

李欣尉, 杨显德, 李超, 等. 蒸馏法富集纯化 Os 实验条件研究及其在负离子热电离质谱测量中的应用[J]. 岩矿测试, 2018, 37(4): 439 - 447.

LI Xin-wei, YANG Xian-de, LI Chao, et al. Study on the Conditions for Enrichment and Purification of Os by Micro-distillation and Its Application in NTIMS Measurements[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(4): 439 - 447.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201805020054】

蒸馏法富集纯化 Os 实验条件研究及其在负离子热电离质谱测量中的应用

李欣尉^{1,2}, 杨显德³, 李超^{1,2*}, 周利敏^{1,2}, 赵鸿^{1,2}

1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
2. 中国地质科学院 Re - Os 同位素地球化学重点实验室, 北京 100037;
3. 中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430074)

摘要: 微蒸馏是富集纯化 Os 的一项重要化学前处理技术, 提高 Os 回收率对提高 Os 的负离子热电离质谱 (NTIMS) 测量精度尤为重要。在微蒸馏过程中, 蒸馏温度、吸收液体积、蒸馏时间等对 Os 回收率具有重要影响, 但目前微蒸馏的实验条件不够明确, 导致 Os 回收率不稳定, 影响 NTIMS 测量精度, 易增加所得 Re - Os 年龄误差。本文以自制的含 Os 溶液为对象, 以 ICP - MS 为测量手段, 对微蒸馏过程中多种实验条件对 Os 回收率的影响进行深入研究, 以期获得最佳微蒸馏实验条件, 满足后续 NTIMS 对 Os 信号强度的测量要求。结果表明: 在溶液蒸干温度为 120℃ 并保持 15 min, 微蒸馏温度为 80℃, 氢溴酸吸收液体积为 15 μL, 微蒸馏时间为 2 h 的条件下, 获得 Os 回收率为 80% ~ 90%, 能够满足多种地质样品尤其是中酸性岩浆岩、热液硫化物等 pg 级地质样品的 NTIMS 测量要求, 在保证 Os 信号强度的情况下提高了分析效率。

关键词: 负离子热电离质谱; 微蒸馏最佳实验条件; Os 回收率; Os 富集纯化

要点:

- (1) 采用 ICP - MS 作为测量手段, 以 Ir 作为内标溶液对 Os 信号强度进行监控。
- (2) 与前人研究相比, 优化 Os 微蒸馏实验条件后 Os 回收率提高了 10% ~ 25%。
- (3) 应用优化的微蒸馏实验条件, 可以满足 pg 级地质样品的 NTIMS 测量要求, 并提高实验效率。

中图分类号: O657.63; O614.824 文献标识码: A

近 30 年来, Re - Os 同位素体系的研究及其应用引起了学者们的广泛关注。负离子热电离质谱 (NTIMS) 的出现解决了 Os 的高电离电位带来的测量上的难题并使 Os 的检出限降低至 fg 级, 极大地促进了 Re - Os 同位素定年技术在金属矿床成矿时代厘定^[1-3]、富有机质沉积岩定年^[4-7]、油气成藏年代学^[8-9]、古环境示踪^[10-12] 等研究领域中的应用。

由于大部分地质样品中的 Os 含量远低于 Re, 在对 Re - Os 含量较低的地质样品进行同位素分析

时, Os 的准确测量往往更为关键。与 ICP - MS 法相比, NTIMS 法在测量 Os 时具有一定优势, 在该方法中, 将经过富集纯化的高纯还原性 OsBr₂⁻ 溶液点于铂带上进行测量, 大大减少了由于 OsO₄ 的挥发性而导致的样品信号的损失, 同时该测量方法减小了质谱测量过程中引起的质量分馏^[13], 提高了 Os 的离子传输效率^[14], 避免了 Os 记忆效应带来的交叉污染等问题。Carius 管溶样后, 采用常规蒸馏法^[15-19] 可将 99.8% 的 Os 富集^[20], Os 经微蒸馏

收稿日期: 2018 - 05 - 02; 修回日期: 2018 - 06 - 07; 接受日期: 2018 - 06 - 11

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (41703059)

作者简介: 李欣尉, 工程师, 从事 Re - Os 同位素研究。E-mail: 451662337@qq.com。

通信作者: 李超, 副研究员, 从事 Re - Os 同位素研究。E-mail: Re - Os@163.com。

法^[21]纯化后用于 NTIMS 测量。Os 回收率直接反映了 Os 在化学前处理过程中的富集、损失程度。应用 NTIMS 测量 Os 时,受发射剂配比^[22]、测量温度^[23]、杂质残留等多因素影响,Os 的离子化效率仅为 3%~30%^[24-25],即仅有少部分 Os 经离子化后被测定。经化学前处理后,Os 回收率越高,测量时可被离子化的 Os 越多,可保证具有足够高的 Os 信号强度或信号量,并保证样品测量的准确性和测试精度。微蒸馏法作为样品蒸馏后富集纯化 Os 的第一步,其实验条件的优化对于提高 Os 回收率和 NTIMS 测试信号强度具有重要意义。较高的 Os 回收率能够保证即使在样品 Os 含量较低的情况下,尤其是 pg 级地质样品,其 Os 信号强度、稳定性依然能够满足 NTIMS 测量要求,保证 NTIMS 测量精度和数据结果的准确性。

