

文章编号: 0254 - 5357(2013)03 - 0402 - 07

# 负离子热表面电离质谱法测量铼的化学分离方法研究

王礼兵<sup>1</sup>, 屈文俊<sup>1\*</sup>, 李超<sup>1</sup>, 周利敏<sup>1</sup>, 杜安道<sup>1</sup>, 俎波<sup>2</sup>

(1. 中国地质科学院 Re - Os 同位素地球化学重点实验室, 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

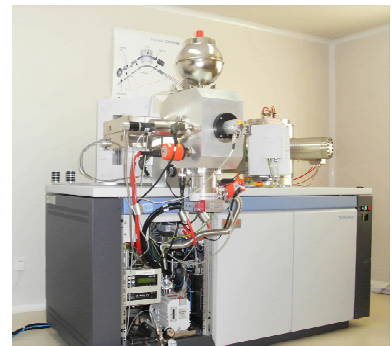
2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083)

**摘要:** Re - Os 同位素定年中, 丙酮萃取法分离 Re 比传统的阴离子交换法流程简单快速。用本实验室原有丙酮萃取流程纯化的 Re 溶液可用电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)测定, 但由于盐量较高(>1 mg/mL)不能直接用于负离子热表面电离质谱(N - TIMS)测定。本文对 Re - Os 同位素定年方法中原有丙酮萃取分离 Re 的流程进行改进, 将丙酮萃取和碱洗时的氢氧化钠浓度由 5 mol/L 提高到 10 mol/L, 有效降低了萃取后的 Re 溶液中的盐量, 由此分离纯化的 Re 溶液经硝酸和过氧化氢处理, 可直接点带用于 N - TIMS 测定。与阴离子交换分离 Re 方法相比, 改进的丙酮萃取方法操作简单, 缩减实验时间, 同时有效降低全流程空白至 3 ~ 7 pg, 并且 1 ng 的 Re 测量信号可达到 100 mV 以上。经国家一级标准物质(GBW 04436)和实验室铜镍硫化物监控样品(JCBY)验证, 利用改进的方法纯化, Re 的测定值分别为  $(17.17 \pm 0.50) \mu\text{g/g}$  和  $(38.34 \pm 0.44) \text{ng/g}$ , 与推荐值  $(17.39 \pm 0.32) \mu\text{g/g}$  和  $(38.61 \pm 0.86) \text{ng/g}$  在不确定度范围内完全吻合。目前改进的丙酮萃取方法已经应用于实际样品分析, 并取得了长期稳定的良好效果。

**关键词:** 铼 - 钷同位素; 丙酮萃取; 离子交换; 负离子热表面电离质谱法

**中图分类号:** O614.713; O614.826; O657.63

**文献标识码:** A



Re - Os 同位素体系在研究矿床年龄、成矿物质来源、地壳混染、壳幔相互作用、地球演化和天体化学等方面发挥着越来越重要的作用<sup>[1-8]</sup>。Re - Os 同位素定年方法中 Re 的分离富集方法主要有两种——离子交换法和溶液萃取法。目前大多数实验室使用传统的阴离子交换法纯化分离 Re<sup>[9-11]</sup>, 然后使用多接收电感耦合等离子体质谱(MC - ICP - MS)或负离子热表面电离质谱仪(N - TIMS)测量, 这种方法分离纯度高, 但是样品量较大时需要先用大阴离子交换柱分离一次, 再使用小阴离子交换柱分离; 在分离有沉淀的样品溶液时, 离子交换柱容易堵塞; 此外, 该方法装柱过程繁琐, 流速控制难度大, 分离过程耗时。

本课题组杜安道等<sup>[12-14]</sup>建立了在碱性介质中用

丙酮萃取的方法, 李超等<sup>[15]</sup>对丙酮萃取的条件进行了总结和优化, 使该方法更加简单快速, 但是萃取时所用 NaOH 的浓度小, 丙酮相与水相的混溶程度大, 导致丙酮相中溶入的氢氧化钠多, 因此该方法纯化后的 Re 溶液只适用于 ICP - MS 的测量, 因为 ICP - MS 可容许 Re 的溶液中含有 1 mg/mL 盐量。ICP - MS 测量精度和灵敏度不够高、质量分馏较大等原因使得同位素比值测定不理想, 因此本实验室在已建立的丙酮萃取方法基础上, 尝试使用 N - TIMS 测定 Re。

