

改进的卡洛斯管溶样等离子体质谱法 测定地质样品中低含量铂族元素及铼的含量

漆 亮^{1,2*}, 周美夫², 严再飞¹, 皮道会¹, 胡 静¹

(1. 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, 贵州 贵阳 550002; 2. 香港大学 地球科学系, 香港)

摘 要: 报道了一个改进的卡洛斯管溶样等离子体质谱法测定地质样品中铂族元素及 Re 含量的新方法。将封闭的卡洛斯管置于高压釜中, 然后在高压釜中加水, 密封在高压釜中的水在高温下产生的外压将会抵消卡洛斯管中由酸产生的内压, 这样就可以避免传统的卡洛斯管在高温高压下可能发生爆炸的危险。由此可以加大取样量, 降低铂族元素测定过程中的块金效应及检出限, 使超低含量铂族元素的测定成为可能。12 g 样品在 75 mL 卡洛斯管中用 35 mL 王水于 320 °C 溶解 15 h, 基本上可以使各种地质样品中的铂族元素矿物完全溶解。一次溶样可以测定全部铂族元素及 Re, 全流程空白值极低, 国际标样测定结果稳定可靠。

关键词: 卡洛斯管; 高压釜; 铂族元素; 铼; 等离子体质谱

中图分类号: P599; P597 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2006)06-0667-08

An improved Carius tube technique for digesting geological samples in the determination of PGEs and Re by ICP-MS

QI Liang^{1,2*}, ZHOU Mei-fu², YAN Zai-fei¹, PI Dao-hui¹ and HU Jing¹

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute Of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Department of Earth Sciences, The University of Hong Kong, Hong Kong SAR, China

Abstract: An improved Carius tube technique is developed for digesting geological samples in the determination of platinum group elements (PGEs). The Carius tube is placed in a custom made high pressure autoclave filled with water to balance the internal pressure of the Carius tube. As a result, the possible explosion of Carius tube can be avoided. Thus the sample size can be increased, and the nugget effect and detection limits can be decreased compared with normal Carius tube technique. This new technique is capable of digesting 12 g samples in a 75 mL Carius tube with 35 mL *aqua regia* at 320 °C, and Re and all the PGEs can be measured. The procedural blank is very low and the results of international reference materials are excellent.

Key words: Carius tube; high pressure autoclave; PGE; rhenium; ICP-MS

0 引 言

铂族元素是了解部分熔融, 核-幔、壳-幔相互作用以及岩浆演化有效的示踪剂。但是铂族元素在地质样品中含量极低, 分布极不均匀, 具有块金效应, 因此必须取大量的样品对铂族元素进行分离富集, 才能得到准确度高和重现性好的结果。目前对

地质样品铂族元素进行分解和分离富集的方法有: 硫化镍火试金结合碲共沉淀法^[1-10]、过氧化钠分解共沉淀法^[11-13]、酸溶结合碱熔分解碲共沉淀或离子交换分离富集法^[14-17]、卡洛斯管 (Carius tube) 王水高温高压分解碲共沉淀或离子交换分离富集法^[18-26]。

在这些分析方法中, 火试金法是富集铂族元素的经典分析方法, 国内外分析工作者对此方法做了

收稿日期 (Received): 2006-03-20; 改回日期 (Revised): 2006-05-21; 接受日期 (Accepted): 2006-06-16

基金项目: 国家自然科学基金 (40573049)

作者简介: 漆亮 (1964-), 男, 高级工程师, 岩矿测试和地球化学专业。

* 通讯作者 (Corresponding author): QI Liang, E-mail: qiliangku@hotmail.com, Tel: +86-851-5891437

大量的工作^[1-10]。此方法的优点是取样量大,可以克服块金效应,所有的铂族元素均能富集。但是此方法的缺点是使用了大量的试剂,空白值较高,测定基性岩中低含量的铂族元素有困难。高洪涛等^[1]、吕彩芬等^[4]和 Sun *et al.*^[10]应用共沉淀法、离子交换法将镍粉进行提纯,降低了流程的空白值。火试金法的另一个缺点是碲共沉淀后大量的 Cu 和 Ni 严重干扰 Ru、Rh 和 Pd 的 ICP-MS 测定。

直接碱熔法的优点是所有铂族矿物可以直接被过氧化钠分解^[11-13],缺点是过氧化钠试剂用量大,通常为样品量的 5 倍以上,且过氧化钠不能被提纯。样品量也不宜过大,通常为 2 g 左右,增大取样量会使蒸发脱硅过程困难,溶液会发生爆沸现象,导致样品损失或样品交叉污染,很难控制。低样品量将导致方法重复性差。

酸溶结合碱熔方法是用氢氟酸和王水先分解样品^[14-17],使样品中的大量二氧化硅挥发除去,然后再用过氧化钠熔融分解。此方法的优点是除过氧化钠外所有试剂均可以提纯,因而流程空白值非常低,样品量也可以增加到 10 g,可以满足基性岩中低含量铂族元素分析的要求。但此方法的最大缺点是不能测定 Os,因为在样品溶解过程中 Os 已挥发损失。笔者成功地用此方法^[17]分解了基性、超基性岩样品,样品量达到 10 g。此方法用硼酸络合氢氟酸分解后的氟化物沉淀,使沉淀量由大约 5 g 降低至约 0.1 g,大大降低了过氧化钠的用量,降低了空白值,操作更为简便。

