

周利敏, 李超, 李欣尉, 等. Os 水吸收液 ICP - MS 测量信号强度衰减原因研究[J]. 岩矿测试, 2018, 37(4): 431 - 438.

ZHOU Li-min, LI Chao, LI Xin-wei, et al. Study on the Causes for ICP-MS Signal Intensity Declination of Os Water Absorption Liquid [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(4): 431 - 438.

[DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201805010054]

Os 水吸收液 ICP - MS 测量信号强度衰减原因研究

周利敏^{1,2}, 李超^{1,2}, 李欣尉^{1,2}, 赵鸿^{1,2}, 屈文俊^{1,2}, 杜安道^{1,2}

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 中国地质科学院 Re - Os 同位素地球化学重点实验室, 北京 100037)

摘要: 蒸馏法能从样品中有效分离出 OsO_4 , 吸收液直接用于 ICP - MS 测定, 是辉钼矿 Re - Os 定年的关键技术环节。但实验发现, 长时间放置的吸收液中 Os 信号强度显著降低。根据 OsO_4 化学性质推测原因在于一是挥发使吸收液 Os 含量减少, 二是还原使 +8 价 Os 变成低价态, 气态比例降低, 若雾化效率不变, 进入质谱仪的 Os 减少, 两者都会导致信号降低, 但具体影响情况不明, 需深入研究。本文利用辉钼矿标准物质制备不同放置时间、酸度和温度的吸收液, 对比上述条件对 ICP - MS 信号强度的影响。实验时将残余吸收液与稀释剂、氧化剂封入 Carius 管加热蒸馏, 测定 Os 含量。结果表明: 吸收液放置时间越长, 酸度越低, 温度越高, 信号降幅越大, 幅度达到 3.2% ~ 68.6%。室温下放置相同时间, 低酸度吸收液的 Os 保存率高于高酸度吸收液, 但 Os 信号强度低于后者, 证明了挥发和还原共同导致信号衰减, 且还原是主导原因。本文提出, 冷冻 (-18℃) 可抑制 OsO_4 挥发, 提高酸度 (约 3.5 mol/L) 可减弱 OsO_4 还原, 两者结合抑制信号衰减, 提高了蒸馏法的灵活性和适用性。

关键词: Re - Os 同位素; 蒸馏法; 电感耦合等离子体质谱法; 挥发作用; 还原作用

要点:

(1) OsO_4 挥发和被还原共同导致 ICP - MS 测量信号衰减, 后者是主导原因。

(2) 在较高酸度 (约 3.5 mol/L) 下冷冻保存 OsO_4 吸收液, 可抑制 Os 信号的衰减。

中图分类号: O657.63; O614.824

文献标识码: A

^{187}Re 通过 β 衰变形成 ^{187}Os , 构成放射性衰变体系, 加之 Re 和 Os 是亲硫元素, 易在金属硫化物中富集, 这使得 $^{187}\text{Re} - ^{187}\text{Os}$ 衰变体系成为厘定金属矿床形成时代的重要手段^[1-3]。另一方面, 地幔和地壳具有明显不同的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值, 这使得 Os 同位素组成成为指示地球物质循环的有效示踪剂^[4-5]。得益于这两方面的优势, $^{187}\text{Re} - ^{187}\text{Os}$ 衰变体系在宇宙地球化学、金属矿床年代学、岩石地球化学等领域的应用日益广泛。

在分析技术方面, Carius 管封闭酸溶已是地质样品 Re - Os 分析的最常用溶解方法^[6-12]。在样品溶解后, 需要从样品基体中分离出 Re 和 Os, 并将两

者分离开, 分别进行质谱测定。Os 的分离方法主要包括液液萃取法^[13-15]和蒸馏法^[16-21]。萃取法利用非极性试剂, 如三氯甲烷和四氯化碳, 萃取非极性 OsO_4 。其优点在于器皿简单、体积小, 所用试剂量少, 但一次萃取回收率只有 50% 左右^[14], 需要多次萃取和反萃, 费时费力, 难以满足辉钼矿等大批量样品分析的需求。蒸馏法利用 OsO_4 的强挥发性, 通过加热样品溶液并向其中鼓气促使 OsO_4 以气态挥发。该方法操作简单, 单级吸收的回收率即可达到 90% 以上^[21], 但是传统蒸馏器皿结构复杂, 体积大, 器皿清洗工作量大。为此许多学者对蒸馏装置进行了改进, 例如 Birck 等^[15]采用小型 PFA 器皿蒸馏样品,

收稿日期: 2018 - 05 - 01; 修回日期: 2018 - 05 - 31; 接受日期: 2018 - 06 - 11

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0600309); 国家自然科学基金项目 (41673063); 中国地质调查局地质调查工作项目 (DD20160095)

作者简介: 周利敏, 博士, 助理研究员, 从事岩石地球化学和同位素地球化学研究。E-mail: limin.zhou@cags.ac.cn。

但 OsO₄ 很容易渗入器皿,如重复使用,空白难以控制;Brauns^[18] 和 Qi 等^[10] 使用 Carius 管作为蒸馏器实现了 Os 的直接蒸馏,李超等^[19]、Jin 等^[20]、周利敏等^[21] 对蒸馏装置和蒸馏条件进行了摸索和改进,简化了蒸馏装置和实验流程。

