

W 同位素分析方法进展及全岩样品的消解研究

陈 娟^{1,2,3}, 唐红峰¹, 王 宁¹, 灌 瑾⁴

1. 中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压实验室, 贵州 贵阳 550002;
2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 贵州师范学院化学与生命科学学院, 贵州 贵阳 550018;
4. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002

【摘 要】 通过对 W 同位素分析方法, 包括样品的消解、W 的化学分离与纯化、W 同位素的质谱测定进行比较研究发现, W 同位素各种分析方法中 AG1X-8 (200 mesh~400 mesh, Cl⁻) 阴离子树脂是进行 W 的化学分离与纯化的有效载体, 多接收器电感耦合等离子质谱仪(MC-ICPMS)是目前进行 W 同位素测定的最佳设备。以路南陨石和标准样品 NIST SRM612 为样本, 进行以 W 同位素分析为目的的全岩样品消解实验研究, 主要探讨温度对消解效果的影响。实验结果显示路南陨石在 150 °C 下消解一周才能达到较好的消解效果, 而 NIST SRM612 在 150 °C 下消解 48 h 就可以充分消解。同时, 实验结果证明, 在使用 PFA (perfluoroalkoxy) 材质的 Savillex 消解罐时, 用 H₂SO₄ 消除样品中的 Ca、Mg 对 W 共沉淀的影响比较困难。

【关键词】 W 同位素; 离子交换树脂; 化学分离; 多接收器等离子体质谱仪

中图分类号: P597⁺.1 文献标识码: A

文章编号: 1001-6872(2013)03-0086-07

行星的形成与分异的时标和机理可以用短寿命放射性同位素体系量化。¹⁸²Hf-¹⁸²W 同位素体系就是其中用于限定行星和核形成时间最理想一个衰变体系, 是相对于长寿命放射性核素体系更可靠的解释早期太阳系历史的有力手段。多年来, 由于 W 元

素具有高的第一电离能(7.98 V), 传统的热电离质谱仪(TIMS)技术无法将其有效电离, 使得 W 同位素的研究受到限制。随着负离子热电质谱仪(NTIMS)技术的应用, W 同位素研究才有了新的进展。Harper 等^[1]首次报道了铁陨石与 BSE

收稿日期: 2013-02-20; 改回日期: 2013-05-26

基金项目: 中国科学院地球化学研究所领域前沿项目和贵州省黔科合重大专项字[2012]6016 项目

作者简介: 陈娟, 女, 30 岁, 博士生, 地球化学专业, 研究方向: 同位素地球化学. E-mail: chenfengss1130@163.com

(Bulk Silicate Earth)间明显的 W 同位素组成差异。其后,伴随 MC-ICPMS 技术的发展和完善, W 同位素分析更是受到了广泛的关注,并由此引发了利用 ^{182}Hf - ^{182}W 同位素体系开展行星科学研究的热潮。

国外关于 W 同位素的研究已有 20 余年的历史,建立了完善的 W 的化学分离及质谱测试方法,并将其很好地应用于行星演化、壳幔相互作用等科学问题的研究。但是,国内关于 W 同位素的分析方法及相关研究还没有报道,其主要原因是高精度 W 同位素质谱分析数据没有保障,而导致这一局面的关键是有有效的样品消解、W 的化学分离与纯化流程的缺乏。鉴于这一状况,在概括了 20 多年来国外 W 同位素分析方法研究进展的基础上,对路南陨石和标准样品 NIST SRM612 进行了初步的消解实验,主要开展了在温度和酸的使用效果两方面的对比研究,为建立全岩样品 W 的化学分离流程奠定基础,以满足 W 同位素 MC-ICPMS 测定对于 W 溶液的纯度要求。因为只有全岩样品的充分消解,才可能有元素化学分离的最佳效果,使基体元素和对 W 有干扰的同质异位素 (^{180}Ta , ^{180}Hf , $^{184,186}\text{Os}$) 元素与 W 尽可能地分离完全,从而保障高精度 W 同位素质谱分析数据的获得。