卡洛斯管和 HPA-S (high-pressure asher) 溶样方法由于具有密封性,通常用于测定 Os 含量及 Re-Os 同位素定年^[18-26]。此方法用逆王水在密封的玻璃管中于 220~240 °C 分解样品。在高温高压下铂族元素矿物(除铬铁矿外)能被王水有效分解。由于所用的酸很容易用亚沸蒸馏提纯,并且由于密封,试剂用量少,因此卡洛斯管分解方法是所有方法中空白值最低的。其主要缺点是取样量少,通常为 0.5~2 g,王水的加入量通常不超过其总体积的三分之一,并且由于高温高压有一定的危险性。增加取样量,势必增加王水用量,这样也就增加了卡洛斯管爆炸的可能性。

本研究用卡洛斯管结合高压釜的溶样方法,将卡洛斯管置于高压釜中,密封在高压釜中的水在高温下产生的外压将会抵消卡洛斯管中由酸溶液产生的内压,避免了传统的卡洛斯管在高温高压下可能发生爆炸的危险,这样可以增大取样量至约 12 g,提

高溶样温度至 320 °C。Re、Os、Ir、Ru 和 Rh 的全流程空白值小于 0.002 ng/g, Pt 和 Pd 的全流程空白值小于 0.02 ng/g。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

测试工作在香港大学地球科学系 VG PQ ExCell ICP-MS 仪器上完成。每次测试前,为了降低仪器本底,所有进样系统,包括雾化器、雾化室、样品锥和矩管都仔细清洗。2% HNO₃ 溶液的铂族元素和 Re 的仪器背景值通常小于 20 cps,仪器灵敏度通常调整为 1 μg/L ¹¹⁵In 信号强度大于 50 000 cps,相对标准偏差(RSD%)通常小于 3%。为了避免记忆效应,特别是测定 Os 时严重的记忆效应,本实验采用雾化器自吸进样,这样可以缩短进样管道,与自动进样相比其记忆效应有明显的降低。仪器工作参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

Table 1 Instrumental operating parameters

工作参数 Parameter	设定值 Value	工作参数 Parameter	设定值 Value
仪器 Instrument	VG PQ ExCell	扫描次数 Number of sweeps	30
功率 Power	1 350 W	每个质量通道数 Channels per mass	3
反射功率 Reflected power	< 2 W	测定方式 Detection mode	Peak jump
冷却气 Cooling gas	13 L/min	停留时间 Dwell time	10 ms
辅助气 Auxiliary gas	0.80 L/min	样品锥 Sampling cone (Ni)	1 mm
雾化器 Nebulizer gas	0.75 L/min	截取锥 Skimmer cone (Ni)	0.7 mm

1.2 主要试剂及溶液

HCl 和 HNO₃ 通过亚沸蒸馏提纯。实验用水为 Millipore 18 MΩ·cm。

Te 溶液 (1 g/L): 0.25 g 光谱纯 TeO₂, 溶于 10 mL 热 HCl 中,蒸馏水稀释至 200 mL。

SnCl₂ 溶液 (200 g/L): 取 100 g 分析纯 SnCl₂ 溶于 500 mL 8 mol/L 的 HCl 溶液中,加热至沸,加入 8 mL 1 g/L 的 Te 溶液,继续加热至 Te 沉淀凝聚,再重复一次。冷却过滤,即得提纯铂族元素后的 SnCl₂ 溶液。

同位素稀释剂: 各同位素稀释剂为 ¹⁰¹Ru、¹⁰⁵Pd、

^{194}Pt 、 ^{193}Ir 、 ^{185}Re 和 ^{190}Os (US Services Inc), 其丰度值见表 2。

表 2 同位素稀释剂及其丰度
Table 2 Isotopic abundances of the spike

同位素 Isotope	丰度 Abundance (%)	同位素 Isotope	丰度 Abundance (%)
^{195}Pt	3.78	^{99}Ru	0.24
^{194}Pt	95.06	^{101}Ru	96.03
^{106}Pd	2.35	^{191}Ir	0.67
^{105}Pd	96.58	^{193}Ir	99.33
^{185}Re	94.36	^{190}Os	91.95
^{187}Re	5.64	^{192}Os	4.27

铂族元素标准溶液: 铂族元素标准储备液 Pt、Pd、Rh、Ru、Ir 和 Au 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (AccuStandard, USA) 用于稀释剂校正和测定单同位素元素 Rh 的标准溶液。

P507 树脂: 上海跃龙化工厂。

阳离子交换树脂: Dowex 50 WX 8 (200~400 目)。

阴离子交换树脂: AG 1-X8(200~400 目, Biorad)。

离子交换柱: 离子交换柱内径为 5 mm, 长度为 100 mm, 上部为 30 mL 的储液器。称取 0.5 g P507 树脂, 放入交换柱中, 垫上一层玻璃棉, 然后加入 1 g 阳离子交换树脂。用 25 mL 4 mol/L 的 HCl 溶液清洗树脂, 然后用 20 mL 0.5 mol/L 的 HCl 溶液平衡。此混合交换柱用于分离 Cu、Ni、Zr 和 Hf 等干扰元素。

