

阴离子交换树脂分离同位素稀释等离子体质谱法 快速测定地质样品中的铼

邢智¹ 漆亮^{*2}

(1. 四川省冶金地质岩矿测试中心, 彭山 620860;

2. 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, 贵阳 550002)

摘要: 建立了适合大批量低含量 Re 地质样品的测定方法, 0.2 g 样品通过 HF, HNO₃ 分解后在 2 mol/L 的 HCl 介质中用阴离子交换树脂进行振荡吸附, 然后用 HNO₃(1+1) 解脱, 同位素稀释等离子体质谱法测定。

关键词: 地质样品; 铼; 等离子体质谱; 阴离子交换树脂

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2014)10-1229-04

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)具有灵敏度高、干扰少、线性范围大的特点, 适合地质样品中大部分微量元素的同时测定^[1, 2]。Re 有两个同位素, ¹⁸⁵Re (37.4%) 和 ¹⁸⁷Re (62.6%), 它们分别受到 ¹⁶⁹Tm¹⁶O 和 ¹⁷¹Yb¹⁶O 重稀土元素氧化物离子的强烈干扰, 由于一般地质样品 Re 含量通常只有 0. x - x ng/g, 二者浓度相差两个数量级以上, 在直接测定的情况下, 其干扰不可忽略, 并且其检出限与 ICP-MS 仪器的检出限在同一水平, 测定误差较大。因此, 必须通过分离富集后才能得到准确可靠的结果^[3-16]。Re 的分离富集通常采用阴离子树脂柱交换分离^[3-10]、阳离子交换树脂分离^[11]和萃取分离^[12-16]。其他方法包括螯合树脂富集^[17]、泡沫塑料富集^[18]、样品分解后直接测定^[19, 20]等。在这些分离方法中, 阴离子交换法由于操作简单, 应用较广泛。在 HCl 或 HNO₃ 介质中 Re 的阴离子被

阴离子交换树脂强烈吸附, 需用高浓度硝酸或氨水^[8]才能将 Re 洗脱下来。但使用交换柱分离时, 用于洗脱的硝酸用量大, 速度慢, 并且很难将 Re 完全洗脱, 通常树脂为一次性使用, 重复使用树脂将导致交叉污染。本文应用阴离子交换树脂对溶液中的 Re 进行静态振荡吸附, 50% HNO₃ 解脱, 树脂用量少, 树脂和溶液不经分离直接测定, 简化了流程, 使之适合日常大批量样品分析。方法检出限达到 0.004 ng/g。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

测试工作在 Bruker Aurora M90 ICP-MS (美国布鲁克公司) 仪器上完成。使用普通灵敏度模式, 仪器灵敏度通常调整为 > 400 000 cps/1 ng/mL ¹¹⁵In。本实验采用雾化器自吸进样, 仪器工作参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

Tab. 1 Instrumental operating parameters

工作参数	设定值	工作参数	设定值
仪器	布鲁克 Aurora M90	测定次数	5
功率	1400 W	每个质量通道数	1
反射功率	< 2 W	测定方式	跳峰
等离子体气	15 L/min	停留时间	10 ms
辅助气	0.90 L/min	样品锥(Ni)	1 mm
护鞘气	0.25 L/min	截取锥(Ni)	0.4 mm
雾化器	0.95 L/min	雾化室温度	3 °C
扫描次数	5		

收稿日期: 2014-06-04

E-mail: xingzhi710711@sina.com

1.2 材料与试剂

HNO_3 , HCl (分析纯), 通过石英亚沸蒸馏提纯。HF (分析纯), 采用特氟龙对口瓶亚沸蒸馏提纯。实验用水为 Millipore 18 M Ω cm。

阴离子交换树脂: AG 1-X8 型阴离子交换树脂 (37~74 μm , 美国 Bio Rad 实验室产品), 树脂用 HNO_3 (1+1) 浸泡 12 h 备用。