N - TIMS 具有测量精度高、质量分馏小的特点, 能够获得较高精度的同位素比值, 但采用固体进样, 对样品的纯化程度要求较高。李超等<sup>[15]</sup>用于丙酮萃取 Re 和碱洗时的 NaOH 浓度为 5 mol/L, 纯化得到的含 Re 溶液的含盐量高, 盐量在用 N - TIMS

收稿日期: 2013 - 01 - 30; 接受日期: 2013 - 03 - 06

基金项目: 国家自然科学基金项目(41203037)

作者简介: 王礼兵, 硕士研究生, 地球化学专业。E-mail: csuwanglibing@126.com。

通讯作者: 屈文俊, 研究员, 主要从事 Re - Os 同位素地球化学及岩矿分析方法研究。E-mail: quwenjun@sina.com。

测量 Re 时会严重抑制测量信号强度,因此不能直接用于 N-TIMS 测定,需要进一步纯化。本文通过提高丙酮萃取和碱洗时 NaOH 的浓度(由 5 mol/L 调整为 10 mol/L),减少丙酮相和水相互溶,含 Re 丙酮相中碱的含量进一步减少,用改进的丙酮萃取分离方法萃取的 Re 溶液经硝酸和过氧化氢处理,可直接点带用于 N-TIMS 测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和设备

Triton Plus 负离子热表面电离质谱仪(美国 Thermo 公司)。

电离带:电离带为高纯金属 Pt 带,纯度为 99.999%,由美国 H. Cross 公司生产,规格为 0.7 mm × 0.025 mm。

Carius 管:一种高硼玻璃制成,耐高温高压的厚壁安瓿瓶,主体部分长 20 cm,外径 19 mm,壁厚 3 mm;细径部分长 6 mm,外径 10 mm,壁厚 1.5 mm,管内体积约 30 mL。

不锈钢钢套:两端有泄压孔,在高温加热时起保护作用。

控温鼓风烘箱(20~300℃)。

直接蒸馏装置:包括电蒸笼、Carius 管、一次性胶头和聚四氟乙烯细管(内径 0.5 mm,外径 0.9 mm)。

阴离子交换树脂:Biorad AG-1 X8,74~38 μm(200~400目),Cl<sup>-</sup>型。使用前用 Milli-Q 水清洗,除去阴离子树脂中的漂浮物。

阴离子交换柱:使用缩口的 3 mL 一次性塑料吸管、玻璃毛和 AG 1 × 8 阴离子树脂自制阴离子交换柱,装入柱床高度约 2 cm 的干净树脂,依次用 5 mL 8 mol/L 硝酸、5 mL 超纯水清洗,3 mL 0.8 mol/L 硝酸平衡柱子酸度。

### 1.2 主要试剂

稀释剂:<sup>185</sup>Re 金属粉和<sup>190</sup>Os 金属粉均为美国橡树岭国家实验室(ORNL)产品,按杜安道等<sup>[13]</sup>配制和标定稀释剂。