在国外的研究中,微蒸馏法由 Roybarman^[21]提出,经 Birck 等^[25]改进后推广使用。在他们的研究中将含 Os 溶液蒸干,以一滴蒸馏后的氢溴酸(8.8 mol/L,体积约 0.02 mL)作为 Os 吸收液,一滴(约 0.02 mL)8% (m/V) 硫酸-三氧化铬溶液作为氧化剂,在大约 80℃ 时微蒸馏至少 3 h。除此之外,国外文献中还没有关于微蒸馏条件优化的研究报道。我国对微蒸馏的实验条件研究还仅限于杜安道等^[16]和刘绪良等^[26]对微蒸馏中氢溴酸纯度条件的研究,指出了氢溴酸浓度及其纯度对 Os 回收率和 OsO₃⁻离子流强度有着直接影响。当氢溴酸浓度大于 6 mol/L 时,样品中 Os 回收率可达 80%。在微蒸馏时,使用四次纯化的氢溴酸作为吸收液,可以使 NTIMS 测量时的离子流强度增加两个数量级^[16]。但文献中也未对微蒸馏的最佳实验条件进行深入研究,实验条件不够明确,导致国内外学者在使用微蒸馏法进行 Os 纯化时所使用的实验条件也各不相同:学者们将分离出的 Os 溶液浓缩时,在 100~130℃ 蒸发近干或者缓慢蒸干,使用一滴或 10~30 μL 四次纯化的氢溴酸置于聚四氟乙烯尖底上作为 Os 吸收液,以 20~50 μL 硫酸-三氧化铬氧化剂覆盖于尖底瓶盖含 Os 残渣上,在 80~85℃ 条件下微蒸馏 2~4 h^[1,13,25,27-29],采用上述微蒸馏条件所得 Os 回收率为 65%~80%^[25]。此时,约有 2%~24% 的 Os 被离子化后测定,对于中酸性岩浆岩、热液硫化物等 pg 级地质样品而言,Os 的信号量及信号强度有可能不能满足 NTIMS 测量要求,或直接影响测量结果的精度,导致所得 Re-Os 年龄结果误差增加。

在化学前处理过程中,采用蒸馏分离 Re、Os

时,为使 Os 的损失较小,Os 回收率的水平则主要由微蒸馏中的各实验条件决定,因此,通过优化微蒸馏实验条件提高 Os 回收率对于保证 Os 的 NTIMS 测量精度显得尤为重要。本文旨在以 Carius 管溶样,直接蒸馏得到的含 Os 溶液为对象,以 ICP-MS 为测量手段,深入探讨微蒸馏过程中不同实验条件对 Os 回收率的影响。通过优化微蒸馏实验条件,提高 Os 回收率,以增加 Os 测试信号强度和测试精度,满足 NTIMS 技术对中酸性岩浆岩、热液硫化物等 pg 级地质样品的分析要求。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

将处理后的 Os 吸收液(氢溴酸:水=1:1,含有 Ir 内标溶液)采用 X-series 电感耦合等离子体质谱仪(美国 TJA 公司)分别测量¹⁹²Os 信号和¹⁹³Ir 的信号计数,通过¹⁹²Os 和¹⁹³Ir 计数比值监控产率,测量条件列于表 1。

表 1 ICP-MS 测量条件

Table 1 Instrumental parameters of ICP-MS

测量参数	设定值	测量参数	设定值
取样锥孔径	1.0 mm	辅助气(氩气)流量	0.70 L/min
截取锥孔径	0.7 mm	雾化气(氩气)流量	0.85 L/min
射频入射功率	1350 W	测量方式	跳峰
射频反射功率	0.5 W	停留时间	15 ms/点
冷却气(氩气)流量	13 L/min	扫描次数	150

1.2 主要试剂与材料

超纯水:电阻率 18 MΩ·cm。

超纯硝酸:优级纯硝酸经煮沸、Savillax 亚沸蒸馏装置纯化二次,纯化后的浓度约为 16 mol/L。

超纯盐酸:优级纯盐酸经 Savillax 亚沸蒸馏装置纯化二次,纯化后的浓度为 13 mol/L。

超纯氢溴酸:分析纯溴化氢经 Savillax 亚沸蒸馏装置分别纯化二次和四次,纯化后的浓度约为 9 mol/L。

30% H₂O₂:MOS 级。

Ir 内标溶液:浓度为 3.333 ng/mL。

¹⁸⁵Re 和 ¹⁹⁰Os 稀释剂:购自美国橡树岭国家实验室(ORNL)。

氧化剂:硫酸-三氧化铬溶液,其中三氧化铬浓度为 100 g/L,硫酸浓度为 9 mol/L。

5 mL 聚四氟乙烯尖底瓶,150 mL 聚四氟乙烯蒸发皿,7 mL 聚四氟乙烯稀释剂小瓶。

1.3 实验方法

采用 Carius 管溶样,直接蒸馏法分离富集 Os,以 OsO_4 吸收液作为母液,在不同微蒸馏实验条件下对样品进行微蒸馏,经转换介质及常规蒸馏后采用 ICP-MS 测量,计算各微蒸馏条件下 Os 的回收率。

