

文章编号: 0254 - 5357(2011)01 - 0090 - 14

## 铼 - 锇同位素分析样品预处理研究进展

黄小文<sup>1,2</sup>, 漆亮<sup>1\*</sup>, 高剑峰<sup>3</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;  
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 香港大学地球科学系, 香港)

**摘要:** 文章评述并归纳了近年来地质样品中 Re - Os 同位素分析的化学前处理方法研究进展。总结了铼镍火试金法、碱熔法、Carius 管溶样法以及 HPA - S 高温高压釜溶样法等常用的 Re - Os 同位素样品消解方法。归纳了离子交换、溶剂萃取富集 Re 以及蒸馏、萃取等分离富集 Os 的方法。由于地质样品的复杂性, Re、Os 含量的不均一性及测试方法的多样性, 要求在具体分析过程中不同的样品使用不同的消解方法和分离富集方法。当前国内应用较成熟的 Re、Os 分离方法是 Carius 管逆王水分解样品, 原位蒸馏或 CCl<sub>4</sub> 萃取方法分离 Os, 阴离子交换法或丙酮萃取分离 Re。

**关键词:** 铼 - 锇同位素; 样品分解; 分离富集; Carius 管; 蒸馏; 溶剂萃取; 阴离子交换

**中图分类号:** O628; O652.62 **文献标识码:** A

## A Review on Sample Preparation in Re-Os Isotopic Analysis

HUANG Xiao-wen<sup>1,2</sup>, QI Liang<sup>1\*</sup>, GAO Jian-feng<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;  
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;  
3. Department of Earth Sciences, University of Hong Kong, Hong Kong, China)

**Abstract:** Recent advances in sample digestion and preconcentration used for rhenium and osmium isotope analysis in geological samples were reviewed, including the techniques of nickel sulfide fire assay, alkaline fusion, Carius tube acid treatment and high temperature-high pressure asher decomposition method (HPA-S) for sample treatment. It summarized that the cation or anion exchange chromatography and solvent extraction technologies for separation and concentration of Re, and conventional distillation, micro-distillation, in situ distillation and solvent extraction technologies for separation and concentration of Os. Due to the complexity of geological samples, the heterogeneity of Re and Os, different decomposition methods and separation technologies should be considered in specific analyses. It also summarized our experience of sample decomposition and preconcentration for Re and Os in geological samples. At present, the most acceptable method to separate Re and Os is to dissolve the samples with reverse aqua regia in Carius tube, followed by in situ distillation or carbon tetrachloride extraction to separate Os, and finally separation of Re with anion exchange chromatography or acetone extraction.

**Key words:** Re-Os isotope; sample digestion; separation and preconcentration; Carius tube; distillation; solvent extraction; anion exchange

收稿日期: 2010-05-26; 修订日期: 2010-08-22

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(40773070); 中国科学院“项目百人计划”项目资助(KZCX2 - YW - BR - 09)

作者简介: 黄小文(1985 - ), 男, 江西吉安人, 博士研究生, 元素及同位素地球化学专业。E-mail: huangxiaowen2008@live.cn。

通讯作者: 漆亮(1964 - ), 男, 四川安岳人, 研究员, 从事铂族元素及 Re - Os 同位素研究。E-mail: qilianghku@hotmail.com。

自从人们发现 $^{187}\text{Re}$ 能够经过 $\beta$ 衰变形成 $^{187}\text{Os}$ 以来<sup>[1]</sup>, $\text{Re}-\text{Os}$ 同位素体系便得到了广泛的关注,并逐渐发展成为地质学领域一种重要的定年手段和示踪技术。 $\text{Re}$ 和 $\text{Os}$ 是亲铜和亲铁元素, $\text{Re}$ 是中等程度的不相容元素,而 $\text{Os}$ 是强相容元素<sup>[2]</sup>, $\text{Os}$ 集中分布在地核及地幔中,而 $\text{Re}$ 在地壳中相对富集。由于这些特性, $\text{Re}-\text{Os}$ 同位素在研究岩浆成因、地幔部分熔融与岩浆演化、核-幔、壳-幔相互作用过程中,可提供与不相容元素完全不同的信息。如在地幔部分熔融过程中, $\text{Rb}-\text{Sr}$ 、 $\text{Sm}-\text{Nd}$ 和 $\text{U}-\text{Pb}$ 等同位素体系的母子体均为不相容元素。相反, $\text{Os}$ 为高度相容元素,富集在地幔残留相中;而 $\text{Re}$ 为相容至中等程度不相容,倾向于在熔浆中富集。发生部分熔融作用后的地幔残留体中 $\text{Re}/\text{Os}$ 同位素比值大大降低<sup>[3]</sup>。一般地幔 $\text{Re}/\text{Os}$ 同位素比值 $<0.13$ <sup>[4-5]</sup>,而地壳的 $\text{Re}/\text{Os}$ 比值 $>1$ ,大陆地壳的 $\text{Re}/\text{Os}$ 比值 $>4$ <sup>[6]</sup>。同时,由于残留体中 $\text{Os}$ 含量较高,其 $\text{Os}$ 同位素比值不易受后期地幔交代作用的影响而发生大的变化,因而 $\text{Re}-\text{Os}$ 同位素体系与其他亲石元素构成的同位素体系不同,有着无法替代的优越性。但是 $\text{Re}$ 和 $\text{Os}$ 在大多数岩石和矿物中的含量较低, $\text{Re}$ 的含量在 $\text{ng/g} \sim \text{pg/g}$ 范围内, $\text{Os}$ 的含量通常在几个 $\text{pg/g} \sim$ 几百个 $\text{pg/g}$ <sup>[4-7]</sup>。且 $\text{Re}$ 、 $\text{Os}$ 分布不均匀,这就使得样品预处理、元素预富集变得尤其重要。对于 $\text{Re}-\text{Os}$ 同位素分析中的化学预处理,国内外作了大量的研究<sup>[8-16]</sup>。本文总结了近些年来地质样品 $\text{Re}-\text{Os}$ 同位素定年的消解方法及分离富集方法,并对最新的研究成果作了介绍。

## 1 样品分解方法

样品的分解是 $\text{Re}-\text{Os}$ 同位素分析的第一步,也是最关键的步骤,直接影响着元素的回收率。将样品完全分解,并将所分析元素定量的转化成稳定的化合物,构成了 $\text{Re}$ 、 $\text{Os}$ 分离及分析测试的基础。样品的多样性、元素分布的“块金效应”及难溶矿物的化学惰性使样品分解所面临的主要困难。目前常用的样品分解方法有:铈镍火试金法、碱熔法、Carius管法、HPA-S高温高压法。

### 1.1 铈镍火试金法

铈镍火试金法源于20世纪初的冶金分析,主要是用来提取各种贵金属。20世纪70年代,人们开始将其运用于地质样品中铂族元素的分离富集<sup>[17-19]</sup>。1978年Hoffman等<sup>[20]</sup>采用硫化镍火试金法( $\text{NiS}-\text{FA}$ )从大量样品中预富集了包括 $\text{Os}$ 在内的所

有铂族元素(PGEs)。铈镍火试金法在研究PGEs方面已趋于成熟,国内外分析工作者对此法做了大量的改进和应用<sup>[21-31]</sup>。Schmidt等<sup>[21]</sup>将火试金法用于分析陨石中的强亲铁元素(HSEs),即 $\text{Re}$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Au}$ 。在分析撞击熔岩中的HSEs时,为了降低空白值、提高检测限,Schmidt等<sup>[22]</sup>对试剂的用量及配比做了一些改进,由原来的 $10\text{ g Ni}$ 、 $7\text{ g S}$ 、 $10\text{ g Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $10\text{ g Na}_2\text{CO}_3$ 分别变为 $2\text{ g}$ 、 $1.4\text{ g}$ 、 $5\text{ g}$ 、 $5\text{ g}$ ,实验中在坩埚上加盖以防止 $\text{Os}$ 被氧化为 $\text{OsO}_4$ 而丢失。具体步骤为:将样品粉末和助熔剂( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的混合物)、 $\text{Ni}$ 以及 $\text{S}$ 按一定比例混合,装入黏土坩埚,加盖,置于加热炉中升温至 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,熔融完成后冷却,敲碎坩埚,将 $\text{NiS}$ 扣从熔渣中分离出来。由于HSEs与 $\text{NiS}$ 具有很强的亲和力,几乎所有的HSEs进入 $\text{NiS}$ 扣中。然后将镍扣转移至浓 $\text{HCl}$ 中,因含HSEs的硫化物相不溶解,用滤纸过滤后可将大量的基体除掉。为了检测此方法中 $\text{Os}$ 的丢失问题,作者对 $\text{Os}$ 和 $\text{Ir}$ 做了相关性分析, $\text{Os}/\text{Ir}$ 比值范围为 $1.06 \sim 1.10$ ,说明实验过程中 $\text{Os}$ 的损失很小。该方法已广泛应用于地幔捕虏体的研究中<sup>[32-34]</sup>。Gros等<sup>[25]</sup>对镍扣溶解装置的改进,采用半封闭式设计,抑制了 $\text{Os}$ 氧化成 $\text{OsO}_4$ 而发生挥发损失,提高了 $\text{Os}$ 的回收率。孙亚莉等<sup>[26]</sup>、高洪涛等<sup>[28]</sup>、何红蓼等<sup>[29]</sup>、吕彩芬等<sup>[31]</sup>通过纯化捕集剂镍粉来降低化学分离全流程的空白。Juvonen等<sup>[30]</sup>针对不同类型地质样品对火试金法溶剂配比进行了相应的改进。Sun等<sup>[35]</sup>提出在常规火试金法所用试剂中加入一定比例的铁,所形成的镍扣可在水中自行溶解,可避免镍扣粉碎过程带来的样品交叉污染及镍扣丢失。在密闭的聚四氟乙烯烧杯中用 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2$ 溶解过滤后的残余物质,较之用 $\text{HCl}$ 消解,可以使 $\text{Os}$ 的信号强度增强10倍。这些改进方法在 $\text{Re}-\text{Os}$ 同位素分析中同样适用。