1.3 实验装置

实验用卡洛斯管长约 215 mm, 内径 21 mm, 外径 25 mm, 内部容积约 75 mL, 总体积约 110 mL, 实验前用 60% 的王水加热煮 5 h, 蒸馏水清洗干净后加热到 560 $^{\circ}\text{C}$, 保持约 8 h 后退火。

实验用自行设计的高压釜内部容积约 172 mL (图 1), 用于提高溶样温度, 防止卡洛斯管爆炸。

实验用自行设计的 Os 蒸馏装置(图 2), 用于 Os 的蒸馏分离, 使用前用热王水清洗, 并加热到 400 $^{\circ}\text{C}$ 以降低其空白值。

1.4 实验步骤

准确称取 12 g 样品于卡洛斯管中, 加入适量的 ^{101}Ru 、 ^{105}Pd 、 ^{194}Pt 、 ^{193}Ir 、 ^{185}Re 和 ^{190}Os 稀释剂, 加入 25 mL HNO_3 , 15 mL HCl, 按文献 [24] 描述的方法封

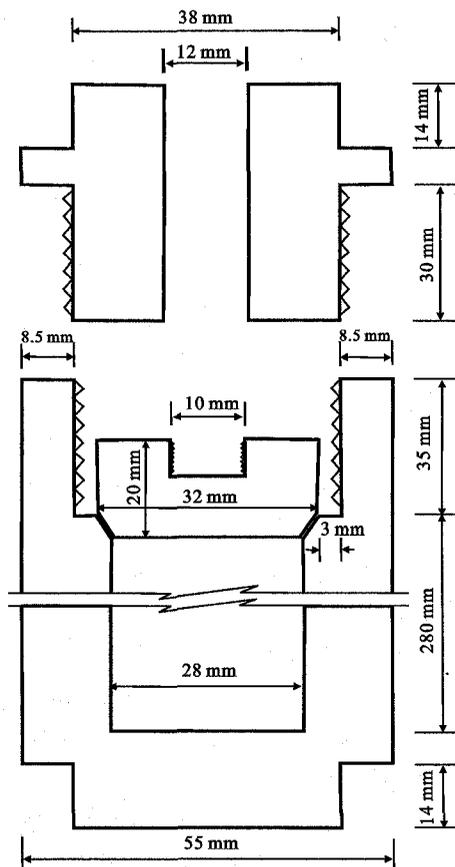


图 1 不锈钢高压釜

Fig. 1 Sketch diagram of a stainless steel high pressure autoclave

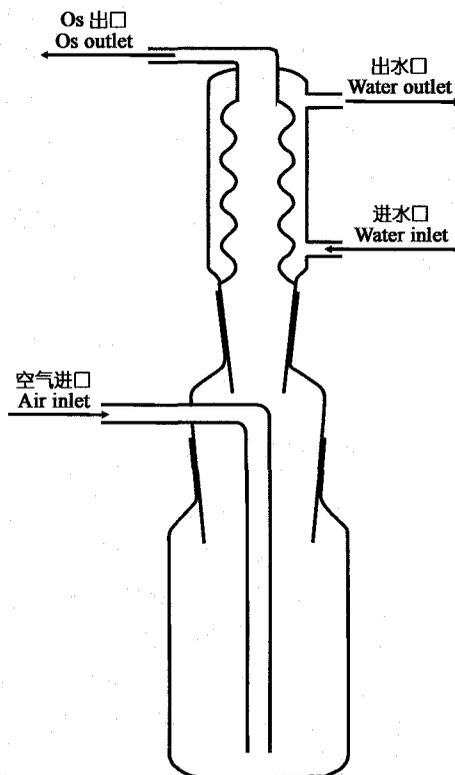


图 2 Os 蒸馏装置

Fig. 2 Sketch diagram showing an Os distillation system

闭卡洛斯管。将封闭的卡洛斯管放入容积为 172 mL 的不锈钢高压釜中,加入约 55 mL 水,将高压釜用铜塞密封,旋紧螺帽,然后放入电热烘箱中于 320 °C 加热 15 h。

将高压釜取出,在空气中慢慢冷却后,将其螺帽旋松,用一螺丝从螺帽上的小孔中伸入将铜塞拔松(图 1),然后再完全拧开螺帽以避免危险。将卡洛斯管取出,放入冰箱的冷冻室内 2 h。戴上防护面具,小心打开卡洛斯管,将样品溶液完全转移至 50 mL 离心管中并离心 6 min(2 000 r/min)。

将上部清液转移至 Os 蒸馏装置中(图 2),打开水冷装置,加热至刚好沸腾进行 Os 的蒸馏分离,在装置的进气口通入净化后的空气,每秒大约 2~4 个气泡。Os 用 5 mL 8% 的 HCl 溶液吸收,将吸收管放入冰水中,约 90 min 可以将 Os 蒸馏完全。