蒸馏出的 OsO₄ 用强还原剂(如氢溴酸)或超纯水吸收。强还原剂吸收液经微蒸馏后用于负离子热电质谱(NTIMS)测定,水吸收液可直接用于 ICP-MS 法测定。用强还原剂吸收的 OsO₄ 被还原至低价态,如氢溴酸吸收的 Os 形成较为稳定的 H₂OsBr₆。而水吸收的 OsO₄ 以溶解态存在,状态并不稳定。日常实验的经验表明,Os 吸收液在室温条件下放置一段时间后,ICP-MS 的测量信号会大幅度降低,有时下降幅度会超过 50%。信号强度的衰减,一方面影响了 ICP-MS 测量数据和最终 Re-Os 定年结果的精度,另一方面要求 Os 蒸馏分离后必须迅速测量,如遇异常情况,需要重复测量,信号强度会大幅下降,严重制约了实验流程的灵活性和方法的适用性。

根据 Os 的化学特性,推测可能存在两种原因导致信号下降:一是挥发,样品溶液加热后 OsO₄ 很容易挥发分离,同样水吸收液中的 OsO₄ 也会挥发损失,导致水吸收液中 Os 含量减少,最终使得进入质谱仪的 Os 量减少;二是还原,在质谱测量进样过程中,Os 除了像其他元素一样以气溶胶的形式进入等离子体以外,挥发性 OsO₄ 还能以气体形式进入,使其信号强度高于相同含量的其他元素^[22],Os 被氧化至 +8 价非常困难,需要使用逆王水介质才能将其全部氧化,但 +8 价 Os 却很容易被还原,变成低价态后 Os 即失去了挥发性,OsO₄ 气体所占比例就会下降,如果雾化效率不变,气溶胶形式 Os 的量不变,则最终进入质谱仪的 Os 总量就会降低。但目前尚未有实验证实这两种作用是否真实存在,更未明确哪种作用是主导原因,对于不同条件下信号衰减的大致范围是多少,哪些方式能够抑制信号衰减也缺乏研究。因此,需要系统研究信号衰减的控制因素,深入了解水吸收液中 OsO₄ 的化学行为,以期查明吸收液 Os 测量信号衰减的原因并加以控制,提高蒸馏法的适用性。

本次实验首先设置了不同的吸收液放置时间、酸度和温度条件,以 Ir 为内标,利用¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 相对比值指示信号强度,研究这些条件对吸收液 ICP-MS 信号强度的影响。之后,又对放置时间、酸度和温度条件实验之后的剩余吸收液进行了重新封管和蒸馏,根据稀释法公式计算吸收液中 Os 的实际残留

量。经过上述实验最终确定了 OsO₄ 挥发和被还原同时存在,且还原是导致吸收液经过长时间放置后 ICP-MS 测量的 Os 信号衰减的主导原因。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

本实验采用 X-series 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司)测定¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 和¹⁸⁷Os/¹⁹⁰Os 比值。具体仪器工作参数见表 1。

表 1 电感耦合等离子体质谱仪工作条件

Table 1 Measurement conditions of X-series ICP-MS instrument

测量参数	设定值	测量参数	设定值
取样锥孔径	1.0 mm	辅助气(氩气)流量	0.81 L/min
截取锥孔径	0.7 mm	雾化气(氩气)流量	0.94 L/min
入射功率	1250 W	测量方式	跳峰
反射功率	0.5 W	停留时间	1 ms
雾化器提升量	0.2 mL/min	死时间	16 ms
冷却气(氩气)流量	16 L/min	扫描次数	100

1.2 标准溶液和主要试剂

¹⁸⁵Re-¹⁹⁰Os 混合稀释剂溶液:由高丰度¹⁸⁵Re 和¹⁹⁰Os 金属粉末溶解后按一定比例混合配制,经 NTIMS 精确标定 Re、Os 同位素丰度及含量后使用。

10 ng/mL Ir 溶液:由 Ir 金属粉末溶解后,按比例配制。

超纯水:25℃ 时电阻率大于 18.2 MΩ·cm,由去离子水经水纯化系统制备。

盐酸:优级纯试剂经 2 次亚沸蒸馏法纯化制备。

硝酸:优级纯试剂经加热煮沸 2 h 后,再经一次亚沸蒸馏法纯化制备。

1.3 实验样品

采用本实验室研制的辉钼矿 Re-Os 同位素年代学国家一级标准物质 GBW04435 和 GBW04436 作为实验样品。它们分别由产自陕西黄龙铺碳酸岩脉型钼(铅)矿床和金堆城斑岩型钼矿床的钼精矿粉为原料按标准物质研制技术规范制备而成。GBW04435 的 Re 含量为 283.8 ± 6.2 μg/g,¹⁸⁷Os 含量为 659 ± 14 ng/g,Re-Os 年龄为 221.3 ± 5.6 Ma;GBW04436 的 Re 含量为 17.39 ± 0.32 μg/g,¹⁸⁷Os 含量为 25.46 ± 0.6 ng/g,Re-Os 年龄为 139.6 ± 3.8 Ma^[23]。选择 GBW04435 和 GBW04436 作为实验样品的主要依据是:①本研究涉及的蒸馏分离、水吸收 OsO₄、ICP-MS 测量的实验流程主要拟适用于 Re、Os 含量高且¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值相对于自然丰度异