1 Hf-W 同位素体系简介

Hf 位于周期表的第六周期第 IV 副族,化合价为 +4,与相邻的 Zr, Nb, Ta 性质非常相似,地球化学上同属高场强元素。Hf 有 6 个同位素: ^{174}Hf , ^{176}Hf , ^{177}Hf , ^{178}Hf , ^{179}Hf , ^{180}Hf 。W 位于周期表的第六周期第 VI 副族,它有氧化态从 +2 到 +6 的化合物,其中较稳定的是 +6,其次为 +5 价。在自然界中钨主要以钨酸盐形式存在,常与 Sn, Mo, Nb, Ta, Ca, Li, Be 等共生。W 有 5 个稳定同位素: ^{180}W , ^{182}W , ^{183}W , ^{184}W , ^{186}W , 其中 ^{182}W 可以由短寿命的 ^{182}Hf 经过 β^- 衰变而来,其半衰期 $8.90 \text{ Ma} \pm 0.09 \text{ Ma}$ ^[2]。 ^{182}Hf 经过 β^- 衰变成 ^{182}W , ^{182}Hf 事实上首先衰变成 ^{182}Ta , 但是这个核素存在的时间非常短,只有 114.43 天,因此可以忽略。

由于 Hf 是强亲石元素,而 W 是中等亲铁元素,并且它们都是高度难熔元素,因此 Hf 和 W 在行星和星子早期的熔融和核形成过程中会发生强烈的分异: Hf 倾向于进入硅酸盐相,而 W 则进入金属相。Hf 和 W 的这些特性以及上述 ^{182}Hf 的半衰期与类地行星吸积的平均时间属于同一数量级,使得 ^{182}Hf - ^{182}W 同位素体系在行星科学研究及地球核幔

演化上远比一些较早建立的 ^{26}Al - ^{26}Mg , ^{53}Mn - ^{53}Cr , ^{107}Pd - ^{107}Ag , ^{129}I - ^{129}Xe 等同位素体系具有优势^[3]。

对于某一库区在 t 时刻形成,并且是一个完全封闭的系统,则 W 同位素在 t 时刻相对于初始时刻 t_0 的演化可由下式表达:可由下式表达:

$$\left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_t = \left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_{t_0} + \left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_{t_0} \left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{184}\text{W}}\right) \quad (1)$$

利用公式(1)根据等时线法可得 $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ 初始比值。目前,一些研究证明已灭绝放射性核素 ^{182}Hf 存在过陨石中,关于 $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ 比值存在较大的变化, Lee and Halliday 多年研究结果得到的太阳系 $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ 初始比值分别为 $\geq (2.61 \pm 0.13) \times 10^{-4}$ ^[4], 2.39×10^{-4} ^[5], $(2.75 \pm 0.24) \times 10^{-4}$ ^[6] 等, Kleine 等研究得太阳系 $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ 初始比值分别为 $(1.09 \pm 0.09) \times 10^{-4}$ ^[7], $(0.98 \pm 0.09) \times 10^{-4}$ ^[8], $(1.07 \pm 0.10) \times 10^{-4}$ ^[9], 而 Burkhardt 等研究得比值为 $(0.97 \pm 0.04) \times 10^{-4}$ ^[2], 同样有 Yin 等的研究结果为 $(1.00 \pm 0.08) \times 10^{-4}$ ^[10], 从前人的研究结果可以看出关于太阳系 $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ 初始比值还存在争议,需要进行更多科学探讨研究。

核形成时, Hf 同位素组成可以由公式(2)表示,由此可推出核形成时间公式(3)。

$$\left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_t = \left(\frac{^{182}\text{Hf}}{^{180}\text{Hf}}\right)_{\text{BSSI}} \times e^{-\lambda \Delta T} \quad (2)$$

$$\Delta T = -\frac{1}{\lambda} \ln \left[\left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{182}\text{Hf}}\right)_{\text{BSSI}} \times \frac{\left\{ \left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{BSE}} - \left(\frac{^{182}\text{W}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{CHOND}} \right\}}{\left\{ \left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{BSE}} - \left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{184}\text{W}}\right)_{\text{CHOND}} \right\}} \right] \quad (3)$$

式中: λ . 衰变常数; BSSI. 太阳系初始比值; ΔT . 核形成时间; BSE. 不含地核的地球; CHOND. 球粒陨石。

近年来,许多学者利用 ^{182}Hf - ^{182}W 同位素体系主要开展了如下研究:(1)太阳系的起源和它的早期增生与分异^[1]; (2)月球的年龄和起源^[11]; (3)类地行星的分异及其核的形成^[1]; (4)地球和月球的早期演化^[12]; (5)陨石的年龄和成因^[13]。这些成果为探索地球、月球及太阳系内其他星体的起源和演化提供了重要资料。