超纯水:18.2 MΩ·cm 的超纯水(Milli-Q 水),以二次去离子水为原料,采用 Milli-Q 制水仪自制。

盐酸:Savillex 蒸馏纯化装置低温亚沸蒸馏纯化两次,Re 含量小于 0.03 pg/mL。

硝酸:将优级纯硝酸加热鼓气泡煮沸数小时,Savillex 蒸馏纯化装置亚沸蒸馏纯化两次,Re 空白

小于 1 pg/mL。

氢氧化钠:优级纯,使用超纯水配制成不同浓度的氢氧化钠溶液,经过两次丙酮萃取除 Re。

过氧化氢:30%,MOS 纯。

丙酮:MOS 纯(北京化学试剂研究所)。

### 1.3 Re 的分离方法和 N-TIMS 测量

#### 1.3.1 丙酮萃取分离方法

准确称取一定量样品和稀释剂,用 Carius 管熔样法在烘箱中 220℃ 加热 24 h 溶解<sup>[16]</sup>,使用直接蒸馏装置分离纯化 Os<sup>[17]</sup>,将蒸馏 Os 后的残液转入 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,置于电热板上 130℃ 加热近干,加少量水反复加热赶酸,加入 10 mL 一定浓度的氢氧化钠,稍微加热转化为碱性介质,冷却后将溶液转入 50 mL 聚四氟乙烯离心管中,并向其中加入适当体积的丙酮,振荡 1 min,离心,然后用一次性塑料吸管将上层丙酮相转入另一离心管,加入 5~7 mL 一定浓度的氢氧化钠溶液进行碱洗,再次振荡 1 min 和离心,将有机相转入装有 2 mL 超纯水的聚四氟乙烯烧杯中,置于电热板上 50℃ 加热近干,加入数滴超纯硝酸和数滴过氧化氢,蒸干溶液破坏丙酮降解的产物,最后用 2 mL 超纯水将其转入 7 mL 聚四氟乙烯圆底小瓶中,并在电热板上加热浓缩至约 5 μL,备 N-TIMS 点带测量。

#### 1.3.2 阴离子交换分离方法

样品用 1.3.1 节的方法进行一次丙酮萃取,将丙酮降解物破坏完后,用约 3 mL 0.8 mol/L 硝酸,转移到已用 3 mL 0.8 mol/L 硝酸平衡的阴离子交换柱上。溶液上柱后依次用 3 mL 0.8 mol/L 硝酸、3 mL 1 mol/L 盐酸和 1 mL 水洗去杂质,最后用 5 mL 6 mol/L 硝酸洗脱,用 7 mL 聚四氟乙烯圆底小瓶接收洗脱液,在电热板上加热近干,加水赶酸两次后浓缩至约 5 μL,备 N-TIMS 点带测量。

#### 1.3.3 N-TIMS 测量

##### (1) 电离带的处理

用焊带机将 Pt 带焊在支架上,将支架置于超净台的点样装置上,在洁净的大气中匀速升高电流使 Pt 带烧红直至发光,此时 Pt 带的电流大约是 4.5 A,持续 30 min 后迅速降下电流。冷却后放入支架盒并用保鲜膜包裹,备用。

##### (2) 点带

点带:用微量移液器将浓缩好的样品点在 Pt 带上(每次 0.2 μL),以 1 A 电流蒸干。当溶液全部转移完全并蒸干后,缓慢升高电流至 1.6 A,持续 10 min 以赶尽杂质,随后降低电流。

加发射剂:将1 μL 氢氧化钡溶液发射剂点在样品上(每次0.2 μL),以1 A 电流蒸干,随后缓慢升高电流,会有黑色的物质出现,继续快速升高电流将其烧尽,然后降低电流。

(3)测量程序(Triton Plus)

①当真空度 < 10<sup>-5</sup> Pa 时,打开微量进气阀,向样品室内充入氧气,使真空度达到 4.5 × 10<sup>-5</sup> Pa 左右。

②用 100 mA/min 的速率增加电离带上的电流至 1700 mA,然后以 10 ~ 20 mA/min 的速率继续缓慢升高电流,在这一过程中,带上会有一些杂质被蒸发出来,导致真空度下降。为了避免过多杂质进入仪器系统,待高真空度下降到 4.5 × 10<sup>-5</sup> Pa 左右,打开样品室阀门。

③当信号达到 1 mV 以上时,用自动程序进行聚焦,用 10 mA/min 的速率缓慢升高电流,监测 <sup>185</sup>ReO<sub>4</sub> 信号,当出现几十 mV 时,停止升高电流,再次运行自动聚焦程序。

④当信号上升稳定且达到预期时,开始使用 Faraday 杯或离子计数器(SEM)采集 <sup>185</sup>ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>、<sup>187</sup>ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的信号,共采集 80 组数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 盐残留量对 N-TIMS 测量影响