洗脱液: HNO_3 (1+1)。

Re 标准储备溶液: 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

Re 稀释剂: 美国橡树岭国家实验室 (ORNL) 产品 稀释剂丰度: ^{185}Re (94.36%), ^{187}Re (5.64%)。

1.3 实验方法

称取 0.2000 g 样品于 10 mL 自制特氟龙溶样杯中, 加入适量的 ^{185}Re 稀释剂, 加入 2 mL HF 和 1 mL HNO_3 , 在电热板上低温敞开分解, 蒸干。加入约 1.5 mL HCl 6 mL 水在电热板加热溶解残渣, 将上层清液转移至 15 mL 离心管中 (由于采用同位素稀释法, 溶液不需要完全转移), 定容至约 10 mL, 加入约 0.1 mL AG 1-X8 阴离子交换树脂, 将离心管及架子用塑料膜包好 横置并固定在振荡器上振荡 30 min, 取下, 让树脂自然沉降, 将上部清液弃去, 加入 10 mL 2 mol/L HCl , 再次振荡 10 min 淋洗杂质元素, 让树脂自然沉降, 弃去上部清液。加入 1 mL HNO_3 (1+1) 洗脱液, 放置 1 h, 之间摇动 3~5 次, 测定前用水稀释至约 5 mL, 待树脂沉淀后用 ICP-MS 直接测定 ^{185}Re 和 ^{187}Re 比值, 测定时注意吸液管置于树脂上面, 以免吸入树脂。

2 结果和讨论

2.1 样品的分解

大部分地质样品为硅酸盐, 用 HF, HNO_3 和 HClO_4 即可分解^[1,2], 本方法取样量为 0.2 g, 为了避免蒸发 HClO_4 浪费时间, 本研究仅使用 HF 和 HNO_3 分解样品, 因此, 在用 HCl 溶解残渣的过程中不可避免会有不溶的氟化物残渣, 实验表明这些氟化物沉淀对阴离子交换树脂吸附 Re 没有影响, 不需要进行离心分离。这些氟化物沉淀在用 2 mol/L HCl 淋洗杂质的时候会进一步被溶解, 对

树脂的再生不会造成影响。

2.2 Re 的分离富集

Re 在大多数无机酸中容易形成络阴离子, 而在一定浓度的酸介质中, ReO_4^- 的氯络阴离子可以直接通过阳离子交换柱, 而其他大部分基体元素离子则留在柱上, 达到了分离的目的。阳离子交换法的缺点是能处理的样品量少, 所需树脂较多。阴离子交换法由于操作简单, 实际应用较广泛, 较早用来分离辉钼矿中的 Re^[7]。该方法是用不同浓度的 H_2SO_4 , HCl 和 HNO_3 淋洗基体元素及干扰元素, 再用 20 mL HNO_3 (1+1) 洗脱 Re^[3~7]。由于 Re 很难完全洗脱, 易造成交叉污染, 因此, 阴离子交换法的缺点是树脂一次性使用, 成本较高。萃取分离一般采用酮类试剂对 Re 进行萃取^[12~15], 在碱性体系中用丙酮萃取 Re, 去水相, 加入氯仿和水将 Re 反萃取到水中, 加热除有机相, 达到分离富集目的。丙酮对 Re 的萃取回收率高, 本底较低, 试剂易纯化, 但是操作手续较复杂, 且大量有机试剂污染环境。

以上分离富集方法存在操作步骤复杂、流程时间长等缺点。为简化实验步骤, 本方法对阴离子交换树脂分离富集 Re 的方法进行了简化, 使用振荡吸附直接在 15 mL 离心管中进行分离富集, 仅需 1 mL HNO_3 (1+1) 即可解脱 Re, 减少了酸用量, 且解脱后树脂和溶液不需分离, 直接稀释后即可测定, 大大的简化了实验流程。

为考察树脂对 Re 的吸附和解脱效果, 取 100 ng 的 Re 标准溶液于 15 mL 离心管中, 用 2 mol/L HCl 稀释至 10 mL, 按上述操作手续进行吸附和解脱, 经振荡吸附后首先测定溶液中 Re 含量, 然后弃去上部溶液, 清洗树脂后加入 1 mL HNO_3 (1+1) 洗脱液解脱, 然后稀释至 10 mL, 测定流程回收率。吸附率和回收率见表 2。由表 2 可以看出, 在 2 mol/L HCl 中, 溶液中 Re 含量占 9.4%, 说明 90.6% 的 Re 被树脂吸附, 经解脱后溶液中 Re 含量为总含量的 82%, 说明大部分 Re 可被定量回收。

