

地质样品铂族元素及 Re-Os 同位素分析进展

漆亮¹, 黄小文^{1,2}

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, 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 精确测定地质样品中低含量的铂族元素及 Re(统称为强亲铁元素)一直是项艰难的工作。近年来地质分析工作者在铂族元素和 Re-Os 同位素样品的消解、分离富集方法以及仪器测定方法等方面作了大量工作。提高了样品量,降低了块金效应;全流程空白值的降低使得检出限得到了大大改善;分析流程更加简便;ICP-MS、MC-ICPMS 及 TIMS 等高灵敏度及高精度仪器的出现使得分析结果更加可靠。这些分析方法的改进使得超低含量的铂族元素及 Re-Os 同位素分析成为可能。随着地球科学的不断发展,对地质样品铂族元素及 Re-Os 同位素分析的要求将越来越高,要求达到更低的检测限。样品的高效引入、分析流程的简化以及高灵敏度、高精度的检测手段将是今后的发展方向。本文对近年来地质样品中铂族元素及 Re-Os 同位素分析中所涉及的样品消解、分离富集方法及测定方法等研究成果进行了评述。

关键词: 铂族元素; Re-Os 同位素; 分析测试; 进展

中图分类号: P595 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2013)02-0171-19

A Review on Platinum-group Elements and Re-Os Isotopic Analyses of Geological Samples

QI Liang¹, HUANG Xiao-wen^{1,2}

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Accurate determination of platinum group elements and Re, known as highly siderophile elements (HSE), always are difficult tasks. A lot of works of sample digestion, pre-concentration and instrumental measurement for determination of PGE and Re-Os have been reported in the last decade. The sample mass was increased to reduce the nugget effect. The procedure blank was reduced and thus the detection limits were improved. The using of high sensitivity and precision instruments of ICP-MS, MC-ICPMS and TIMS makes the results more reliable. To meet the development of earth science, the requirement of detection limits for PGE and Re-Os will be much lower in the future. High efficiency of sample introduction, simplified the sample pretreatment and using high sensitive and precise instruments are the future direction for PGE and Re-Os analyses. In this paper, methods of sample digestion, pre-concentration and instrumental measurement for platinum-group elements and Re-Os isotopes are reviewed.

Key words: Platinum-group elements; Re-Os isotopes; Analytical techniques; Progress

铂族元素(简称 PGEs)包括锇(Os)、铱(Ir)、钌(Ru)、铑(Rh)、铂(Pt)和钯(Pd)等 6 个元素。Re 及 PGEs 均为高度亲铁、亲硫元素,相对于地核在地壳和地幔中强烈亏损。在壳-幔分异过程中,Re 是中等程度的不相容元素富集在地壳中,而 PGEs 表现出相容性富集于地幔。Re 及 PGEs 在地壳中含量极低($10^{-12} \sim 10^{-9}$),Re 主要富集在黑色页岩以及

一些硫化物中,比如辉钼矿,PGEs 主要以硫化物或合金的形势存在于幔源基性、超基性岩有关的 Cu-Ni-PGE 硫化物矿床中。铂族元素是了解部分熔融、核-幔和壳-幔相互作用、硫化物分异、结晶分异、岩浆演化及成矿作用有效的示踪剂。Re-Os 同位素体系已被广泛应用于同位素定年、矿床成因、地幔演化、海洋环境的研究中。因此,准确测定地质样

收稿日期:2012-06-12 收到,07-30 改回

第一作者简介:漆亮(1964—),男,研究员,研究方向:铂族元素及 Re-Os 同位素。E-mail: qilianghku@hotmail.com.

品中的 Re 及 PGEs 含量具有重要意义。但铂族元素在地质样品中分布极不均匀,铂族矿物极难溶解,且具有块金效应,因此样品的分解、预富集及分析测试都至关重要。

1 样品分解方法

样品的分解是铂族元素及 Re-Os 同位素分析的最关键步骤,直接影响着元素的回收率。将样品完全溶解,并将所分析元素定量的转化成稳定的化合物,构成了 Re 及 PGE 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是样品分解所面临的主要困难。目前使用的分解方法主要有火试金法、碱熔法、酸溶结合碱熔法、Carius 管法及 HPA-S 高温高压法等。

1.1 火试金

火试金法是测定地质样品中铂族元素的经典分析方法,主要有铅试金和硫镍试金两种。

1.1.1 铅试金(Pb-FA) 铅试金是将样品与碳酸钠、硼砂、氧化铅以及还原剂(如面粉或木炭)混合在 1000℃ 熔融,加入银粉或银溶液可以提高铂族元素的回收率。将熔融体倒入铁模中,冷却后取出铅扣,经过灰吹后得到铂族元素银合粒^[1~4]。铅试金可以富集 Au、Pt、Pd 和 Rh 四个元素,但由于不能富集所有铂族元素,且高温下会产生氧化铅蒸汽污染环境,因此近年来应用渐少。

