

文章编号: 0254-5357(2010)01-0014-03

Carius 管直接蒸馏快速分离锇方法研究

李超¹, 屈文俊^{1*}, 周利敏², 杜安道¹

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037)

摘要: 建立了 Carius 管直接蒸馏快速分离锇的方法。采用一次性的常规硅胶管和细聚四氟乙烯管来封闭 Carius 管及作为通气管, 将常规的把样品溶液转入蒸馏瓶中进行蒸馏的方法改进为从 Carius 管内直接蒸馏分离锇, 简化了实验流程, 缩短了锇的分离时间, 同时节省了大量清洗蒸馏器皿的时间及清洗试剂。用电感耦合等离子体质谱法测定铼-锇同位素的模式年龄, 结果表明, 通气流量为 30~80 mL/min 时, 蒸馏 30 min, 对铼-锇定年标准物质 GBW 04435(HLP) 的 7 次测定平均值为 (221.3 ± 0.4) Ma, 标准物质 GBW 04436(JDC) 的 2 次测定平均值为 (139.7 ± 0.2) Ma, 分别与模式年龄的标准值 (221.4 ± 5.6) Ma、 (139.6 ± 3.8) Ma 在不确定度范围内一致。方法具有批量分析样品铼-锇同位素的应用前景。

关键词: 铼-锇同位素; Carius 管; 直接蒸馏; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O611.7; O614.824 文献标识码: A

Rapid Separation of Osmium by Direct Distillation with Carius Tube

LI Chao¹, QU Wen-jun^{1*}, ZHOU Li-min², DU An-dao¹

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

2. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: A method for rapid separation of Os by direct distillation with Carius tube is described in this paper. Using Carius tube to replace the traditional distilling flask has remarkably improved the separation efficiency of Os and saving the reagents. The parameter of Carius tube distillation was optimized and gas flow rate of 30~80 mL/min and 30 min distillation time were selected. The method has been applied to Re-Os dating by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). The dating results obtained from molybdenite reference materials GBW 04435(HLP) and GBW 04436(JDC) are (221.3 ± 0.4) Ma ($n=7$) and (139.7 ± 0.2) Ma ($n=2$) respectively, in good agreement with certified values of (221.4 ± 5.6) Ma for GBW 04435 and (139.6 ± 3.8) Ma for GBW 04436. The method has a good application prospects in the conventional Re-Os isotope analysis.

Key words: Re-Os isotope; Carius tube; direct distillation; inductively coupled plasma-mass spectrometry

收稿日期: 2010-01-04; 修订日期: 2010-01-10

基金项目: 国家科技支撑计划“南岭地区有色-贵金属综合勘查技术研究”项目资助(2006BAB01B03); 国土资源地质大调查“我国重要矿产和区域成矿规律研究”项目资助(1212010633903); “中国成矿体系综合研究”项目资助(1212010634002); “我国西部重要成矿区带矿产资源潜力评估”项目资助(200420190004)

作者简介: 李超(1983-), 男, 河北唐山人, 硕士研究生, 从事同位素年代学研究。E-mail: Re-Os@163.com。

通讯作者: 屈文俊(1964-), 男, 湖北武汉人, 研究员, 从事岩石矿物及环境材料的无机分析测试技术应用和金属矿床年代学研究。E-mail: quwenjun03@163.com。

以往应用最多的 Os 分离方法有两种^[1]:一是蒸馏法,即将 Carius 管溶解后的样品溶液用水转入蒸馏瓶中,进行加热蒸馏,这个过程需要 30~60 min。该过程较为快速;但蒸馏瓶和相关附属装置体积较大,需要比实验多出数倍的时间进行清洗,并且消耗大量的酸、碱等试剂以及占用较大空间,还将排放大量废液。二是萃取法,即采用 CCl₄ 和 HBr 进行 Os 的萃取及反萃取,虽然可以使用一次性实验器皿以避免繁杂的清洗工作;但同样需要花费较长时间。

Brauns^[2] 和 Qi 等^[3] 报道了采用原位蒸馏分离 Os 的方法。随着 Re-Os 定年与同位素示踪技术越来越受到广泛的重视,样品分析数量也在逐渐增加。为了满足日益增长的 Re-Os 同位素测试需求,本文在文献[2-3]工作的基础上,对 Os 的蒸馏方法进行改进,以缩短流程,提高工作效率,使之更适宜各种样品,完成大批量分析任务。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

X-Series 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司)。

¹⁸⁵Re 和 ¹⁹⁰Os 稀释剂(美国橡树岭国家实验室,ORNL)。其他试剂见文献[4-5]。

蒸馏装置由 4 部分组成,如图 1 所示。

① Carius 管:一种耐高温、高压的厚壁高硼玻璃安瓿瓶,主体部分长 20 cm,外径 19 mm,壁厚 3 mm;细颈部分长 6 cm,外径 10 mm,壁厚 1.5 mm,管内体积约 30 mL。蒸馏时置于装有水的圆底烧瓶中,水浴加热。② Carius 管密封头:3 cm 长硅胶管(外径 12 mm,壁厚 2 mm),用玻璃堵头密封硅胶管一端,然后用针在硅胶管两侧向斜下方扎两个孔,分别插入两根聚四氟乙烯通气管(内径 1 mm,外径 2 mm,壁厚 0.5 mm),其中进气管较长,位于管内一端可达到逆王水液面下底端,出气管较短,管内一端位于 Carius 管上部无溶液处。实验前要预先准备好多套 Carius 管密封头。③ 送气装置:由气泵、流量计、洗瓶组成。④ OsO₄ 吸收部分:于 5 mL 玻璃试管中加入 2 mL 超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm),将其置于冰水浴中作为 OsO₄ 吸收液。为防止 Os 的记忆效应,硅胶管和聚四氟乙烯通气管均为一次性使用。