火试金法用于 $\text{Os}$ 同位素测试已有一定基础;但由于 $\text{Re}$ 的回收率很低,对于 $\text{Re}$ 的分析较少,很难适合 $\text{Re}-\text{Os}$ 同位素体系的测定。最近,Sun等<sup>[36]</sup>采用 $\text{Fe}-\text{Ni}$ 硫化物作为捕集剂,用 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 代替常规 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 混合物作为助熔剂,大大提高了 $\text{Re}$ 的回收率(达到75%)。条件试验表明, $\text{Re}$ 的回收率与 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 比值成反比,在没有 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 存在时 $\text{Re}$ 的回收率最高,这可能是由于 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的碱性对 $\text{Re}$ 的价态改变所致。过量的硫可使 $\text{Fe}-\text{Ni}$ 硫化物扣容易与熔渣相分离,并在水中或空气中自行分解,因为硫的含量控制着硫化物扣中 $\text{Fe}$ 的含量,而硫化物扣的分解就是利用扣

中低价态铁的不稳定性。另外, Sun 等<sup>[36]</sup>对 ICP-MS 测试中 Os 的记忆效应进行了研究, 对比了 3 种清洗液对 Os 记忆效应的抑制效果, 它们分别为 5% HCl-10% EtOH (体积分数, 下同)、0.1% H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>·2HCl-10% EtOH、0.5% H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O-10% EtOH, 结果表明, 0.5% H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O-10% EtOH 能使<sup>190</sup>Os 的强度在 10 min 内从 10<sup>5</sup> cps 降到 10<sup>2</sup> cps, 具有较好的清洗效果。利用改进的火试金法, 结合 ICP-MS 测定 Re、Os 含量和负离子热表面电离质谱法 (NTIMS) 测定 Os 同位素比值, Re、Os 的检测限分别为 23 pg/g 和 0.7 pg/g, Os 的过程空白值低至 1.3 pg/g, 解决了常规火试金法中 Re 回收率极低的问题, 为传统火试金法同时测定 Re-Os 同位素和 PGEs 开辟了一个新的思路。

火试金法的优点是: 取样量大, 可以克服 Re 和 Os 在样品中的“块金效应”, 样品不需要预先除 S 和 Ni, 可以同时分析样品中 Os 的含量以及同位素组成。镍扣经过打磨便可以直接用于激光剥蚀-等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 测量<sup>[37-38]</sup>, 方便快捷; 缺点是使用了大量的试剂, 测定 PGEs 时 Pt 和 Pd 空白值相对较高。在用 HCl 溶解镍扣的过程中将产生大量的 H<sub>2</sub>S, 需要良好的通风系统。不同类型的样品要求不同的试剂配比以达到较好的回收率。

### 1.2 碱熔法

碱熔法是快速分解地质样品最有效的方法, 曾是许多 Re-Os 分析实验室长期使用的方法<sup>[39-44]</sup>。该方法适合于陨石、辉钼矿及页岩等试样的分解。具体步骤如下: 称取适量的 Re 稀释剂放入 35 mL 锆坩埚中, 置于 50℃ 电热板上蒸发至干。坩埚冷却后称入适量的 Os 稀释剂, 缓慢蒸发至干。立即将坩埚移离电热板, 以防止持续加热导致含 Re 和 Os 的残余物挥发损失。然后准确称入样品, 上面覆盖 NaOH, 盖上盖子, 将坩埚置于马弗炉中, 加热至 350℃。熔融过程中升温至 400℃, 取出坩埚冷却后再加入 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 加热至 550℃ 并升温至 600℃。在熔融过程中, 要不断取出坩埚摇匀, 以保证样品熔融完全和混合均匀。熔融结束后, 冷却, 用水提取坩埚中的熔块, 用 50% 的浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 对坩埚内壁及盖子进行多次冲洗, 溶液转入长颈烧瓶中, 并用 5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 进行酸化, 待分离 Re、Os<sup>[44]</sup>。

碱熔法已成功应用于各种岩石矿物的 Re-Os 定年中。何红蓼等<sup>[40]</sup>、杜安道等<sup>[41]</sup>采用碱熔法熔样, 丙酮萃取分离 Re, 蒸馏法分离 Os, 全流程回收率在 90% 以上, Re 和<sup>187</sup>Os 的空白值仅为 0.0x ng。Stein 等<sup>[42-43]</sup>、Markey 等<sup>[44]</sup>采用改进的碱熔法, 同位素稀

- 负离子热表面电离质谱法 (ID-NTIMS) 测试, 成功获得了辉钼矿的 Re-Os 年龄。杜安道等<sup>[45]</sup>对碱熔法做了一些改进使其更加适合辉钼矿 Re-Os 同位素定年, 其中包括: Re-Os 混合稀释剂代替单稀释剂, 避免了 Re、Os 稀释剂的称量误差; 选用锆坩埚代替石墨坩埚, 刚玉坩埚或铁坩埚, 提高了抗腐蚀能力; 将酸性混合稀释剂冷冻后加碱液转化为碱性介质, 抑制了稀释剂的氧化挥发。

碱熔法的不足之处是取样量小 (0.5~2 g), “块金效应”大, 分析流程较长, 而且 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 NaOH 很难蒸馏纯化, 难以降低试剂空白。

### 1.3 Carius 管法

Carius 管是一种耐高温高压的厚壁高硼玻璃管或石英管, 最初是由 Carius<sup>[46]</sup>设计的。为了溶解 PGEs 及其他一些难溶物质, Gordon 等<sup>[47]</sup>和 Wichers 等<sup>[48]</sup>对其做了一些改进。

Carius 管法是目前 Re-Os 同位素研究中应用最广泛的一种样品溶解方法<sup>[49-56]</sup>。Shirey 等<sup>[57]</sup>较早采用 Carius 管溶样法对碱性玄武岩、橄榄岩、尖晶石、榴辉岩、科马提岩进行了 Os 同位素分析。其主体长度为 20 cm, 外径 1.9 cm, 内径 1.6 cm; 颈部长度为 5 cm, 外径 0.9 cm, 内径 0.6 cm。可以溶解大约 2 g 的样品。具体步骤如下: 将样品、Re 和 Os 稀释剂加入预先清洗好的 Carius 管中, 置于乙醇-干冰冷冻液中, 使其下部足够冷却, 接着加入 10 mol/L HCl 和 16 mol/L HNO<sub>3</sub>。待管底处于冷冻状态时, 用丙烷-氧气焰将 Carius 管细颈部分密封。封好之后, 让 Carius 管回到室温, 然后装入不锈钢套中, 在烘箱中于 220~260℃ 加热 10 h 左右。其主要优点是: ① 适用的样品类型多, 无论是地幔岩、火成岩、沉积物, 还是 PGEs 矿物、金属合金及各种硫化物, 都能完全或部分提取其中的 Re、Os; ② 由于在玻璃管中封闭溶样, 该方法较铈镍试金及碱熔法能最大限度地防止 Os 的丢失; ③ 一次性使用的 Carius 管无交叉污染。④ 样品和稀释剂中 Re 和 Os 的同位素交换平衡较充分。试剂易纯化, Re 和 Os 的全流程空白较低。

Cohen 等<sup>[58]</sup>描述了一种微型的 Carius 管, 其主体外径为 1.2 cm, 容积 5 mL 左右, 可用于溶解少量 (1~100 mg) 样品。Rehkämper 等<sup>[59]</sup>在 Carius 管内设计一个高纯石英玻璃衬套, 让样品与试剂在石英衬套内反应, 降低了 PGEs 的流程空白。Cook 等<sup>[60]</sup>在分析不同 Re、Os 含量的铁陨石时采用了两种不同规格的 Carius 管, 其中低含量的样品采用 100 mL 的 Carius

管,而高含量的样品采用 21 mL 的 Carius 管,样品量为 0.06 ~ 2.3 g。

Carius 管法最初溶样采用的试剂是王水<sup>[57]</sup>;但不适于黑色页岩的分解,因为王水的强氧化性能将岩石中除有机质之外的其他组分溶解。有人提出使用  $H_2SO_4$  或  $CrO_3$ <sup>[61]</sup> 或  $CrO_3 - H_2SO_4$  混合物<sup>[62-64]</sup>,效果较好。Creaser 等<sup>[63]</sup>、Selby 等<sup>[64]</sup> 在对富含有机质的黑色页岩进行 Re-Os 定年时采用了  $CrO_3 - H_2SO_4$  替代逆王水和  $HF - BF_3$  溶样,研究表明逆王水能够将全岩(包括有机质)中的 Re、Os 溶解出来。采用  $HF - BF_3$  溶样,过滤出有机质后的 HF 中会残留 Re、Os 从而导致它们的丢失,而采用  $CrO_3 - H_2SO_4$  可以使陆源碎屑物中 Re、Os 基本不释放,选择性地溶解有机相,得到的地层年龄更为准确。刘华等<sup>[65]</sup> 也进行了不同温度下王水和  $CrO_3 - H_2SO_4$  对黑色页岩溶解效果的对比研究,结果表明当无机质中几乎不含 Re、Os 或其含量很低时,两种溶样方法没有显著差异。在满足氧化能力的条件下,溶样温度对 Re、Os 回收率影响不大;但在 200 °C 时所得等时线年龄误差、Os 初始比值误差以及权重均方差 (MSWD) 值均小于其他温度条件,因此认为,采用  $CrO_3 - H_2SO_4$  溶解黑色页岩时合适的溶样温度为 200 °C。王军芝等<sup>[66]</sup> 采用逆王水分解辉钼矿标准样品 (JDC), Os 的回收率为 89% ~ 94%, Re 为 99% ~ 101%;实验发现对于黄铁矿样品,  $HNO_3$  与 HCl 体积比为 5:1 ~ 6:1 时溶解更为充分, Re、Os 的回收率更高。为了在封管之前避免样品与试剂反应而导致 Os 的丢失,需将 Carius 管底部冷冻,通常采用的冷冻液是乙醇-干冰混合液<sup>[57,67]</sup>、氯仿-干冰冷冻液<sup>[59]</sup>、液氮-乙醇混合液<sup>[55,58]</sup>,而不能只用液氮作冷冻剂。如果使用液氮作冷冻剂,由于温度过低,那么封口后,一旦温度略有升高,就会因内部压强过大而使 Carius 管爆炸<sup>[57,62]</sup>。

