

# 中华人民共和国国家标准

GB/T 17672—1999

## 前 言

铅、铀、钍同位素在地球化学及同位素地质年代学研究、探讨物质来源、指导找矿等研究中都起到了极其重要的作用。该标准方法的制定将岩石中铅、铀、钍同位素研究在地质学领域的应用提高到新的水平,因此对其测定方法标准化就显得较为重要。

本标准的附录 A 为提示的附录。

本标准由全国核能标准化技术委员会提出并归口。

本标准起草单位:核工业北京地质研究院。

本标准主要起草人:张桂存、崔建勇、高鼎顺。

## 1 范围

本标准规定了岩石样品中铅、锶、钕的分离,测定方法,试剂,仪器,分析步骤,结果计算及精密密度。

本标准适用于岩石及其他地质物料中铅、锶、钕同位素比值的测定,也适用于同位素比值的分别测定。

## 2 方法提要

岩石试样经氢氟酸、高氯酸分解,铅在氢溴酸体系中用阴离子交换树脂分离。流出液蒸干后用于锶、总稀土的分离,锶、总稀土用 0.168 mm~0.084 mm 阳离子交换树脂分离,钕用 0.084 mm~0.042 mm 阳离子交换树脂以  $\alpha$ -羟基异丁酸淋洗液分离。铅、锶、钕同位素用质谱计测定同位素比值。

## 3 主要仪器与设备

- 3.1 热表面电离质谱计(测量精度优于十万分之五)
- 3.2 分析天平(感量为万分之一)
- 3.3 酸度计
- 3.4 离心机(4 000 r/min)
- 3.5 超声波振荡器
- 3.6 石英亚沸蒸馏器
- 3.7 石英试剂瓶(500 mL)
- 3.8 石英容量瓶(100 mL)
- 3.9 聚四氟乙烯管形瓶(15 mL)
- 3.10 塑料离心管(1.5 mL)
- 3.11 氟塑料毛细管
- 3.12 石英烧杯(50 mL)
- 3.13 石英烧杯(10 mL)
- 3.14 石英烧杯(1 mL)
- 3.15 石英玻璃加样管
- 3.16 石英交换柱( $\phi_{\text{内}}$  5 mm×140 mm)
- 3.17 石英交换柱( $\phi_{\text{内}}$  5 mm×140 mm)
- 3.18 玻璃交换柱( $\phi_{\text{内}}$  2 mm×320 mm)
- 3.19 微量注射器(10  $\mu$ L)

#### 4 试剂与材料(除特殊说明外,试剂均为优级纯)

- 4.1 盐酸( $\rho=1.185\text{ g/cm}^3$ )
- 4.2 盐酸( $\rho=1.185\text{ g/cm}^3$ ,分析纯)
- 4.3 高氯酸( $\rho=1.670\text{ g/cm}^3$ )
- 4.4 氢氟酸( $\rho=1.14\text{ g/cm}^3$ )
- 4.5 氢氧化氨( $\rho=0.900\text{ g/cm}^3$ )
- 4.6  $\alpha$ -羟基异丁酸
- 4.7 硝酸( $\rho=1.39\text{ g/cm}^3$ )
- 4.8 过氧化氢
- 4.9 磷酸(0.17 mol/L,经阳离子交换纯化)
- 4.10 高纯水(去离子水经亚沸蒸馏后的分析用水)
- 4.11  $\alpha$ -羟基异丁酸(4.6)淋洗液  
1 000 mL 水(4.10)中含有 28.1 g  $\alpha$ -羟基异丁酸(4.6),用氢氧化氨(4.5)调至 pH=4.65。
- 4.12 氢氟酸(双瓶蒸馏)(1+1)
- 4.13 高氯酸(亚沸蒸馏)(1+1)
- 4.14 硝酸(亚沸蒸馏 1 mol/L)
- 4.15 盐酸(亚沸蒸馏)(1+1)
- 4.16 盐酸(亚沸蒸馏)(1+2)
- 4.17 盐酸(亚沸蒸馏)(1+6)
- 4.18 盐酸(亚沸蒸馏,0.05 mol/L)
- 4.19 氢溴酸(0.5 mol/L)
- 4.20 偶氮胂 III 溶液(0.1%)
- 4.21 氯乙酸-乙酸钠(pH=2.5)
- 4.22 强酸性阳离子交换树脂(0.168 mm~0.084 mm)
- 4.23 强酸性阳离子交换树脂(0.084 mm~0.042 mm)
- 4.24 强碱性阴离子交换树脂(0.084 mm~0.042 mm)
- 4.25 硅胶胶状悬浮液