2 W 同位素测试技术研究进展

地质样品中 W 同位素的质谱测试技术发展经历了 NTIMS 和 MC-ICPMS 两个阶段。对于许多

非金属和难熔金属元素,由于其高的电离能,以至于用 TIMS 不能得到足够强的离子流,用 NTIMS 能使这些元素的氧化物产生足够的负离子。NTIMS 最先应用是基于一些典型的非金属元素,如 $\text{Cl}^{[14]}$, $\text{Br}^{[15]}$ 等,随后发展到一些难熔金属元素的测量,如 Mo , $\text{Tc}^{[16]}$ 和 $\text{Os}^{[17]}$ 。

NTIMS 技术测量 W 同位素时,通常使用双铯带技术^[18],测量 W 时,利用热电离技术使 W 的化合物分子形成氧化物负离子 WO_3^- , WO_2^- , WO_4^- , 其中以 WO_3^- 为主要存在形态^[18],中心带温度通常加热至 $1\ 200\ ^\circ\text{C}\sim 1\ 300\ ^\circ\text{C}$,以保证足够的 W 离子流强度。使用 NTIMS 测试 W 同位素, $50\ \text{ng}\sim 1\ \mu\text{g}$ 的 W 加载于铯带上获得平均 $0.3\times 10^{-11}\ \text{A}\sim 3\times 10^{-11}\ \text{A}$ 的信号^[18]。W 的质量分馏通过 $^{183}\text{W}/^{184}\text{W}=0.467\ 12^{[18]}$ 实现内部校正。Quitté 等^[19]使用铯带技术,并以 Mg 的氧化物作为发射体,能提高 W 离子化效率,并且铯的使用避免了质谱测试时 Re 对 W 的干扰。

尽管 NTIMS 的出现促进了 W 同位素分析技术的发展,但是由于 W 的第一电离能较高,离子化效率仍较低,因此使用 NTIMS 分析 W 同位素则需要相当高的灯丝电流,要求的样品用量大,但对大多数地质样品而言 W 含量很低,因此必须增加地质样品消解量,对于一些量少珍贵、W 含量很低的样品(如陨石等),难以获得高精度的 W 同位素数据。该阶段对 W 同位素分析研究主要局限于有较高 W 含量的铁陨石。

通过 NTIMS 测试技术应用于 W 同位素体系的研究,引发了利用 W 同位素体系开展行星科学研究的热潮。MC-ICPMS 的出现,更是极大地推进了 W 同位素体系的研究。1990 年英国 VG 公司生产第一台 MC-ICPMS 仪器 Plasma 54(P54),接着其他公司相继推出了 Isoprobe (Micromass)、Nu (Nu Instrument)、Axiom (VG) 和 Neptune (ThermalFinnigan) 等仪器,它们的不同之处在于接收器的设置和处理能量色散的方式不同方式,但离子源都是 ICP。MC-ICPMS 的出现是 ICPMS 仪器一个非常重要的进步,其主要特点是具备磁式质谱计多接收器构架的同时兼有高温高效的 ICP 离子源,其温度近 $8\ 000\ \text{K}$,几乎可以电离所有元素,使 NTIMS 技术不能完全电离的 W 元素高效电离,因此元素的离子化效率显著提高,降低了样品的分析量,表 1 中 W 同位素比值精度对比表明 MC-ICPMS 测试数据的精度显著提高,这是其相对于 NTIMS 最大优势之一,同时样品分析速度也有很大的提高,每分

析一个样品大概 15 min。由于其高分析灵敏度及多同位素同时测量等优点使得 MC-ICPMS 技术是目前用来测试 W 同位素最有效、精度最高的方法。用 MC-ICPMS 测试 W 同位素,通常使用 $^{186}\text{W}/^{183}\text{W}=1.983\ 18^{[20]}$ 或 $^{186}\text{W}/^{184}\text{W}=0.927\ 67^{[18]}$ 进行质量分馏校正。

要得到高精度的 W 同位素组成数据,样品的前处理起关键性的作用。前处理主要包括样品的消解和离子交换两个部分,另外实验的环境要求较高,需要在超净实验室环境进行,因此对实验器材的洁净度要求也十分严格。

由于陨石和其他地质样品的 W 含量比较低(通常不到 1×10^{-6}),在酸溶之前,为了防止样品可能受到外来 W 的污染,需要将样品用丙酮、酒精和超纯水进行超声清洗,而且在对样品进行破碎的过程中不能使用金属工具。另外,PFA 小罐中含有一定量的 W(可高达几纳克),它在高压下易释放出来^[9],因此 PFA 小罐的清洗是准确进行实验的重要前提。Kleine 等^[9]将 PFA 小罐分别使用 $7\ \text{M}\ \text{HNO}_3$ 、王水、 $24\ \text{M}\ \text{HF}$ 煮洗,再用 $1\ \text{mM}\ \text{DTPA}$ (二乙基三胺五乙酸)+ $1\ \text{M}\ \text{HCl}$ 在 $50\ ^\circ\text{C}$ 加热确保赶走可能存在的 W 污染,此方法能得到干净的实验容器,但使用试剂种类多,流程繁琐,耗时较长。Sahoo 等^[21]采用 HNO_3 , HCl , HF 分别煮洗容器,最后用 MilliQ 超纯水清洗来实现无 W 污染,是相对简易的清洗方法。