由于 Carius 管法是密闭溶样,在加热过程中管内压力升高,容易导致 Carius 管爆炸。因而样品与试剂的用量尤为重要。对于 Re、Os 含量很低的样品,一方面要增大取样量来克服“块金效应”;而另一方面增大取样量将增大 Carius 管爆炸的可能性。为此,很多分析者做出了各种改进<sup>[34,55,68-72]</sup>。Becker 等<sup>[34]</sup> 在研究地球早期原始上地幔 (PUM) 中亲铁元素的组成时,采用密封钢套 Carius 管法,将密封的 Carius 管在 220 °C 预溶解 12 h 左右,之后进行超声波振荡,再将 Carius 管置于已放有干冰的密封钢套内,加热至 345 °C,这时钢套内  $CO_2$  产生的外压将抵消 Carius 管的内压,成功

地分解了含有 PGEs 合金和硫化物包裹体的尖晶石,以及单斜辉石等难溶矿物;但是干冰在室温下易挥发,打开钢套时由于干冰释放而无法保护 Carius 管,且操作过程繁琐。为此,漆亮等<sup>[68]</sup> 提出了可行的改进方法,将封闭的 Carius 管置于高压釜中,在釜中加水,在高温下密封在高压釜中的水产生的外压同样抵消了 Carius 管中由酸产生的内压,减小了爆炸的可能性,使得样品量由通常的 0.5 ~ 2 g 增至 12 g, Carius 中溶剂体积增至原来的 2 倍,溶样温度由 200 °C 左右增至 320 °C,溶样时间缩短至 15 h。Qi 等<sup>[69]</sup> 成功地应用改进的 Carius 管法,分析了各种贫 PGEs 的基性岩 (PGEs 的含量 < 0.03 ng/g),有效地提高了 Re、Os 的回收率,且全流程实验本底很低, Re、Os 的整个过程空白值分别低于 0.03 ng 和 0.003 ng。

对于硅酸岩样品, Walker 等<sup>[70]</sup> 提出在将样品装入 Carius 管前,先用 HF 进行除 Si 处理,这样既可以增大取样量,又可以将有些样品包裹体中或者晶格中的 Re、Os 完全提取出来。对于黄铁矿,与逆王水反应非常剧烈,生成的  $Fe^{3+}$  可以使  $H_2S$  还原为单质硫,从而阻碍  $OsO_4$  的生成<sup>[73]</sup>。Brauns 等<sup>[71]</sup> 建议加入  $H_2O_2$ , 可以有效地促进 Os 氧化为  $OsO_4$ 。屈文俊等<sup>[55]</sup> 采用了类似的方法,用 100 mL 的 Carius 管,取样量 1.2 g,加入 20 mL 逆王水及 3 mL 30% 的  $H_2O_2$ ,加热到 230 °C,可使样品充分溶解,操作较安全。Qi 等<sup>[72]</sup> 采用自行设计的装置用  $HNO_3$  预先分解硫化物,产生的气体用 HCl 吸收,之后将此 HCl 溶液倒吸回 Carius 管中,再进行封管密闭溶解,此方法大大降低了爆炸的可能性,120 mL 的 Carius 管可以溶解 3 g 黄铁矿。

#### 1.4 HPA-S 高温高压法

HPA-S 高温高压法的基本原理与 Carius 管溶样法类似,采用强氧化性酸溶解样品,能够使样品中的 Os 完全氧化,并保证样品和稀释剂之间的同位素平衡;区别在于 HPA-S 高温高压法能达到更大的压强,且操作更简单、安全。将样品和酸装于石英管中,瓶口用聚四氟乙烯膜加一片石英玻璃密封,往压力腔充入高压 (13 MPa) 氮气,由于外压高于内压,可以起到密封作用,溶样温度为 320 °C,在较短的时间内就可以将难溶性样品溶解<sup>[74-77]</sup>。主要缺点是设备的价格昂贵,溶样成本较高,如果管内压力超过外压,将会发生泄漏而腐蚀腔体,并且石英管重复性使用,可能造成交叉污染。

杨竞红等<sup>[74]</sup> 采用 HPA-S 高温高压釜结合同位素稀释法,同时测定了低含量地幔橄榄岩样品 PGEs

含量和 Os 同位素比值,获得了高精度的分析结果。Meisel 等<sup>[75]</sup>应用此法对国际 PGEs 标准物质 (CHR - Bkg, TDB - 1, WGB - 1) 进行了分析,并对 Re、Os 分离方法加以改进,Os 以 OsO<sub>4</sub> 形式直接喷射进入等离子体炬测定,减少了 Os 的损失,降低了用于 Os 化学处理的试剂空白;Re 采用阴离子交换树脂分离,用 HNO<sub>3</sub> 直接完全溶解树脂,提高了 Re 的回收率,降低了试剂空白,简化了操作步骤,因为 Re 与氯的络合物很容易附着在树脂上而不容易被洗脱,Re 和 Os 的检测限为 0.012 ng。Meisel 等<sup>[76]</sup>采用 HPA - S 高温高压法溶样,将所得溶液转入聚四氟乙烯锥形瓶中,按照 Hassler 等<sup>[78]</sup>描述的方法将 Os 直接喷射进入等离子体炬进行测定,在线阳离子交换法分离基体元素和待测元素 Re 及 PGEs。利用该流程对低含量 (>8 ng/g) 超基性岩参考样 UB - N 和 GP13 进行了分析,9 次重复测定的相对标准偏差 (RSD) 为 2.5% ~ 3.9% (Re、Pd、Pt) 和 4.5% ~ 7% (Pt、Ru、Rh、Os、Ir)。同时对环境样品 BCR - 723 的 5 次重复测定的 RSD 为 1.2% ~ 2.3% (Re、Pt、Os)。Meisel 等<sup>[77]</sup>利用 Meisel 法<sup>[76]</sup>对 11 个地质参考样品中的 PGEs 和 Re 进行了分析,探讨参考样品的适用性及有效性,结果表明橄榄岩参考样品 UB - N 和 GP13 以及玄武岩参考样品 TDB - 1 在取样量为 2 g 时,足以克服“块金效应”而作为该方法有效的参考样。Fritsche 等<sup>[79]</sup>采用 Meisel 等<sup>[76]</sup>的方法成功分析了土壤样品中的 Re 和 PGEs,证明了该方法的优越性和有效性。

### 1.5 样品分解方法的优缺点

除上述介绍的分解方法外,还有聚四氟乙烯容器酸溶、微波消解 - 酸溶等;但由于这些方法使用的容器都是聚四氟乙烯材料,OsO<sub>4</sub> 容易渗入其中形成很强的记忆效应,可能造成样品之间的交叉污染,因而目前在 Re - Os 同位素分析中很少使用。上述方法各有其优缺点。例如,火试金法和碱熔法在熔解难溶物,克服“块金效应”方面占优势;而 Carius 管法和高压釜法在保证同位素平衡和降低 Os 的损失方面占优势。而且每种方法都有其适用范围。Meisel 等<sup>[80]</sup>对比了低温酸溶、Cararius 管溶样、高压釜酸溶 (HPA - S) 及碱熔这 4 种方法对蛇纹石化橄榄岩标准样品 UB - N 的溶解效果,发现低温酸溶不适合超基性岩 UB - N 的 Re - Os 体系研究;Cararius 管法不能完全溶解所有含 Os 的矿物相 (如 Al - Mg 尖晶石),即使进行样品的 HF 预处理也不能解决此问题。只有高压釜酸溶和碱熔才能使 Os 达到最大的回收率。Qi 等<sup>[81]</sup>应用 3 种不同的溶

样方法对超基性岩标准样品 OPY - 1 的溶解效果进行了对比研究,发现改进的 Cararius 管法<sup>[68]</sup>也不能完全提取岩石中的 Os,即使溶样温度提高到 300 °C,仍有 4% ~ 15% 的 Os 残留在硅酸盐相中,而 Cararius 管 - HF 消解法和碱熔法的溶解效果较好,能得到可靠的数据。因此,要根据实际样品的情况选择合适的一种方法或者几种消解方法相结合,最终达到样品分解完全、损失小、流程本底低、同位素均一化的目的。

## 2 铼和钌的分离富集方法

将 Re、Os 与基体元素分离,以及将 Re 和 Os 相互分离,是为了分离干扰元素并对 Re、Os 进行富集,以使测定结果稳定可靠。对于超痕量 Re - Os 的分析,此步骤显得尤为重要。

### 2.1 铼的分离方法

Re 的分离方法主要有离子交换法和溶剂萃取法以及这两种方法的结合。离子交换分离可分为阴离子交换法和阳离子交换法。溶剂萃取法常用的试剂有丙酮、叔胺、异戊醇等。

#### 2.1.1 离子交换法

离子交换法是利用离子交换树脂与溶液中的离子发生离子交换反应而使元素相互分离的方法<sup>[82]</sup>。目前用于 Re、Os 及其他 PGEs 分离的方法有阳离子交换法和阴离子交换法。

Re 及 PGEs 在水溶液及大多数无机酸中容易形成络阴离子,因而在一定浓度的酸介质中,ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> 及 PGEs 的氯络阴离子可以直接通过阳离子交换柱,而其他大部分基体元素离子则留在柱上,达到了分离的目的,结合有机溶剂萃取效果更好。该方法已广泛应用于地质及环境样品中 Re 及 PGEs 的分析<sup>[76-77,79]</sup>,阳离子交换法的缺点是能处理的样品量少,所需树脂较多。Meisel 等<sup>[76-77]</sup>采用在线阳离子交换法来分离基体元素与待测元素 Re 及 PGEs,将分离 Os 后的残余液溶于 0.1 mol/L HCl 中,并倒入已充填 Dowex AG 50W × 8 树脂 (0.038 ~ 0.074 mm, 即 200 ~ 400 目) 的阳离子交换柱中 (长 1 m, 内积 13 mL), 0.1 mol/L HCl 作为流动液。基体元素 (如 Fe<sup>3+</sup>) 留在柱上,而 PGEs 的氯络阴离子及 ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> 直接进入分析测试系统。此方法 Re、Os 的过程空白值低于 2 pg。