常明显的辉钼矿样品;②这两种标准物质的¹⁸⁷Os含量确定,均一性好,且经过严格的分析验证,用来作为平行实验对象可消除样品间含量差异对 ICP-MS 信号强度的影响。

为制备不同条件系列的 Os 吸收液,采用 GBW04435 和 GBW04436 各设置 12 件平行样品,共 24 件。由于两种标样呈现相似的 Os 信号强度衰减趋势,为简化实验流程和讨论过程,以样品 GBW04436 的测量结果讨论放置时间、酸度和温度的影响,实验编号为 JDC 系列;将样品 GBW04435 的残留吸收液重新封管和蒸馏,计算 Os 的含量和保存率,实验编号为 HLP 系列。

1.4 实验步骤

本实验分为两阶段进行:首先,制备不同放置时间、酸度和放置温度的系列吸收液,旨在研究时间、酸度和温度对信号强度的影响;之后,选择第一阶段实验对照组中的部分吸收液,与¹⁸⁷Re-¹⁹⁰Os 混合稀释剂一同封入 Carius 管中,重新加热并蒸馏分离 Os,旨在研究 +8 价 Os 挥发和被还原成低价态对 ICP-MS 信号强度的影响。具体实验步骤如下。

1.4.1 吸收液放置时间、酸度和放置温度实验

准确称取 12 份 100 mg 辉钼矿标准物质转入 Carius 管,加入 2 mL 盐酸、4 mL 硝酸,密封 Carius 管,置于烘箱中 220℃ 加热 24 h。

(1)时间系列:加热结束后,取出 Carius 管,置于冰箱冷冻室内,以 10 天为间隔打开样品,每次打开 3 件,持续 30 天,构成 4 组时间梯度(0 天、10 天、20 天、30 天)。

(2)酸度系列:样品打开后,向三根 Carius 管内各加入 0 mL、3 mL 和 9 mL 超纯水(管内水与逆王水的体积比分别为 0、0.5 和 1.5),蒸馏 1 h,分别使用装有 3 mL、5 mL 和 5 mL 10 ng/mL Ir 溶液的 5 mL 尖底玻璃离心管吸收 OsO₄,取少量吸收液标定酸度,构成高酸度 $c(\text{H}^+)$ 为 5.50 ~ 6.60 mol/L、中酸度 $c(\text{H}^+)$ 为 3.63 ~ 3.83 mol/L、低酸度 $c(\text{H}^+)$ 为 0.50 ~ 0.75 mol/L 的系列吸收液。

(3)温度系列:蒸馏结束后,将吸收液分成三份,分别存放于室温(约 25℃)、冰箱冷藏室(约 4℃)和冷冻室(约 -18℃)环境,构成三组温度梯度。第 0 天的样品在蒸馏分离的当天测量,因此未设温度梯度。

通过时间、酸度和温度梯度的排列组合,共获得 30 件样品(表 2)。使用 ICP-MS 测量¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 比值,上机测量前将吸收液的温度恢复至室温并以去

离子水稀释至适当酸度。

1.4.2 残留吸收液重新封管蒸馏实验

为简化实验,仅选取样品 GBW04435 吸收液中 -18℃ 和 25℃ 放置的高酸度和低酸度系列转入 Carius 管内,并加入 2 mL 盐酸、4 mL 硝酸和¹⁸⁵Re-¹⁹⁰Os 稀释剂,重新封管,220℃ 加热 24 h,开管后蒸馏吸收 OsO₄,使用 ICP-MS 测定吸收液的¹⁸⁷Os/¹⁹⁰Os 比值,根据稀释法公式计算吸收液的¹⁸⁷Os含量,上机测量前将吸收液的温度恢复至室温并用去离子水稀释至适当酸度。

1.5 信号强度指示方法

ICP-MS 测定的 Os 信号强度由溶液中的 Os 含量和价态、溶液稀释倍数、仪器灵敏度等多种因素决定。为消除溶液稀释倍数差异和仪器灵敏度漂移对测量信号强度的影响,采用与 Os 质量数相近的 Ir 作为内标元素,以 10 ng/g 的 Ir 溶液作为 OsO₄ 的吸收液,使用 ICP-MS 测量¹⁸⁷Os 和¹⁹³Ir 的计数,按以下公式(1)计算¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 相对比值,以此指示 Os 的信号强度。

$$\frac{{}^{187}\text{Os}/{}^{193}\text{Ir 相对比}}{\text{内标加入量} \times \text{内标} {}^{193}\text{Ir 含量}} = \frac{{}^{187}\text{Os 计数}}{\text{称样量} \times \text{样品} {}^{187}\text{Os 含量}} \times \frac{{}^{193}\text{Ir 计数}}{\text{内标加入量} \times \text{内标} {}^{193}\text{Ir 含量}} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 吸收液放置条件及酸度对 Os 信号强度的影响

2.1.1 放置时间的影响

以第 0 天相同酸度吸收液的¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 相对比值为基准,计算降低率。不同放置时间吸收液的¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 相对比值(表 2)及其变化趋势(图 1)表明,放置 10 天后,中等酸度、冷藏条件吸收液的¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 相对比值降低最多(降幅 35.0%),中等酸度、冷冻条件降低最少(降幅 3.2%),平均降幅 22.0%;放置 20 天后,低酸度、室温条件吸收液的¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 相对比值降低最多(降幅 43.3%),低酸度、冷冻条件降低最少(降幅 6.0%),平均降幅 26.9%;放置 30 天后,低酸度、室温条件吸收液的¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 相对比值降低最多(降幅 68.6%),中等酸度、冷冻条件降低最少(降幅 10.7%),平均降幅 40.2%。由此可见,无论在何种放置温度和酸度条件下,¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 相对比值随时间均呈现逐渐降低的趋势,即放置时间越长,ICP-MS 测量的 Os 信号强度越低。本次实验最长放置了 30 天,信号衰减近 70%,此变化趋势表明,如果继续放置更长时间,信