以实验室监控样金川标样(JCBY)为研究对象,首先将用于 ICP-MS 测量 Re 剩余的溶液定容到 7.5 mL,然后分别取 0.5、1.0、2.0、4.0 mL 至已经称重的塑料小瓶中,在电热板上蒸干再称重,用差减法计算 Re 溶液中盐残留量。加水溶解后在电热板上浓缩至约 0.5 μL,点带后进行 N-TIMS 测量,以观察盐残留量对测量信号强度的影响,结果列于表 1。

从表 1 可以看出盐残留量不同,对测量信号强度的影响不同;随着样品中盐量的增加,信号强度逐渐减小,精度也越来越差。但由于实验样品中 Re 含量较高,较差的测量精度并未影响最终结果。

表 1 盐残留含量对测量信号强度的影响

Table 1 Effect of the salts on measurement

样品编号	溶液量 V/mL	盐量 /mg	信号强度 /cps	<sup>187</sup> Re/ <sup>185</sup> Re		w(Re)/(ng·g <sup>-1</sup> )	
				实测值	不确定度	实测值	不确定度
Re-1	0.5	0.51	46620047	0.56982	0.00093	38.91	0.12
Re-2	1.0	0.92	2525253	0.57228	0.00138	39.18	0.16
Re-3	2.0	1.75	2331002	0.57053	0.00253	38.99	0.28
Re-4	4.0	3.30	874126	0.57379	0.00149	39.34	0.17

注:不确定度包括样品和稀释剂的称量误差、稀释剂的标定误差、质谱测量的分馏校正误差、待分析样品同位素比值测量误差。

### 2.2 碱介质浓度对丙酮相残留氢氧化钠量的影响

李超等<sup>[15]</sup>研究表明,萃取时所用 NaOH 的浓度越小,丙酮相与水相的混溶程度越大,丙酮相中溶入的 NaOH 越多;当 NaOH 浓度增大时,水相和丙酮相混溶程度减小,带入的 NaOH 量也随之减小。当 NaOH 的浓度为 5 mol/L 时,第一次萃取后 NaOH 残存量为 2.65 mg,经过一次碱洗后,NaOH 残存量降低至 1.65 mg。

为了达到更好的萃取效果,本研究对整个萃取过程进行改进,将萃取和碱洗所用 NaOH 的浓度从 5 mol/L 增大到 10 mol/L,此时水相和丙酮相混溶程度较小,丙酮相中带入的 NaOH 量也较少,经过一次丙酮萃取后,再用同一浓度的 NaOH 进行一次碱洗,丙酮相中带入的 NaOH 量只有 0.00017 g(见表 2),丙酮相中 NaOH 残存率比碱介质浓度为 5 mol/L 时降低了一个数量级。

表 2 不同浓度氢氧化钠介质中丙酮萃取和碱洗后丙酮中夹带氢氧化钠量

Table 2 The amount of NaOH remained in acetone after extraction in different concentration of NaOH solution

NaOH 浓度 c/ (mol·L <sup>-1</sup> )	NaOH 体积 V/mL	丙酮 体积 V/mL	第一次萃取后		NaOH 碱洗一次 <sup>①</sup>	
			NaOH 残存量 m/g	NaOH 残存率 /%	NaOH 残存量 m/g	NaOH 残存率 /%
2 <sup>②</sup>	10	10	0.58837	73.55	0.05747	7.18
3 <sup>②</sup>	10	10	0.06428	5.36	0.01771	1.48
5 <sup>②</sup>	10	10	0.00265	0.13	0.00165	0.08
10	10	10			0.00017	0.008

注:①萃取时 NaOH 浓度为 2~5 mol/L,用 2~5 mol/L 的 NaOH 碱洗一次;NaOH 浓度为 10 mol/L,用 10 mol/L NaOH 碱洗一次。  
②数据引自李超等(2009)<sup>[15]</sup>。

### 2.3 改进的丙酮萃取法与阴离子交换法分离 Re 的比较

为了验证改进的丙酮萃取方法纯化 Re 溶液直接用于 N-TIMS 测定的可行性,取本实验室铜镍硫化物监控样(JCBY)的同一份 Re 溶液,用改进的丙酮萃取法(1.3.1 节)和阴离子交换方法(1.3.2 节)分离纯化,将两种不同方法纯化的 Re 溶液点带上 N-TIMS 测量,观察信号强度、激发温度等现象,测量结果列于表 3。