阴离子交换法由于操作简单,应用较广泛,较早用来分离陨石及辉钼矿中的 Re<sup>[39,44,62,83]</sup>。对于 Re 含量较高的样品,一次过柱便可富集大部分 Re,该方法是用不同浓度的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl 和 HNO<sub>3</sub> 淋洗基体元素及干

扰元素,再用  $\text{HNO}_3$  洗脱 Re。国内外学者对此法做了大量的研究<sup>[80,84-86]</sup>。孟庆等<sup>[84]</sup>对阴离子交换树脂 AG 1×8 的过柱效率及  $\text{HNO}_3$  浓度对 Re 洗脱效果进行了研究,将微蒸馏后的残余液蒸干,加入 0.4 mol/L  $\text{HNO}_3$  并加热溶解,离心,将上层清液倒入柱中,用 0.8 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱杂质,用 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱 Re。此方法过柱率 >90%,同时 14 ng 的 Re 标准溶液的洗脱实验表明,4 mL 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  可将  $\text{ReO}_4^-$  完全洗脱下来。储著银等<sup>[85]</sup>也做了类似研究,将离心后清液倒入已充填 Biorad AG 1×8 树脂(0.074~0.147 mm,即 100~200 目)的交换柱中,依次用 0.8 mol/L  $\text{HNO}_3$ 、1 mol/L HCl、0.8 mol/L  $\text{HNO}_3$  冲洗杂质,用 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱 Re,Re 的回收率大于 95%。Meisel 等<sup>[80]</sup>对液溴萃取 Os 后阴离子交换树脂分离 Re 的方法做了改进,用 0.8 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶解残渣,离心,将上层清液倒入已充填 Biorad AG 1×8 树脂(0.038~0.074 mm)的交换柱中,用 0.8 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗柱,8 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱  $\text{ReO}_4^-$ 。该方法省去了上柱之前用 EtOH 或 40% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  处理溶液的过程,从而避免了该过程的空白校正。Malinovsky 等<sup>[86]</sup>对离子交换装置进行了改进,柱子为底部带有活塞的 12 mL 标准注射器,上部安装一个 70 mL 注射器作为容器,在柱子底部用石英棉作为树脂的载体,所用树脂为 Dowex 8×10(0.147~0.279 mm,即 50~100 目)。该交换体系易组装,且注射器为一次性使用,可有效地避免交叉污染及不可检测的过程空白。

在分析不同类型样品时,交换柱规格及树脂种类的选择也至关重要<sup>[62,87-89]</sup>。Shen 等<sup>[62]</sup>应用两次交换法使 Re 的回收率及纯度大大提高,在第一个交换柱中填入 1 mL AG 1×8 树脂(0.074~0.147 mm),分别用 6 mol/L  $\text{HNO}_3$  和 4 mol/L HCl 预先洗柱,将样品溶液加入柱中,用 0.1 mol/L HCl 和 1 mol/L HCl 洗去杂质,用 6 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱 Re。第二次过柱采用内径为 0.5 mm 的聚四氟乙烯管,填入 10  $\mu\text{L}$  的 AG 1×8 树脂(0.074~0.147 mm),用 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱杂质,4 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱 Re,Re 的回收率达到 70%。Chen 等<sup>[87]</sup>采用了类似的方法提取陨石样品中的 Re,回收率为 75%~95%。Rehkämper 等<sup>[88]</sup>采用 1.25 mL 小尺寸交换柱分离地质样品中的 PGEs (Ru、Pd、Ir、Pt) 和亲铁元素 (Re、Ag、Zn、Cd)。将待分离液与 1 mol/L HCl 混合加入交换柱,先用稀 HCl 和  $\text{HNO}_3$  洗脱样品中的大部分基体元素,接着用 0.8 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱 Zn、

Cd,最后用 11 mol/L HCl、8 mol/L  $\text{HNO}_3$  和 13.5 mol/L  $\text{HNO}_3$  分别洗脱 Ag、Re 和 PGEs,方法回收率为 75%~95%。Tagami 等<sup>[89]</sup>在分析岩石和土壤样品时采用 TEVA 树脂(Eichrom Industry Inc.)交换 Re,这是基于其对 Re 和 Tc 的高度选择性<sup>[90]</sup>。相对于 Rehkämper 等<sup>[88]</sup>报道的方法,可以减少试剂的用量,降低试剂空白,提高 Re 的回收率。岩石和土壤中 Re 的回收率为 94%±3%,水中 Re 的回收率高达 100%。刘峙嵘等<sup>[91]</sup>对 F3 型阴离子交换树脂吸附 Re 的效果做了试验性研究,用 0.5 mol/L HCl 洗脱杂质元素,4 mol/L HCl 洗脱 Re,可将 Re 与基体元素离子 ( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ ) 分离,Re 的回收率为 99.5%。与  $\text{Mo}^{3+}$  共存时,回收率为 99.7%。

阴离子交换法的缺点是树脂一次性使用,成本较高;交换柱玻璃棉中可能残余 Re,造成交叉污染;若溶液黏稠或有微颗粒,易堵塞柱子;若溶液中杂质离子(如  $\text{Cr}^{6+}$ )较多,将降低树脂的交换能力。

### 2.1.2 丙酮萃取

汪小琳等<sup>[92]</sup>系统地研究了碱性体系(KOH)中酮类试剂对 Re 的萃取效果,结果表明丙酮、环己酮和二苯甲酮对 Re 的萃取能力依次降低,且丙酮的萃取能力远大于其余二者;萃取剂的萃取能力随体系碱浓度(初始浓度为 5 mol/L)增大而降低;金属离子浓度的变化对丙酮萃取 Re 影响不大,但对其余二者的影响较大,且随浓度增加,Re 的萃取率下降;大量 Mo 共存条件下,丙酮对 Re 仍有较高的萃取能力而同时 Mo 不被萃取。因而在用酮类试剂萃取岩石中痕量 Re 时,丙酮是最佳选择。大量试验表明,在 5 mol/L NaOH 溶液介质中用丙酮萃取 Re,大部分共存基体元素可以得到有效分离<sup>[10,16,41]</sup>。杜安道等<sup>[41]</sup>用丙酮成功分离了辉钼矿中的 Re,实验将样品溶液补加 NaOH 溶液至 5 mol/L,用丙酮萃取 Re,去水相,加入氯仿和水将 Re 反萃取到水中,加热除有机相并调节 pH 为 2~5,阳离子交换柱除 Na。李超等<sup>[93]</sup>系统地研究了萃取振荡时间、萃取剂的加入量以及萃取体系碱性浓度的变化对 Re 萃取效率的影响。用 10 mL 丙酮从 10 mL 5 mol/L NaOH 溶液介质中萃取 Re,每分钟萃取一次,Re 回收率达到 95% 左右。全流程对共存元素 Mo、W、Fe、Ni、Cu、Co、Cr 都有很好的分离效果,且 Na 等基体杂质很少,分离效果很好。

丙酮萃取 Re 的本底较低,试剂易纯化,且只需一次萃取,节约了时间;但是一次处理的样品量受限制,丙酮有微毒性,操作要小心。

### 2.1.3 萃取-离子交换法

对于 Re 含量较高的样品,一般经过丙酮萃取便可进行 ICP-MS 测试;但对于 Re 含量较低的样品且需用高精度仪器,如 NTIMS、多接收器等离子体质谱(MC-ICP-MS)测试时,样品制备要求更加严格,需要通过离子交换进一步的纯化 Re<sup>[10]</sup>。溶剂萃取与离子交换相结合的方法是目前纯化 Re 的主要方法。

在分析各种沉积物及页岩样品时,由于 Re 含量较低,所需样品量较大,溶样后即使经离心机分离,溶液中仍残留 SiO<sub>2</sub>沉淀及悬浮物,不能直接过柱。所以过柱之前,要先进行萃取。将蒸馏 Os 后的残液蒸干,用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶解残渣,三苊胺的氯仿溶液或丙酮溶液萃取 Re,再用 NaOH 或氨水反萃取,将 Re 从有机相萃取到水溶液中,此碱性溶液酸化后,再过柱进一步纯化 Re<sup>[58,65,94-95]</sup>。杜安道等<sup>[41,67]</sup>在进行辉钼矿 Re-Os 定年时也采用了此方法。杨胜红等<sup>[96]</sup>采用 Carius 管溶样,改进的丙酮萃取 Re 法及 743 型强酸型阳离子交换树脂除钠盐,减少了溶液中 Na 的含量,有利于 ICP-MS 测定,Re 的流程空白为 1.4~10 pg。

### 2.1.4 其他试剂萃取

在早期的 Re-Os 定年分析中<sup>[2,97-98]</sup>,曾用叔胺萃取 Re,用三苊胺的氯仿溶液将 Re 从 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和样品的混合液中萃取出来,然后再用浓氨水反萃取 Re,分离效率大于 70%<sup>[70]</sup>。Brick 等<sup>[99]</sup>采用 3-甲基-1-丁醇在 2 mol/L HNO<sub>3</sub>介质中萃取 Re,并反萃 Re 于水中。苟体忠等<sup>[100]</sup>提出了用异戊醇萃取地质样品中的痕量 Re,并探讨了酸浓度和萃取剂用量对萃取率的影响。在 1.5 mol/L HNO<sub>3</sub>介质中,用异戊醇分 2 次萃取,再用 28% 的氨水反萃取,获得实际样品中 Re 的回收率大于 60%。最近,李杰等<sup>[101]</sup>采用“钽试剂”(N-苯甲酰基苯基羟胺)的氯仿溶液萃取辉钼矿中的主要基体和干扰元素(Mo、Fe、W),而 Re 留在溶液中,利用该方法分析了辉钼矿标准物质 JDC,测得的 Re、Os 含量及年龄数据在误差范围内与标准值相吻合。