1.1.2 硫镍试金(NiS-FA) 硫镍火试金法是利用样品与镍粉、硫、硼酸钠、碳酸钠和二氧化硅等试剂混合,在约 1100℃ 熔融,当冷却时铂族元素富集在硫化镍扣中,与大量的硅酸盐分离。将镍扣用盐酸溶解,碲共沉淀富集,然后过滤可以使铂族元素与大量的铜镍分离,最后将沉淀溶解,ICP-MS 测定。

火试金法是分析铂族元素的经典分析方法,国内外分析工作者对此方法作了大量的工作^[5~24]。对于不同类型的样品需要采用不同的试剂配比,以达到最佳的分离效果及回收率。例如,用常规试剂配比,很难将铬铁矿完全分解,铬铁矿中 PGE 的回收率仅为 76%~85%^[25]。在熔剂中加入 1:1 的四硼酸锂和四硼酸钠^[26]或加入偏磷酸钠^[27]可以使铬铁矿完全分解。对于有还原性的样品(如黑色页岩)可以在熔剂中加入硝酸钾等氧化剂,对于磁铁矿等氧化性样品可加入面粉或酒石酸钾等还原剂^[17]。如样品中已含有大量的硫,可减少硫用量。样品中大量的 As、Cu、Fe、Sb 和 Zn 等元素也会富集在镍扣中,并且很难溶解。

Asif 等^[18]及 Kolesov 等^[28]用小质量镍扣法

(0.5~1 g)来定量回收铂族元素以降低空白值。Frimpong 等^[19]认为,低含量样品 PGE 的回收率与镍扣的大小关系不大,这些样品用火试金法富集可能会出现较大误差。孙亚莉等^[9]、高洪涛等^[8]、何红蓼等^[24]、吕彩芬等^[23]应用共沉淀法、离子交换法将火试金所用的镍粉进行提纯,大大降低了流程的空白值,其检测限可达 0.01~0.39 ng/g。Oguri 等^[12]设计了一个两次火试金法程序,将火试金分解后的硅酸岩熔渣再用火试金法富集一次,可以使 PGE 回收率提高到 96.7%,但此分析方法费时费力。Ravizza 和 Pyle^[13]应用同位素稀释法,将过滤沉淀的滤纸一半用于 Os 的蒸馏测定,成功地测定了除 Rh 外所有铂族元素。用同位素稀释结合火试金法可以使结果更加可靠,避免回收率偏低引起的误差。

由于溶解镍扣需要花较长时间,将镍扣粉碎至小颗粒可加速镍扣的溶解,但可能会造成损失或交叉污染^[29,30]。Sun 和 Sun 等^[7]在熔剂中加入 Fe 粉,所形成的镍扣在水中很快碎裂成粉末,这样可加速镍扣的溶解,并且可以避免交叉污染。在封闭的容器中溶解镍扣可减少 HCl 的损失^[22]。Gros 等^[10]利用一个半开放体系溶解镍扣,也可避免酸损失。S/Ni 值严重影响镍扣的溶解速度,过大的 S/Ni 值会形成 NiS₂,此化合物很难用 HCl 分解,当 S/Ni 值为 0.5 时形成 Ni_{1-x}S,该化合物很容易被 HCl 分解^[10]。

传统的火试金法 Re 的回收率很低,不能实现 PGE 和 Re-Os 同位素的同步测定。Sun 等^[14]在熔剂中用 Na₂B₄O₇ 代替 Na₂CO₃ 可使 Re 的回收率提高至 75%,其原因可能是使用 Na₂B₄O₇ 可使熔剂的碱度下降,使 Re 形成 Re⁴⁺,因 Re⁴⁺ 的离子半径与 Fe²⁺ 相似,从而提高 Re 的回收率。

火试金法的优点是取样量大,可以克服块金效应,所有的铂族元素均能被富集,并且镍扣可用于激光融蚀直接测定^[11,31],但此方法的最大缺点是常使用大量试剂,而且这些试剂除镍粉外不能提纯。即使所有的试剂空白值都很低,所使用的粘土坩锅也是一个潜在的污染源,且不可避免,因为在样品熔融过程中,大量的坩锅材料将被熔出。这些坩锅材料中 Ir、Ru 和 Os 的含量可能与玄武岩在同一数量级。火试金的另一个缺点是 Te 共沉淀后大量的 Cu 和 Ni 严重干扰低含量 Ru、Rh 和 Pd 的测定,虽然 Zhou 等^[20]用改进的校正方法对 Cu 和 Ni 的干扰进行了校正,但对于低含量铂族元素样品仍然会造成