1.2 实验流程

准确称取 Re、Os 年代学标准物质 GBW 04435 (HLP) 和 GBW 04436 (JDC),将其转入 Carius 管中,加入适量稀释剂和超纯 HCl、超纯 HNO₃, 然后进行

样品溶解^[4-5]。将溶好冰冻的 Carius 管打开,蒸馏前放在冰水浴中回温后,加入数毫升超纯水(加水稀释后溶液体积不要超过 Carius 管总体积的一半;如果不加水稀释管内溶液,加热蒸馏一开始,浓的逆王水过快分解会造成管内压力过高而影响气流畅通,还有可能因逆王水蒸汽的强腐蚀性导致硅胶管破裂)。将事先准备好的 Carius 管密封头套在 Carius 管的细颈部分(见图 1),按 1.1 节蒸馏装置部分的说明连接管路,在聚四氟乙烯管插入硅胶管处用水帮助密封。调节合适的通气流速,观察到 Carius 管内溶液和 OsO₄ 吸收液中气泡均匀、稳定后,将其置于装有微沸水的烧瓶中。在选定的进气流量条件下,进行 Carius 管直接蒸馏实验,按不同时间段吸收 OsO₄。ICP-MS 法测量前在每份 OsO₄ 吸收液中加入等量的 0.5 mL 50 ng/mL 的 Ir 溶液作为内标,以指示对 OsO₄ 的吸收效果。对于 Re 的分离仍采用丙酮萃取方法^[6],然后用 ICP-MS 法进行测定。

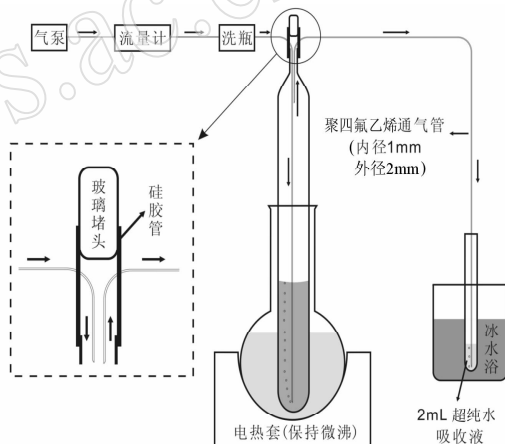


图 1 Carius 管直接蒸馏装置示意图

Fig. 1 Sketch diagram of Carius tube direct distillation system

2 结果与讨论

2.1 钷的蒸馏曲线

采用标准物质 GBW 04435 在不同进气流量下进行 Os 的蒸馏曲线实验,每 10 min 收集一份 OsO₄ 吸收液,总蒸馏时间为 60 min,用每一份吸收液的 OsO₄ 量比上一次 60 min 吸收的 OsO₄ 总量得到吸收液 Os 的回收率。从图 2 蒸馏曲线可见,随着进气流量的增加,蒸馏出 Os 的高峰前移。流速在 30~80 mL/min,前 30 min 可吸收 90% 左右的 OsO₄。而对于黄铁矿、毒砂等 Os 含量较低的地质样品,最好选择通气流速为 30 mL/min,蒸馏时间为 1 h,以保证 Os 充分吸收。

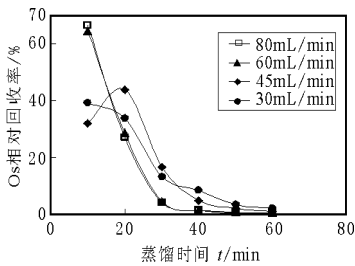


图 2 Carius 管直接蒸馏法不同时间、不同通气流量 Os 的回收率

Fig. 2 Recovery of Os at distillation time and inlet flow

2.2 直接蒸馏方法测定铼钨年代学标准物质

采用直接蒸馏, ICP-MS 法测定 100 mg 标准物质 GBW 04435 和 100 mg 的 GBW 04436, 结果见表 1。前 30 min 吸收液 (Os 回收 90% 左右) 和后 20 min 吸收液 (Os 回收 10% 左右) 所测的模式年龄在不确定度范围内没有差别, 说明蒸馏过程没有显著的同位素分馏。进气流量为 30 ~ 80 mL/min 时, 蒸馏 30 min, 对标准物质 GBW 04435 测定 7 次, 模式年龄的平均值为 (221.3 ± 0.4) Ma, 对 GBW 04436 测定 2 次, 模式年龄的平均值为 (139.7 ± 0.2) Ma, 分别与标准值 (221.4 ± 5.6) Ma 和 (139.6 ± 3.8) Ma^[4] 在不确定度范围内一致。