将蒸馏过的剩余溶液转移至 125 mL Savillex Teflon 烧杯中,蒸干,加入 6 mL HCl 再蒸干,反复两次以赶尽 HNO₃,用 25 mL 6 mol/L 的 HCl 溶解残渣,然后转移至 50 mL 离心管中定容至 50 mL,再次离心 6 min。取出约 8 mL 用于阴离子交换分离 Re,其余溶液用于铂族元素的 Te 共沉淀分离。共沉淀分离手续可参见文献[11, 13]。

Te 沉淀过滤后,将滤膜及沉淀放入原烧杯中,用 2 mL 王水溶解沉淀,取出滤膜,蒸发至近干,用 5 mL 10% 王水溶解,然后转移至 15 mL 离心管中,定容至约 10 mL。将此溶液离心 3 min,将上部清液通过上述混合离子交换柱,用以分离 Cu、Ni、Zr 和 Hf 等干扰元素,溶液用原烧杯承接,在电热板上低温蒸发至约 3 mL,转移至 15 mL 离心管中用于 ICP-MS 测定。

2 结果和讨论

2.1 Os 的分离及测定

有两种方法用于 Os 的分离,一种是溶剂萃取,另一种是利用 OsO₄ 的挥发特性进行蒸馏分离^[18-26]。蒸馏分离具有较高的回收率,通常用 H₂O₂、H₂SO₄、CrO₃ 和 Ce(SO₄)₂^[21, 24, 27, 28] 等氧化剂加速 Os 的氧化蒸馏。由于 Os 在卡洛斯管中已经被氧化成最高价,因此笔者认为可以不加上述氧化剂,氧化剂的加入有可能会增加空白值。

本实验用自制的蒸馏装置(图 2)进行蒸馏。将上述溶液转移至蒸馏瓶中,加热至沸腾,通入净化后

的空气,每秒大约 2~4 个气泡。Os 用 5 mL 8% 的 HCl 溶液吸收,将吸收管放入冰水中。由于使用了水冷装置,水及酸蒸汽不会被蒸出,电热板温度也不需要准确控制,只需要将溶液加热至刚好沸腾就可以了。

图 3 是 Os 的蒸发曲线。为了模拟实际样品中 Os 的蒸发行为,在 10 g 玄武岩样品中(Os 含量低于 0.1 ng/g)加入 50 ng Os 标准溶液,按上述方法进行分解和蒸馏。由图 3 可以看出,大约 85% 的 Os 在前 30 min 就被蒸出,90 min 可以使 95% 的 Os 蒸出。

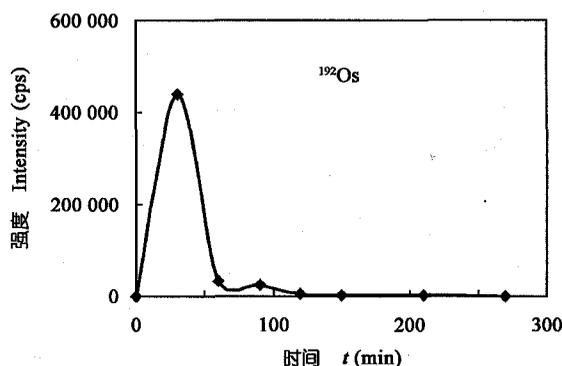


图 3 Os 蒸馏曲线

Fig. 3 Variation of the Os evaporation curve with time

用 ICP-MS 测定时,Os 在其最高氧化态(8 价)时有严重的记忆效应,用 HCl 清洗后,信号会很快降低,但再用 HNO₃ 清洗时信号又会增高。通常用 30% H₂O₂ 和 5% HNO₃ 交替清洗,大约需要 10 min 使信号降到本底值^[27]。本实验采用自吸进样,大大地缩短了进样管道,用 8% HCl 清洗,只需要约 90 s 就可以将信号从大约 50 000 c/s 降到 100 c/s。由于样品溶液同样为 HCl 介质,因此信号降低后不会再升高,从而避免了样品交叉污染。

2.2 Re 的分离及测定

阴离子交换树脂 AG 1-X8 已成功地用于 Re 和铂族元素的分离。虽然 Jensen *et al.*^[29] 对 Pearson *et al.*^[22] 的分析流程进行了改进,但单同位素元素 Rh 的回收率太低而不能测定,因此在本实验中,上述 8 mL 溶液仅用于 Re 的分离。

将 0.5 g 阴离子交换树脂装柱。将上述 8 mL 样品溶液过柱,用 20 mL 3 mol/L HCl 淋洗杂质,这时部分铂族元素将被洗脱,最后用 20 mL 9 mol/L HNO₃ 洗脱 Re,将溶液蒸干,然后用 5 mL 8% 的 HNO₃ 溶解,用同位素稀释 ICP-MS 法测定。

2.3 铂族元素的分离、干扰消除及测定

上述剩余的 42 mL 溶液用于铂族元素的共沉淀分离。经过共沉淀分离后的溶液含有大约 100 ng/mL 的 Cu、Ni 和 Zr(10 mL 溶液),对于低含量 Ru、Rh 和 Pd 的测定仍然有较大的干扰。虽然干扰可以通过计算扣除,但仍然会带来较大误差,最好的办法就是将干扰元素除去。