样品的分解是 W 分析的第一步也是关键的一步,直接影响着元素的回收率。前人已使用的分解方法主要是酸溶法,在高温密闭的容器中进行溶样。Quitté 等^[19]将 HF , HCl , HNO_3 (体积比为 $1:30:2$) 加入可封闭的 PFA 容器中,将电热板加热到 $110\ ^\circ\text{C}$ 溶解一整晚,解决较高 W 含量样品的溶解问题,主要适用于陨铁石、铁陨石、球粒陨石;使用 $27\ \text{M}\ \text{HF}$ 和 $6\ \text{M}\ \text{HCl}$ (体积比 $1:1$) 及一滴 $16\ \text{M}\ \text{HNO}_3$ 加入装有样品的 PFA 小瓶中,电热板加热到 $140\ ^\circ\text{C}$ 消解 2 d,此方法适用于较低 W 含量样品的消解,如硅酸盐岩。由于基体元素对 W 的纯化有重要影响,因此 Quitté 等^[19]使用 H_2SO_4 解决高 Ca, Mg 含量样品中的 Ca, Mg 元素与 W 共沉淀的问题,该方法是在样品消解的第二阶段加入 H_2SO_4 生成 Ca, Mg 沉淀,以保障 W 完全溶解,提高 W 的回收率。Quitté 等^[19]的消解方法消解要求样品量大,酸使用量大,不利于节约成本,后续分析流程冗长,人力、时间消耗较大。Sahoo 等^[21]使用混合酸 $\text{HF}+\text{HClO}_4+\text{HNO}_3$ (体积比 $3:1:1$),在 PFA 小罐中分解样品,并

在 Quitté 等^[19]的基础上使用 9.6% H₂SO₄ 改进了 Ca, Mg 去除的方法, 避免了浓 H₂SO₄ 的使用。此方法利用 HClO₄ 的强氧化性分解样品中的有机质, 与 HNO₃ 的混合使用充分消解样品中的大分子、小分子有机物, 使样品消解彻底。Kleine 等^[9]使用 HF+HCl+HNO₃ 混合酸消解钙长辉长无球粒陨石、Martian 铁陨石及碳质球粒陨石样品, 在样品消解完全后加入 HNO₃+H₂O₂ 的混合溶液除去有机物质, 防止质谱测试时有机物对¹⁸³W 的干扰。

前处理的另一重要流程就是离子交换。目前, 用于 W 元素的化学分离方法主要是离子交换树脂法。前人使用过 Biorad AG1X-8 (100 mesh~200 mesh, Cl⁻)^[9]、AG1X-8 (200 mesh~400 mesh, Cl⁻)^[21] 及 Biorad AG50WX8 (200 mesh~400 mesh, H⁺)^[22] 树脂对 W 进行化学分离。Quitté 等^[19]采用混合酸溶解样品, 通过两次离子交换进行元素分离。首先, 分离出样品溶液体积约 1/10 的部分采用同位素稀释法分析 W 含量, 剩余 90% 用于 W 同位素组成分析。用 AG1X-8 (200 mesh~400 mesh, Cl⁻) 树脂, 使用不同浓度的 HF, HCl 及 H₂O₂ 混合溶液淋洗出有机物及大量基体元素(Ti, Fe, Cr 等), 然后再用小体积阴离子树脂, 使用不同浓度的 HCl, HF 及 H₂O₂ 的混合溶液淋洗实现 W 与干扰元素的彻底分离。同位素稀释法分析 W 含量的处理方法与