## 2.2 钼的分离方法

目前常用的 Os 分离方法有常规蒸馏法、原位蒸馏法、微蒸馏法、CHCl<sub>3</sub>或 CCl<sub>4</sub>萃取法、液溴萃取法。微蒸馏法在进行高精度 Os 测定的主要纯化方法。

### 2.2.1 常规蒸馏法

常规蒸馏法最早被应用于分离 Os<sup>[67,70,98]</sup>。其原理是根据生成的 OsO<sub>4</sub>在较低温度下具有挥发性而与其他组分分离。对于 Carius 管法及 HPA-S 溶样法,Os 已被氧化为最高价,可以直接从王水介质中蒸馏

Os。对于其他溶样方法(铈镍火试金法及碱熔法),酸化后的样品溶液中 Os 不是最高价,一般需加入氧化剂使 Os 全部转化为 OsO<sub>4</sub>。常用的氧化剂有王水、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及 HClO<sub>4</sub>等<sup>[39,70]</sup>。

在常规蒸馏法中,OsO<sub>4</sub>可根据质谱测定需要分别吸收在冷却的去离子水、NaOH、HBr、HCl 或 HCl-EtOH 溶液中<sup>[71,86,102-103]</sup>。何红蓼等<sup>[102]</sup>和 Sun 等<sup>[103]</sup>研究了不同价态的 Os 在不同储存介质中的稳定性及在 ICP-MS 测试中的灵敏度,结果表明,在 5% HCl-5% EtOH 混合液中的四价 Os 及在水溶液中的八价 Os,在一个月內都能保持稳定,而 5% 的 HNO<sub>3</sub>介质中的 Os(最初为四价)却不稳定,质谱测得其信号强度随时间增加而增强,可能是由于 HNO<sub>3</sub>不断把四价的 Os 氧化成八价。对于灵敏度,水介质中 Os 的灵敏度是其他两种介质(5% HCl-5% EtOH、5% HNO<sub>3</sub>)的 30 倍。因此对于常规的 ICP-MS 测试,OsO<sub>4</sub>收集在水中效果最好。Malinovsky 等<sup>[86]</sup>也将 4 种不同的 Os 储存介质的收集效果做了对比,结果表明,1 mol/L NaOH 溶液的收集效率最高,但是溶液中有不可电离的 Na 元素,导致了大于 20% 的 Os 信号抑制,且 NaOH 易堵塞取样锥;EtOH-HCl 混合液(体积比 3:1)会加强 Os 的记忆效应;0.09 mol/L 硫脲会产生有机质而堵塞取样锥,降低仪器的灵敏度。0.05 mol/L NaOH 和 0.01 mol/L 硫脲的混合液效果最佳,其 Os 的回收率高于 93%,并可以有效降低 Os 的记忆效应及信号抑制。

常规蒸馏方法的优点是分离效率高,Os 的回收率较高,试剂种类少,易纯化。缺点是蒸馏装置的安装和清洗较费时。

### 2.2.2 原位蒸馏法

原位蒸馏法是指分解后的样品溶液不经过转移,直接在溶样装置中进行蒸馏 Os 的方法。该方法简化了实验流程,省去了蒸馏器皿的清洗,缩短了 Os 的分离时间,节约了化学试剂,近年来逐渐应用于 Carius 管溶样方法中<sup>[71-72,104]</sup>。

Brauns 等<sup>[71]</sup>设计原位蒸馏装置由 5 部分组成,即标准的 Carius 管、冷却玻璃管(连接 Carius 管和 Os 收集装置)、Os 收集装置、运载气入口及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>入口。该方法对 OsO<sub>4</sub>收集装置进行了改进,将 OsO<sub>4</sub>直接收集在一个倒立的圆底瓶中,圆底瓶内壁涂有 2 μL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,并在乙醇-干冰浴中冷却,改变了以前需用大量冷却的水、HCl 或 HBr 收集 OsO<sub>4</sub>。除了溶解过程外,Os 的整个萃取和回收过程的试剂用量约 502 μL,而常规的方法所用试剂用量为 5~10 mL,大大节约了

试剂,降低了试剂空白。利用此方法可以使 Os 的回收率达到 80%,且整个过程空白仅为 100 fg。Qi 等<sup>[72]</sup>在 Brauns 等<sup>[71]</sup>研究的基础上,对原位蒸馏装置进行了以下改进:将 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>入口和载气入口通过一个三通连在一起,由一根直径 2 mm 的聚四氟乙烯 (PTFE) 管连接到 Carius 管,载气采用净化空气代替氮气,节约了成本;将 Os 吸收管的内径减少至 7 mm,上部设计为球形,这样既可以防止吸收液的溢出,又可以将 Os 吸收液的体积降至 1.5 mL,满足了低含量 Re、Os 的 ICP-MS 测定需要。该套装置易组装,易拆卸,且 PTFE 管一次性使用,可以防止交叉污染。利用该装置对辉钼矿标准样品 JDC 和 HLP 进行测定,所得的年龄数据与推荐值吻合得很好,黄铁矿中 Re 和 <sup>187</sup>Os 的 5 次重复测定的 RSD 分别为 3% 和 0.02%。最近,李超等<sup>[104]</sup>对 Carius 管原位蒸馏装置也进行了改进,采用一次性的常规硅胶管来封闭 Carius 管,细聚四氟乙烯管作为通气管,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 Os,简化了实验流程,缩短了 Os 的分离时间。

不同的测试方法所用的蒸馏装置有所差别。一般常规蒸馏法采用离线分析,即将 Os 先用吸收液收集,然后用于测试。Malinovsky 等<sup>[86]</sup>改进了 Os 常规蒸馏装置,在加热装置和收集装置之间安装一个气-液分离器,防止了蒸馏产生的液滴和细雾进入收集装置而污染 Os。对于在线分析,蒸馏装置是直接连接等离子体炬 (ICP),省去了收集装置,提高了灵敏度并降低了过程空白及记忆效应。Schoenberg 等<sup>[105]</sup>将蒸馏瓶连接两根管子,一根充以 Ar 气,另一根为 OsO<sub>4</sub> 出口,直接连接等离子体炬。在两管子的顶端均设有一个聚四氟乙烯阀门,之间与另一个聚四氟乙烯阀门相连,整套装置安装在一个环形转台上。实验进行时,转动蒸馏装置,不仅可以增大液面面积,还可以使样品与氧化剂充分混合,从而提高了 OsO<sub>4</sub> 的释放速率,而且在替换样品溶液过程中,通过控制 3 个阀门的开关,便可使 Ar 气在装置内形成一个环流,既可以清洁蒸馏装置,又省去了关闭等离子体炬的麻烦。Hassler 等<sup>[78]</sup>在用微波消解法、火试金法及酸溶法溶样时分别采用微波消解管、Saville 管及 Erlenmeyer 锥形瓶 3 套不同的装置蒸馏 Os,在溶液中均充以氩气流作为载气,蒸馏出的 OsO<sub>4</sub> 随氩气流直接进入等离子体炬,用该方法使得 ICP-MS 的样品利用率比 TIMS 提高了一个数量级。

### 2.2.3 CHCl<sub>3</sub> 或 CCl<sub>4</sub> 萃取法

CHCl<sub>3</sub> 或 CCl<sub>4</sub> 萃取法的原理是利用溶剂的相似相

容性质,非极性的 CCl<sub>4</sub> 可以萃取非极性的 OsO<sub>4</sub>,由 Crocket 等<sup>[106]</sup>首次用于地质样品中 Os 的分析。Cohen 等<sup>[58]</sup>采用并发展了此方法,在封闭的 Carius 管中用 CHCl<sub>3</sub> 或 CCl<sub>4</sub> 从王水介质中萃取 OsO<sub>4</sub>,然后用浓 HBr 反萃 Os,并对 OsO<sub>4</sub> 在 CHCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 和 CCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 中的分配系数进行了研究,认为 Os 回收率较低的原因在于 HBr 还原 OsO<sub>4</sub> 的效率太低,与 CCl<sub>4</sub> 或 CHCl<sub>3</sub> 萃取 OsO<sub>4</sub> 的效率关系不大,且 CCl<sub>4</sub> 从王水介质中萃取 Os 的效果较好。王淑贤等<sup>[107]</sup>对王水介质中 CCl<sub>4</sub> 萃取 Os, HBr 反萃 Os 的回收率进行了研究,表明 Os 的回收率与 HBr 的反萃方式有关,可能取决于 HBr 还原 OsO<sub>4</sub> 为 H<sub>2</sub>OsBr<sub>6</sub> 的动力学过程,低温不利于 OsO<sub>4</sub> 的还原,提高温度和延长放置时间有利于 OsO<sub>4</sub> 的还原和 HBr 对 Os 的反萃。为了降低 Os 的本底,提高萃取剂的纯度至关重要。Shen 等<sup>[62]</sup>发现使用双瓶亚沸蒸馏 (40℃) 后的 CHCl<sub>3</sub>,可将 Os 的本底从 11 ng/L 降至 0.3 ng/L。Becker 等<sup>[108]</sup>发现,用 HPLC 纯 CCl<sub>4</sub> 比分析纯 CCl<sub>4</sub> 的流程 Os 本底低 3~5 倍。Nägler 等<sup>[109]</sup>研究发现 CCl<sub>4</sub> 萃取 Os 的过程中,Os 的损失可达 40%~50%,并发现 CCl<sub>4</sub> 也会萃取 Re,影响了 Re 和 Os 的完全分离,而且含 Re 的剩余溶液中含 Cl<sup>-</sup> 或 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,若形成 ReCl<sub>3</sub> 将影响 Re 的分离。利用 CCl<sub>4</sub> 萃取 Os 的方法已成功应用于幔源超基性火山岩和地幔岩 Re-Os 同位素体系研究中<sup>[75,108,110]</sup>。