阳离子交换树脂可以有效去除 Cu 和 Ni 等阳离子,但对铂族元素测定干扰比较严重的 Zr 和 Hf 不能有效去除。P507 萃淋树脂虽通常用于稀土元素的分离富集,但此树脂对 Zr 和 Hf 强烈吸附。本实验将这两种树脂装在同一交换柱上,在约 5% 的王水介质中,所有铂族元素可以通过交换柱,而干扰元素将留在柱上,因此可以同时有效地去除所有干扰元素。

Pt、Pd、Ru 和 Ir 用同位素稀释法测定^[11, 17], 单同位素元素 Rh 用外标法测定。由于在分离富集过程中不可避免地会有铂族元素损失,因此最好加入一个内标元素,并且最好在实验的开始就加入,这样可以对实验过程中的损失进行补偿。由于没有一个元素在分离富集过程中性质与铂族元素相近,在样品中含量又极低,因此除铂族元素外没有一个元素可以作为分离富集铂族元素的内标。铂族元素稀释剂本身就是铂族元素,它们具有相同的性质,是理想的内标元素,然而 ICP-MS 仪器仅能测定总的强度值(包括稀释剂和样品本身含有的铂族元素),作为内标元素,必须计算稀释剂本身的强度值。根据已知的稀释剂丰度和铂族元素自然丰度值以及测定的两个同位素的总强度值,就可以计算稀释剂本身的强度值。由于 Pt 在 Te 共沉淀分离过程中与 Rh 的回收率都很高,并且回收率基本一致,因此本实验选择¹⁹⁴Pt 稀释剂作为测定 Rh 的内标元素。¹⁹⁴Pt 稀释剂强度的计算公式推导如下:

$$I_{S194} + I_{N194} = I_{T194} \quad (1)$$

$$I_{S194} \times \frac{A_{S195}}{A_{S194}} + I_{N194} \times \frac{A_{N195}}{A_{N194}} = I_{T195} \quad (2)$$

式中: I_{S194} 和 I_{N194} 分别代表稀释剂和样品中 Pt 的强度; I_{T194} 和 I_{T195} 代表仪器在质量 194 和 195 测得的总离子强度; A_{N194} 和 A_{N195} 代表样品中 Pt 在质量 194 和 195 已知的自然丰度, A_{S194} 和 A_{S195} 代表稀释剂 Pt 在质量 194 和 195 已知的丰度。由此可以推导出公式(3),由公式(3)即可以计算出稀释剂¹⁹⁴Pt 的强度。

$$I_{S194} = \left(I_{T194} - \frac{I_{T194} A_{N194}}{A_{N195}} \right) / \left(1 - \frac{A_{S195} A_{N194}}{A_{S194} A_{N195}} \right) \quad (3)$$

仪器测定过程中,Os、Ir、Ru、Pt 和 Pd 的仪器质量分馏校正采用 10 ng/mL 的标准溶液在实验前后及过程中进行监测,并与标准值^[30]对照,按 Schoenberg *et al.*^[31]的方法进行校正。实验过程中测得分馏效应较小,对结果影响不大。

2.4 高压釜的使用及实验安全

卡洛斯管已广泛用于地质样品中铂族矿物的分解及 Re-Os 同位素的测定^[18-28],具有试剂用量少、空白值在所有铂族元素分析方法中最低、同位素容易达到平衡的优点。通常其样品量为 1~2 g,酸的加入量不超过总体积的三分之一,溶样温度一般为 220~240 °C。增加样品量、酸体积及溶样温度都可能增加卡洛斯管爆炸的危险。

本方法将卡洛斯管放入高压釜中,应用水产生的外压平衡卡洛斯管的内压,这样就可以增加酸体积至卡洛斯管总体积的三分之二,样品量增加到约 12 g,溶样温度也可以增加到 320 °C,分解样品能力大大提高,溶样时间可以缩短至 15 h。

虽然使用高压釜可以消除由卡洛斯管内压引起爆炸的危险,但如果样品中含有少量硫化物或碳酸盐以及密封卡洛斯管时退火不好都可能引起卡洛斯管碎裂,这样管中的酸就会与不锈钢反应而产生高压。为了安全起见,我们在高压釜的螺帽上设计了一个直径 12 mm 的小孔(图 1),取卡洛斯管时,先把高压釜螺帽拧松,然后用螺丝将密封用的铜塞松开,最后才将螺帽完全拧开,这样就不会有任何安全问题。

2.5 空白值及检出限

按与样品同样的分析手续测定了方法的全流程空白值,5 次单独处理的空白值及检出限结果见表 3。空白值用同位素稀释法计算^[10-11],检出限(ng/g)是

表 3 方法的空白值(ng)及检出限(ng/g)

Table 3 Blank level (ng) and detection limits (DL, ng/g)

