸发至近干; 然后加入少量水, 再蒸发至近干, 最后用水稀释到 10mL[3]。用 HCl 调节溶液 pH 值在 1~ 2。将调节好酸度的溶液上阳离子交换柱, 收集流出液和 2 mL 0.3 mol/L HCl 洗柱溶液。

淋洗液可用 ICP-MS 直接测定。

2.4　阳离子交换树脂的分离效果

为了检测化学流程的回收率, 进行了阳离子交换树脂对各种金属离子交换效果的研究。所用的树脂类型为: 强酸性阳离子交换树脂 1 号(南开大学), 175~ 124 μm(80~ 100 目)。阳离子交换柱长为 10 cm, 内径 8 mm。每次上柱体积为 5 mL, 水洗 3 mL, 收集流出液体积 8 mL。实验结果见表 3。

表 3　阳离子交换树脂对几种共存元素的分离效果

Table 3　The separation effect of the ion exchange resin on some elements

元素	离子总量 m/μg		回收率/%
	上柱前	上柱后	
Pt	49	31.12	64
Re	2	1.56	78
Cu	44 725	0.4	0.001
Fe	14 995	240	1.60
Ni	25 475	0.4	0.002

由表 3 可知, 绝大多数的阳离子都不能通过阳离子交换树脂。虽然 Pt 只有 64% 通过了阳离子交换树脂, 但是对于同位素稀释法来讲这样的回收率已经可以满足准确测定的需要。所以通过阳离子交换树脂可以除去溶液中绝大多数的金属离子, 有利于 Pt 的准确测量。

3　实验结果与讨论

3.1　Pt 稀释剂的标定结果

普通 Pt 标准溶液和^{198}Pt 稀释剂溶液的同位素组成测试结果如表 4。由表 4 可见本实验所测普通铂带中^{190}Pt 的丰度(A)是 0.012 03 ± 0.000 42%, Walker 的实验结果是 0.012 4%[1], 所得到的结果在误差范围内一致。

^{198}Pt 稀释剂的浓度利用同位素稀释法公式计算得到, 其中^{196}Pt/^{198}Pt 比值的分馏通过普通 Pt 标准溶液来监测和校正。实验结果如表 5。

表 4　普通 Pt 标准溶液和^{198}Pt 稀释剂溶液的同位素组成

Table 4　The isotopic compositions of the common Pt standard solution and ^{198}Pt spike solution　　A/%

同位素	^{198}Pt 稀释剂溶液		普通 Pt 标准溶液		
	本实验室测定值	Morgan 测量值①	本实验测定值	ICA1 推荐值[4]	TJA 公司推荐值
^{190}Pt	0.000 47 ±0.000 22	0	0.012 03 ±0.000 42	0.01 ±0.01	0.012
^{192}Pt	0.014 ±0.001 4	0.014	0.789 6 ±0.004 5	0.79 ±0.05	0.78
^{194}Pt	0.806 ±0.004	0.817 5	32.60 ±0.20	32.9 ±0.5	32.80
^{195}Pt	1.196 ±0.006	1.201 6	33.81 ±0.18	33.8 ±0.5	33.70
^{196}Pt	2.216 ±0.012	2.195 8	25.42 ±0.16	25.3 ±0.5	25.40
^{198}Pt	95.77 ±0.013	95.771	7.364 ±0.020	7.2 ±0.2	7.23

① 资料来源于私人通讯, 2000 年。

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

表 5　^{198}Pt 稀释剂溶液的浓度

Table 5　The concentration of ^{198}Pt spike solution

样品编号	m(普通 Pt)/μg	m(^{198}Pt)/g	^{196}Pt/^{198}Pt 比值测定		w(Pt)/(μg·g^{-1})	
			实测值	误差	^{198}Pt 稀释剂	标准偏差
Pt-1	10.933	0.528 48	0.282 5	0.002 1	19.79	0.21
Pt-2	11.106	0.281 09	0.487 0	0.002 1	19.78	0.12
Pt-3	11.166	0.218 49	0.602 0	0.002 7	19.72	0.13