从表 3 的数据可以看出,经过丙酮萃取纯化和阴离子交换纯化的样品,Re 的信号强度都达到 100 mV 以上,满足了测量精度的要求。然而离子交换纯化的样品激发温度低,信号出现早且较强,也较

稳定;丙酮萃取纯化的样品激发温度普遍较高,信号出现晚且较低。采用两种方法纯化的实验室监控样 JCBY 的 Re 含量测定值和推荐值 ( $38.61 \pm 0.86$ ) ng/g 在误差范围内完全吻合,测量精度相当。由此

可见,用改进的丙酮萃取法纯化的 Re 溶液去除基体和杂质离子的效果与用离子交换法纯化 Re 溶液的效果都很好,表明用改进的丙酮萃取法纯化 Re 直接用于 N-TIMS 测定是可行的。

表3 两种分离富集方法对比

Table 3 Comparison of the two methods

JCBY 样品 实验编号	纯化方式	实际点带 Re 总量/ng	样品质量/g	$^{185}\text{Re}$ 信号/ 强度 V	灯丝 温度/°C	$^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}$		$w(\text{Re})/(\text{ng}(\text{g}^{-1}))$	
						实测值	2s	测定值	不确定度 <sup>①</sup>
120918-7-1	丙酮萃取	10	0.50047	0.14017	901	0.62724	0.00035	38.03	0.07
120918-7-2	离子交换	10	0.50047	0.54209	865	0.63424	0.00013	38.73	0.06
120918-8-1	丙酮萃取	10	0.50518	0.08002	883	0.63057	0.00050	38.35	0.08
120918-8-2	离子交换	10	0.50518	0.34121	802	0.63709	0.00031	39.01	0.07
120918-9-1	丙酮萃取	10	0.50194	0.30049	882	0.62798	0.00032	38.41	0.07
120918-9-2	离子交换	10	0.50194	1.44697	864	0.62888	0.00011	38.50	0.06
120918-10-1	丙酮萃取	10	0.50286	0.13744	882	0.63035	0.00034	38.55	0.07
120918-10-2	离子交换	10	0.50286	0.39881	834	0.63192	0.00026	38.71	0.07
丙酮萃取平均值 <sup>②</sup>								38.34	0.44
离子交换平均值 <sup>②</sup>								38.74	0.22
JCBY 推荐值								38.61	0.54

注:①不确定度包括样品和稀释剂的称量误差、稀释剂的标定误差、质谱测量的分馏校正误差、待分析样品同位素比值测量误差。

②丙酮萃取平均值和离子交换平均值的不确定度为4个数据的2s。

阴离子交换法纯化 Re 是一个传统而有效的方法,是多数实验室常用的手段。采用 Carius 管熔样时,利用 Carius 管内部保持高温高压,以及逆王水(硝酸-盐酸,体积比2:1)的强酸性和强氧化性使样品溶解,样品中的 Re 和 Os 被全部释放出来并且都被氧化为最高价态。蒸馏分离 Os 后的残液中,Re 以  $\text{ReO}_4^-$  氧化态形式存在,因此可以采用了阴离子交换法提取  $\text{Re}^{[18-19]}$ 。常用的阴离子交换法有两种:一种是直接将蒸馏分离 Os 之后的残液蒸干,加入 5 mL 0.8 mol/L 硝酸加热使其溶解,转入离心管离心,取上清液进行过柱<sup>[10,19]</sup>;另外一种是经过一次丙酮萃取后的 Re 溶液,再进行阴离子交换柱纯化<sup>[13]</sup>。但是无论哪种方法,阴离子交换柱的装柱过程繁琐,流速控制难度大;其次清洗杂质和再生过程需要使用大量试剂,空白不易控制;再次样品量较大时需要先用大阴离子交换柱分离一次,再使用小阴离子交换柱分离;再有阴离子可能会穿漏到洗脱液中影响测定;另外阴离子交换流程较长,所需时间较多,不适合处理大批量的样品。