元素 Elements	空白 1 Blank-1	空白 2 Blank-2	空白 3 Blank-3	空白 4 Blank-4	空白 5 Blank-5	平均 Average (ng)	检出限 DL (3σ)
Re	0.014	0.019	0.015	0.011	0.021	0.016	0.001
Os	0.0032	0.0018	0.0016	0.0035	0.0028	0.0026	0.0002
Ir	0.013	0.011	0.018	0.017	0.018	0.015	0.0008
Ru	0.011	0.013	0.019	0.020	0.017	0.016	0.001
Rh	0.011	0.009	0.015	0.013	0.014	0.012	0.0006
Pt	0.12	0.15	0.15	0.14	0.16	0.14	0.004
Pd	0.16	0.19	0.17	0.12	0.11	0.15	0.009

以5次测定的空白值(ng)标准偏差的3倍除以取样量(12 g)。

2.6 样品分析及标样结果

我们用此方法成功地测定了大量基性岩样品,特别是峨眉山玄武岩。对于超基性岩样品,王水的体积至少应该是样品量的3~4倍以上(v/w),才能将样品中的铂族矿物完全分解。铬铁矿是最难溶解的矿物,我们使用本方法仅用15 h就成功地完全分解了2 g 国家一级铂族元素标准参考物质 GPt-5(纯铬铁矿,溶解后没有发现黑色铬铁矿矿物),说明本方法具有很强的分解能力。

对于取样量大的铜镍硫化物样品,需要先用HNO₃将硫化物分解后再加王水,然后封口,否则卡洛斯管由于内压太高仍然要破裂,但在打开卡洛斯管时,仍需要小心注意安全。由于用HNO₃分解硫化物时Os已挥发损失,因此不能测定大取样量的硫化物样品的Os。

按上述分析流程,对CCRMP(Canadian Certified Reference Material Project)系列两个基性岩标样WGB-1(辉长岩)和TDB-1(辉绿岩)及超基性岩标样WPR-1(橄辉岩)进行分析,其结果对照见表4,其测定结果与推荐值基本吻合。WGB-1和TDB-1这两个标样都没有Re和Os的推荐值数据,WPR-1没有Re的推荐值数据,但我们的标样数据与Meisel *et al.* [25-26] 报道的数据非常吻合。

3 结论

本方法使用高压釜结合卡洛斯管的新方法,克

表4 国际标样WGB-1、TDB-1和WPR-1的分析结果(ng/g)

Table 4 Analytical results (ng/g) of reference materials, WGB-1, TDB-1 and WPR-1

元素 Elements	Re	Os	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir
WGB-1							
1	1.14	0.39	6.87	13.1	0.19	0.11	0.15
2	1.13	0.36	5.56	13.4	0.18	0.14	0.14
3	1.13	0.34	7.12	14.4	0.21	0.12	0.14
4	1.16	0.37	6.73	12.8	0.19	0.12	0.15
5	1.15	0.38	5.92	11.5	0.23	0.15	0.18
6	1.12	0.35	5.85	12.8	0.22	0.13	0.19
Average	1.14	0.37	6.34	13.0	0.20	0.13	0.16
RSD%	1.3	5.1	10	7.3	9.7	12	14
Certified			6.1	13.9	0.32	0.3	0.33
Meisel	1.15	0.544	6.39	13.9	0.234	0.144	0.211

(续表4)

元素 Elements	Re	Os	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir
TDB-1							
1	0.79	0.147	5.53	24.7	0.51	0.20	0.068
2	0.76	0.146	5.18	23.5	0.45	0.22	0.076
3	0.77	0.151	5.34	22.7	0.46	0.21	0.070
4	0.75	0.150	5.25	22.3	0.48	0.23	0.098
5	0.78	0.168	4.84	23.6	0.48	0.22	0.091
6	0.77	0.155	5.24	21.1	0.50	0.24	0.089
Average	0.77	0.153	5.23	23.0	0.48	0.22	0.082
RSD%	1.8	5.3	4.3	5.4	4.8	6.4	15
Certified			5.8	22.4	0.7	0.3	0.15
Meisel	0.794	0.117	5.01	24.3	0.471	0.198	0.075
WPR-1							
1	10.55	13.9	258	205	19.9	12.1	11.6
2	10.81	14.9	275	225	21.5	12.6	13.8
3	10.66	14.8	289	235	24.3	12.3	14.8
4	10.61	14.9	287	252	24.5	13.8	13.1
5	10.72	14.2	270	238	22.2	12.5	13.6
Average	10.67	14.5	275	231	22.5	12.7	13.4
RSD%	0.94	3.2	4.6	7.6	8.6	5.3	8.8
Certified		13	285	235	22	13.4	13.5

注: Average表示平均值; RSD%表示相对标准偏差; Certified表示推荐值; Meisel表示数据引自 Meisel *et al.* [26]。

服了传统的卡洛斯管取样量少,溶样温度低,易发生爆炸的缺点。方法样品量达到12 g,溶样温度提高到了320℃,大大提高了样品的分解能力及降低了铂族元素的块金效应,实验证明能有效地分解难溶的铂族元素矿物。方法具有很低的空白值和检测限,基本上可以满足低含量铂族元素的分析要求。如果使用纯度更好的Te溶液,方法的空白值还可以进一步降低。

参考文献(References):

[1] 高洪涛, 屈文俊, 杜安道, 管希云, 孙亚莉, 赵砚卿, 张永保. 低空白镍铀试金预富集中子活化分析测定地球化学标准物质中的铂族元素[J]. 分析化学, 1999, 27(5): 566-569.
Gao Hong-tao, Qu Wen-jun, Du An-dao, Guan Xi-yun, Sun Ya-li, Zhao Yan-qing, Zhang Yong-bao. Low blank nickel sulfide fire assay preconcentration of platinum group elements in geochemical standard samples for neutron activation analysis [J]. Chinese J Anal Chem, 1999, 27(5): 566-569 (in Chinese with English abstract).