测定 W 同位素比值的化学分离流程相同。树脂的再生首先使用 2 M HF 与 4 M HCl 的混合, 然后用超纯水, 再用 5 M HNO₃, 最后使用超纯水清洗, 如此循环淋洗两次。该实验方法达到最好全流程本底为 30 pg。Quitté 等^[19]建立了低含量 W 样品的化学分离流程, 但是样品的使用量大, 不利于稀少珍贵的样品研究, 并且需要过两次离子交换树脂, 实验流程长, 耗时, 试剂用量大。Sahoo 等^[21]在 Quitté 等^[19]的基础上进行了改进, 建立了单柱纯化 W 的化学分离方法, 移除样品中高浓度的 Hf, Zr, Ti, 建立了高效率的 W 纯化方法, 节约试剂、时间, 总的全流程本底 < 120 pg, 回收率在 85%~95% 之间, 适用于低浓度 W 含量的样品。Kleine 等^[9]使用 AG1X-8 (100~200 mesh, Cl⁻) 和 HNO₃+HF, 实现了富硅酸盐样品中 W 从基体元素的分离, 而且在样品消解之后加入 HNO₃+H₂O₂ 再次溶解赶走有机物质, 用 HCl+HF 实现铁陨石或球粒陨石金属相中 W 的分离, W 的全流程本底 < 250 pg。W 的化学分离及同位素分析方法的对比见表 1。

3 消解实验

样品消解完全是获得高精度 W 同位素分析数据的前提, 为了建立可靠的 W 同位素分析方法, 我

表 1 W 的化学分离及其同位素分析方法对比

Table 1 Comparison of chemical separation procedures for tungsten and its isotopic analytical methods

样品消解试剂	化学分离树脂类型	全流程本底/pg	稀释剂	回收率/%	同位素分析方法 and 仪器	同位素比值精度(2σ)	文献
HCl+HF					NTIMS	7×10 ⁻⁵	[1]
					NTIMS	1.5×10 ⁻⁴	[18]
HNO ₃ +HF	AG1X8, 100~200 mesh, anion(双柱)				NTIMS	1.34×10 ⁻⁴	[13]
HF+HCl+HNO ₃	AG1X8, 200~400 mesh, anion(双柱)	100	¹⁸⁴ W		NTIMS	6.4×10 ⁻⁵	[23]
HF+HCl+HNO ₃	AG1X8, 200~400 mesh, anion(双柱)	30	¹⁸⁴ W		NTIMS	5×10 ⁻⁵	[19]
HF+HNO ₃ +HCl	AG1X8, 200~400 mesh, anion	<300	¹⁸⁶ W		MC-ICPMS (P54)	1.8×10 ⁻⁵	[6]
HF+HNO ₃ +HClO ₄ +H ₂ O ₂	AG1X8, 100~200 mesh, anion(双柱)	120~820	¹⁸³ W		MC-ICPMS (Nu Plasma)	3.8×10 ⁻⁵	[2]
HF+HNO ₃ +HCl	AG1X8, 200~400 mesh, anion(双柱)	<280			MC-ICPMS (Nu Plasma)	3×10 ⁻⁶	[24]
HF+HNO ₃ +HClO ₄	AG1X8, 100~200 mesh, anion(双柱)	<250	¹⁸³ W	80~90	MC-ICPMS (IsoProbe)	1.9×10 ⁻⁵	[9]
HF+HNO ₃	AG50WX8, 200~400 mesh, cation	50±20	¹⁸³ W	>90	MC-ICPMS (Nu Plasma)	1.5×10 ⁻⁵	[22]
HF+HClO ₄ +HNO ₃	AG1X8, 200~400 mesh anion	120		85~95	MC-ICPMS (IsoProbe)	7.4×10 ⁻⁵ (¹⁸² W/ ¹⁸³ W)	[21]

注: 精度表示除特别标示外, 均为¹⁸²W/¹⁸⁴W 比值的精度

们首先对陨石样品的消解进行了实验研究, 该实验在超净实验室完成。

实验研究对象为路南陨石及玻璃标准样品

NIST SRM612。路南陨石主要矿物组成: 古铜辉石、贵橄榄石、陨硫铁、镍纹石、铁纹石^[25], 其主要的化学成分 ω(B) 为 SiO₂ (36.93%), MgO (23.14%),

FeO (10.19%), Al₂O₃ (1.99%), CaO (1.85%), Na₂O (0.88%), Cr₂O₃ (0.46%), P₂O₅ (0.25%), MnO (0.24%), TiO₂ (0.13%), K₂O (0.11%) 等属于 H 型普通球粒陨石^[25]。NIST SRM612 为玻璃标准物质, 为人工合成样品, 其中的各种元素含量均匀。

实验流程首先是碎样, 为了防止样品可能受到外来 W 的污染, 样品需用丙酮、酒精、超纯水清洗, 然后在保证无金属污染的情况下碎为小颗粒, 再在玛瑙钵中研磨成 ~200 目的细粉末。实验所用器皿均用 HCl, HNO₃, HF、超纯水分别煮洗 24 h, 以清除器皿上可能的 W。在称取样品时, 预先估算样品中 W 的含量, 再按照 W 的估算量称取合适的样品量, 标准样品根据其 W 含量推荐值称取相应的样品