(1) 溶样

以国家一级标准物质 JCBY (采自甘肃金川的铜镍硫化物矿床) 为研究对象,准确称取 0.2 g,采用 Carius 管溶样^[15],直接蒸馏^[18-19]分离 Re、Os 两种元素(蒸馏装置连接如图 1a 所示)。Os 采用 5 mL 50% 氢溴酸水溶液在冰水浴中吸收蒸馏出来的 OsO_4 。蒸馏后,将 OsO_4 的氢溴酸吸收液置于 80℃ 烘箱中保温 2 h,促进高价 Os 还原^[20]及同位素交换平衡。再将 OsO_4 的氢溴酸吸收液转移至 150 mL 聚四氟乙烯蒸发皿中,在 150℃ 浓缩至约 1 mL,作为微蒸馏各条件实验的母液。

(2) 微蒸馏

每次用移液枪转移 20 μL 吸收液母液进行微蒸馏^[21,25]。微蒸馏中,使用经四次蒸馏纯化的氢溴酸作为吸收液,40 μL 硫酸-三氧化铬溶液作为氧化剂,微蒸馏扶正后,将样品置于 80℃ 烘箱中加热 2 h。

(3) 转换介质

保温结束后,将氢溴酸吸收液在 80℃ 的电热板上蒸发至近干,为避免后续常规蒸馏过程中加入的硝酸将氢溴酸氧化为 Br_2 而影响 ICP-MS 的测量,此时加入一滴盐酸(经二次纯化)将吸收液转换为

盐酸介质。

(4) 常规蒸馏

经过上述步骤处理的吸收液加入少量盐酸转入蒸馏瓶中,然后在蒸馏瓶中加入 10 mL 硝酸和 1 mL H_2O_2 ,装配好冷凝管,将蒸馏瓶置于电加热套中并将其固定在铁架台上。在比色管中加入 3 mL 3.33 ng/g 的 Ir 溶液作为吸收液,在冰水浴中吸收蒸馏出来的 OsO_4 。连接好通气装置并检查装置的气密性,随后蒸馏 40 min。常规蒸馏装置的连接如图 1b 所示。电加热套先用高温加热,待液体沸腾后将温度降低,以保持蒸馏瓶内的液体处于半沸腾状态。蒸馏结束后,将吸收液置于冰柜中低温保存,避免受热使 OsO_4 挥发损失 Os,待 ICP-MS 测量。

2 结果与讨论

2.1 吸收液蒸发条件对 Os 回收率的影响

在微蒸馏之前,需将吸收液浓缩加热后再进行微蒸馏。实验考察了在 120℃、150℃ 两个蒸发温度条件下 Os 的回收情况,蒸干时间为 0.5 h,样品经蒸发后微蒸馏,转换介质后进行常规蒸馏并采用 ICP-MS 测量。由于样品在 ICP-MS 测定中加入了相同浓度的 ^{193}Ir 内标溶液对 ^{192}Os 测量信号进行监控,因此在数据计算中,先按以下公式(1)、(2)计算未经微蒸馏(即对照组)和经过不同微蒸馏条件下样品的相对计数率(ϕ 和 λ),式中 T 可代表微蒸馏时的温度、吸收液体积、蒸发温度或时间。

$$\phi(\text{对照组}) = \frac{^{192}\text{Os 计数}}{^{193}\text{Ir 计数}} \quad (1)$$

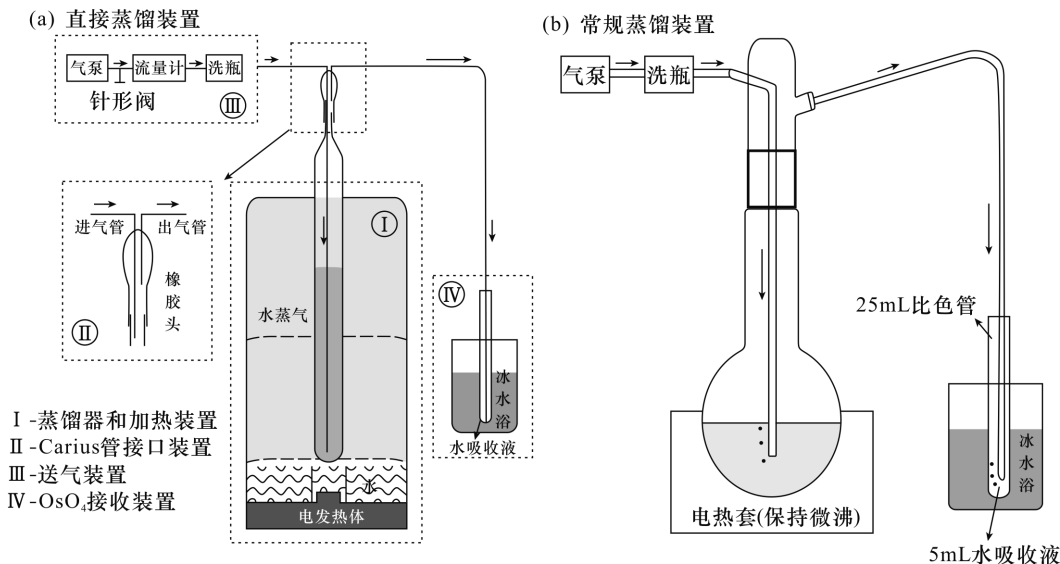


图1 蒸馏装置示意图

Fig. 1 (a) Direct distillation device and (b) conventional distillation device

$$\lambda(T) = \frac{^{192}\text{Os 计数}(T)}{^{193}\text{Ir 计数}(T)} \quad (2)$$

样品回收率为不同微蒸馏条件下样品的相对计数率与未经微蒸馏处理所得相对计数率的比值,用 ω 表示,计算公式如下所示。

$$\omega = \frac{\lambda(T)}{\phi(\text{对照组})} \times 100\% \quad (3)$$

实验结果列于表2,Os回收率按公式(1)、(2)和(3)计算。当蒸发温度为120℃时,Os回收率为94.7%;当蒸发温度为150℃时,Os回收率为90.0%。提高蒸发温度,则有可能使 H_2OsBr_6 分解或使还原态Os在高温条件下被 O_2 氧化而转为挥发性 OsO_4 ,导致Os损失和Os回收率下降。此外,HBr的沸点为126℃,当蒸发温度设置较低时,易导致未完全蒸发的氢溴酸残留在吸收液残渣中,降低了氧化剂的氧化性,导致Os的回收率下降。因此,溶液蒸发温度控制在接近HBr沸点的120℃较为合适,此时Os的蒸发损失较小,有利于提高Os的回收率。

此外,考察了120℃时以下三种实验条件下Os的回收情况:①将样品蒸干,立即从电热板上取下,不进行微蒸馏;②样品蒸干后立即进行微蒸馏;③样品蒸干后再烘烤15 min进行微蒸馏。将以上三种情况下处理的样品转为盐酸介质进行常规蒸馏,用ICP-MS测定Os信号强度,计算所得的Os回收率分别为94.0%、85.2%、86.9%,说明在蒸干和微蒸馏过程中均会有部分Os发生损失。可能是由于在

微蒸馏过程中,部分Os未被氧化剂充分氧化为 OsO_4 ,或氧化产生的 OsO_4 未能被氢溴酸吸收液完全吸收所致。溶液蒸干直接进行微蒸馏或者溶液蒸干再烘烤15 min后进行微蒸馏,这两种情况下Os的回收率基本一致,对Os回收影响不大。因此,为了避免氢溴酸未被完全蒸干而影响氧化剂对Os进行氧化,可在Os吸收液蒸干后烘烤一会再进行微蒸馏,以保证微蒸馏在氧化条件下进行。在之后的微蒸馏条件实验中,将Os吸收液在120℃时蒸干并保持15 min的条件下再进行微蒸馏,以保证样品获得较高的Os回收率。

2.2 微蒸馏过程中反应温度对Os回收率的影响

在探讨微蒸馏温度对Os回收率影响的实验中,根据微蒸馏化学流程,首先将Os吸收液置于尖底瓶盖盖,于120℃在电热板上放置0.5 h蒸干,尖底瓶尖底吸收液为15 μL 经四次纯化的氢溴酸,随后分别在60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃条件下微蒸馏4 h。经转换介质和常规蒸馏后采用ICP-MS测量。

在微蒸馏过程中,利用 OsO_4 的挥发性将Os捕获在氢溴酸中。 OsO_4 在20℃时饱和蒸汽压为0.93 kPa,50℃时为5.2 kPa,其蒸发量随温度的增加而增加^[29]。表3和图2a的实验结果也表明了Os回收率具有相同的趋势。随着反应温度的增加,Os回收率也明显提高,当微蒸馏温度为80℃时,Os回收率可达到90.1%。但是当微蒸馏反应温度提高至

表2 蒸发温度和时间对Os回收率的影响

Table 2 Recovery rate of Os under the different temperature and time of the absorption liquid

样品编号	蒸发温度和时间	^{192}Os 计数 (cps)	^{193}Ir 计数 (cps)	$^{192}\text{Os}/^{193}\text{Ir}$ 测定值	$^{192}\text{Os}/^{193}\text{Ir}$ 平均值	Os 回收率 (%)
Os-1	120℃	46379	40850	1.135	1.1690	94.7
Os-1-rpt	120℃	47874	39786	1.203		
Os-2	150℃	41364	37206	1.112	1.1110	90.0
Os-2-rpt	150℃	39234	35320	1.111		
对照组-1	-	46285	37889	1.222	1.2350	-
对照组-1-rpt	-	42642	34164	1.248		
Os-3	直接加热蒸干转换 介质常规蒸馏	43082	50634	0.8508	-	94.0
Os-4	蒸干立即进行微蒸馏	32510	42768	0.7602	0.7714	85.2
Os-4-rpt		28705	36676	0.7827		
Os-5	蒸干15 min后微蒸馏	37835	47337	0.7993	0.7869	86.9
Os-5-rpt		15093	19486	0.7746		
对照组-2	-	44174	51023	0.8658	0.9056	-
对照组-2-rpt	-	49968	52853	0.9454		

注:rpt为重复样;Os回收率按公式(1)、(2)和(3)计算;“对照组-1”和“对照组-2”为从母液取20 μL ,直接常规蒸馏处理的样品。

90℃时,Os 回收率迅速下降至 65.1%。此时,氧化剂中的水已经接近沸点,较易随 OsO₄ 进入尖底氢溴酸吸收液,导致氢溴酸浓度降低,从而影响了 OsO₄ 的吸收。此外,当温度过高时,氧化剂易因加热而导致液体飞溅,使含 Cr 溶液进入氢溴酸中,影响了 Os 回收率和 Os 信号测定,导致 Os 回收率下降^[30]。

2.3 氢溴酸吸收液体积对 Os 回收率的影响

实验中将微蒸馏温度设定为 80℃,微蒸馏时间为 4 h,通过改变尖底氢溴酸吸收液的体积来探讨其对 Os 回收率的影响,氢溴酸吸收液的体积分别为 5 μL、10 μL、15 μL、20 μL。

根据计算所得 Os 回收率(表 3,图 2b)可以发现,Os 回收率随氢溴酸吸收液体积的增大而增加。当氢溴酸体积为 15 μL 时,Os 回收率最高,为 88.0%。而随着氢溴酸吸收液体积的进一步增加,Os 回收率降低。在微蒸馏过程中,Os 被硫酸-三氧化铬溶液氧化为可挥发的 OsO₄ 并与 HBr 在还原条件下反应生成 H₂OsBr₆。当氢溴酸体积较小时,

我们推测氢溴酸只能与部分 OsO₄ 完全反应并将一部分 Os 保存在其中,从而导致了 Os 回收率偏低。当氢溴酸轻微过量时,可充分将 OsO₄ 完全还原并保存在其中,而当氢溴酸体积继续增大时,在重力作用下,吸收液表面的 H₂OsBr₆ 浓度大于吸收液内部的 H₂OsBr₆ 浓度。此时,H₂OsBr₆ 集中在吸收液表面,不利于 OsO₄ 与吸收液反应和反应所产生的 H₂OsBr₆ 向吸收液内部扩散,导致 Os 回收率降低。此外,在微蒸馏过程中,氢溴酸吸收液的体积随着温度的升高而增大,氧化剂中的水会随着 OsO₄ 进入氢溴酸吸收液中,使吸收液体积进一步增加。此时吸收液表面张力不足以使吸收液存在于尖底中,易导致氢溴酸吸收液在反应过程中或在微蒸馏操作中掉落^[30],掉落的氢溴酸与硫酸-三氧化铬溶液反应,在生成 Br₂ 的同时,降低了硫酸-三氧化铬溶液的氧化性,从而降低了 Os 的氧化效率,导致 Os 回收率降低。根据条件实验结果可知,15 μL 的氢溴酸吸收液可以在保证 Os 回收率的同时,避免尖底处的吸收液掉

表 3 不同微蒸馏温度及吸收液体积条件下的 Os 回收率

Table 3 Recovery rate of Os under the different temperature and absorption liquid volume during micro-distillation process

样品编号	微蒸馏温度及 吸收液体积	¹⁹² Os 计数 (cps)	¹⁹³ Ir 计数 (cps)	¹⁹² Os/ ¹⁹³ Ir 测定值	¹⁹² Os/ ¹⁹³ Ir 平均值	Os 回收率 (%)
Os-6	60℃	69407	102995	0.6739		
Os-6-rpt	60℃	65146	99561	0.6543	0.6641	52.1
Os-7	65℃	34850	46258	0.7534		
Os-7-rpt	65℃	33414	46960	0.7115	0.7325	57.4
Os-8	70℃	36148	45105	0.8014		
Os-8-rpt	70℃	38359	47018	0.8158	0.8086	63.4
Os-9	75℃	42357	45603	0.9288		
Os-9-rpt	75℃	101327	104777	0.9671	0.9479	74.3
Os-10	80℃	118317	102656	1.153		
Os-10-rpt	80℃	114391	99843	1.146	1.1490	90.1
Os-11	85℃	110098	106433	1.034		
Os-11-rpt	85℃	75354	71190	1.058	1.0460	82.0
Os-12	90℃	33852	40387	0.8382		
Os-12-rpt	90℃	28193	34239	0.8234	0.8308	65.1
Os-13	5 μL	51448	100490	0.5120		
Os-13-rpt	5 μL	54699	101294	0.5400	0.5260	41.2
Os-14	10 μL	66509	99796	0.6664		
Os-14-rpt	10 μL	61478	97996	0.6274	0.6469	50.7
Os-15	15 μL	103748	94065	1.1029		
Os-15-rpt	15 μL	44324	38828	1.1415	1.1220	88.0
Os-16	20 μL	40263	46165	0.8722		
Os-16-rpt	20 μL	88436	99560	0.8883	0.8802	69.0
对照组-3 ³	-	129122	98822	1.307		
对照组-3-rpt ³	-	121201	97376	1.245	1.2760	-

注: rpt 为重复制; Os 回收率按公式(1)、(2)和(3)计算;“对照组-3”为从母液取 20 μL,只经过直接常规蒸馏处理的样品,用于计算样品回收率。

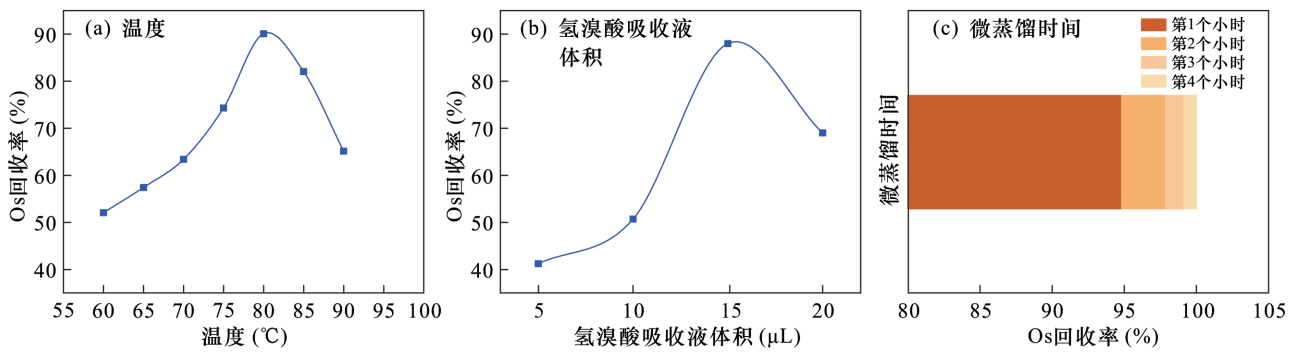


图2 不同微蒸馏条件下Os的回收率

Fig. 2 Recovery rate of Os under the different micro-distillation conditions; (a) reaction temperature, (b) absorption liquid volume, and (c) time

落,保证了微蒸馏的处理效率。

2.4 微蒸馏时间对Os回收率的影响

为了考察微蒸馏过程中每小时的Os回收率,在微蒸馏的4个小时中,每小时结束时,将尖底瓶从电热板上取下,待尖底瓶稍凉后更换新的尖底瓶,瓶底加入 15 μL 氢溴酸吸收液,重新包裹铝箔纸继续进行微蒸馏,该过程中微蒸馏温度为 80°C。使用微蒸馏时间为 4 h 的样品(样品名称为“对照组-4”)作为数据对比,用于检验在更换氢溴酸时 Os 的损失情况。

先按照以下公式(4)、(5)分别计算在微蒸馏过程中更换过尖底吸收液的4件样品的相对计数率(γ)和它们的计数率总和(ε),式中n代表微蒸馏时间。

$$\gamma(n) = \frac{^{192}\text{Os 计数}(n)}{^{193}\text{Ir 计数}(n)} \quad (4)$$

$$\varepsilon = \sum_{n=1}^4 \frac{^{192}\text{Os 计数}(n)}{^{193}\text{Ir 计数}(n)} \quad (5)$$

样品 Os 回收率(ω)计算公式如下:

$$\omega = \frac{\gamma(n)}{\varepsilon} \times 100\% \quad (6)$$

根据公式(4)、(5)和(6)计算的Os回收率和测试数据见表4,Os回收率随着微蒸馏反应时间的变化如图2c所示。在考察微蒸馏每小时Os的回收率时,微蒸馏4h的样品计数率为0.9157,明显高于经过更换尖底瓶的样品计数率的总和。微蒸馏过程中,每件样品的微蒸馏效率不可能完全一致,但是两种方法获得的计数率差异较大,在一定程度上说明了在更换尖底过程中Os有一定的损失。经过1h微蒸馏后,Os回收率最高可达到94.8%,再经过3h微蒸馏,Os回收率最高增加了5.1%,可以说明OsO₄的产生主要集中在微蒸馏的第一个小时。

随后考察了经微蒸馏2h和4h后Os的回收率[回收率按公式(1)、(2)和(3)计算],实验中不再更换氢溴酸吸收液。两个样品的Os回收率分别为79.5%和80.7%,基本无差别。在微蒸馏的前2h中,大约80%的Os已经通过微蒸馏富集纯化,而随着微蒸馏时间的增加对提高Os回收率作用较小。因此,在分析实际样品时,对于Os含量较低的样品,将微蒸馏时间设定为4h,以保证样品中Os尽可能多地被氧化,而对于Os含量较高的样品,将微蒸馏

表4 微蒸馏时间对Os回收率的影响

Table 4 Recovery rate of Os under the different micro-distillation time

样品名称	微蒸馏时间	¹⁹² Os 计数(cps)	¹⁹³ Ir 计数(cps)	¹⁹² Os/ ¹⁹³ Ir 测定值	Os 回收率(%)
Os-17	第1个小时	74488	99574	0.7481	94.8
Os-18	第2个小时	1300	54078	0.02403	3.0
Os-19	第3个小时	990	97953	0.01010	1.3
Os-20	第4个小时	621	92711	0.006704	0.8
对照组-4	-	81089	88558	0.9157	假设为100
Os-21	2 h	36214	45893	0.7891	79.5
Os-22	4 h	36148	45105	0.8014	80.7
对照组-5	-	44974	45290	0.9930	-

注: Os-17至Os-20样品的Os回收率按公式(4)、(5)和(6)计算;Os-21和Os-22样品的Os回收率按公式(1)、(2)和(3)计算。

“对照组-4”为从母液中取出20 μL,经4h微蒸馏处理的样品;“对照组-5”为从母液中取出20 μL,直接常规蒸馏处理的样品。

时间缩短为 2 h,可在保证 Os 信号强度的前提下提高实验效率。

3 结论

通过探讨微蒸馏过程中各实验条件对 Os 回收率的影响,优化了 Os 微蒸馏过程的实验条件,即在溶液蒸干温度为 120℃ 并保持 15 min,微蒸馏温度为 80℃,氢溴酸尖端吸收液为 15 μL ,微蒸馏时间为 2 h 的条件下,可获得 Os 回收率为 80% ~ 90%。与前人研究结果相比,将 Os 回收率提高了 10% ~ 25%,保证了 NTIMS 测量中 Os 的信号强度和测量精度,尤其是对于中酸性岩浆岩、热液硫化物等 pg 级地质样品的分析测试具有重要意义。此外,对于 Os 含量较高的样品只需微蒸馏 2 h,Os 的回收率仍可达到 80%,在一定程度上提高了化学流程处理效率。

本研究中,详细探讨了 Os 吸收液蒸发条件、微蒸馏温度、吸收液体积、微蒸馏时间等实验条件对 Os 回收率的影响。然而,还有多种因素会对 Os 回收率造成不同程度的影响,如样品类型、杂质含量、氧化剂浓度及用量等,以及在 NTIMS 测量过程中,发射剂的配比、铂带前处理、点带电流、时间等都会影响 Os 信号强度,在 Re - Os 同位素定年测试中,如何进一步提高样品中 Os 回收率以及采取更加合适的前处理方式提高 Os 测试信号强度,仍需开展深入研究。

4 参考文献

[1] Selby D, Creaser R A. Re-Os geochronology and systematics in molybdenite from the Endako porphyry molybdenum deposit, British Columbia, Canada [J]. *Economic Geology*, 2001, 96(1): 197 - 204.

[2] Du A D, Pirajno F, Qu W J, et al. Re-Os molybdenite and Ar-Ar phlogopite dating of Cu-Fe-Au-Mo (W) deposits in Southeastern Hubei, China [J]. *Mineralogy & Petrology*, 2007, 90(3-4): 249 - 270.

[3] 屈文俊,陈江峰,杜安道,等. Re - Os 同位素定年对岩浆型 Cu - Ni 硫化物矿床成矿时代的制约[J]. *矿床地质*, 2012, 31(1): 151 - 160.

Qu W J, Chen J F, Du A D, et al. Re-Os dating: Constraints on mineralization age of magmatic Cu-Ni sulfide ore deposit [J]. *Mineral Deposits*, 2012, 31(1): 151 - 160.

[4] 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.

[5] Kendall B S, Creaser R A, Ross G M, et al. Constraints on the timing of marinoan 'Snowball Earth' glaciation by ^{187}Re - ^{187}Os dating of a neoproterozoic, post-glacial black shale in Western Canada [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2004, 222(3-4): 729 - 740.

[6] 李超,屈文俊,王登红,等. Re - Os 同位素体系在沥青及灰岩中的应用研究:以青海玉树地区东莫扎抓铅锌矿为例[J]. *矿物学报*, 2011(增刊): 602 - 603.

Li C, Qu W J, Wang D H, et al. Application of Re-Os isotopic system in bitumen and limestone: The example of Dongmohazhua Pb-Zn deposits, Yushu area, Qinghai Province [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2011 (Supplement): 602 - 603.

[7] 裴浩翔,付勇,李超,等. 贵州道坨锰矿成矿时代及环境的 Re - Os 同位素证据 [J]. *科学通报*, 2017, 62(28-29): 3346 - 3355.

Pei H X, Fu Y, Li C, et al. Mineralization age and metallogenic environment of Daotuo manganese deposits in Guizhou: Evidence from Re-Os isotopes [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62(28-29): 3346 - 3355.

[8] Mahdoui F, Reisberg L, Michels R, et al. Effect of the progressive precipitation of petroleum asphaltene on the Re-Os radioisotope system [J]. *Chemical Geology*, 2013, 358(4): 90 - 100.

[9] 王杰,腾格尔,刘文汇,等. 川西梁山梁下寒武统沥青脉油气生成时间的厘定——来自于固体沥青 Re - Os 同位素等时线年龄的证据 [J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(7): 1290 - 1298.

Wang J, Tenger, Liu W H, et al. Definition of petroleum generating time for Lower Cambrian bitumen of the Kuangshanliang in the West Sichuan Basin, China: Evidence from Re-Os isotopic isochron age [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(7): 1290 - 1298.

[10] Creaser R A, Selby D. Re-Os elemental and isotopic systematics in petroleum: A potentially powerful tracer [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(18): 116.

[11] Lu X Z, Kendall B, Stein H J, et al. Temporal record of osmium concentrations and $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ in organic-rich mudrocks: Implications for the osmium geochemical cycle and the use of osmium as a paleoceanographic tracer [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 216(1): 221 - 241.

[12] 段瑞春,王浩,凌文黎,等. 缺氧沉积物及其衍生物的 Re - Os 同位素定年与示踪 [J]. *华南地质与矿产*, 2010(3): 57 - 67.

- Duan R C, Wang H, Ling W L, et al. Progress in Re-Os isotope geochronology and tracing studies of anoxic sediments and their derivatives [J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2010(3): 57 - 67.
- [13] 李杰, 梁细荣, 董彦辉, 等. 利用多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)测定镁铁-超镁铁质岩石中的铼-钨同位素组成[J]. *地球化学*, 2007, 36(2): 153 - 160.
- Li J, Liang X R, Dong Y H, et al. Measurements of Re-Os isotopic composition in mafic-ultramafic rocks by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICPMS) [J]. *Geochimica*, 2007, 36(2): 153 - 160.
- [14] 杜安道, 屈文俊, 李超, 等. 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.
- Du A D, Qu W J, Li C, et al. A review on the development of Re-Os isotopic dating methods and techniques [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2009, 28(3): 288 - 304.
- [15] 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(1): 291 - 300.
- [16] 杜安道, 赵敦敏, 高洪涛. 负离子热表面电离质谱测定中的铼、钨同位素试样化学分离方法研究[J]. *质谱学报*, 1998, 19(3): 11 - 18.
- Du A D, Zhao D M, Gao H T, et al. A study on Re-Os chemical separation method for NTIMS [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 1998, 19(3): 11 - 18.
- [17] 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.
- [18] 李超, 屈文俊, 周利敏, 等. 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.
- Li C, Qu W J, Zhou L M, et al. Rapid separation of osmium by direct distillation with Carius tube [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(1): 14 - 16.
- [19] 周利敏, 高炳宇, 王礼兵, 等. Carius管直接蒸馏快速分离钨方法的改进[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(3): 413 - 418.
- Zhou L M, Gao B Y, Wang L B, et al. Improvements on the separation method of osmium by direct distillation in Carius tube [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(3): 413 - 418.
- [20] 何红蓼, 杜安道, 邹晓秋, 等. 铼-钨测年法中钨的化学行为研究[J]. *分析化学*, 1994, 22(2): 109 - 114.
- He H L, Du A D, Zou X Q, et al. Chemical behavior of osmium in the rhenium-osmium geochronometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 1994, 22(2): 109 - 114.
- [21] Roybarman M. *Mesure du Rapport $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ dans les Basaltes et les Peridotites; Contribution a la Systematique $^{187}\text{Re}-^{187}\text{Os}$ dans le Manteau* [M]. Thesis: Université de Paris VII. 1993.
- [22] 孙卫东, 彭子成, 王兆荣, 等. 负热电离质谱技术在俄同位素测定中的应用[J]. *质谱学报*, 1997, 18(2): 7 - 15.
- Sun W D, Peng Z C, Wang Z R, et al. Application of negative thermal ionization mass spectrometry in Os isotope determination [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 1997, 18(2): 7 - 15.
- [23] Völkening J, Walczyk T, Heumann K G. Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1991, 105(2): 147 - 159.
- [24] Walczyk T, Hebeda E H, Heumann K G. Osmium isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry (NTI-MS) [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1991, 341(9): 537 - 541.
- [25] Birek 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 - 27.
- [26] 刘绪良, 戴冬梅, 高洪涛. 微蒸馏方法分离富集 Os 同位素测定辉钨矿 Os-Os 年龄[J]. *聊城师院学报(自然科学版)*, 2001, 14(3): 36 - 39.
- Liu X L, Dai D M, Gao H T. Osmium isotope separated and enriched to date Os-Os age of molybdenite with method of microdistillation [J]. *Journal of Liaocheng Teachers University (Natural Science)*, 2001, 14(3): 36 - 39.
- [27] 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.
- [28] Sharma M, Chen C, Blazina T. Osmium contamination of seawater samples stored in polyethylene bottles [J]. *Limnology & Oceanography: Methods*, 2012, 10(9): 618 - 630.
- [29] Švorc L, Tomčík P, Durdiak J, et al. Analytical methods for the detection of osmium tetroxide: A review [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2012, 21(1): 7 - 13.
- [30] Reisberg L, Meisel T. The Re-Os isotopic system: A review of analytical techniques [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2002, 26(3): 249 - 267.

Study on the Conditions for Enrichment and Purification of Os by Micro-distillation and Its Application in NTIMS Measurements

LI Xin-wei^{1,2}, YANG Xian-de³, LI Chao^{1,2*}, ZHOU Li-min^{1,2}, ZHAO Hong^{1,2}

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

2. Key Laboratory of Re-Os Isotope Geochemistry, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

3. China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) is used as the measurement method and Ir as the internal standard to measure and monitor the intensity of the Os signal.
- (2) Compared with previous studies, the Os recovery increased 10% – 25% after optimizing the Os micro-distillation experimental conditions.
- (3) The optimum experimental conditions of micro-distillation can meet the Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry (NTIMS) measurement requirements for pg level geological samples, and greatly improves the experimental efficiency.

ABSTRACT

BACKGROUND: Micro-distillation is an important chemical pretreatment technology for the enrichment and purification of Os. It is particularly important to improve Os recovery by optimizing the micro-distillation experimental conditions to ensure the accurate measurement of Os by NTIMS. The micro-distillation temperature, absorbing solution volume, and reaction time have significant influence on the recovery of Os. However, the optimum experimental conditions for micro-distillation are not clear, thus resulting in unstable Os recovery, affecting NTIMS measurement accuracy, and easily resulting in increased Re-Os dating error.

OBJECTIVES: To evaluate the influence of different experimental conditions on the yield of Os during the micro-distillation for improving the recovery of Os, ensuring the intensity and stability of the Os measurement signal by NTIMS.

METHODS: A self-made Os-containing solution was chosen as the research object and ICP-MS was used as the measurement method. The element Ir was used as the internal standard to monitor the Os signal, and the Os recovery was calculated by the sample signal count.

RESULTS: The results show that the maximum recovery of Os was obtained when the HBr solution was evaporated at 120°C for 15 min, the micro-distillation temperature was 80°C, the HBr absorption solution was 15 μL , and the micro-distillation reaction time was 2 h. The Os recoveries were 80% – 90% under the optimum experimental condition.

CONCLUSIONS: Os recovery under the optimum micro-distillation experimental conditions satisfies the measurement requirements of NTIMS, especially for pg level geological samples. It also increases the Os signal intensity and improves the efficiency of experiments.

KEY WORDS: Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry; optimum experimental conditions of micro-distillation; recovery of Os; enrichment and purification of Os