[2] 何红蓼, 吕彩芬, 周肇茹, 史世云, 李冰. 铀镍试金-等离子体质谱法测定地球化学勘探样品中的铂族元素和金I. 分析流程的简化[J]. 岩矿测试, 2001, 20(3): 191-194.
He Hong-liao, Li Cai-fen, Zhou Zhao-ru, Shi Shi-yun, Li Bing.

- Determination of platinum group elements and gold in geochemical exploration samples by nickel sulphide fire assay-ICPMS I. Simplification of the analytical procedure [J]. *Rock Mineral Anal*, 2001, 20(3): 191-194 (in Chinese with English abstract).
- [3] 李春生, 柴之芳, 毛雪瑛, 欧阳宏, 李晓林. 火试金预浓集结合中子活化和电感耦合等离子体质谱法测定铂族元素[J]. *分析化学*, 2001, 29(5): 534-537.
- Li Chun-sheng, Chai Zhi-fang, Mao Xue-ying, Ouyang Hong, Li Xiao-lin. Determination of platinum group elements by neutron activation analysis and inductively coupled plasma-mass spectroscopy combined with fire assay preconcentration [J]. *Chinese J Anal Chem*, 2001, 29(5): 534-537 (in Chinese with English abstract).
- [4] 吕彩芬, 何红蓼, 周肇茹, 支辛辛, 李冰, 张勤. 铍镍试金-等离子体质谱法测定地球化学勘探样品中的铂族元素和金 II. 分析流程空白的降低[J]. *岩矿测试*, 2002, 21(1): 7-11.
- Lü Cai-fen, He Hong-liao, Zhou Zhao-ru, Zhi Xin-xin, Li Bing, Zhang Qin. Determination of platinum group elements and gold in geochemical exploration samples by nickel sulfide fire assay-ICPMS II. Reduction of reagent blank [J]. *Rock Mineral Anal*, 2002, 21(1): 7-11 (in Chinese with English abstract).
- [5] 孙亚莉, 孙敏, 巩爱华. 小镜试金铂族元素富集方法[J]. *分析化学*, 2000, 28(8): 1 010-1 012.
- Sun Ya-li, Sun Min, Gong Ai-hua. Pre-concentration of platinum group elements with about 2.5 g nickel sulfide button [J]. *Chinese J Anal Chem*, 2000, 28(8): 1 010-1 012 (in Chinese with English abstract).
- [6] 孙亚莉, 管希云, 杜安道. 铍试金富集贵金属元素 I. 等离子体质谱法测定地质样品中痕量铂族元素[J]. *岩矿测试*, 1997, 16(1): 12-17.
- Sun Ya-li, Guan Xi-yun, Du An-dao. Preconcentration of precious metal elements by nickel sulphide fire assay I. Determination of platinum group elements in geological samples by ICP-MS [J]. *Rock Mineral Anal*, 1997, 16(1): 12-17 (in Chinese with English abstract).
- [7] Gros M, Lorand J-P, Luguët A. Analysis of platinum group elements and gold in geological materials using NiS fire assay and Te coprecipitation; the NiS dissolution step revisited [J]. *Chem Geol*, 2002, 185(3/4): 179-190.
- [8] Juvonen R, Lakomaa T, Soikkeli L. Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: Difficulties encountered with different types of geological samples [J]. *Talanta*, 2002, 58(3): 595-603.
- [9] Shibuya E K, Sarkis J E S, Enzweiler J, Jorge A P S, Figueiredo A M G. Determination of platinum group elements and gold in geological materials using an ultraviolet laser ablation high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric technique [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 1998, 13(9): 941-944.
- [10] Sun Y L, Guan X Y, Du A D. Determination of platinum group elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry combined with nickel sulfide fire assay and tellurium coprecipitation [J]. *Spectrochim Acta B*, 1998, 53(10): 1 463-1 467.
- [11] 漆亮, 胡静. 等离子体质谱法快速测定地质样品中的痕量铂族元素和金[J]. *岩矿测试*, 1999, 18(4): 267-270, 279.
- Qi liang, Hu Jing. Fast determination of platinum group elements and gold in geological samples by ICP-MS [J]. *Rock Mineral Anal*, 1999, 18(4): 267-270, 279 (in Chinese with English abstract).
- [12] 靳新娣, 朱和平. 电感耦和等离子体质谱法测定地质样品中铂、钯、钌、铑、铱和金[J]. *分析化学*, 2001, 29(6): 653-656.
- Jin Xin-di, Zhu He-ping. Determination of Pt, Pd, Ru, Rh, Ir and Au in geological samples by double focusing high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese J Anal Chem*, 2001, 29(6): 653-656 (in Chinese with English abstract).
- [13] Qi L, Gregoire D C, Zhou M-F, Malpas J. Determination of Pt, Pd, Ru and Ir in geological samples by ID-ICP-MS using sodium peroxide fusion and Te co-precipitation [J]. *Geochem J*, 2003, 37(5): 557-565.
- [14] Jarvis I, Totland M M, Jarvis K E. Determination of the platinum-group elements in geological materials by ICP-MS using microwave digestion, alkali fusion and cation-exchange chromatography [J]. *Chem Geol*, 1997, 143(1/2): 27-42.
- [15] Todand M M, Jarvis I, Jarvis K E. Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS [J]. *Chem Geol*, 1995, 124(1/2): 21-36.
- [16] Enzweiler J, Potts P J, Jarvis K E. Determination of platinum, palladium, ruthenium and iridium in geological samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry using a sodium peroxide fusion and tellurium coprecipitation [J]. *Analyst*, 1995, 120(5): 1 391-1 396.
- [17] Qi L, Zhou M-F, Wang Y. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2004, 19(10): 1 335-1 339.
- [18] 杜安道, 赵敦敏, 王淑贤, 孙德忠, 刘敦一. Carius 管溶样-负离子热表面电离质谱准确测定辉钼矿铱-钨同位素地质年龄[J]. *岩矿测试*, 2001, 20(4): 247-252.
- Du An-dao, Zhao Dun-min, Wang Shu-xian, Sun De-zhong, Liu Dun-yi. Precise Re-Os dating for molybdenite by ID-NTIMS with Carius tube sample preparation [J]. *Rock Mineral Anal*, 2001, 20(4): 247-252 (in Chinese with English abstract).
- [19] 屈文俊, 杜安道. 高温密闭溶样电感耦合等离子体质谱准确测定辉钼矿铱-钨地质年龄[J]. *岩矿测试*, 2003, 22(4): 254-257, 262.
- Qu Wen-jun, Du An-dao. Highly precise Re-Os dating of molybdenite by ICP-MS with Carius tube sample digestion [J]. *Rock Mineral Anal*, 2003, 22(4): 254-257, 262 (in Chinese with English abstract).
- [20] 杨斌红, 蒋少涌, Brüggemann G. 岩石样品中低含量铂族元素和钨同位素比值的高精度测量方法[J]. *岩石学报*, 2001, 17(2): 325-331.
- Yang Jing-hong, Jiang Shao-yong, Brüggemann G. Precise determination of the platinum-group elements and Os isotopic ratios