表 2 消解实验结果

Table 2 Digestion results

样品	重量/mg	试剂体系	时间/h	消解温度/℃	消解结果
路南-1	195.7	HF+HNO ₃ (2 ml; 2 ml)	48	120	白色絮状夹杂黑色小颗粒
路南-1	195.7	HF+HNO ₃ (2 ml; 2 ml)	72	150	白色絮状物
路南-1	195.7	HF+HNO ₃ (2 ml; 2 ml)	48	170	白色絮状物且沸腾
路南-2	197.7	HF+HNO ₃ (2 ml; 2 ml)	48	120	白色絮状夹杂黑色小颗粒
路南-2	197.7	HF+HNO ₃ (2 ml; 2 ml)	72	150	白色絮状物
路南-2	197.7	HF+HNO ₃ (2 ml; 2 ml)	48	170	白色絮状物且沸腾
NIST SRM612	28	HF+HNO ₃ (1 ml; 1 ml)	48	120	极少量白色絮状物
NIST SRM612	28	HF+HNO ₃ (1 ml; 1 ml)	48	150	无杂质
NIST SRM612	28	HF+HNO ₃ (1 ml; 1 ml)	48	170	无杂质且沸腾

从消解样品的效果来看, 用相同混合酸消解时, 路南陨石在 120 °C 条件下, 经历 48 h 后样品的消解效果不理想, 有黑色小颗粒存在; 而在 170 °C 条件下, 经 48 h 样品成白色絮状物且沸腾, 虽然消解效果较好, 但沸腾的出现有一定危险性。用同样的混合酸和消解时间, 温度越高, 消解效果越好, 但 170 °C 会导致液体沸腾, 存在安全隐患, 因此在 150 °C 时加热 72 h, 路南陨石生成白色絮状, 无黑色等其他杂质颜色。在 150 °C 温度下加热 72 h, 才能使陨石有较好的消解效果, 并且不会有溶液沸腾的现象。样品生成的白色絮状物质主要为 HF 与钙、镁离子生成的沉淀物质。玻璃标准物质 NIST SRM612 则完全反应为澄清溶液, 因此最终选择 150 °C 为适宜的消解温度。为了保证路南陨石样品消解充分, 适当延长其消解时间, 需在电热炉上加热约一周, 而 NIST SRM612 加热约 48 h 就能变为澄清溶液。

本次实验结果表明, 与 Sahoo 等^[19] 使用 HF+HClO₄+HNO₃ (体积比 3:1:1) 的混合酸消解溶剂相比, 采用 HF+HNO₃ 可以实现对含 W 样品的高效消解, 同时避免了使用 HClO₄ 可能引起的安全问题。

对于 W 与 Ca, Mg 存在共沉淀而影响 W 的回收率问题, Sahoo 等^[21] 和 Quitté 等^[19] 都提到使用 H₂SO₄ 解决。理论上讲, 通过使用 H₂SO₄ 形成 Ca,

重量, 目标是使每份样品中 W 含量大致相等。将称取的样品粉末放入 Savillex 公司生产的 PFA (perfluoroalkoxy) 材质的消解罐中。

采用两次亚沸蒸馏之后的 HF 和 HNO₃ (它们的体积比是 1:1) 加入消解罐中进行样品消解, 并逐一在 120 °C, 150 °C, 170 °C 的温度条件下分别加热 48 h, 72 h, 48 h, 观察每个温度条件下样品消解情况的变化, 详细情况见表 2。经过混合酸消解之后, 在 120 °C 下蒸干, 加入 1 ml 6M HCl, 再蒸干, 重复两到三次, 然后缓慢加入 HNO₃+H₂O₂ 混合溶液以除去有机物, 再蒸干后用 0.5 M HF 三次离心提取上清液集于一体, 再蒸干, 最后加入 2 ml 的 0.1 M HF 溶解, 用于后续的化学分离。