取一定量的硅胶(优级纯),放入石英瓶中,加入高纯水(4.10)超声振荡使硅胶成胶状液,静置 0.5 h,取上部胶状液离心,用硝酸(4.14)洗除铅,用高纯水(4.10)洗至中性(每次洗硅胶时,首先超声振荡,然后离心),用高纯水(4.10)制成硅胶悬浮液。

#### 5 试样

采集的样品要新鲜。试样磨碎至小于  $74\ \mu\text{m}$ ,在加工过程中要避免污染,取样要有足够的代表性。

#### 6 化学分离步骤

##### 6.1 器皿的清洗

所用器皿均用盐酸(4.2)、盐酸(4.1)、盐酸(4.17),高纯水(4.10)依次清洗。全部操作均在净化间内进行。

##### 6.2 试样分解

取 0.1 g~0.5 g 左右的岩石粉末试样于聚四氟乙烯管型瓶(3.9)中,用少量高纯水(4.10)润湿试样,加入 5 mL 氢氟酸(4.12),2 mL 高氯酸(4.13)摇匀后盖上盖,在控温电热板上低温加热 24 h~48 h 至试样全部溶解。揭去盖,蒸干试样,升温至  $180\text{ }^\circ\text{C}$  至白烟冒尽。用 2 mL 盐酸(4.15)冲洗管形瓶内壁并

蒸干,使试样转化为氯化物。

### 6.3 离心分离

将 1.5 mL 盐酸(4.17)加入经过 6.2 步骤的聚四氟乙烯管型瓶中,再次溶解试样并转移到塑料离心管(3.10)中,在离心机(3.4)上离心 5 min,上部清液(A)备作铅、铋、钷离子交换分离,下部残渣弃去。

### 6.4 铅的分离

#### 6.4.1 交换柱的处理

将阴离子交换树脂(4.24)装入交换柱(3.16)中,树脂高 9 cm,流速为 0.2 mL/min。用盐酸(4.15)、高纯水(4.10)依次淋洗交换柱,用盐酸(4.17)平衡交换柱。

#### 6.4.2 铅的分离

将清液(A)加入交换柱内,用 5 mL 盐酸(4.17)淋洗交换柱,用烧杯(10 mL)接收流出液(B)。再用 0.5 mol/L HBr 淋洗铁至流出液 KSCN 检查不变红,用 5 mL 盐酸(4.17)淋洗,用盐酸(4.15)洗脱铅,用烧杯(10 mL)接收洗脱液,洗脱液体积 8 mL~9 mL。蒸干备于质谱测定。

### 6.5 铋和总稀土的分离

#### 6.5.1 交换柱的处理

将阳离子交换树脂(4.22)装入交换柱(3.17)中,树脂高 10 cm,用盐酸(4.15)、高纯水(4.10)依次淋洗交换柱至中柱。

#### 6.5.2 铋的分离

将铅试样的流出液(B)加入交换柱,用盐酸(4.17)40 mL 淋洗,流出液弃去,用 5 mL 左右盐酸(4.16)淋洗铋,用石英杯(3.13)接收铋,蒸干备用于质谱测定,用 30 mL 盐酸(4.15)解析并蒸干总稀土,得(C)。

### 6.6 钷的分离

将分离铋后总稀土(C)加几滴稀盐酸并加热溶解,用加样管(3.15)将其溶液,加入预先处理好的加压交换柱(3.18),以  $\alpha$ -羟基异丁酸淋洗液(4.11)淋洗,控制流速在 35 s/滴~40 s/滴,温度为 15℃~20℃,在淋洗 2.0 mL 后接钷。接收体积为 0.6 mL 左右,蒸干后备用于质谱测定。也可以用 HDEHP 法分离钷,具体操作见附录 A。

## 7 铅、铋、钷同位素分析

### 7.1 样品带的预处理

先将镓带放入盐酸(4.16)中浸洗,再用高纯水(4.10)冲洗至中性,烘干。将镓带点焊在插件上,然后置于高真空设备中,在 1 800℃除气 0.5 h。

### 7.2 铅的涂样

用磷酸(4.9)溶解铅样,用微量注射器(3.19)吸取 5  $\mu$ L~10  $\mu$ L 硅胶悬浮液(4.25)。加于经 7.1 处理好的镓带中央,通电蒸干,用微量注射器将铅样加于镓带的硅胶处,然后蒸干并红化样品带,将插件装在质谱计上。

### 7.3 铅的质谱同位素分析

当质谱计运行正常,真空度达到  $3 \times 10^{-6}$  Pa 时,将带温升至约 1100℃时,首先调出  $^{208}\text{Pb}$  峰的准确位置,并依次调出  $^{207}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{204}\text{Pb}$  峰的位置,固定磁流,然后检查有无杂峰,当有杂峰存在时,维持该带温直至杂峰完全消除,再检查有无  $^{205}\text{Tl}$  峰,如有  $^{205}\text{Tl}$  峰时,维持该带温继续烧除  $^{205}\text{Tl}$  峰,直至完全消除为止。如无  $^{205}\text{Tl}$  峰时,调好峰形和分辨,将带温升至 1300℃左右,按仪器规定程序准确测定铅同位素比值。

### 7.4 分析结果的表述

#### 7.4.1 质量分馏的校正

首先根据式(1)计算质量分馏系数  $f$

$$(208/206)_{\text{标}} = (208/206)_{\text{测}} \times (1 + 2f) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$f = \left[ \frac{(208/206)_{\text{标}}}{(208/206)_{\text{测}}} - 1 \right] \div 2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：(208/206)<sub>标</sub>、(208/206)<sub>测</sub>——分别为标准样品 NBS981 的标准值(推荐值)、1 300 C 时该标样的测量值。

*f*——1 300 C 时测得的质量分馏系数。

将 *f* 值代入下式求得各比值的校正值

$$(208/206)_P = (208/206)_{P\text{测}} \times (1 + 2f) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$(207/206)_P = (207/206)_{P\text{测}} \times (1 + f) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$(204/206)_P = (204/206)_{P\text{测}} \times (1 - 2f) \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：(204/206)<sub>P</sub>、(204/206)<sub>P测</sub>——分别为样品铅同位素原子比的校正值和测量值。

### 7.4.2 铅同位素原子丰度的计算

$$^{206}A_P = \frac{1}{1 + (204/206)_P + (207/206)_P + (208/206)_P} \times 100 \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$^{204}A_P = (204/206)_P \times ^{206}A_P \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$^{207}A_P = (207/206)_P \times ^{206}A_P \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$^{208}A_P = (208/206)_P \times ^{206}A_P \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中：*A<sub>P</sub>*——样品中铅同位素的丰度值。

### 7.5 铯的涂样

用高纯水(4.10)溶解经 6.5.2 制备的铯试样,用微量注射器(3.19)分 3 次~4 次,每次 2 μL~3 μL 将试样溶解液分别滴加于经(7.1)处理的样品带的中心区域,然后蒸干并红化样品带,将插件放入质谱计。

### 7.6 铯的质谱同位素分析

等质谱计运行正常,真空度达到 3×10<sup>-6</sup>Pa 时,带温控制在 1 250 C ±50 C,当丰度最高的同位素的离子流强度达到 1×10<sup>-11</sup>A 时测量铯同位素比值。

### 7.7 分析结果的表述

用(88/86)<sub>标</sub>=8.37521 做内标可正规化 87/86 的比值。

$$(88/86)_{\text{标}} = (88/86)_{\text{测}} \times (1 + 2f) \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$f = \left[ \frac{(88/86)_{\text{标}}}{(88/86)_{\text{测}}} - 1 \right] \div 2 \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$(87/86)_{\text{正规化}} = (87/86)_{\text{测}} \times (1 + f) \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中：(87/86)<sub>正规化</sub>、(87/86)<sub>测</sub>——样品铯同位素的正规化值、测量值。

### 7.8 钷的涂样

用磷酸(4.9)将 6.6 分离好的钷试样溶解,用微量注射器(3.19)分 3 次~4 次,每次 2 μL~3 μL 涂于经 7.1 处理好的样品带的中心区域,样品带的加热电流控制在 0.5 A 左右,慢慢蒸干并红化,将插件装在质谱计上。

#### 7.8.1 钷的同位素测量

用质谱计(3.1)以静态方式进行钷的同位素测定,为监测<sup>140</sup>Ce 以校正<sup>142</sup>Ce 对<sup>142</sup>Nd 的干扰,其接收器选择如下:

接收器杯: 2    3    4    5    6    7

对应同位素质量: 146   145   144   143   142   140

当仪器运行正常,离子源区真空度优于 1.5×10<sup>-5</sup>Pa,分析器真空度达到 3×10<sup>-6</sup>Pa 时,即可准备测量。用双带法通过 Nd<sup>+</sup>测定钷的同位素比值时,需先加热电离带,加热温度控制在 1 800 C ~2 000 C,然后缓慢加热样品带,电流控制在 2.5 A 左右,当<sup>145</sup>Nd<sup>+</sup>的离子流强度达到 3×10<sup>-12</sup>~10×10<sup>-12</sup>A 时,

即可按仪器规定程序测定钕同位素比值。

7.8.2 分析结果的表述

用 $(146/144)_{\text{标}}=0.7219$  做内标可正规化 143/144 的比值

$$(143/144)_{\text{正规化}} = (143/144)_{\text{测}} \times \frac{(146/144)_{\text{测}} + 0.7219}{0.7219 \times 2} \dots\dots\dots(13)$$

式中： $(143/144)_{\text{正规化}}$ 、 $(143/144)_{\text{测}}$ ——样品中钕同位素原子比的正规化值和测量值。

8 精密度

方法的精密度测定结果见表 1：

表 1 方法精密度

样品号	项目	Pb			Sr	Nd
		208/206	207/206	204/206	87/86	143/144
1	平均值	2.16766	0.90298	0.05815	0.70222	0.51185
	<i>r</i>	$3.866 \times 10^{-3}$	$1.104 \times 10^{-3}$	$3.325 \times 10^{-4}$	$2.591 \times 10^{-4}$	$9.155 \times 10^{-5}$
	<i>R</i>	$5.012 \times 10^{-3}$	$1.382 \times 10^{-3}$	$8.063 \times 10^{-4}$	$3.671 \times 10^{-4}$	$9.376 \times 10^{-4}$
2	平均值	1.97788	0.83435	0.05319	0.70225	0.51131
	<i>r</i>	$3.900 \times 10^{-3}$	$2.349 \times 10^{-3}$	$2.252 \times 10^{-4}$	$2.319 \times 10^{-4}$	$1.962 \times 10^{-4}$
	<i>R</i>	$1.084 \times 10^{-2}$	$2.464 \times 10^{-3}$	$3.056 \times 10^{-4}$	$2.023 \times 10^{-4}$	$1.610 \times 10^{-4}$
3	平均值	2.14234	0.88484	0.05733	0.70233	0.51173
	<i>r</i>	$7.287 \times 10^{-3}$	$1.974 \times 10^{-3}$	$2.806 \times 10^{-4}$	$2.580 \times 10^{-4}$	$1.113 \times 10^{-4}$
	<i>R</i>	$9.803 \times 10^{-3}$	$6.976 \times 10^{-3}$	$6.908 \times 10^{-4}$	$2.681 \times 10^{-4}$	$9.516 \times 10^{-5}$

## 附录 A

(提示的附录)

## 二(α-乙基己基)正磷酸法(HDEHP法)分离钷

## A1 离子交换柱的制备

将阴离子交换树脂(4.24)装入石英交换柱( $\phi_{\text{内}}$  6 mm×140 mm),约 5 mm。溶液流干后,慢慢加入已制备好的二(α-乙基己基)正磷酸+聚四氟乙烯粉末涂结型阳离子交换树脂,柱高 100 mm。加入稀盐酸(4.17),在自然流速下,放置 2 h~3 h,压实树脂。树脂上部再覆一层 5 mm 厚的阴离子交换树脂(4.24)。加 30 mL 盐酸(4.15)清洗,20 mL 0.2 mol/L 盐酸平衡酸度。

## A2 钷的分离

用加样管(3.15)将试样溶液加入交换柱中,加 10 mL 0.2 mol/L 盐酸淋洗铈,再用 10 mL 0.2 mol/L 盐酸淋洗钷,用 10 mL 烧杯收集,蒸干送质谱测定。

## A3 交换柱再生

用 3 mL~5 mL 盐酸(4.15)分几次淋洗交换柱后,加 30 mL 盐酸(4.15)再生交换柱,20 mL 0.2 mol/L 盐酸平衡酸度。

柱不用时,浸泡在稀盐酸中。

---

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
岩石中铅、锶、钷同位素测定方法  
GB/T 17672—1999

\*

中国标准出版社出版  
北京复兴门外三里河北街16号  
邮政编码:100045  
电 话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷  
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售  
版权专有 不得翻印

\*

开本 880×1230 1/16 印张 3/4 字数 12 千字  
1999 年 7 月第一版 1999 年 7 月第一次印刷  
印数 1—800

\*

书号: 155066·1-15966 定价 10.00 元

\*

标 目 379—32



GB/T 17672-1999