表 1 直接蒸馏 ICP-MS 法测定铼-钨定年标准物质 GBW 04435 和 GBW 04436

Table 1 Analytical results of Re and Os in 100 mg reference materials GBW 04435 and GBW 04436 using Carius tube direct distillation

标准物质 编号	通气流量 $v/(mL \cdot min^{-1})$	吸收时间 t/min	$w_B/(\mu g \cdot g^{-1})$		模式年龄 t/Ma	Os 的相对 计数率 $^{187}Os/^{193}Ir$ ^①
			Re	^{187}Os		
HLP-1	30	0~30	281.8 ± 2.3	655.3 ± 5.4	221.6 ± 3.1	19
HLP-2	30	0~30	283.9 ± 2.1	659.0 ± 5.2	221.3 ± 3.0	17
HLP-3	45	0~30	271.8 ± 2.1	630.1 ± 5.2	221.0 ± 3.1	17
HLP-4	60	0~30	270.1 ± 2.0	627.0 ± 4.9	221.3 ± 3.0	16
HLP-5	45	0~30	278.7 ± 2.4	646.4 ± 5.4	221.1 ± 3.2	
HLP-5	45	30~50	278.7 ± 2.4	648.3 ± 5.6	221.7 ± 3.2	
HLP-6	50	0~30	271.0 ± 2.0	631.3 ± 5.4	222.0 ± 3.1	15
HLP-6	50	30~50	271.0 ± 2.0	631.1 ± 5.0	222.0 ± 3.0	15
HLP-7	80	0~30	274.5 ± 2.2	635.7 ± 4.9	220.7 ± 3.0	10
HLP-7	80	30~50	274.5 ± 2.2	635.1 ± 5.0	220.5 ± 3.0	10
HLP-1 ~ HLP-7 样品吸收前 30 min 模式年龄平均值						221.3 ± 0.4
JDC-1	60	0~30	17.26 ± 0.14	25.31 ± 0.20	139.9 ± 1.9	18
JDC-1	60	30~50	17.26 ± 0.14	25.48 ± 0.28	140.8 ± 2.3	18
JDC-2	60	0~30	17.22 ± 0.13	25.19 ± 0.20	139.6 ± 1.9	20
JDC-2	60	30~50	17.22 ± 0.13	25.20 ± 0.21	139.7 ± 1.9	20
JDC-1 ~ JDC-2 样品吸收前 30 min 模式年龄平均值						139.7 ± 0.2

① $^{187}Os/^{193}Ir$ 表示 Os 的相对计数率。

$^{187}Os/^{193}Ir = (^{187}Os \text{ 计数} / ^{187}Os \text{ 质量}) / (^{193}Ir \text{ 计数} / ^{193}Ir \text{ 质量})$ 。

从表 1 还可以看到, 进气流量为 80 mL/min 时, $^{187}Os/^{193}Ir$ 相对计数率只有 10, 远小于其他通气流量测得的相对计数率 (15 以上), 表明通气流量太大会导致 OsO_4 吸收可能不完全; 但由于 ^{187}Os 含量较高, 蒸馏过程又没有显著的质量分馏, 故未影响模式年龄的准确测定。另外, 在进行蒸馏曲线实验时, 频繁更换吸收管也会造成一定量的 OsO_4 损失, 所以 $^{187}Os/^{193}Ir$ 比值会有一定波动。综合考虑, 确定通气流量在 30 ~ 60 mL/min 比较合适。

3 结语

用 Carius 管直接蒸馏 Os, 与常规蒸馏方法相比, 具有明显的优势。① 采用一次性材料, 简化了实验流程, 节约了清洗常规蒸馏设备需用的大量化学试剂, 清洗时间节约两天左右, 具有适用于批量样品的 Re-Os 同位素分析应用前景。② 吸收管内径仅 1 mm, 产生的气泡更小, 比表面积更大, 有利于 Os 的吸收, 这样可以减少吸收液体积, 提高 Os 的浓度, 有利于低含量地质样品的分析。但是, 该装置在气路连接的快捷、密封以及稳定性方面有待进一步改进。

致谢: 感谢中国科学院地球化学研究所漆亮研究员对本实验的指导与帮助。

4 参考文献

- [1] 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.
- [2] Brauns C M. A rapid, low-blank technique for the extraction of osmium from geological samples [J]. *Chemical Geology*, 2001, 176: 379-384.
- [3] Qi Liang, Zhou Mei-fu, Gao Jian-feng, Zhao Zheng. An improved Carius tube technique for determination of low concentrations of Re and Os in pyrites [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010 (in press).
- [4] Du Andao, Wu Shuqi, Sun Dezhong, Wang Shuxian, Qu Wenjun, Richard Markey Holly Stein, John Morgan, Dmitry Malinovskiy. Preparation and certification of Re-Os dating reference materials: Molybdenite HLP and JDC [J]. *Geostandard and Geoanalytical Research*, 2004, 28(1): 41-52.
- [5] 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.
- [6] 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.