Mg 的硫酸盐沉淀以预先除去样品中的 Ca, Mg 离子, 进而减小它们对 W 回收率的影响是可行的, Sahoo 等^[21] 报道的对金伯利岩的 W 同位素研究即是较为成功的实例。但是, 按照 Sahoo 等^[21] 的方法开展了 3 次实验, 发现每次都剩下体积大致相同的浓 H₂SO₄ 油状液体。由于硫酸是高沸物质, 浓度 98% 的 H₂SO₄ 的沸点 338 °C, 稀硫酸受热后水分蒸发就变成了浓 H₂SO₄, 而实验所使用的消解罐为 PFA 材质, 长期使用的温度范围在 -80 °C ~ 260 °C。因此, 最后无论如何都没有办法通过加热将其赶干净, 导致后续化学分离无法进行。尽管不知道 Sahoo 等人具体如何解决可能的 H₂SO₄ 残留问题, 我们推测, 因为金伯利岩属于容易获取的样品, 可能 Sahoo 等人在实验前已经较准确地测定了样品的 Ca, Mg 含量, 因此能将 H₂SO₄ 的加入量控制在刚好与样品中 Ca, Mg 离子形成沉淀后消耗干净。然而, 我们需要建立的是陨石这一珍稀样品的全岩 W 同位素化学前处理流程, 难以预先测定 Ca, Mg 含量, 因此不易准确控制 H₂SO₄ 的加入量, 稍微加多即会出现上述 H₂SO₄ 在 PFA 小罐内的残留难题, 而加少了又不能将样品中的 Ca, Mg 离子除去干净, 同样影响 W 的回收率。尽管 Quitté 等^[19] 也提到使用 H₂SO₄ 解决 Ca, Mg 与 W 的共沉淀问题, 但他们也指出, 一般情况下不建议使用 H₂SO₄。因此, 认为在使用

PFA 材质的消解罐时,用 H_2SO_4 消除样品中的 Ca, Mg 对 W 共沉淀的影响比较困难。

为了提高 W 的回收率,采用 2 ml 0.5 M HF, 反复离心提取三次,减少由于共沉淀问题导致 W 的提前丢失,并将上清液集于一体,然后蒸干,最后溶解于低浓度氢氟酸中用于后续的离子交换。

4 结 语

近 20 余年来前人关于 W 同位素分析方法的总

结与对比表明,AG1X-8 (200 mesh~400 mesh, Cl^-) 是目前进行 W 的化学分离与纯化的有效载体,MC-ICPMS 是目前进行 W 同位素测定的最佳设备。

以路南陨石和标准样品 NIST SRM612 为对象,展开的以 W 同位素分析为目的的全岩样品消解实验研究,结果显示路南陨石在 150 °C 下消解一周才能达到较好的消解效果,而 NIST SRM612 在 150 °C 下消解 48 h 就能充分消解。与此同时,实验结果证明在使用 PFA 材质的消解罐时,用 H_2SO_4 消除样品中的 Ca, Mg 对 W 共沉淀的影响比较困难。

参考文献

- [1] Harper C L, Völkening J, Heumann K G, *et al.* ^{182}Hf - ^{182}W : New cosmochronometric constraints on terrestrial accretion, core formation, the astrophysical site of the r-process, and the origin of the solar system [J]. *Lunar Planetary Science*, 1991, 22: 515-516.
- [2] Burkhardt C, Kleine T, Bourdon B, *et al.* Hf - W mineral isochron for Ca, Al-rich inclusions: Age of the solar system and the timing of core formation in planetesimals [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72: 6 177-6 197.
- [3] Halliday A N, Lee D C. Tungsten isotopes and the early development of the Earth and Moon [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 4 157-4 179.
- [4] Lee D C, Halliday A N. Hafnium-tungsten chronometry and the timing of terrestrial core formation [J]. *Nature*, 1995, 378: 771-774.
- [5] Vockenhuber C, Oberli F, Bichler M, *et al.* New half-life measurement of ^{182}Hf : Improved chronometer for the early Solar System [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(17): 172501-1-172501-4.
- [6] Lee D C, Halliday A N. Hf-W internal isochrons for ordinary chondrites and the initial $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ of the solar system [J]. *Chemical Geology*, 2000, 169: 35-43.
- [7] Kleine T, Münker C, Mezger K, *et al.* Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf-W chronometry [J]. *Nature*, 2002, 418: 952-955.
- [8] Kleine T, Palme H, Mezger K, *et al.* Hf-W Chronometry of lunar metals and the age and early differentiation of the Moon [J]. *Science*, 2005, 310: 1 671-1 674.
- [9] Kleine T, Mezger K, Münker C, *et al.* ^{182}Hf - ^{182}W isotope systematics of chondrites, eucrites, and martian meteorites: Chronology of core formation and early mantle differentiation in Vesta and Mars [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 2 935-2 946.
- [10] Yin Q Z, Jacobsen S B, Yamashita K. A short timescale for terrestrial planet formation from Hf-W chronometry of meteorites [J]. *Nature*, 2002, 418: 949-952.
- [11] Lee D C, Halliday A N. Core formation on Mars and differentiated asteroids [J]. *Nature*, 1997, 388: 854-857.
- [12] Halliday A N, Rehkamper M, Lee D C, *et al.* Early evolution of the earth and moon: new constraints from Hf-W isotope geochemistry [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 142: 75-89.
- [13] Horan M F, Smoliar M I, Walker R J. ^{182}W and ^{187}Re - ^{187}Os systematics of iron meteorites: Chronology for melting, differentiation, and crystallization in asteroids [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(3): 545-554.
- [14] Shields W R, Murphy T J, Garner E L, *et al.* Absolute Isotopic Abundance Ratio and the Atomic Weight of Chlorine [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1962, 84: 1 519-1 522.
- [15] Catanzaro E J, Murphy T J, Garner E L, *et al.* Absolute isotopic abundance ratio and the atomic weight of bromine [J]. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 1964, 68A: 593-601.
- [16] Heumann K G, Schindlmeier W, Zeininger H, *et al.* Application of an economical and small thermal ionization mass spectrometer for accurate anion trace analyses [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1985, 320: 457-462.
- [17] Völkening J, Walczyk T, Heumann K G. Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1991, 105: 147-159.
- [18] Völkening J, Köppe M, Heumann K G. Tungsten isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1991, 107: 361-368.
- [19] Quitté G, Birck J L, Capmas F, *et al.* High precision Hf-W isotopic measurements in meteoritic material using Negative Thermal Ionisation Mass Spectrometry (NTIMS) [J]. *Geostandards Newsletter*, 2002, 26: 149-160.
- [20] Harper C L, Jacobsen S B. Evidence for ^{182}Hf in the early solar system and constraints on the timescale of terrestrial accretion and core formation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 1 131-1 153.