用改进的丙酮萃取方法,在高浓度(10 mol/L)的碱性介质中进行一次丙酮萃取后,再进行一次碱洗纯化后的 Re 溶液,不必再用阴离子交换法纯化,可直接用 N-TIMS 测量。与离子交换法相比,流程

较短,容易操作;而且试剂的用量少,容易纯化,全流程的空白较低,长期监测空白水平 3~7 pg/g;简单快速、处理大批量的样品时能够节省大量的时间,提高实验效率。

## 2.4 改进的丙酮萃取法的应用

丙酮萃取的方法已经成功用于辉钼矿、铜镍硫化物、黑色页岩、沥青等样品的分析(如表4)。

表4 国家一级标准物质(GBW 04436)金堆城样品(JDC),是 Re 含量 10 ng/g 左右的 5 mL 溶液,用于 ICP-MS 测量,剩余的约 2 mL 溶液,再经改进的丙酮萃取法纯化,点带上 N-TIMS 测定,信号依然能够达到几十 mV,达到理想的测量精度;并且 Re 的含量与推荐值 ( $17.39 \pm 0.32$ )  $\mu\text{g}/\text{g}$  在不确定度范围内一致。铜镍硫化物、沥青、黑色页岩等样品,用改进的丙酮萃取法纯化后,取 1~2  $\mu\text{L}$  点带上 N-TIMS 测量,信号达到 100 mV,测量精度万分之几。

黄铜矿等含量稍低的样品,用改进的丙酮萃取法纯化后全部点带测量,信号强度能达到几十 mV,测量精度稍差。橄榄岩、玄武岩等这种低含量的样品,测量信号也能达到几十 mV,测量精度达到千分之几。由此可见,采用改进的丙酮萃取流程纯化 Re 的溶液可以满足高精度的 N-TIMS 测量要求。

表4 实际样品分析

Table 4 Analytical data of real samples

样品类型	样品实验编号	称样量/g	点带 Re 总量/ng	<sup>185</sup> Re 信号 强度/V	<sup>187</sup> Re/ <sup>185</sup> Re		w(Re)/(ng·g <sup>-1</sup> )	
					测定值	不确定度	测定值	不确定度 <sup>①</sup>
JDC <sup>②</sup>	121029-23	0.05001	1	0.11201	0.49456	0.00028	17.04	0.11
	121017-23	0.05045	1	0.05381	0.49296	0.00036	17.02	0.11
	120924-23	0.05007	1	0.06903	0.49505	0.00031	17.46	0.11
JDC 平均值 <sup>③</sup>							17.17	0.50
JDC 推荐值							17.39	0.32
黑色页岩	121009-1	0.40211	1	0.21337	0.17828	0.00012	20.54	0.15
	121009-2	0.40165	1	0.48049	0.19125	0.00011	22.18	0.16
	121009-3	0.40222	1	0.38583	0.16511	0.00010	17.95	0.13
	121009-4	0.40080	1	0.10467	0.22016	0.00032	26.72	0.20
	121009-5	0.40095	1	0.58964	0.21671	0.00008	25.88	0.19
	121009-6	0.40253	1	0.19951	0.12401	0.00016	12.52	0.09
沥青	121009-9	0.15044	1	0.41827	0.18540	0.00002	46.12	0.33
	121009-10	0.12783	1	0.15310	0.17626	0.00003	48.94	0.35
	121009-11	0.15072	1	0.57621	0.16337	0.00002	37.72	0.27
黄铜矿	121102-9	1.00866	<1	0.01940	0.44269	0.00147	9.42	0.08
	121102-11	1.00210	<1	0.21658	0.41944	0.00135	8.30	0.07
	121102-12	0.64182	<1	0.02321	0.31970	0.00134	9.03	0.08
	121102-13	1.00382	<1	0.16849	0.28705	0.00017	4.99	0.04
	121102-15	1.00082	<1	0.09513	0.27758	0.00102	4.77	0.04
玄武岩	121129-6	2.00409	<0.1	0.04308	0.14310	0.00094	0.02192	0.00025
	121129-7	2.00876	<0.1	0.02626	0.18100	0.00079	0.02919	0.00032
	121129-8	2.00869	<0.1	0.02269	0.18333	0.00113	0.02968	0.00024
	121129-9	2.00182	<0.1	0.01543	0.32034	0.00054	0.06212	0.00047
	121129-10	2.00757	<0.1	0.04454	0.20770	0.00084	0.03535	0.00031
橄榄岩	121129-17	2.00121	<0.1	0.03529	0.08166	0.00012	0.02641	0.00020
	121129-12	3.00267	<0.1	0.01238	0.50151	0.00840	0.07760	0.00201
	121129-14	3.00175	<0.1	0.04342	1.15430	0.00701	0.42164	0.00885