号强度还可能进一步下降。

2.1.2 吸收液酸度的影响

以第0天相同酸度吸收液的¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir相对比值为基准,计算降低率。不同酸度吸收液的¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir相对比值(表2)及其变化趋势(图1)表明,高、中酸度吸收液的¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir相对比值分别平均下降27.2%和27.6%,差别较小;低酸度吸收液的¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir相对比值降幅最大,为34.2%。最后一批蒸馏(第0天)的三份吸收液呈现出更为明显的趋势:吸收液的酸度越高,¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir相对比值越高,即Os信号强度越高。

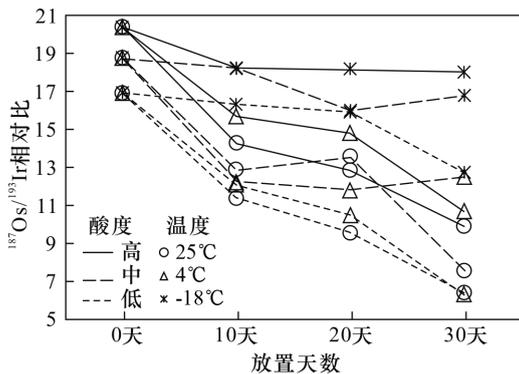


图1 吸收液放置时间、酸度和温度对Os测量信号强度的影响

Fig. 1 Effects of absorption liquid storage duration, acidity and temperature on the signal intensity of Os

2.1.3 放置温度的影响

以第0天相同酸度吸收液的¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir相对比值为基准,计算降低率。不同放置温度吸收液的¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir相对比值(表2)及其变化趋势(图1)表明,-18°C放置的吸收液¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir相对比值降低最小,平均下降10.7%,4°C放置的吸收液¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir值平均下降36.9%,25°C放置吸收液的¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir值降低最多,平均下降41.4%。由此可见,放置温度对吸收液Os测量信号强度的衰减有显著影响,放置温度越低,越有利于Os信号强度的保持,特别是在冷冻后Os吸收液的保存时间可大幅度延长。

2.2 还原和挥发作用对Os信号强度的影响

氧化性介质中的OsO₄不稳定,会以气体形式挥发,造成Os的损失^[15]。在蒸馏过程中,盐酸和硝酸进入吸收液,形成类似逆王水的成分,但逆王水不稳定,会不断发生分解,加剧OsO₄的挥发损失,因此一般采用冰水浴冷却吸收液,以减弱逆王水的分解作用。吸收液酸度越大,即逆王水浓度越大,分解作用

越剧烈,由此造成的OsO₄挥发损失越多,¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir相对比值理应越低,但本次实验的结果却恰恰相反,说明挥发损失并不是导致Os信号降低的唯一原因,还存在其他重要的影响因素。

表2 吸收液在不同放置时间、酸度和温度条件下的¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir相对比值

Table 2 ¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir ratios of absorption liquids stored in different duration, acidity and temperature conditions

样品编号	放置时间 (天)	吸收液酸度 c(H ⁺)/(mol/L)	放置温度 (°C)	¹⁸⁷ Os/ ¹⁹³ Ir 相对比值 ^①	信号 降低率 (%) ^②
JDC-1	30	5.85	-18	18.0	11.7
JDC-2	30	5.85	4	10.7	47.5
JDC-3	30	5.85	25	9.9	47.3
JDC-4	30	3.83	-18	16.8	10.7
JDC-5	30	3.83	4	12.5	33.4
JDC-6	30	3.83	25	7.6	55.1
JDC-7	30	0.70	-18	12.7	24.7
JDC-8	30	0.70	4	6.3	62.5
JDC-9	30	0.70	25	6.4	68.6
JDC-10	20	5.50	-18	18.2	11.0
JDC-11	20	5.50	4	14.8	27.4
JDC-12	20	5.50	25	12.9	36.9
JDC-13	20	3.63	-18	16.0	14.8
JDC-14	20	3.63	4	11.8	37.2
JDC-15	20	3.63	25	13.6	27.7
JDC-16	20	0.50	-18	15.9	6.0
JDC-17	20	0.50	4	10.5	37.8
JDC-18	20	0.50	25	9.6	43.3
JDC-19	10	6.60	-18	18.2	10.6
JDC-20	10	6.60	4	15.7	23.1
JDC-21	10	6.60	25	14.3	30.0
JDC-22	10	3.78	-18	18.2	3.2
JDC-23	10	3.78	4	12.2	35.0
JDC-24	10	3.78	25	12.9	31.4
JDC-25	10	0.75	-18	16.3	3.4
JDC-26	10	0.75	4	12.1	28.4
JDC-27	10	0.75	25	11.4	32.7
JDC-28	0	6.53	-18	20.4	-
JDC-29	0	3.48	-18	18.8	-
JDC-30	0	0.68	-18	16.9	-