由表 5 计算结果可见: 本实验室配制的^{198}Pt 稀释剂的浓度为 19.76 ±0.16 μg/g。三次测量的相对标准偏差为 0.16% 。

3.2　GBW 07293 标准物质中 Pt 的浓度

由 4 份平行样品得到的 GBW 07293 标准物质中 Pt 的浓度见表 6, ^{195}Pt/^{198}Pt 比值的分馏校正同^{196}Pt/^{198}Pt 比值的方法。GBW 07293 的推荐取样量为 40 g, Pt 的标准值为 440 ±37 ng/g。4 份结果的范围为 412.0~ 677.3 ng/g, 4 次结果的重复性较差。

表 6　GBW 07293 标准物质中 Pt 的含量

Table 6　The concentration of Pt in reference material GBW 07293

样品编号	$m_{样品}$/g	m(^{198}Pt)/ng	^{195}Pt/^{198}Pt 比值测定		w(Pt)/(ng·g^{-1})	
			实测值	误差	实验结果	标准偏差
GBW 07293-1	0.502 5	143.05	0.560 6	0.002 1	495.9	2.7
GBW 07293-2	0.505 2	145.34	0.472 6	0.002 1	412.0	2.6
GBW 07293-3	0.500 1	149.81	0.699 6	0.002 7	677.3	3.8
GBW 07293-4	0.503 6	143.55	0.583 3	0.002 7	519.6	3.5

将本文用同位素稀释法得到的数据与文献[5]用 10 g 样品采用铅试金-DDO 光度分析法得到的数据进行比较(图 2)。虽然用同位素稀释法得到的数据较少, 但仍然可以从图 2 中看出用同位素稀释法得到的 Pt 的浓度(412.0~ 677.3 ng/g) 比用铅试金-DDO 光度分析法得到的浓度(440 ±37 ng/g) 要高。但是不论是用同位素稀释法还是用铅试金-DDO 光度分析法得到的数据的重现性都分散。铅试金-DDO 光度分析法每份样品的质量是 10 g, Pt 的 RSD 达到了 14.5% 。这说明重现性差是由样品本身的不均一性所引起的。GBW 07293 标准物质的制备过程中进行了充分的混匀, 并且粒径小于 96 μm(160 目)。但 Pt 含量测定结果重现性差源于 Pt 在该样品中的块金效应很强, 这对以后进行^{190}Pt-^{186}Os 定年具有重要的指导作用。也就是说, 由于 Pt 在样品中的分布很不均匀, 所以在测定 Pt、Os 浓度时必须用同一份样品, 否则得到的^{190}Pt/^{188}Os 将会有很大的误差, 甚至可能是错误的。

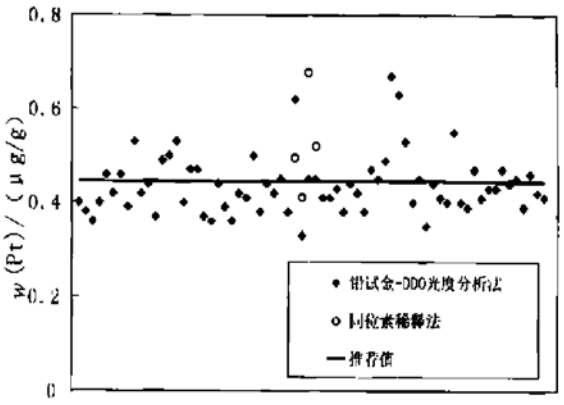

图 2　GBW 07293 中 Pt 的浓度数据统计图

Fig. 2　The data statistics chart of Pt content in standard material GBW 07293

另外用同位素稀释法得到的 Pt 浓度的标准偏差较小, 单份试样的重复测定结果相对误差不超过 0.5% 。在标定同位素稀释剂时单次标定的相对标准偏差也在 0.6% 左右。这说明同位素稀释法测定样品中的元素浓度具有较高的精度。