注：① 不确定度包括样品和稀释剂的称量误差、稀释剂的标定误差、质谱测量的分馏校正误差、待分析样品同位素比值测量误差；② JDC 实测 Re 含量的单位为 μg/g。③ JDC 平均值的不确定度为 3 个数据的 2s。④ 不同的样品因为 Re 含量、样品量的多少等不同，所以称样量不一样。例如辉钼矿含量高，可能称 0.05 g，黑色页岩称 0.4 g，黄铜矿称 1 g。个别样品量不够，称样量减少，处理样品时根据沉淀情况适量增减氢氧化钠和丙酮的用量。

### 3 结语

丙酮萃取法分离纯化 Re 具有流程短、操作简单、空白水平低、节省时间等特点。本实验室原来建立的丙酮萃取方法因为所用碱的浓度低，丙酮相与水相的混溶程度大，丙酮相中溶入的氢氧化钠较多，分离纯化的 Re 溶液只适合 ICP-MS 测定，不能直接用于 N-TIMS 的测定。本文对丙酮萃取法进行改进，将萃取和碱洗所用氢氧化钠的浓度从 5 mol/L 提高到 10 mol/L，减少了萃取时丙酮相中带入的氢氧化钠含量，使用此方法分离纯化的 Re 溶液经硝酸和过氧化氢处理后可直接点带用于 N-TIMS 的测定。

改进的丙酮萃取流程有效降低全流程空白至 3~7 pg，提高了样品处理的效率，处理一批 20 个样

品只需要半天的时间，比用阴离子交换法纯化节省一天的时间。用改进的高浓度碱介质丙酮萃取法纯化分离的 Re 溶液完全能够满足高精度的 N-TIMS 的测量要求，获得高质量的同位素数据，能够更好地分辨出细微的地质信息。本方法已经成功应用于日常样品的处理，并取得了良好的效果。

### 4 参考文献

[1] Walker R L, Morgan J W, Horan M F. Osmium - 187 enrichment in some plumes: Evidence for core-mantle interaction [J]. *Science*, 1995, 269: 819-821.

[2] Hofmann A W. Mantle geochemistry: The message from oceanic volcanism [J]. *Nature*, 1997, 385: 219-229.

[3] Shirey S B, Walker R J, Morgan J W. The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature

- geochemistry [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1998(26): 423 - 500.
- [4] Mao J W, Lehmann B, Du A D, Kerrich R, Zhang G D, Ma D S, Wang Y T, Zeng M G. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance [J]. *Economic Geology*, 2002, 97: 1051 - 1061.
- [5] Selby D, Creaser R A. Re-Os geochronology of organic rich sediments: An evaluation of organic matter analysis methods [J]. *Chemical Geology*, 2003, 200: 225 - 240.
- [6] Becker H, Horan M F, Walker R J, Gao S, Lorand J P, Rudnick R L. Highly siderophile element composition of the Earth's primitive upper mantle: Constraints from new data on peridotite massifs and xenoliths [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70: 4528 - 4550.
- [7] Han C M, Xiao W J, Zhao G C, Qu W J, Du A D. Re-Os dating of the Kalatongke Cu-Ni deposit, Altay Shan, NW China, and resulting geodynamic implications [J]. *Ore Geology Reviews*, 2007, 32: 452 - 468.
- [8] Feng C Y, Qu W J, Zhang D Q, Dang X Y, Du A D, Li D X, She H Q. Re-Os dating of pyrite from the Tuolugou stratabound Co(Au) deposit, eastern Kunlun Orogenic Belt, northwestern China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2008, 36: 213 - 220.
- [9] Morgan J W, Golightly D W, Dorrzapf A F. Methods for the separation of rhenium, osmium and molybdenum applicable to isotope geochemistry [J]. *Talanta*, 1991, 38(3): 259 - 265.
- [10] 储著银,陈福坤,王伟,谢烈文,杨岳衡. 微量地质样品铼含量及其同位素组成的高精度测定方法[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6): 431 - 435.
- [11] 李杰,梁细荣,董彦辉,涂湘林,许继峰. 利用多接收器电感耦合等离子质谱仪(MC-ICP-MS)测定镁铁-超镁铁岩石中的铼-钨同位素组成[J]. 地球化学, 2007, 36(2): 153 - 160.
- [12] 杜安道,何红蓼,殷宁万,邹晓秋,孙亚莉,孙德忠,陈少珍,屈文俊. 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.
- [13] 杜安道,赵敦敏,王淑贤,孙德忠,刘敦一. Carius管溶样和负离子热表面电离质谱准确测定辉钼矿铼-钨同位素地质年龄[J]. 岩矿测试, 2001, 20(4): 247 - 252.
- [14] 杜安道,屈文俊,李超,杨刚. 铼-钨同位素定年方法及分析测试技术的进展[J]. 岩矿测试, 2009, 28(3): 288 - 304.
- [15] 李超,屈文俊,杜安道. 铼-钨同位素定年法中丙酮萃取铼的系统研究[J]. 岩矿测试, 2009, 28(3): 233 - 238.
- [16] 屈文俊,杜安道. 高温密闭熔样电感耦合等离子体质谱准确测定辉钼矿中铼-钨地质年龄[J]. 岩矿测试, 2003, 22(4): 254 - 262.
- [17] 周利敏,高炳宇,王礼兵,李超,屈文俊,侯增谦,杜安道. Carius直接蒸馏快速分离钨方法的改进[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 413 - 418.
- [18] Reisberg L, Meisel T. The Re-Os isotopic system: A review of analytical techniques [J]. *Geostandards Newsletter*, 2002, 26(3): 249 - 267.
- [19] 孟庆,郑磊,夏琼霞,靳永斌,支霞臣. 镁铁-超镁铁岩铼-钨同位素体系分析方法[J]. 岩矿测试, 2004, 23(2): 92 - 96.

## Method Study on the Separation and Enrichment of Rhenium Measured by Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry

WANG Li-bing<sup>1</sup>, QU Wen-Jun<sup>1\*</sup>, LI Chao<sup>1</sup>, ZHOU Li-min<sup>1</sup>, DU An-dao<sup>1</sup>, ZU Bo<sup>2</sup>

1. Key Laboratory of Rhenium-Osmium Isotopic Geochemistry, Chinese Academy of Geological Sciences, National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;
2. School of the Earth Sciences and Resources, China University of Geoscience (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** In Re-Os isotope chronology, the acetone extraction process is quicker and easier compared to the anion exchange method. The Re solution which was separated and purified by acetone extraction is suitable for the measurement by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), but unsuitable for Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry (N-TIMS) directly because of high salt contents. An improvement was made to the acetone extraction method to separate and purify Re for N-TIMS determination by increasing the alkalinity concentration from 5 mol/L to 10 mol/L. Compared with the anion exchange method, the acetone extraction process is not only easier to operate with lower blank (Re 3–7 pg), but also saves time. The signal intensity of Re was over 100 mV per 1 ng Re, which met the requirements of a high-accuracy instrument measurement completely. The national first grade standard material of JDC (GBW 04436) and the laboratory reference material of JCBY were measured to verify the improved method. The Re contents of JDC and JCBY obtained from this method were  $(17.17 \pm 0.50) \mu\text{g/g}$  and  $(38.34 \pm 0.44) \text{ng/g}$ , respectively, which were consistent with the certified value of JDC  $(17.39 \pm 0.32) \mu\text{g/g}$  and the certified value of JCBY  $(38.61 \pm 0.86) \text{ng/g}$ . The improved procedure was applied to practical samples with good long-term results.

**Key words:** Re-Os isotope; acetone extraction; ion-exchange; Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry