

文章编号: 0254 - 5357(2012)03 - 0413 - 06

## Carius 管直接蒸馏快速分离钌方法的改进

周利敏<sup>1,2</sup>, 高炳宇<sup>1,3</sup>, 王礼兵<sup>1</sup>, 李超<sup>1</sup>, 屈文俊<sup>1</sup>, 侯增谦<sup>2</sup>, 杜安道<sup>1\*</sup>

(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;  
3. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083)

**摘要:** 蒸馏法是 Re - Os 同位素测量体系从基质中分离 Os 的一种快捷方法, 但装置繁琐, 清洗工作量大, 已成为限制其应用的瓶颈。文章对 Carius 管传统蒸馏装置进行了改进, 利用橡胶滴头代替硅胶管和玻璃堵头自制 Carius 管直接蒸馏接口装置, 简化了气体进出口管路, 使用电蒸笼代替电热套, 对蒸馏时间、样品溶液稀释倍数和吸收液体积等蒸馏条件进行了优化。改进后的装置升温速度、稳定性和简便性得到提高, 简化了实验器皿, 有利于降低空白, 实现在较小操作空间内大批量样品的同时处理。Carius 管直接蒸馏实验结果表明, Os 的回收率可达 86.7% ~ 95.2%。在长时间(2 h)蒸馏条件下, Os 回收率比传统蒸馏瓶法高约 41%。针对不同样品类型和测试仪器, 可选择相应的蒸馏条件, 有效压缩了样品处理时间, 提高了测量计数。对 Re - Os 定年标准物质 GBW 04436(JDC)测定 5 次的模式年龄为  $(139.5 \pm 1.9)$  Ma ~  $(142.0 \pm 2.1)$  Ma, 标准物质 GBW 04435(HLP)测定 2 次的模式年龄为  $(220 \pm 3.3)$  Ma ~  $(223.0 \pm 3.2)$  Ma, 分别与标准值  $(139.6 \pm 3.8)$  Ma 和  $(221.4 \pm 5.6)$  Ma 在不确定度范围内一致。改进后的 Carius 管直接蒸馏装置已应用于日常样品处理。

**关键词:** Re - Os 同位素; Carius 管; 直接蒸馏装置; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O628; O614.824; O657.63 文献标识码: A

## Improvements on the Separation Method of Osmium by Direct Distillation in Carius Tube

ZHOU Li-min<sup>1,2</sup>, GAO Bing-yu<sup>1,3</sup>, WANG Li-bing<sup>1</sup>, LI Chao<sup>1</sup>, QU Wen-jun<sup>1</sup>,  
HOU Zeng-qian<sup>2</sup>, DU An-dao<sup>1\*</sup>

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;  
2. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;  
3. School of the Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing),  
Beijing 100083, China)

**Abstract:** Distillation is a simple method for separating Os from the sample matrix. However, complicated apparatus and heavy cleaning work have been the major limitation to its application. In this paper, the Carius tube direct distillation apparatus was improved and simplified by using latex dripper to replace the silicone tube and glass end cap and an electric steamer to replace the electric jacket. The distillation time, dilution factor and volume of the trap solution were optimized. After the improvements, the heating rate, stability and simplicity of the apparatus were improved, the cleaning work was reduced significantly to obtain a lower blank level, and large batches of

收稿日期: 2012 - 03 - 07; 接受日期: 2012 - 04 - 11

基金项目: 国家自然科学基金项目(40972070); 中国地质科学院基本科研业务费项目(2011CSJ01); 国家自然科学基金重点项目(40730419)

作者简介: 周利敏, 博士研究生, 从事岩石地球化学和同位素地球化学研究。E-mail: limit711@163.com。

通讯作者: 杜安道, 研究员, 主要从事 Re-Os 同位素地球化学研究。E-mail: andaodu@163.com。

samples can be treated in a relatively small working space. The experimental results indicate that the Os recovery of this method ranges from 86.7% to 95.2%. After being distilled for 2 h, Os recovery of the Carius tube direct distillation was about 41% higher than that of the traditional distilling flask method. For different samples and testing instruments, corresponding distilling conditions can be chose to shorten the treating time and enhance the signal intensity. The dating results obtained from molybdenite reference materials GBW 04436 (JDC) and GBW 04435 (HLP) were  $(139.5 \pm 1.9) \text{ Ma} - (142.0 \pm 2.1) \text{ Ma}$  ( $n=5$ ) and  $(220 \pm 3.3) \text{ Ma} - (223.0 \pm 3.2) \text{ Ma}$  ( $n=2$ ), respectively, in good agreement with certified values of  $(139.6 \pm 3.8) \text{ Ma}$  for GBW 04436 and  $(221.4 \pm 5.6) \text{ Ma}$  for GBW 04435. This method was applied as a routine method for Os separation.

**Key words:** Re-Os isotope system; Carius tube; direct distillation apparatus; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

Re-Os 同位素体系在宇宙地球化学、金属矿床年代学、岩石地球化学等领域的应用日益广泛。目前, Carius 管高温高压溶样方法已广泛适用于 Re-Os 样品的分解处理<sup>[1-8]</sup>。样品溶解后 Os 的分离方法主要是液液萃取法<sup>[4,9-11]</sup>和蒸馏法<sup>[12-15]</sup>。液液萃取法方便快捷, 器皿简单, 但需使用毒性的  $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$  或液溴作为萃取剂<sup>[16-17]</sup>。蒸馏法利用  $\text{OsO}_4$  的挥发性从基质中快捷分离出 Os, 无试剂加入, 全流程空白低, 分离彻底, 回收率高, 适用面广, 但是在蒸馏过程中需要使用复杂装置, 占用空间大, 清洗工作耗时耗力, 且由于使用大量的酸碱试剂, 制约了样品处理周期和单批样品处理数量, 同时对环境产生污染。

为了解决这一问题, Brauns<sup>[18]</sup>和 Qi 等<sup>[19]</sup>设计制作了 Carius 管原位蒸馏装置。李超等<sup>[20]</sup>使用溶样器皿(即 Carius 管)作为蒸馏器, 辅以玻璃堵头、硅胶管和聚四氟乙烯(Teflon)管组成气路连接装置, 实现了 Carius 管直接蒸馏快速分离 Os, 大大减少了器皿的使用量, 缩短了批量样品的分析周期; 但该装置气路连接的密封快捷、回收率稳定性、吸收液酸度大小和操作速度等方面还存在一些问题。靳新娣等<sup>[21]</sup>对直接蒸馏装置进行了改进, 将蒸馏出的  $\text{OsO}_4$  直接引入电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)的雾化器进行测量, 实现了同时进行 Os 的分离与测试, 但逆王水蒸汽酸度较大对 ICP-MS 有不利影响。其后靳新娣(私人通信, 2011)又提出用电蒸笼蒸汽加热代替水浴加热 Carius 管, 提高了加热装置升温速度和操作简便性。本文在这些工作的基础上, 对 Carius 管传统蒸馏装置进行改进, 利用橡胶滴头与 Teflon 管制作了直接蒸馏接口装置, 通过 Os 的蒸馏曲线研究了通气速率、蒸馏时间对 Os 回收率的影响, 针对不同含量的样品及不同测试仪器优化了直接蒸馏条件, 实验比较了蒸馏瓶法与 Carius 管直接蒸馏法 Os 回收率的差异。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器、器皿和试剂

X-Series 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司)。

Carius 管: 一种由高硼玻璃制, 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; 颈细部分长 6 mm, 外径 10 mm, 壁厚 1.5 mm, 管内体积约 30 mL(图 1), 与实验室日常使用的 Carius 管相同。外套有两端有泄压空的钢套, 在高温加热时起保护作用。

控温鼓风烘箱:  $20 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ )。

自制 Carius 管直接蒸馏气路连接装置: 包括电蒸笼、胶头和 Teflon 细管(内径 0.5 mm, 外径 0.9 mm)。

超纯水(电阻率  $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )。超纯 HCl(优级纯, 经双瓶蒸馏纯化)。超纯  $\text{HNO}_3$ (优级纯, 经煮沸除 Os)。

$^{185}\text{Re}$  和  $^{190}\text{Os}$  稀释剂(美国橡树岭国家实验室, ORNL)。

### 1.2 Carius 管 Os 直接蒸馏装置搭建

Os 直接蒸馏装置(图 1)主要由 4 部分组成, 装置特点和操作要点如下。

部件 I: 蒸馏器和加热器。Carius 管既是溶样器也是蒸馏器, 省略了传统蒸馏法将溶液转入蒸馏瓶的步骤, 减少了器皿使用量。使用可定时电蒸笼作为加热器, 将蒸馏器插入电蒸笼内, 水蒸气加热, 经过改造后, 一次可容纳 8 根 Carius 管。

部件 II: Carius 管接口装置。使用天然橡胶头(红皮头)作为 Carius 管的密封头, 用细针在橡胶头顶部向下扎两个小孔(扎孔太大, 容易漏气), 插入两根聚四氟乙烯管分别作为进、出气管(内径 0.5 mm, 外径 0.9 mm)。进气管的一端连接送气装置, 另一端插至 Carius 管底部; 出气管的一端位于

Carius管上部无溶液处,另一端连接吸收装置。

接口装置预先制成,为避免Os的记忆效应,接口装置为一次性使用。Teflon细管在使用前经50%的逆王水和超纯水清洗,并在烘箱内110℃烘干,保证低空白。烘烤后的细管会变硬一些,容易穿进胶头,不易变形。

部件Ⅲ:送气装置。由气泵、流量计、洗气瓶、硅胶管、Teflon细管和针型阀组成。

部件Ⅳ:OsO<sub>4</sub>接收装置。根据样品中Os含量高低和ICP-MS溶液进样量的大小,于5 mL玻璃离心管中加入1~5 mL超纯水,将其置于冰水浴中作为OsO<sub>4</sub>吸收液。

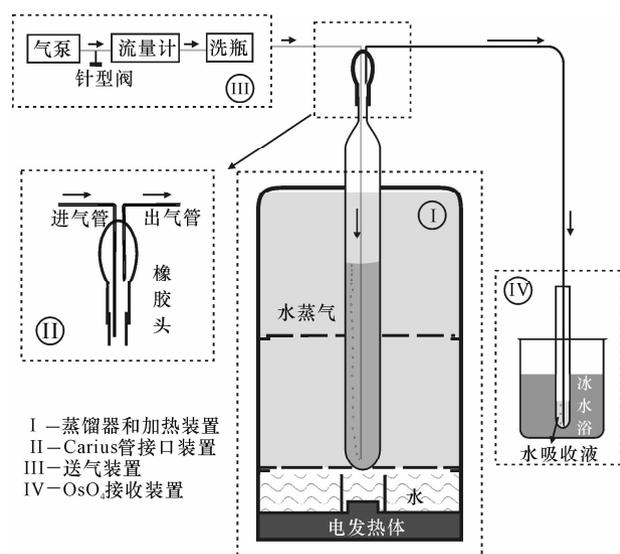


图1 Carius管直接蒸馏装置示意图

Fig. 1 The setting drawing of the direct distillation in Carius tube

### 1.3 实验流程

准确称取辉钼矿样品,转入Carius管内,在冰冻条件下(-50~-80℃,液氮+乙醇)加入适量稀释剂、超纯HCl和超纯HNO<sub>3</sub>,加热封闭Carius管细颈口,装入钢套,在烘箱内220℃加热24 h。溶样完全后,在冰冻条件下打开Carius管,置于冰水浴中回温融化,向Carius管内加入适量超纯水。将事先制成的接口装置套在Carius管细颈口,此时进气管置于Carius管内的一端保持在逆王水液面以上,防止逆王水及其分解产生的气体混合进入进气管,形成被气体间隔的不连续液柱,导致送气受阻;出气管置于吸收管内的一段也应在超纯水液面以上,防止稀释的逆王水放热冷却后倒吸超纯水吸收液。将Carius管接口装置组合体插入电蒸笼,按图1所示连接气

路,完成后将进气管位于Carius管内的一端送入逆王水底部。用针型阀调节通气量后,启动电蒸笼。在ICP-MS测量前,向每份吸收液中加入20 μL 50 ng/mL的Ir溶液作为内标。由于辉钼矿中几乎不含普通Os,所以几乎所有的<sup>190</sup>Os都来自稀释剂,因此通过以下公式就可以计算出<sup>190</sup>Os/<sup>193</sup>Ir相对计数率,指示OsO<sub>4</sub>的吸收情况。

$${}^{190}\text{Os}/{}^{193}\text{Ir} \text{ 相对计数率} = \frac{{}^{190}\text{Os} \times \text{Ir 内标加入量} \times \text{Ir 内标浓度}}{{}^{193}\text{Ir 计数} \times \text{Os 稀释剂加入量} \times \text{Os 稀释剂浓度}}$$

在使用Ir作为外标指示OsO<sub>4</sub>的回收情况时需注意,Ir与Os的化学行为差异对<sup>190</sup>Os/<sup>193</sup>Ir相对计数率的影响。Os(VIII)具有强挥发性,能以气溶胶和OsO<sub>4</sub>气体两种形式进入等离子体<sup>[22-23]</sup>,在相同浓度下,Os较之Ir具有更高的计数强度。但另一方面,Os(VIII)也易受ICP-MS状态参数的影响,导致不同测量批次间<sup>190</sup>Os/<sup>193</sup>Ir相对计数率的波动。因此,本研究使用<sup>190</sup>Os/<sup>193</sup>Ir相对计数率考察OsO<sub>4</sub>的回收情况时,均在同一测量批次间进行比较,不同测量批次的样品不具备比较意义。

## 2 结果与讨论

### 2.1 直接蒸馏装置的通气速率、蒸馏时间和Os回收率

本文对李超等<sup>[20]</sup>和靳新娣等<sup>[21]</sup>设计的直接蒸馏装置进行了改进,蒸馏条件也发生了相应改变:较之蒸馏瓶水浴,电蒸笼的升温速度更快(约0℃的逆王水加热12 min即可达到100℃),Carius管与加热介质(水蒸气)的接触面积更大,加热更均匀;在相同通气速率下,细Teflon通气管(内径0.5 mm)与粗通气管相比,产生的气泡数量更多,比表面积更大。因此,需要重新测定装置改进后的Os蒸馏曲线,摸索最佳实验条件。

采用4件辉钼矿样品,在不同通气速率(8、16、28、40 mL/min)下进行蒸馏,测定Os的蒸馏曲线。每隔20 min接收1份OsO<sub>4</sub>吸收液,蒸馏2 h,共6份吸收液,Carius管内直接蒸馏残液转入蒸馏瓶内再蒸馏30 min,接受1份OsO<sub>4</sub>吸收液,验证Os是否完全蒸出。计算每份吸收液的<sup>190</sup>Os/<sup>193</sup>Ir计数率与7份吸收液(蒸馏曲线吸收液6份+残液再蒸馏吸收液1份)的<sup>190</sup>Os/<sup>193</sup>Ir计数率之和的比值,即可得到每件样品各时间段的Os相对回收率。如图2所示,Carius直接蒸馏2 h后,残液在蒸馏瓶内再蒸馏30 min得到的OsO<sub>4</sub>相对回收率为0.15%~1.41%,说明经过2 h蒸

馏 Os 已基本从样品溶液中蒸出。随着通气速率的增加,Os 吸收高峰前移。通气速率为 8~40 mL/min,蒸馏 1 h,Os 累计回收率为 86.7%~95.2%,<sup>190</sup>Os/<sup>193</sup>Ir 相对计数率为 14.4~15.9(表 1)。

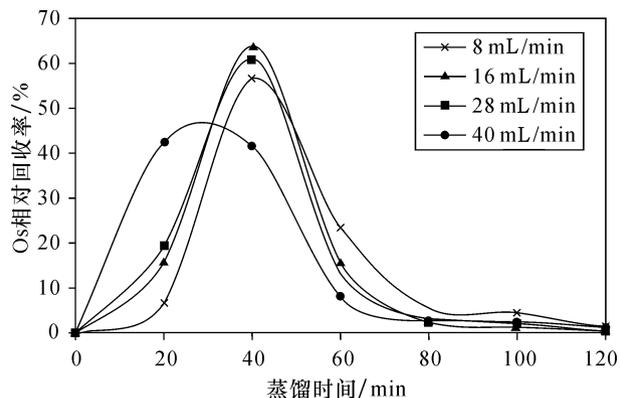


图 2 不同通气速率下不同时间段 Os 的回收率

Fig. 2 The recovery of Os with the air-flow rate and the time

表 1 不同通气速率下的 Os 回收率和<sup>190</sup>Os/<sup>193</sup>Ir 相对计数率  
Table 1 The distillation recovery of Os and relative counting ratio between <sup>190</sup>Os and <sup>193</sup>Ir under different air flow rate

通气速率 <i>v</i> /(mL·min <sup>-1</sup> )	回收率 <i>R</i> /%				相对计数率 <sup>190</sup> Os/ <sup>193</sup> Ir
	40 min	60 min	100 min	120 min	
8	63.3	86.7	96.9	98.6	15.0
16	79.4	95.2	99.2	99.8	14.4
28	80.1	93.6	99.2	99.9	15.9
40	84.1	92.2	97.5	99.0	15.5

## 2.2 Os 含量不同的样品直接蒸馏条件优化

Re-Os 同位素实验测试对象的 Os 含量有低有低,测试精度要求也多种多样。根据样品的具体情况,对直接蒸馏条件进行了优化。并利用辉钼矿样品,设置两级吸收装置,测定一级吸收液、二级吸收液和蒸馏残液中 Os 所占比例(表 2)。

(1)对于 Os 含量高、采用普通 ICP-MS 测量的样品,如辉钼矿,对于回收率的要求并不高,但这类样品在实验室日常样品中比例最大,要求快速、大批量处理,同时普通 ICP-MS 进液量大。根据这些要求,采用 40 mL/min 通气速率,可保证 OsO<sub>4</sub> 快速蒸出。使用 5 mL 超纯水吸收 OsO<sub>4</sub>,即可满足进液量要求,又能获得较高的吸收液液面高度,抑制大通气速率下 Os 的逸失。蒸馏 40 min 可以最大程度缩短蒸馏时间,提高样品处理效率。Carius 管与蒸馏瓶相比内部体积较小,逆王水蒸发后回转冷凝的空间也小,所以吸收液的酸度较高,会腐蚀 ICP-MS 的取样锥,可采

用向逆王水中加水,降低吸收液酸度,经条件实验,加入逆王水体积 1.5 倍的超纯水可有效控制酸度,满足测试要求。经测定,在这一蒸馏条件下,蒸馏残液中 Os 的比例为 3.2%,表明 Os 已基本蒸出;二级吸收液中 Os 的比例为 5.6%,说明吸收液 Os 的逸失问题得到了有效控制;一级吸收液 Os 的回收率达到了 91.2%,能够满足高含量样品的测试要求。

(2)对于 Os 含量高、采用热电离质谱(TIMS)测量的样品,实验要求与条件(1)类似,因此采用条件(1)相同的蒸馏条件。

(3)对于 Os 含量低、采用 TIMS 测量的样品,尽可能保证回收率是关键。因此,采用 20 mL/min 通气速率,5 mL 超纯水吸收,蒸馏 60 min,最终获得的一级吸收液回收率达到 94.3%。

(4)对于 Os 含量低、采用高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS)测量的样品,获得较高的 Os 测量计数是关键,而 HR-ICP-MS 的测试进液量比较少。根据这些情况,采用 20 mL/min 通气速率,可尽量降低 OsO<sub>4</sub> 的逸失。采用 1~1.5 mL 吸收液,可增加 Os 在吸收液中的浓度,提高测量计数。蒸馏 60 min 可以尽可能完全蒸出逆王水中的 Os。采用 1.5 倍的水-逆王水稀释比,可有效控制吸收液酸度。经测定,在这一蒸馏条件下,蒸馏残液中 Os 的比例为 7.4%,二级吸收液中 Os 的比例为 5.2%,一级吸收液 Os 的回收率达到了 87.4%,虽然与条件(3)相比回收率偏低,但由于吸收液体积小,Os 浓度高,可将测量计数提高 3~4 倍。

## 2.3 Carius 管直接蒸馏法与传统蒸馏瓶法 Os 回收率的比较

为了比较 Carius 管直接蒸馏法与传统蒸馏瓶法在 Os 回收率上的差异,设置了 12 件辉钼矿样品用蒸馏瓶法分离 Os,分别蒸馏 30 min(4 件)和 90 min(8 件),5 mL 超纯水吸收,与 Carius 管法的蒸馏曲线同批上机测定。结果表明,蒸馏瓶法蒸馏 30 min 吸收液中<sup>190</sup>Os/<sup>193</sup>Ir 相对计数率平均值为 23.8,与 Carius 管法的相对计数率 24.0 基本相同;但蒸馏瓶法蒸馏 90 min 吸收液中<sup>190</sup>Os/<sup>193</sup>Ir 相对计数率平均值为 14.1,与蒸馏 30 min 的相对计数率相比下降了 41%左右(表 3)。长时间大通气量鼓气,会使超纯水中吸收的 OsO<sub>4</sub> 被吹出逸失,这是蒸馏时间增加、Os 回收率降低的主要原因。与蒸馏瓶法相比,Carius 管法的气路直径小,气流量小,因此吸收液中 OsO<sub>4</sub> 的吹出量也较少。此外,由于 Carius 管法采用了小管径的 5 mL 离心管,所以同样是 5 mL 吸收液,

Carius 管法的吸收液高度(14 cm)比蒸馏瓶法高出5 cm(表3),也有利于抑制 OsO<sub>4</sub>的吹出。

可以得出,Carius 管直接蒸馏法的回收率与蒸

馏瓶法相当;但它的吸收液 Os 逸失量小,对于含量低、需要长时间蒸馏、保证 Os 全部蒸出的样品,Carius 管法能够获得更高的回收率。

表2 直接蒸馏分离 Os 的优化蒸馏条件组合

Table 2 The optimal conditions for the direct distillation of Os

样品中 Os 的含量	测量仪器	提升量 $v/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	通气速率 $v/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	体积比 $V(\text{水}):V(\text{逆王水})$	吸收液 $V/\text{mL}$	蒸馏时间 $t/\text{min}$	Os 回收率 $R/\%$		
							一级	二级	残液
高	普通 ICP-MS	约 2.3	40	1.5	5	40	91.2	5.6	3.2
	TIMS	全部 <sup>①</sup>							
低	TIMS	全部 <sup>①</sup>	20	1.5	5	60	94.3	3.6	2.1
	HR-ICP-MS	约 0.7	20	1.5	1~1.5	60	87.4	5.2	7.4

注:①吸收液经过微蒸馏处理后点带,固体进样,TIMS 测量。

表3 Carius 管直接蒸馏法与传统蒸馏瓶法 Os 回收率比较

Table 3 The comparison of Os recovery with Carius tube method and distillation flask method

蒸馏方法	吸收管 $V/\text{mL}$	吸收液 $V/\text{mL}$	吸收液高度 $h/\text{cm}$	实验次数	蒸馏时间 $t/\text{min}$	相对计数率 <sup>190</sup> Os/ <sup>193</sup> Ir	
						平均值	RSD/%
Carius 管法	5	5	7	4	90	24.0	1.5
蒸馏瓶法	25	5	2	4	30	23.8	3.8
				8	90	14.1	2.6

### 3 标准物质模式年龄的测定

2011年7月至10月期间,采用 Carius 管直接蒸馏,ICP-MS 测定 100 mg 标准物质 GBW 04436 (JDC)和 100 mg 标准物质 GBW 04435 (HLP),结果见表4。5次平行测定 GBW 04436 (JDC),模式年龄为(139.5 ± 1.9) Ma ~ (142.0 ± 2.1) Ma;2次平行测定 GBW 04435 (HLP),模式年龄为(220 ± 3.3) Ma ~ (223.0 ± 3.2) Ma,分别与传统蒸馏法获得的标准值(139.6 ± 3.8) Ma 和(221.4 ± 5.6) Ma<sup>[24]</sup>在不确定度范围内一致。

表4 直接蒸馏 ICP-MS 法测定铼-钷定年标准物质 GBW 04435 (HLP)和 GBW 04436 (JDC)

Table 4 Analytical results of Re and Os in 100 mg reference materials GBW 04435 (HLP) and GBW 04436 (JDC) using Carius tube direct distillation

标准物质 编号	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		模式年龄 $t/\text{Ma}$
	Re	Os	
辉钼矿 GBW 04436 (HLP)	17.25 ± 0.06	25.23 ± 0.20	139.5 ± 1.9
	17.10 ± 0.14	25.16 ± 0.23	140.3 ± 2.1
	17.21 ± 0.05	25.44 ± 0.23	141.0 ± 2.0
	17.04 ± 0.07	25.50 ± 0.23	142.0 ± 2.1
	17.05 ± 0.09	24.99 ± 0.22	139.8 ± 2.1
辉钼矿 GBW 04435 (JDC)	271.1 ± 0.7	634.19 ± 5.6	223.0 ± 3.2
	277.2 ± 1.6	641.0 ± 5.3	220.5 ± 3.3

### 4 结语

蒸馏法是 Os 分离的重要手段。本文通过改进 Carius 管直接蒸馏装置和实验条件,简化了实验器皿,有利于降低空白,提高了装置的稳定性、可靠性和便捷性,装置空间占用量小。提高了样品处理效率,1.5~2 h 内可完成一批 20 件样品的蒸馏,且分离效果优于传统蒸馏瓶法。这项工作打破了蒸馏法的发展瓶颈,开拓了应用前景,能够满足各种类型样品的实验要求,具有较强的实用价值。目前,改进后的 Carius 管直接蒸馏装置已全面应用于日常样品处理。

致谢:感谢中国科学院地质与地球物理研究所靳新娣研究员对本研究工作的支持和帮助。

### 5 参考文献

- [1] Carius L. Ueber die elementaranalyse organischer Verbindungen [J]. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1860, 116 (1): 1-30.
- [2] Gordon C L. Modification of the Carius combustion tube the to minimize losses by explosion; Pressures attained on heating nitric acid to 300 °C [J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1943, 30: 107-111.
- [3] Shirey S B, Walker R J. Carius tube digestion for low-

- blank rhenium-osmium analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1995, 67: 2136 - 2141.
- [4] Cohen A S, Waters F G. Separation of osmium from geological materials by solvent extraction for analysis by thermal ionization mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1996, 332: 269 - 275.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 1413 - 1431.
- [8] Puchtel I S, Humayun M, Walker R J. Os-Pb-Nd isotope and highly siderophile and lithophile trace element systematics of komatiitic rocks from the Volotsk suite, SE Baltic 217 Shield [J]. *Precambrian Research*, 2007, 158: 119 - 137.
- [9] Luck J M, Birck J L, Allegre C J.  $^{187}\text{Re}$ - $^{187}\text{Os}$  systematics in meteorites: Early chronology of the solar system and the age of the galaxy [J]. *Nature*, 1980, 283: 156 - 159.
- [10] 王淑贤,王守业,杜安道,孙德忠.  $\text{CCl}_4$  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.
- [11] Birck J L, Barman R, Campas F. Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples [J]. *Geostandards Newsletter*, 1997, 21: 10 - 27.
- [12] Morgan J W, Walker R J. Isotopic determinations of rhenium and osmium in meteorites by using fusion, distillation and ion-exchange separations [J]. *Analytical Chimica Acta*, 1989, 222: 291 - 300.
- [13] 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.
- [14] 孟庆,郑磊,夏琼霞,靳永斌,支霞臣. 铼-钨同位素体系分析方法[J]. 岩矿测试,2004,23(2): 14 - 18.
- [15] 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.
- [16] 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 - 180.
- [17] 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.
- [18] Brauns C M. A rapid, low-blank technique for the extraction of osmium from geological samples [J]. *Chemical Geology*, 2001, 176: 379 - 384.
- [19] Qi L, Zhou M F, Gao J F, 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.
- [20] 李超,屈文俊,周利斌,杜安道. Carius 管直接蒸馏快速分离 Os 方法研究[J]. 岩矿测试,2010,29(1):14 - 16.
- [21] Jin X D, Du A D, Li W J, Xiang P, Sakyi P A, Zhang L C. A new modification of the sample introduction system for Os isotope ratio measurements [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26: 1245 - 1252.
- [22] 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.
- [23] 何红蓼,杜安道,邹晓秋,孙亚莉,殷宁万. 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.
- [24] Du A D, Wu S Q, Sun D Z, Wang S X, Qu W J, Richard M, Holly S, John M, Dmitry M. Preparation and certification of Re-Os dating reference materials: Molybdenite HLP and JDC [J]. *Geostandard and Geoanalytical Research*, 2004, 28(1): 41 - 52.