注: ① ¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir相对比值由式(1)计算获得。

② 信号降低率 = (1 - 样品¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir相对比值/0天相同酸度系列吸收液¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir相对比值) × 100%。

在ICP-MS测量时,只有1%~2%的样品溶液能经过雾化以气溶胶的形式进入等离子体,剩余部分则未经利用作为废液排出。而OsO₄却有所不同,+8价Os有很强的挥发性,在雾化过程中不仅能形成气溶胶,还有很大一部分以OsO₄气体逸出,与气溶胶一起被载气带入等离子体,这使+8价Os的ICP-MS测量灵敏度比+4和+6价Os高约50

倍^[22]。就 Os 含量相同的吸收液而言, +8 价 Os 所占比例越高,信号强度越高,若 +4 和 +6 价 Os 的比例增加则会导致信号降低。

因此,Os 的蒸馏吸收液在经过较长时间放置后,可能存在以下两个过程使得进入等离子体的 Os 量减少,导致测量信号强度降低:①吸收液中溶解的 OsO₄挥发损失,吸收液的 Os 含量降低;②吸收液中的部分 +8 价 Os 被还原至 +4 或 +6 价,失去挥发性,在样品溶液雾化时,进入等离子体的 OsO₄气体量减少。虽然这两个过程都会导致信号降低,即 ¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 相对比值降低,但后者并不会导致吸收液中 Os 的实际含量下降。为确定挥发的具体影响,将残留吸收液再次封管并加热,使可能被还原的 Os 重新被氧化成 OsO₄后蒸馏吸收,测定 ¹⁸⁷Os/¹⁹⁰Os 值,利用稀释法公式计算吸收液中实际残存的 ¹⁸⁷Os 含量,与理论值对比得出 Os 的保存率,以揭示挥发导致的 Os 损失量。

残余吸收液的 Os 保存率数据(表3)显示,在冷冻(-18℃)条件下,绝大多数吸收液中 Os 的保存率均超过 65%(除了样品 HLP-11 为 55.0%),不同酸度、不同存放时间的吸收液的保存率并没有显著差别,说明冷冻吸收液能较为有效地抑制 OsO₄的挥发。这也是在放置温度实验中,冷冻放置吸收液信号强度降幅最小的原因。但 66%~69% 的保存率(可对应 Os 的蒸馏回收率)远低于前人蒸馏条件实验获得的 95% 以上的回收率^[19-20],这是因为残余吸收液经历了多次解冻、转移和稀释,这些过程都会加剧 OsO₄的挥发损失。

在冷冻条件下,虽然高、低酸度吸收液的保存率差别不大,但高酸度吸收液的 ¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 相对比值整体上高于低酸度吸收液(表3)。保存率相似排除了吸收液中 Os 含量对信号强度的影响,因此高、低酸度吸收液在 ¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 相对比值上的系统性差异证明了还原作用的存在,高酸度吸收液的氧化性强,Os 更容易保持其最高价态,而低酸度吸收液的氧化性较弱,高价态的 Os 更易被还原,OsO₄的比例减少,使得测量信号下降。

室温下放置相同时间的高、低酸度吸收液的 ¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 相对比值和 Os 保存率均呈现出一个有趣的趋势(图2)。就 ¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 相对比值而言,放置相同时间的高酸度吸收液均高于低酸度吸收液,而对于 Os 保存率刚好相反,高酸度吸收液均低于低酸度吸收液。这再一次证明了挥发和还原过程的同时存在。高酸度吸收液的逆王水分解作用更剧烈,OsO₄

表3 吸收液¹⁸⁷Os 含量与¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 相对比值

Table 3 ¹⁸⁷Os concentration and ¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir values in the absorption liquid

样品编号	放置时间(天)	吸收液酸度 c(H ⁺)/(mol/L)	放置温度(℃)	吸收液 ¹⁸⁷ Os 含量 (ng)		Os 保存率 (%) ^③	¹⁸⁷ Os/ ¹⁹³ Ir 相对比值 ^④
				理论值 ^①	实际值 ^②		
HLP-1	30	6.30	-18	1.48	1.02	68.9	18.5
HLP-2	30	6.30	25	1.32	0.23	17.7	5.0
HLP-3	30	0.73	-18	1.48	0.97	65.3	14.7
HLP-4	30	0.73	25	1.64	0.69	41.7	2.4
HLP-5	20	5.63	-18	1.50	1.02	67.5	15.4
HLP-6	20	5.63	25	1.32	0.42	32.1	9.9
HLP-7	20	0.85	-18	1.36	0.95	69.8	14.5
HLP-8	20	0.85	25	1.64	0.91	55.7	7.5
HLP-9	10	5.63	-18	1.07	0.71	66.2	15.8
HLP-10	10	5.63	25	1.28	0.39	30.2	11.6
HLP-11	10	0.23	-18	1.10	0.61	55.0	13.3
HLP-12	10	0.23	25	1.66	0.64	38.8	9.4

注:① 吸收液¹⁸⁷Os 含量理论值 = 样品¹⁸⁷Os 含量 × 称样量 × 重新蒸馏吸收液体积/原始吸收液体积。

② 吸收液¹⁸⁷Os 含量实际值是根据¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 实测值,利用稀释法公式计算获得。

③ Os 保存率 = 吸收液¹⁸⁷Os 含量实际值/吸收液¹⁸⁷Os 含量理论值 × 100%。

④ ¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 相对比值为重新封管蒸馏之前测得的比值。

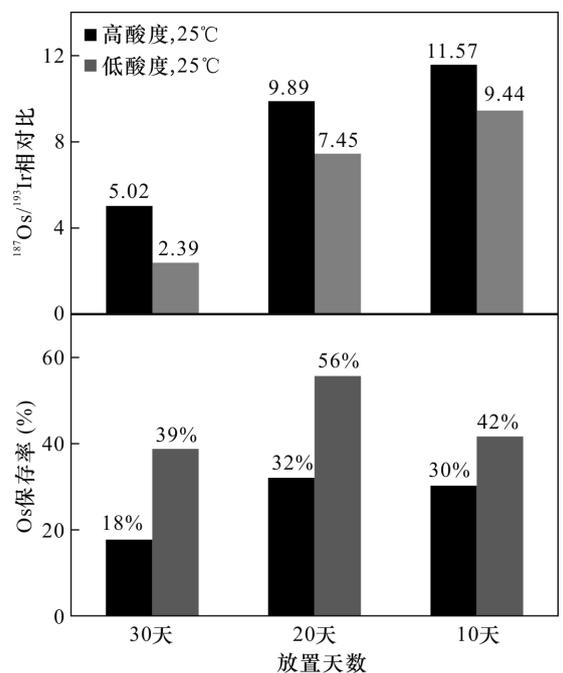


图2 室温放置高、低酸度吸收液¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir 相对比值和 Os 保存率

Fig. 2 ¹⁸⁷Os/¹⁹³Ir values and Os retention rates of high- and low-acidity absorption liquids stored at room temperature

更容易挥发损失,所以保存率随时间逐渐降低;低酸度吸收液的氧化性较弱,+8价Os更易被还原,所以 $^{187}\text{Os}/^{193}\text{Ir}$ 相对比值随时间逐渐降低。

更为值得关注的是,高酸度吸收液在放置10天、20天和30天后,虽然Os保存率分别只有相应低酸度吸收液的71%、57%和46%,但高酸度吸收液实际测量的信号强度(用 $^{187}\text{Os}/^{193}\text{Ir}$ 相对比值指示)却比低酸度吸收液分别高22%、33%和110%。这说明在液态保存情况下,+8价Os被还原对测量信号强度的影响更大,是导致信号衰减的主导原因。保存率和信号强度随时间的变化趋势(图2)还表明,放置时间越长,还原作用的影响越大。

2.3 OsO_4 吸收液保存条件的选择

高酸度可以抑制+8价Os被还原,但吸收液的酸度并不是越高越好,这是因为一方面酸度过高会加剧逆王水的分解, OsO_4 甚至在蒸馏过程中就会大量挥发,导致蒸馏回收率下降;另一方面,质谱仪测定溶液的酸度一般在5%左右,高酸度吸收液需要使用超纯水稀释,酸度越高稀释倍数越大,绝对信号强度越低,测量精度越低,所以将吸收液酸度控制在3.5 mol/L左右较为适宜。冷冻可以抑制 OsO_4 挥发,在冷冻温度的选择上需要考虑吸收液的冰点,但由于吸收液是盐酸、硝酸和超纯水的混合物,其组成并不确定,受Carius管内的盐酸和硝酸比例及体积、稀释倍数、蒸馏温度、蒸馏时间、鼓气流速、吸收液液面高度等多种因素的影响,因此吸收液的冰点是变化的。本次实验表明,酸浓度为3.5 mol/L左右的吸收液在 -18°C 下即可冷冻。

因此,本实验提出通过调整Carius管内超纯水的加入量,将吸收液酸度控制在3.5 mol/L左右,保存在 -18°C 条件下(三星级冰箱冷冻室温度),可有效抑制ICP-MS测量信号的衰减。

3 结论

系统研究了Os吸收液放置时间、酸度和放置温度等样品处理实验条件对ICP-MS测量信号的影响,给出了不同条件下信号强度降幅的量化数据,确定了上述三个因素的总体影响规律是:吸收液放置时间越长、酸度越低、放置温度越高,信号强度的降幅越大。通过实验,精确测定了吸收液中Os的残留量,并通过与指示信号强度的 $^{187}\text{Os}/^{193}\text{Ir}$ 相对比值的相互对比,证明了 OsO_4 的挥发和被还原两个因素共同导致了进入ICP-MS的Os总量减少,使测量信号降低,并且可以确定 OsO_4 的还原过程发挥了主

导作用。

实验发现,吸收液在冷冻状态下, OsO_4 的挥发过程被抑制;高酸度吸收液可有效保持强氧化氛围,减弱 OsO_4 的还原作用。据此提出,在 -18°C 下冷冻吸收液,并将其酸浓度控制在3.5 mol/L左右,可有效抑制ICP-MS测量信号的衰减,提高蒸馏法的灵活性和适用性。

4 参考文献

- [1] Du A D, He H L, Yin N W, et al. Direct dating of molybdenites using the Re-Os geochronometer [J]. Chinese Sciences Bulletin, 1993, 38(15): 1319-1320.
- [2] Stein H J, Markey R J, Morgan J W, et al. The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: How and why it works [J]. Terra Nova, 2001, 13(6): 479-486.
- [3] Hou Z Q, Zeng P S, Gao Y F, et al. Himalayan Cu-Mo-Au mineralization in the Eastern Indo-Asian collision zone: Constraints from Re-Os dating of molybdenite [J]. Geological Review, 2006, 41(1): 33-45.
- [4] Gannoun A, Burton K W, Day J, et al. Highly siderophile element and Os isotope systematics of volcanic rocks at divergent and convergent plate boundaries and in intraplate settings [J]. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 2016, 81(1): 651-724.
- [5] Kendall B, Creaser R A, Gordon G W, et al. Re-Os and Mo isotope systematics of black shales from the Middle Proterozoic Velkerri and Wollgorang Formations, McArthur Basin, Northern Australia [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(9): 2534-2558.
- [6] Carius L. Über die Elementaranalyse organischer Verbindungen [J]. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1860, 116(1): 1-30.
- [7] Sun Y L, Xu P, Li J, et al. A practical method for determination of molybdenite Re-Os age by inductively coupled plasma-mass spectrometry combined with Carius tube- HNO_3 digestion [J]. Analytical Methods, 2010, 2(5): 575-581.
- [8] Chu Z Y, Yan Y, Chen Z, et al. A comprehensive method for precise determination of Re, Os, Ir, Ru, Pt, Pd concentrations and Os isotopic compositions in geological samples [J]. Geostandards & Geoanalytical Research, 2015, 39(2): 151-169.
- [9] Reisberg L, Meisel T. The Re-Os isotopic system: A review of analytical techniques [J]. Geostandards & Geoanalytical Research, 2010, 26(3): 249-267.
- [10] Qi L, Zhou M F, Gao J F, et al. An improved Carius tube technique for determination of low concentrations of Re and Os in pyrites [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 25(4): 585-589.

- [11] 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铼-钨地质年龄[J]. 岩矿测试, 2003, 22(4): 254-262.
Qu W J, Du A D. Highly precise Re-Os dating of molybdenite by ICP-MS with Carius tube sample digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2003, 22(4): 254-262.
- [12] Puchtel I S, Humayun M, Walker R J. Os-Pb-Nd isotope and highly siderophile and lithophile trace element systematics of komatiitic rocks from the Volotsk suite, SE Baltic 217 Shield[J]. Precambrian Research, 2007, 158(1-2): 119-137.
- [13] Luck J M, Birck J L, Allegre C J. ^{187}Re - ^{187}Os systematics in meteorites: Early chronology of the solar system and the age of the galaxy [J]. Nature, 1980, 283: 256-259.
- [14] 王淑贤,王守业,杜安道,等. CCl_4 萃取 Os 用于 ICP-MS 测定 Re-Os 年龄的初步研究[J]. 质谱学报, 2000, 21(3-4): 141-142.
Wang S X, Wang S Y, Du A D, et al. Primary study on extraction CCl_4 of Os for Re-Os dating by ICP-MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2000, 21(3-4): 141-142.
- [15] Birck J L, Barman M R, Campas F. Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples[J]. Geostandards Newsletter, 1997, 21(1): 19-27.
- [16] Morgan J W, Walker R J. Isotopic determinations of rhenium and osmium in meteorites by using fusion, distillation and ion-exchange separations[J]. Analytical Chimica Acta, 1989, 222(1): 291-300.
- [17] 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[J]. 地质学报, 1994, 68(4): 339-347.
Du A D, He H L, Yin N W, et al. A study on the rhenium-osmium geochronometry of molybdenites [J]. Acta Geologica Sinica, 1994, 68(4): 339-347.
- [18] Brauns C M. A rapid, low-blank technique for the extraction of osmium from geological samples[J]. Chemical Geology, 2001, 176(1-4): 379-384.
- [19] 李超,屈文俊,周利敏,等. Carius 管直接蒸馏快速分离钨方法研究[J]. 岩矿测试, 2010, 29(1): 14-16.
Li C, Qu W J, Zhou L M, et al. Rapid separation of osmium by direct distillation with Carius tube [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(1): 14-16.
- [20] Jin X D, Du A D, Li W J, et al. A new modification of the sample introduction system for Os isotope ratio measurements [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(6): 1245-1252.
- [21] 周利敏,高炳宇,王礼兵,等. Carius 管直接蒸馏快速分离钨方法的改进[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 413-418.
Zhou L M, Gao B Y, Wang L B, et al. Improvements on the separation method of osmium by direct distillation in Carius tube [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(3): 413-418.
- [22] 何红蓼,杜安道,邹晓秋,等. 铼-钨测年法中钨的化学行为的研究[J]. 分析化学, 1994, 22(2): 109-114.
He H L, Du A D, Zou X Q, et al. A study on the chemical behavior of osmium in rhenium-osmium isotope dating [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1994, 22(2): 109-114.
- [23] Du A D, Wu S Q, Sun D Z, et al. Preparation and certification of Re-Os dating reference materials: Molybdenites HLP and JDC [J]. Geostandards & Geoanalytical Research, 2004, 28(1): 41-52.