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

4 结论

由于本实验^{198}Pt 稀释剂中的^{198}Pt 只有 95.77%, 所以误差传递因子小于 2 时的稀释比 (N/S) 在 0.034~ 12.3 内, 也就是在 360 倍的范围内, 带来的误差较小。这个范围与其它同位素体系相比并不算大, 这是由于^{198}Pt 稀释剂的富集程度还不够高的缘故。考虑到 ICP-MS 的测量比对误差的影响, 实际稀释比(N/S) 选在 2~ 3。

①^{198}Pt 稀释剂是用普通 Pt 标准溶液进行标定的。本实验得到稀释剂的浓度为 19.76 ±0.03 μg/g。由于两者都是溶液, 所以 Pt 的分布很均匀。因此三份平行标定的浓度的精度(RSD) 达到了 0.16% 。

②利用 ICP-MS 对 GBW 07293 标准样品中 Pt 的含量进行测量, 测试结果为 412.0~ 677.3 ng/g, 单份试样重复测试的相对误差在 0.5% 左右。由于 Pt 本身具有较强的块金效应, 所以各份试样测定的浓度结果的重复性较差。

③由于自然界样品中 Pt 存在很强的块金效应, 所以利用^{190}Pt-^{186}Os 衰变体系进行定年研究时, 必须使用同一份样品, 否则会带来较大的实验误差。

致谢: 感谢 Colorado State University 的 J. W. Morgan 提供的^{198}Pt 稀释剂。对何红蓼研究员在仪器测试和王淑贤、孙德忠在实验流程中给予的帮助一并表示感谢。

5 参考文献

[1] Walker R J, Morgan J W, Beary E S, et al. Applications of the ^{190}Pt-^{186}Os Isotope System to Geochemistry and Cosmochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997, 61(22): 4799—4807.

[2] Webster R K. Mass Spectrometric Isotope Dilution Analysis [A]. In: Smales A A, Wager L R (eds.). Methods in Geochemistry[M]. New York: Interscience, 1960. 202—246.

[3] Morgan J W, Walker R J. Isotopic Determinations of Rhenium and Osmium Using Fusion, Distillation, and Ion Exchange Separations, as Applied to Meteorites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1989, 222: 291—300.

[4] Paul De Bièvre, Marc Gallet, Norman E Holden, et al. Isotopic Abundances and Atomic Weights of the Elements [J]. *J Phys Chem Ret Data*. 1984, 13(3): 876.

[5] 鄢明才, 王春书, 顾铁新, 等. 铂族元素地球化学标准物质的研制[J]. 岩矿测试. 1998, 17(1): 1—21.

The Measurement of Pt in Rocks by Isotope Dilution ICP-MS

YANG Gang[1,2], *DU An-dao*[1], *CHEN Jiang-feng*[2], *QU Wen-jun*[1]

(1. National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China;
2. Academy of Earth and Space Sciences, Laboratory for Chemical Geodynamics, University of Science and Technology of China, Hefei Anhui 230026, China)

Abstract: The accurate Pt spike calibration and chemical procedures for sample digestion are reported in this paper. The ^{198}Pt spike was calibrated by isotope dilution with common Pt standard solution. The concentration of ^{198}Pt spike is 19.76 μg/g (n= 4, RSD= 0.16%). The Pt content in standard reference material GBW 07293 (~ 0.5 g, the recommended concentration is 440 ±37 ng/g.) was determined for four times. The results are 412.0 ±2.6 ng/g, 495.9 ± 2.7 ng/g, 519.6 ±3.5 ng/g and 677.3 ±3.8 ng/g. The internal precision of each run is better than 1% RSD. Because of the "nugget effect" of the platinum group elements, the four results of the standard reference material of GBW 07293 are dispersed.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); isotope dilution; platinum

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