- in low-level rock samples [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2001, 17(2): 325 - 331 (in Chinese with English abstract).
- [21] Brauns C M. A rapid, low-blank technique for the extraction of osmium from geological samples [J]. *Chem Geol*, 2001, 176(1 - 4): 379 - 384.
- [22] Pearson D G, Woodland S J. Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re-Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS [J]. *Chem Geol*, 2000, 165(1/2): 87 - 107.
- [23] Pretorius W, Chipley D, Kyser K, Helmstaedt H. Direct determination of trace levels of Os, Ir, Ru, Pt and Re in Kimberlite and other geological materials using HR-ICP-MS [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2003, 18(4): 302 - 309.
- [24] Shirey S B, Walker R J. Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis [J]. *Anal Chem*, 1995, 67(13): 2163 - 2141.
- [25] Meisel T, Moser J, Fellner N, Wegscheider W, Schoenberg R. Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion [J]. *Analyst*, 2001, 126(3): 322 - 328.
- [26] Meisel T, Moser J. Reference materials for geochemical PGE analysis: New analytical data for Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt and Re by isotope dilution ICP-MS in 11 geological reference materials [J]. *Chem Geol*, 2004, 208(1 - 4): 319 - 338.
- [27] Sun Y L, Zhou M-F, Sun M. Routine Os analysis by isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry: OsO₄ in water solution gives high sensitivity [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2001, 16(4): 345 - 349.
- [28] Markey R, Stein H, Morgan J. Highly precise Re-Os dating for molybdenite using alkaline fusion and NTIMS [J]. *Talanta*, 1998, 45(5): 935 - 946.
- [29] Jensen K K, Baker J, Waight T, Frei R, Peate D W. High precision Ru, Pd, Ir, Pt, Re and REE determinations in the Stevns Klint Cretaceous-Tertiary boundary reference material (FC-1) by isotope dilution multiple collector inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Geostand News*, 2003, 27(1): 59 - 66.
- [30] International Union of Pure and Applied Chemistry, Inorganic Chemistry Division, Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances, Subcommittee for Isotopic Abundance Measurements. Isotopic compositions of the elements 1989 [J]. *Pure Appl Chem*, 1991, 63(7): 991 - 1002.
- [31] Schoenberg R, Nögler T F, Kramers, J D. Precise Os isotope ratio and Re-Os isotope dilution measurements down to the picogram level using multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Int J Mass Spect*, 2000, 197(1 - 3): 85 - 94.