Study on the Causes for ICP-MS Signal Intensity Declination of Os Water Absorption Liquid

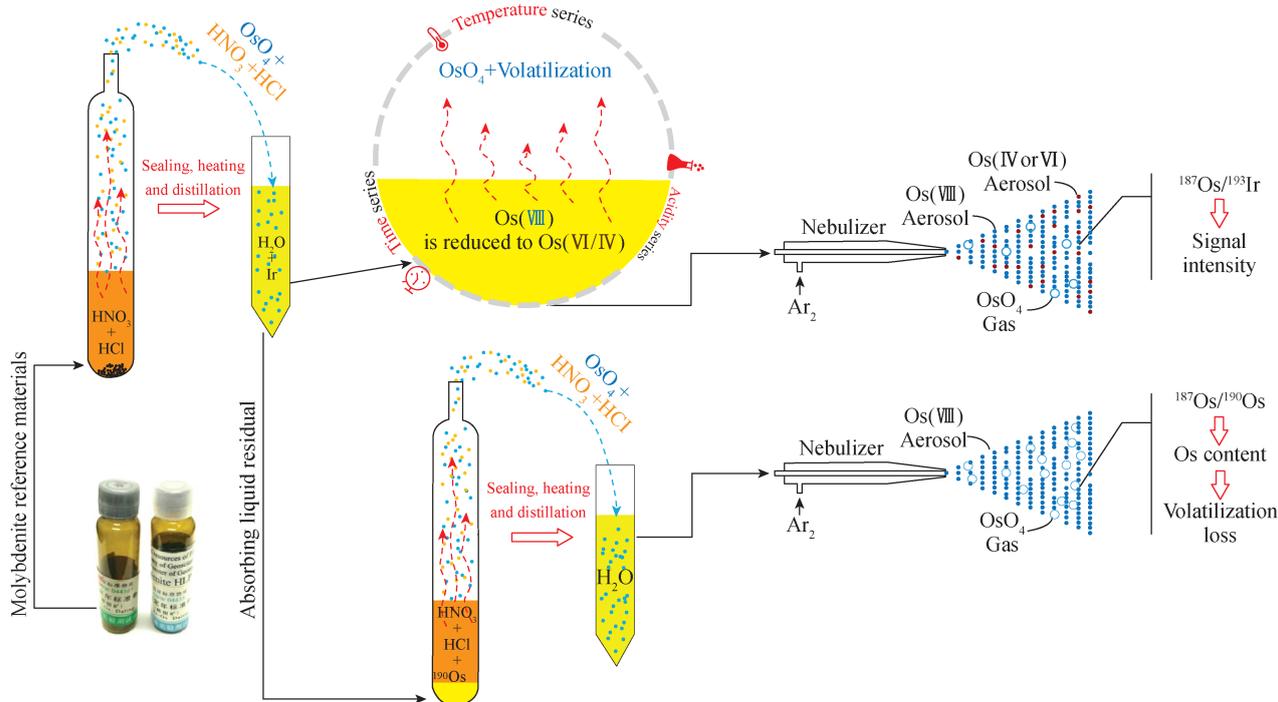
ZHOU Li-min^{1,2}, LI Chao^{1,2}, LI Xin-wei^{1,2}, ZHAO Hong^{1,2}, QU Wen-jun^{1,2}, DU An-dao^{1,2}

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Key Laboratory of Re-Os Isotope Geochemistry, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The volatilization and reduction of OsO_4 cause the decline of Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) signal, but the latter is the main reason.
- (2) Keeping the absorbing liquid in high-acidity (about 3.5 mol/L) and freezing can suppress the signal decline.



ABSTRACT

BACKGROUND: Os can be separated from the sample matrix by distillation, and the absorbing liquid can be introduced into ICP-MS directly, which is a key step of the molybdenite Re-Os isotopic age analysis. However, the Os signal intensity declines significantly after long time storage. According to the properties of OsO_4 , the possible causes may include: 1) volatilization which reduces the Os content in the absorbing liquid, and 2) the reduction in which Os(VIII) transforms to the low valence state without volatility and OsO_4 in the gas state decreases. Although they can both reduce the Os being introduced into ICP-MS ultimately, the extent of their effect is not clear.

OBJECTIVES: To quantify the effects of absorbing liquid storage conditions such as duration, acidity and temperature on the Os signal intensity, to identify the cause of this decline and to find out the methods for its suppression.

METHODS: The experiment consists of two parts: 1) using the molybdenite Re-Os dating reference materials to construct a different absorbing liquid storage condition series, including duration, acidity and temperature, and measure their Os signal intensities in terms of $^{187}\text{Os}/^{193}\text{Ir}$ relative ratios. 2) sealing the residual absorbing liquid together with the spike and oxidizing agents within the Carius tube with sequent heating and distillation. The $^{187}\text{Os}/^{190}\text{Os}$ ratios were determined to calculate the Os content and the retention rate.

RESULTS: After storing, the Os signal intensities of absorbing liquids decline with time from 3.2% to 68.6%. The longer time, the lower acidity and the higher temperature for OsO_4 absorbing liquid storage, the more obvious Os signal declines. After storing at room temperature for the same time, the Os retention rate of the low-acidity series is higher than that of the high-acidity series, but the former has a lower signal intensity than the latter. This indicates that both volatilization and reduction contribute to the decline of Os signal intensity and are the main factors.

CONCLUSIONS: Freezing to -18°C can inhibit the volatilization of OsO_4 , whereas increasing the acidity (about 3.5 mol/L) can reduce OsO_4 reduction. The combination of the two inhibits signal attenuation, and increases the flexibility and applicability of the distillation method.

KEY WORDS: Re-Os isotope; distillation; ICP-MS; volatilization; reduction