- [21] Sahoo Y V, Nakai S, Ali A. Modified ion exchange separation for tungsten isotopic measurements from kimberlite samples using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analyst*, 2006, 131: 434-439.
- [22] Touboul M, Kleine T, Bourdon B, *et al.* Tungsten isotopes in ferroan anorthosites: Implications for the age of the Moon and lifetime of its magma ocean [J]. *Icarus*, 2009, 199: 245-249.
- [23] Quitté G, Birck J L, Allegre C J. ^{182}Hf - ^{182}W systematics in eucrites: the puzzle of iron segregation in the early solar system. [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2000, 184: 83-94.
- [24] Markowski A, Quitté G, Halliday A N, *et al.* Tungsten isotopic compositions of iron meteorites: Chronological constraints vs. cosmogenic effects [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 242: 1-15.
- [25] 王昭云, 向德昉, 孙 伟, 等. 路南陨石物质成分研究[J]. *地球化学*, 1983, 4: 387-393.

PROGRESS IN ANALYTICAL METHODS OF TUNGSTEN ISOTOPE AND EXPERIMENTAL RESEARCH ON DIGESTION OF WHOLE ROCK SAMPLES

CHEN Juan^{1,2,3}, TNAG Hong-feng¹, WANG Ning¹, GUAN Jin⁴

- | |
|---|
| <p style="text-align: center;">1. <i>Laboratory for High Temperature & High Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;</i></p> <p style="text-align: center;">2. <i>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;</i></p> <p style="text-align: center;">3. <i>Chemistry and Life Sciences College of Guizhou Normal College, Guiyang 550018, China;</i></p> <p style="text-align: center;">4. <i>State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China</i></p> |
|---|

Abstract: Based on research progresses review in W isotopic analytical methods and their geologic applications, advantages and disadvantages among different methods for W isotope analysis are compared in this paper. It is pointed out that Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (MC-ICPMS) is currently the best instrument for tungsten isotope measurement, and that chemical treatment process is the key step to acquiring W isotopic data with high precision and accuracy. Samples of Lunan meteorite and NIST SRM612 were selected for experimental research on digestion of whole rocks and temperature effect on sample digestion was mainly investigated. The experiments have showed that one week was needed for complete dissolution of the Lunan meteorite at 150 °C, whereas only 48 hours needed for NIST SRM612 at the same temperature. Meanwhile, the experimental results show that the co-precipitation problem of Ca and Mg with W is relatively difficult to be resolved by adding H₂SO₄ solution during the digestion process.

Key words: tungsten isotope; ion exchange resin; chemical separation of tungsten; MC-ICPMS

ISSN 1001-6872(2013)03-0086-07; CODEN: KUYAE2

Synopsis of the first author: Chen Juan, female, 30 years old, a Ph D of geochemistry. Now she is engaged in the research of isotope geochemistry.