表 2 阴离子交换树脂 AG 1-X8 吸附 Re 的吸附率和回收率

Tab. 2 The adsorption efficiency and recovery of Re for anion exchange resin AG 1-X8

元素	加入量 <i>m</i> /ng	溶液中测 得量 <i>m</i> /ng	吸附率 /%	解脱液中含量 <i>m</i> /ng	回收率 /%
Re	100	9.4	90.6	82.8	82.8

2.3 空白值与检出限

按样品前处理同样程序使用市售分析纯试剂和经过亚沸蒸馏提纯后的 HF 和 HNO₃ 各处理 5 份

全流程空白,其绝对浓度值 3 倍标准偏差除以称样量即为方法的检出限。测得 Re 的检出限分别为 0.05 和 0.004 ng/g(表 3)。

表 3 方法的空白值及检出限

Tab. 3 Blank value and detection limit of the method

元素	m/ng						检出限(3σ)
	空白 1	空白 2	空白 3	空白 4	空白 5	平均	w/(ng/g)
Re(分析纯)	0.019	0.015	0.016	0.022	0.021	0.0186	0.05
Re(提纯)	0.0008	0.0009	0.0012	0.0015	0.0010	0.0011	0.004

2.4 树脂的再生

由于在使用 AG 1-X8 阴离子交换树脂交换柱分离 Re 过程中,很难完全将 Re 洗脱,为避免交叉污染,在作 Re-Os 同位素分析时,该树脂通常为一次性使用。为避免浪费,提高树脂的使用效率,我们在使用后,将树脂收集起来置于 50 mL 离心管中,当树脂量达到 25 mL 左右时,加入 HNO₃(1+1)进行反复解脱,将上层解脱液转移至 100 mL 玻璃烧杯中,蒸干,然后用 5% HNO₃ 5 mL 提取,ICP-MS

测定,当空白值达到要求时,树脂即可再次使用。

2.5 标样测定结果

由于所有国家一级岩石标准物质中没有 Re 的推荐值,本研究使用 USGS(United States Geological Survey)岩石标样作为标准参考物质。按上述分析流程对 BCR-1(玄武岩)、BHVO-1(玄武岩)、W-1(辉绿岩),以及辉钼矿国家一级标样 JDC 进行分析,其结果见表 4。本方法测定结果与推荐值基本一致,完全能满足地质样品低含量 Re 的分析要求。

表 4 标样测定结果

Tab. 4 The determination results of the reference materials

标样	样品 w _B /(ng/g)		标样	样品 w _B /(ng/g)	
	推荐值	测定值		推荐值	测定值
BCR-1	0.84	0.82	W-1	0.49	0.50
BHVO-1	0.298	0.28	JDC	17390 ± 320	17500

推荐值数据来自 GeoReM(http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query.asp)