该方法的优点是使用试剂量少,易纯化,有利于空白降低;含 Os 的 HBr 反萃液经微蒸馏便可进行 NTIMS 测试;可以同时多个样品的化学分离操作,缩短化学分离时间。缺点是需多次萃取和反萃,费时;回收率较低;CHCl<sub>3</sub> 和 CCl<sub>4</sub> 有毒,整个操作必须在通风橱中进行。

### 2.2.4 液溴萃取法

液溴萃取法的原理是根据 OsO<sub>4</sub> 在液溴中可以与强还原剂 HBr 反应,形成稳定的 OsBr<sub>6</sub><sup>2-</sup> 而与其他元素发生分离<sup>[99,111-112]</sup>。Brick 等<sup>[99]</sup>首次提出该方法,具体步骤为:溶样后将溶液转入聚四氟乙烯管形瓶中,加热蒸干,然后依次加入液溴及 CrO<sub>3</sub> 的浓 HNO<sub>3</sub> 溶液,盖上管形瓶,加热至 59℃,液溴在水相下沸腾,溴蒸汽在管形瓶顶部凝结,再流回液溴层。当冷凝的液溴经过水相时,萃取了其中的 Os。该方法 Os 的提取率可达 70%~90%。由于 OsO<sub>4</sub> 会渗透进入聚四氟乙烯容器中而造成 Os 的损失,但当有液溴存在时 Os 的损失可减少到 0.5% 以下<sup>[99]</sup>。Hattori 等<sup>[111]</sup>利用液溴萃取了

铁陨石中的 Os, 其主要改进是在样品溶液蒸发过程中通入 Ar 气, 避免 Os 在空气中被氧化为 OsO<sub>4</sub> 而损失。

液溴萃取法使用的器皿小, 试剂用量少, 流程空白低; 但液溴易挥发, 有毒性, 需在通风良好的环境中进行实验。

### 2.2.5 微蒸馏法

微蒸馏法主要是用于高精度 Os 同位素测定的再纯化, 最早在 Roy - Barman<sup>[113]</sup> 的博士论文中提出, Brick 等<sup>[99]</sup> 发展了此方法, 主要用于 NTIMS 测试 (ICP - MS 测试时可省略此步骤)。具体步骤为: 将初步分离的含 Os 溶液蒸干, 用一滴 HBr 溶解并转移到 5 mL 聚四氟乙烯锥底杯的盖子上, 蒸干。再加一滴浓的 CrO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, 与此同时在锥底杯底的尖端加一滴 8.8 mol/L HBr, 盖紧盖子后, 让锥底杯倒置, 用铝箔包好锥底杯。在电热板上加热, 温度控制在 80 °C 左右。溶液中的 Os 被氧化成 OsO<sub>4</sub>, 向上蒸发遇到 HBr 的液滴, 即被还原成 OsBr<sub>2</sub><sup>-</sup> 而吸收。3 h 后, 70% ~ 90% 的 Os 转移到 HBr 上, 然后打开锥底杯, 把 HBr 蒸至 1 ~ 2 μL 的小体积, 便可进行 NTIMS 测试。该方法已应用于各类陨石<sup>[62]</sup>、玄武质玻璃<sup>[112]</sup> 的 Re - Os 体系研究和海水中 Os 含量及其同位素组成分析<sup>[114 - 116]</sup>。

微蒸馏法可以大大提高 NTIMS 的测量精度。其不足之处是 OsO<sub>4</sub> (约 0.1%) 容易渗入聚四氟乙烯容器, 清洗困难。蒸馏过程可能有 Os 的氧化丢失。

Re 和 Os 的分离方法不局限于文中所介绍的, 目前阴离子交换法、常规蒸馏法分别是 Re 和 Os 的主要分离方法, 微蒸馏法是纯化 Os 的主要方法。深入研究 Re、Os 在样品溶液中的存在形式以及在不同介质中的化学性质至关重要。改进用于分离 Re、Os 的各种装置也是一个重要的研究领域。

## 3 结语

Re - Os 同位素地球化学已经广泛应用于各种地质体及地质过程的研究中, 特别是近年来应用 Re - Os 同位素对硫化物矿床进行直接定年, 这对于研究矿床成因和成矿过程动力学提供了新的思路。Os 同位素也可用来研究地幔演化和壳幔相互作用, 以及示踪成矿物质的来源, 是化学地球动力学研究的新工具。为了获得可靠的 Re、Os 数据, 需采用高精度的质谱测试技术, 而高纯度的样品溶液是前提。本文介绍和评价了部分国内外常用的样品消解方法和 Re、Os 分离富集方法。由于样品的复杂性, 需结合不同的消解方法

和不同的 Re、Os 分离富集方法, 总结出一套可靠的预处理流程。当前国内应用较成熟的 Re、Os 分离方法是 Carius 管逆王水分解样品, 蒸馏或萃取方法分离 Os, 阴离子交换法或萃取法分离 Re。深入研究样品溶解装置和 Re、Os 分离装置, 将有助于进一步提高纯化 Re、Os 的能力。深入了解各种化学试剂的性质、交换反应原理及萃取机理等将有利于化学方法的改进。

## 4 参考文献

- [1] Naldrett S N, Libby W F. Natural radioactivity of rhenium [J]. *Physical Review*, 1948, 73(5): 487 - 493.
- [2] Luck J M, Birck J L, Allegre C J. <sup>187</sup>Re - <sup>187</sup>Os systematics in meteorites: Early chronology of the Solar System and age of the Galaxy [J]. *Nature*, 1980, 283: 256 - 259.
- [3] Reisberg L, Lorand J P. Longevity of sub-continental mantle lithosphere from osmium isotope systematics in orogenic peridotite massifs [J]. *Nature*, 1995, 376: 159 - 162.
- [4] Pearson D G, Carlson R W, Shirey S B, Boyd F R, Nixon P H. Stabilisation of Archaean lithospheric mantle: A Re - Os isotope study of peridotite xenoliths from the Kaapvaal craton [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1995, 134 (3 - 4): 341 - 357.
- [5] Meisel T, Walker R J, Morgan J W. The osmium isotopic composition of the Earth's primitive upper mantle [J]. *Nature*, 1996, 383: 517 - 520.
- [6] Esser B K, Turekian K K. The osmium isotopic composition of the continental crust [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(13): 3093 - 3104.
- [7] Jarvis I, Jarvis K E. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in exploration geochemistry [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1992, 44 (1 - 3): 139 - 200.
- [8] 谢智, 张巽, 陈江峰. 铼 - 钌同位素分析中样品的预处理 [J]. *岩矿测试*, 1997, 16(4): 284 - 288.
- [9] Barefoot R R. Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, 13(10): 1077 - 1084.
- [10] 杜安道, 赵敏敏, 高洪涛, 屈文俊, 刘敦一. 负离子热表面电离质谱测定中的铼、钌同位素试样化学分离方法研究 [J]. *质谱学报*, 1998, 19(3): 11 - 18.
- [11] Reddi G S, Rao C R M. Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials [J]. *The Analyst*, 1999, 124(11): 1531 - 1540.
- [12] Balcerzak M. Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric

- techniques [J]. *Analytical Sciences*, 2002, 18 (7): 737-750.
- [13] 张巽,金立新,陈江峰. 铼-钨同位素分析中试样化学预处理方法进展[J]. 岩矿测试, 2002, 21(1): 49-54.
- [14] 李杰,许继峰,梁细荣. Re-Os 同位素分析测试技术进展[J]. 质谱学报, 2005, 26(3): 175-181.
- [15] 杨红梅,凌文黎. Re-Os 同位素组成测试方法及其应用进展[J]. 地球科学进展, 2006, 21(10): 1014-1024.
- [16] 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.
- [17] Robert R V D, Van W E, Palmer R. Concentration of the noble metals by a fire-assay technique using nickel sulphide as the collector [R]. Milner Park, Johannesburg, South Africa: National Institute for Metallurgy.
- [18] Dixon K, Jones E. Efficiency of the fire-assay procedure with nickel sulphide as the collector in the determination of Pt, Ag, Au and Ir [R]. Milner Park, Johannesburg, South Africa: National Institute for Metallurgy.
- [19] Robert R V D, Van W E. The effect of various matrix elements on the efficiency of the fire-assay procedure using nickel sulfide as the collector [R]. Milner Park, Johannesburg, South Africa: National Institute for Metallurgy.
- [20] Hoffman E L, Naldrett A J, Loon J C V, Manson A. The determination of all the platinum group elements and gold in rocks and ore by neutron activation analysis after preconcentration by a nickel sulphide fire-assay technique [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1978, 102: 157-166.
- [21] Schmidt G, Pernicka E. The determination of platinum group elements (PGE) in target rocks and fall-back material of the Nördlinger Ries impact crater, Germany [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(22): 5083-5090.
- [22] Schmidt G, Palme H, Kratz K L. Highly siderophile elements (Re, Os, Ir, Ru, Rh, Pd, Au) in impact melts from three European impact craters (Säksjärvi, Mien, and Dellen): Clues to the nature of the impacting bodies [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(14): 2977-2987.
- [23] Reddi G S, Rao C R M, Rao T A S, Lakshmi S V, Prabhu R K, Mahalingam T R. Nickel sulphide fire assay-ICPMS method for the determination of platinum group elements: A detailed study on the recovery and losses at different stages [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1994, 348(5): 350-352.
- [24] Ravizza G, Pyle D. PGE and Os isotopic analyses of single sample aliquots with NiS fire assay preconcentration [J]. *Chemical Geology*, 1997, 141(3-4): 251-268.
- [25] Gros M, Lorand J P, Luguët A. Analysis of platinum group elements and gold in geological materials using NiS fire assay and Te coprecipitation; the NiS dissolution step revisited [J]. *Chemical Geology*, 2002, 185(3-4): 179-190.
- [26] 孙亚莉,管希云,杜安道. 铼试金富集贵金属元素I. 等离子体质谱法测定地质样品中痕量铂族元素[J]. 岩矿测试, 1997, 16(1): 12-17.
- [27] Plessen H G, Erzinger J. Determination of the platinum-group elements and gold in twenty rock reference materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after pre-concentration by nickel sulfide fire assay [J]. *Geostandards Newsletter*, 1998, 22(2): 187-194.
- [28] 高洪涛,屈文俊,杜安道,管希云,孙亚莉,赵砚卿,张永保. 低空白铼镍试金预富集中子活化分析测定地球化学标准物质中的铂族元素[J]. 分析化学, 1999, 27(5): 566-569.
- [29] 何红蓼,吕彩芬,周肇茹,史世云,李冰. 铼镍试金-等离子体质谱法测定地球化学勘探样品中的铂族元素和金I. 分析流程的简化[J]. 岩矿测试, 2001, 20(3): 191-194.
- [30] Juvonen R, Lakomaa T, Soikkeli L. Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: Difficulties encountered with different types of geological samples [J]. *Talanta*, 2002, 58(3): 595-603.
- [31] 吕彩芬,何红蓼,周肇茹,支辛辛,李冰,张勤. 铼镍试金-等离子体质谱法测定地球化学勘探样品中的铂族元素和金II. 分析流程空白的降低[J]. 岩矿测试, 2002, 21(1): 7-11.
- [32] Schmidt G, Snow J. Os isotopes in mantle xenoliths from the Eifel volcanic field and the Vogelsberg (Germany): Age constraints on the lithospheric mantle [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2002, 143(6): 694-705.
- [33] Schmidt G, Witt-Eickschen G, Palme H, Seck H, Spettel B, Kratz K L. Highly siderophile elements (PGE, Re and Au) in mantle xenoliths from the West Eifel volcanic field (Germany) [J]. *Chemical Geology*, 2003, 196(1-4): 77-105.
- [34] 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(17): 4528-4550.
- [35] Sun Y, Sun M. Nickel sulfide fire assay improved for pre-concentration of platinum group elements in geological samples: A practical means of ultra-trace analysis combined

- with inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *The Analyst*, 2005, 130(5): 664 - 669.
- [36] Sun Y, Chu Z, Sun M, Xia X. An improved Fe-Ni sulfide fire assay method for determination of Re, platinum group elements, and Os isotopic ratios by inductively coupled plasma- and negative thermal ionization-mass spectrometry [J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, 63(11): 1232 - 1237.
- [37] Jarvis K E, Williams J G, Parry S J, Bertalan E. Quantitative determination of the platinum-group elements and gold using NiS fire assay with laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) [J]. *Chemical Geology*, 1995, 124(1-2): 37 - 46.
- [38] Barefoot R R. Determination of platinum group elements and gold in geological materials: A review of recent magnetic sector and laser ablation applications [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 509(2): 119 - 125.
- [39] Morgan J W, Walker R J. Isotopic determinations of rhenium and osmium in meteorites by using fusion, distillation and ion-exchange separations [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1989, 222(2): 291 - 300.
- [40] 何红蓼, 杜安道, 邹晓秋, 孙亚莉, 殷宁万. 铼-钨同位素的等离子体质谱法测定及其在辉钼矿测年中的应用[J]. 岩矿测试, 1993, 12(3): 161 - 165.
- [41] 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.
- [42] Stein H J, Markey R J, Morgan J W, Du A, Sun Y. Highly precise and accurate Re-Os ages for molybdenite from the East Qinling molybdenum belt, Shaanxi Province, China [J]. *Economic Geology*, 1997, 92(7-8): 827.
- [43] Stein H J, Sundblad K, Markey R J, Morgan J W, Motuza G. Re-Os ages for Archean molybdenite and pyrite, Kuittila-Kivisuo, Finland and Proterozoic molybdenite, Kabeliai, Lithuania: Testing the chronometer in a metamorphic and metasomatic setting [J]. *Mineralium Deposita*, 1998, 33(4): 329 - 345.
- [44] Markey R, Stein H, Morgan J. Highly precise Re-Os dating for molybdenite using alkaline fusion and NTIMS [J]. *Talanta*, 1998, 45(5): 935 - 946.
- [45] 杜安道, 孙德忠, 王淑贤, 屈文俊, 赵敦敏. 铼-钨定年法中碱熔分解样品方法的改进[J]. 岩矿测试, 2002, 21(2): 100 - 104.
- [46] Carius L. Bestimmung von Schwefel, Chlor, Phosphor usw in organischen Substanzen [J]. *Justus Liebigs Ann Chem*, 1865, 138: 129 - 141.
- [47] Gordon C L, Schlecht W G, Wichers E. Use of sealed tubes for the preparation of acid solutions of samples for analysis, or for small-scale refining: Pressures of acids heated above 100 °C [J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1944, 33: 457 - 470.
- [48] Wichers E, Schlecht W G, Gordon C L. Attack of refractory platiniferous materials by acid mixtures at elevated temperatures [J]. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 1944, 33: 363 - 381.
- [49] Barra F, Ruiz J, Mathur R, Titley S. A Re-Os study of sulfide minerals from the Bagdad porphyry Cu-Mo deposit, northern Arizona, USA [J]. *Mineralium Deposita*, 2002, 38(5): 585 - 596.
- [50] Morelli R M, Creaser R A, Selby D, Kontak D J, Horne R J. Rhenium-osmium geochronology of arsenopyrite in meguma group gold deposits, Meguma Terrane, Nova Scotia, Canada: Evidence for multiple gold-mineralizing events [J]. *Economic Geology*, 2005, 100(6): 1229 - 1242.
- [51] 刘玉龙, 杨刚, 陈江峰, 杜安道, 谢智. 白云鄂博超大型稀土-铌-铁矿床黄铁矿 Re-Os 定年 [J]. 科学通报, 2005, 50(2): 172 - 175.
- [52] 丰成友, 张德全, 屈文俊, 杜安道, 李大新, 余宏全. 青海格尔木骆驼沟喷流沉积型钴(金)矿床的黄铁矿 Re-Os 定年 [J]. 地质学报, 2006, 80(4): 571 - 576.
- [53] 陈懋弘, 毛景文, 屈文俊, 吴六灵, Uttley P J, Norman T, 郑建民, 秦运忠. 贵州贞丰烂泥沟卡林型金矿床含砷黄铁矿 Re-Os 同位素测年及地质意义 [J]. 地质评论, 2007, 53(3): 371 - 382.
- [54] Markey R, Stein H J, Hannah J L, Zimmerman A, Selby D, Creaser R A. Standardizing Re-Os geochronology: A new molybdenite reference material (Henderson, USA) and the stoichiometry of Os salts [J]. *Chemical Geology*, 2007, 244(1-2): 74 - 87.
- [55] 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 - 257.
- [56] Pretorius W, Chipley D, Kyser K, Helmstaedt H. Direct determination of trace levels of Os, Ir, Ru, Pt and Re in kimberlite and other geological materials using HR-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18(4): 302 - 309.
- [57] Shirey S B, Walker R J. Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1995, 67(13): 2136 - 2141.
- [58] Cohen A S, Waters F G. Separation of osmium from geological materials by solvent extraction for analysis by thermal ionisation mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1996, 332(2-3): 269 - 275.
- [59] Rehkämper M, Halliday A N, Wentz R F. Low-blank

- digestion of geological samples for platinum-group element analysis using a modified Carius tube design [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1998, 361(2): 217 - 219.
- [60] Cook D L, Walker R J, Horan M F, Wasson J T, Morgan J W. Pt-Re-Os systematics of group II AB and III AB iron meteorites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(6): 1413 - 1431.
- [61] Pearson D G, Woodland S J. Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re-Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2000, 165(1-2): 87 - 107.
- [62] Shen J J, Papanastassiou D A, Wasserburg G J. Precise Re-Os determinations and systematics of iron meteorites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(15): 2887 - 2900.
- [63] Creaser R A, Sannigrahi P, Chacko T, Selby D. Further evaluation of the Re-Os geochronometer in organic-rich sedimentary rocks: A test of hydrocarbon maturation effects in the Exshaw Formation, Western Canada Sedimentary Basin [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(19): 3441 - 3452.
- [64] Selby D, Creaser R A. Re-Os geochronology of organic rich sediments: An evaluation of organic matter analysis methods [J]. *Chemical Geology*, 2003, 200(3-4): 225 - 240.
- [65] 刘华, 屈文俊, 王英滨, 任静, 杜安道, Pašava J, 孙文静. 用三氧化铬-硫酸溶剂对黑色页岩铼-钨定年方法初探 [J]. *岩矿测试*, 2008, 27(004): 245 - 249.
- [66] 王军芝, 杜安道. 硫化物矿物中铼和钨的 ICP-MS 测定-逆王水分解样品方法 [J]. *质谱学报*, 1999, 20(3): 111 - 112.
- [67] 杜安道, 赵敦敏, 王淑贤, 孙德忠, 刘敦一. Carius 管溶解-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.
- [68] 漆亮, 周美夫, 严再飞, 皮道会, 胡静. 改进的卡洛斯管溶解等离子体质谱法测定地质样品中低含量铂族元素及铼的含量 [J]. *地球化学*, 2006, 35(6): 667 - 674.
- [69] Qi L, Zhou M, Wang C Y, Sun M. Evaluation of a technique for determining Re and PGEs in geological samples by ICP-MS coupled with a modified Carius tube digestion [J]. *Geochemical Journal-Japan*, 2007, 41(6): 407 - 414.
- [70] Walker R J. Low-blank chemical separation of rhenium and osmium from gram quantities of silicate rock for measurement by resonance ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1988, 60(11): 1231 - 1234.
- [71] 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.
- [72] Qi L, Zhou M F, Gao J, Zhao Z. An improved Carius tube technique for determination of low concentrations of Re and Os in pyrites [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25: 585 - 589.
- [73] Frei R, Nögler Th F, Schönberg R, Kramers J D. Re-Os, Sm-Nd, U-Pb, and stepwise lead leaching isotope systematics in shear-zone hosted gold mineralization: Genetic tracing and age constraints of crustal hydrothermal activity [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(11): 1925 - 1936.
- [74] 杨竞红, 蒋少涌, Gerhard B. 岩石样品中低含量铂族元素和钨同位素比值的高精度测量方法 [J]. *岩石学报*, 2001, 17(2): 325 - 331.
- [75] Meisel T, Moser J, Fellner N, Wegscheider W, Schoenberg R. Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion [J]. *The Analyst*, 2001, 126(3): 322 - 328.
- [76] Meisel T, Fellner N, Moser J. A simple procedure for the determination of platinum group elements and rhenium (Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt) using ID-ICP-MS with an inexpensive on-line matrix separation in geological and environmental materials [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18(7): 720 - 726.
- [77] Meisel T, Moser J. Reference materials for geochemical PGE analysis: New analytical data for Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt and Re by isotope dilution ICP-MS in 11 geological reference materials [J]. *Chemical Geology*, 2004, 208(1-4): 319 - 338.
- [78] Hassler D R, Peucker-Ehrenbrink B, Ravizza G E. Rapid determination of Os isotopic composition by sparging OsQ into a magnetic-sector ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2000, 166(1-2): 1 - 14.
- [79] Fritsche J, Meisel T. Determination of anthropogenic input of Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt in soils along Austrian motorways by isotope dilution ICP-MS [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 325(1-3): 145 - 154.
- [80] Meisel T, Reisberg L, Moser J, Carignan J, Melcher F, Brüggemann G. Re-Os systematics of UB-N, a serpentinized peridotite reference material [J]. *Chemical Geology*, 2003, 201(1-2): 161 - 179.
- [81] Qi L, Zhou M F. Determination of platinum-group elements in OPY-1: Comparison of results using different digestion techniques [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2008, 32(3): 377 - 387.

- [82] 张锦柱. 分析化学[M]. 重庆:重庆大学出版社,1992.
- [83] Morgan J W, Golightly D W, Dorrzapf Jr A F. Methods for the separation of rhenium, osmium and molybdenum applicable to isotope geochemistry [J]. *Talanta*, 1991, 38(3):259-265.
- [84] 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.
- [85] 储著银,陈福坤,王伟,谢烈文,杨岳衡. 微量地质样品铼钨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.
- [86] Malinovsky D, Rodushkin I, Baxter D, Öhlander B. Simplified method for the Re-Os dating of molybdenite using acid digestion and isotope dilution ICP-MS[J]. *Analytica Chimica Acta*,2002,463(1):111-124.
- [87] Chen J H, Papanastassiou D A, Wasserburg G J. Re-Os systematics in chondrites and the fractionation of the platinum group elements in the early solar system [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(19-20):3379-3392.
- [88] Rehkämper M, Halliday A N. Development and application of new ion-exchange techniques for the separation of the platinum group and other siderophile elements from geological samples[J]. *Talanta*,1997,44(4):663-672.
- [89] Tagami K, Uchida S. ICP-MS determination of Re at ultra trace levels in rock and soil samples [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*,2001,16(6):669-671.
- [90] Tagami K, Uchida S. Determination of rhenium in environmental samples using an extraction chromatographic resin and ICP-MS[J]. *Analytica Chimica Acta*,2000,405:227.
- [91] 刘峙嵘,刘欣萍,彭雪娇,刘健强,穆士忠. 阴离子交换树脂F3吸附铼的研究[J]. 稀有金属,2002,26(3):221-224.
- [92] 汪小琳,刘亦农,熊宗华. 酮类试剂萃取分离铼的研究[J]. 化学试剂,1995,17(3):143-145.
- [93] 李超,屈文俊,杜安道,孙文静. 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.
- [94] Ravizza G, Turekian K K, Hay B J. The geochemistry of rhenium and osmium in recent sediments from the Black Sea [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(12):3741-3752.
- [95] Horan M F, Morgan J W, Grauch R I, Coveney Jr R M, Murowchick J B, Hulbert L J. Rhenium and osmium isotopes in black shales and Ni-Mo-PGE-rich sulfide layers, Yukon Territory, Canada, and Hunan and Guizhou provinces, China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994,58(1):257-265.
- [96] 杨胜洪,屈文俊,杜安道,杨刚,陈江峰. 同位素稀释等离子体质谱法准确测定地质样品中痕量铼[J]. 岩矿测试,2006,25(2):125-128.
- [97] Walker R J, Fassett J D. Isotopic measurement of subnanogram quantities of rhenium and osmium by resonance ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*,1986,58(14):2923-2927.
- [98] Walker R J, Echeverria L M, Shirey S B, Horan M F. Re-Os isotopic constraints on the origin of volcanic rocks, Gorgona Island, Colombia: Os isotopic evidence for ancient heterogeneities in the mantle [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*,1991,107(2):150-162.
- [99] Birck J L, Barman M R, Capmas F. Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples [J]. *Geostandards Newsletter*,1997,21(1):19-28.
- [100] 苟体忠,钟宏,漆亮,冷成彪,吴孔文,任涛. 地质样品中痕量铼的异戊醇萃取研究[J]. 分析测试学报,2009,28(9):1027-1030.
- [101] 李杰,钟立峰,许继峰,涂湘林,梁细荣,王保弟. 一种简单的辉钼矿 Re-Os 同位素年龄测定中 Re 化学分离方法:“钼试剂”萃取法[J]. 地球化学,2009,38(6):558-564.
- [102] 何红蓼,杜安道,邹晓秋,孙亚莉,殷守万. 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.
- [103] Sun Y, Zhou M F, Sun M. Routine Os analysis by isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry: OsQ in water solution gives high sensitivity[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*,2001,16(4):345-349.
- [104] 李超,屈文俊,周利敏,杜安道. 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.
- [105] Schoenberg R, Nögler T F, Kramers J D. Precise Os isotope ratio and Re-Os isotope dilution measurements down to the picogram level using multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*,2000,197(1-3):85-94.
- [106] Crocket J, Keays R, Hsieh S. Determination of some precious metals by neutron activation analysis[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1968, 1(6):487-507.
- [107] 王淑贤,王守业,杜安道,孙德忠. CCl<sub>4</sub> 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.
- [108] Becker H, Shirey S B, Carlson R W. Effects of melt percolation on the Re-Os systematics of peridotites from a Paleozoic convergent plate margin [J]. *Earth and Planetary Science Letters*,2001,188(1-2):107-121.

- [109] Nägler T F, Frei R. "Plug in" Os distillation [J]. *Schweiz Mineral Petrogr Mitt*, 1997, 77: 123 - 127.
- [110] Lee S R, Walker R J. Re-Os isotope systematics of mantle xenoliths from South Korea: Evidence for complex growth and loss of lithospheric mantle beneath East Asia [J]. *Chemical Geology*, 2006, 231(1-2): 90 - 101.
- [111] Hattori M, Hirata T. A novel sample decomposition technique at atmospheric pressure for the determination of Os abundances in iron meteorites using isotope dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *The Analyst*, 2001, 126(6): 846 - 851.
- [112] Roy-Barman M, Wasserburg G J, Papanastassiou D A, Chaussidon M. Osmium isotopic compositions and Re-Os concentrations in sulfide globules from basaltic glasses [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 154(1-4): 331 - 347.
- [113] Roy-Barman M. Mesure du rapport  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  dans les basaltes et le péridotites: Contribution de la systématique  $^{187}\text{Re}-^{187}\text{Os}$  dans le manteau [D]. Paris: University Paris, 1993.
- [114] Sharma M, Papanastassiou D A, Wasserburg G J. The concentration and isotopic composition of osmium in the oceans [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(16): 3287 - 3299.
- [115] Pearson D G, Shirey S B, Harris J W, Carlson R W. Sulphide inclusions in diamonds from the Koffiefontein kimberlite, S. Africa: Constraints on diamond ages and mantle Re-Os systematics [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 160(3-4): 311 - 326.
- [116] Woodhouse O B, Ravizza G, Kenison Falkner K, Statham P J, Peucker-Ehrenbrink B. Osmium in seawater: Vertical profiles of concentration and isotopic composition in the eastern Pacific Ocean [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 173(3): 223 - 233.

## 《色谱》2011 年征订启事

邮发代号 8-43

《色谱》是中国化学会主办、中国科学院大连化学物理研究所和国家色谱研究分析中心承办、科学出版社出版、国内外公开发行的专业性学术期刊,于 1984 年创刊。

《色谱》主要报道色谱学科的基础性研究成果,色谱及其交叉学科的重要应用科研成果及最新研究进展,包括新方法、新技术、新仪器在轻工食品、环境安全、生命科学、天然产物、生物医学、检验检疫、组学研究、石油工业等各个领域的应用,以及色谱仪器与部件的研制和开发。旨在及时跟踪学科发展前沿,促进国内外学术交流。适于科研院所等从事色谱基础和应用技术研究的科研人员、色谱及其相关学科的硕士及博士研究生、分析测试领域的基层科研人员、色谱仪器开发及经营单位的有关人员阅读。

本刊常设栏目有特别策划、聚焦、专论与综述、研究论文、研究快报、技术与应用等。其中,“聚焦”栏目将由一些知名学者述评或编译他们所关注的国外优秀期刊中刊登的热点文章或主题。

本刊目前已被美国《医学索引》(Medline)、美国《化学文摘》(CA)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、波兰《哥白尼索引》(IC)、《日本科学技术文献数据库》

(JICST)和英国皇家化学学会系列数据库中的《分析化学文摘》(AA)、《工业化学灾害》(CHI)、《质谱学通报(增补)》(MSB-S)等收录,是中文核心期刊、中国科技核心期刊、中国科技精品期刊、中国科协精品科技期刊示范项目中的化学类精品科技期刊。在中国科学技术信息研究所 2009 年年底公布的《中国科技期刊引证报告(核心版)》中的影响因子为 1.093,名列国内化学类期刊前茅。

本刊为大 16 开本,每月 28 日出版。单价 15 元,全年 180 元。订户可通过邮局或直接与《色谱》编辑部联系订购。详情请浏览《色谱》编辑部网站:

<http://www.chrom-china.com>

### 编辑部联系方式:

电话: (0411) 84379021

传真: (0411) 84379600

E-mail: [sepu@dicp.ac.cn](mailto:sepu@dicp.ac.cn)

网址: <http://www.chrom-china.com>

联系人: 魏桂林