参考文献

[1] Qi L, Hu J, Gregoire D C. *Talanta*, 2000, 51: 507

[2] 何红蓼,李冰,韩丽荣,等. *分析试验室*, 2002, 21(5): 8

[3] 储著银,陈福坤,王伟,等. *岩矿测试*, 2007, 26(6): 431

[4] 李杰,梁细荣,董彦辉,等. *质谱学报*, 2008, 29(5): 283

[5] 李杰,钟立峰,涂湘林,等. *地球化学*, 2011, 40(4): 372

[6] 漆亮,周美夫,严再飞,等. *地球化学*, 2006, 35(6): 667

[7] 屈文俊,杜安道,邹晓秋,等. *岩矿测试*, 1997, 16(4): 289

[8] 张俊,姚林,吕改芳,等. *稀有金属*, 2010, 34(1): 85

[9] Qi L, Zhou M F, Wang C Y, *et al.* *Geoche J*, 2007, 41(6): 407

[10] Qi L, Zhou M F, Gao J F, *et al.* *J Anal Atom Spectrom*, 2010, 25: 585

[11] 屈文俊,杜安道. *岩矿测试*, 2003, 22(4): 254

[12] 杜安道,何红蓼,殷宁万,等. 1994, 68(4): 339

[13] 杜安道,赵敦敏,王淑贤,等. *岩矿测试*, 2001, 20(4): 247

[14] 杜安道,孙德忠,王淑贤,等. *岩矿测试*, 2002, 21(2): 100

[15] 苟体忠,钟宏,漆亮,等. *分析测试学报*, 2009, 28(9): 1027

[16] 杨胜洪,屈文俊,杜安道,等. *岩矿测试*, 2006, 25(2): 125

[17] 胡庆云,张振森,陈杭亭,等. 2007, 28(1): 43

[18] 周长祥,王卿,姜怀坤,等. *分析化学*, 2005, 33(5): 657

[19] 张磊,李波,孙宝莲,等. *分析化学*, 2011, 39(8): 1291

[20] 赵庆令,李清彩. *岩矿测试*, 2009, 28(6): 593

Separation and determination of Re in geological samples by isotope dilution-ICP-MS with anion exchange resin

XING Zhi¹ and QI Liang^{* 2} (1. Sichuan Rock and Mineral Analytical Center of Geological Exploration and Resources Development, Pengshan 620860; 2. State Key lab of ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002), Fenxi Shiyanshi 2014, 33(10): 1229 ~ 1232

Abstract: Separation and determination are necessary for Re in geological samples because the content of Re is normally at ng/g level. A simple method was reported for the determination of Re in large amounts of geological samples in this paper. 0.2 g of samples were digested with HF and HNO₃. Re was adsorbed with anion exchange resin on a vibrator and desorbed with HNO₃(1+1). The samples were measured by ID-ICP-MS. The proposed method is very simple and it can be used for routine determination of Re in large amounts of geological samples.

Keywords: Geological samples; Re; ICP-MS; Anion exchange resin

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《岩矿测试》2015 年征订启事

国内统一刊号:CN11-2131/TD

国际标准刊号:ISSN 0254-5357

国际 CODEN:YACEEK

国内邮发代号:2-313

国外发行代号:BM4089

京西工商广字第 0227 号

《岩矿测试》1982 年创刊,是中国地质学会岩矿测试技术专业委员会和国家地质实验测试中心共同主办的学术期刊。是中文核心期刊(“地质学”类)、中国科技核心期刊、中国期刊方阵双效期刊。已被《化学文摘》、《文摘杂志》、《剑桥科学文摘》、《乌利希期刊指南》、《皇家化学学会》系列文摘的《分析文摘》和《质谱学通报-增补》、《哥白尼索引》、《中国科学引文数据库》(CSCD)、《中国期刊网》(CNKI)、《中文科技期刊全文数据库》、《万方数据——科技化期刊群》等 19 家国内外数据库和文摘收录。

《岩矿测试》以国家需求为导向,坚持地质实验技术创新、面向应用、服务基层的方针和基本定位。以发表优秀的地质与地球化学分析研究成果为核心目标,报道国内外地质科学、环境保护、石油化工、冶金及相关领域的基础性、前瞻性和创新性研究成果,推动分析测试技术的进步。本刊要求文章的可读性强,引用价值高;注重学术成果的参考价值,追求技术创新方法实用,研究思路和写作内涵能够给读者启迪与借鉴。

《岩矿测试》投稿网站 <http://www.ykes.ac.cn>,稿件采编自动化,信息发布实时化,过刊全文可免费下载。

《岩矿测试》为双月刊,大 16 开,逢单月上旬出版;国内外公开发行。2015 年定价 30.0 元/本,全年 180.0 元。漏订的读者可直接与编辑部联系。

编辑部通讯地址:北京市西城区百万庄大街 26 号国家地质实验测试中心(邮政编码 100037),办公电话:010-68999562,传真:010-68999563, E-mail: ykes_zazhi@163.com。