很大的误差。使用阳离子交换树脂分离碲共沉淀后溶液中的大量 Cu 和 Ni, 可使测定结果更可靠^[32,33]。使用火试金法富集铂族元素, 要求实验人员具有丰富的经验, 因不同类型的样品要求不同的熔剂配比。

1.2 卡洛斯管法和 HPA-S 高压消解法

卡洛斯管方法(Carius tube)最初是用浓硝酸在密封的厚壁玻璃管中于 250~300℃ 分解有机样品^[34]。上世纪 40 年代, 美国国家标准局利用卡洛斯管分解难溶矿物^[35,36]。该方法是用逆王水在密封的玻璃管中于 220~240℃ 分解样品, 在高温高压下铂族矿物除铬铁矿不能完全被分解外均能被王水有效的分解。由于所用的酸很容易用亚沸蒸馏提纯, 并且由于密封、试剂用量少, 因此该方法是所有方法中空白值最低的(空白值一般为 Pt、Pd 小于 40 pg, 其他铂族元素小于 5 pg)。由于卡洛斯管分解方法具有低空白值、可同时测定 PGE 和 Re-Os 同位素的特点, 被广泛用于地质样品的分析^[37~53]。

在高温高压和强氧化性条件下, 铂族元素被氧化成最高氧化态, 并与稀释剂达到完全平衡。一般玻璃制作的卡洛斯管其空白值相对较高, 而用石英制作的卡洛斯管空白值极低, Rehkämper 等^[44]在卡洛斯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, 降低了铂族元素的流程空白值(1~15 pg/g)。

卡洛斯管法由于是密闭溶样, 在加热过程中管内压力升高, 容易导致卡洛斯管爆炸, 因而样品与试剂的用量尤为重要。对于 Re 及 PGE 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使试剂用量增加, 从而增大卡洛斯管爆炸的可能性。为此, 很多分析者做出了各种改进^[40,45,48,51,54~56]。Becker 等^[51]在石英卡洛斯管中于 345℃ 分解 2~3 g 样品, 将该卡洛斯管置于不锈钢压力容器内, 放入 20 g 干冰, 加热时干冰产生的外压将抵消卡洛斯管的内压, 该方法可使橄榄石、尖晶石完全分解, 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卡洛斯管, 且操作过程繁琐。Qi 等^[48,54]将卡洛斯管置于高压釜中, 在高压釜加入水, 水在高温下产生的外压将会抵消卡洛斯管中由酸溶液产生的内压, 避免了传统的卡洛斯管在高温高压下可能发生爆炸的危险。该方法可以增大取样量至约 10 g, 提高溶样温度至 300℃, 对基性、超基性岩以及铬铁矿都能很好的分解。该方法具有成本低, 高压釜易维护等优点。

对于硅酸岩样品, Walker 等^[55]提出在样品装入卡洛斯管前, 先用 HF 酸进行去硅处理, 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, 这样既可以增大取样量, 又可以减少试剂用量。对于黄铁矿样品, 由于与逆王水反应特别激烈, 生成的 Fe³⁺ 可以使 H₂S 还原为单质硫(Claus 效应), 从而阻碍 OsO₄ 的生成^[57], 而加入 H₂O₂ 可有效避免 Claus 效应, 促进 Os 氧化为 OsO₄^[40,56]。Qi 等^[45]采用 HNO₃ 预先分解硫化物, 在自行设计的分解装置中, 产生的气体中少量 Os 用 HCl 吸收, 之后将此 HCl 溶液倒吸回卡洛斯管中, 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 的卡洛斯管可以满足 3 g 黄铁矿的溶解。

HPA-S 方法分解样品的原理与卡洛斯管相同, 样品分解在一个平口的石英管中完成, 用一块石英玻璃和特氟龙膜密封石英管, 在反应腔中注入 0.130 MPa 的 N₂, 在高温反应过程中, 外压大于石英管中的内压, 使得管子可以密封。溶样温度可增加到 320℃, 在较短的时间内就可以将难溶性样品溶解^[58~61]。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。

1.3 碱熔法

用 Na₂O₂、NaOH 碱熔在高温下熔融, 可以快速分解含难溶矿物的硅酸岩地质样品。样品与 5 倍以上左右的 Na₂O₂ 或者 Na₂O₂ 和 NaOH 的混合物置于刚玉坩埚或锆坩埚中, 充分搅匀, 加热至 700℃ 左右熔融, 冷却后经热水提取, 酸化后加热蒸发脱硅, 碲共沉淀分离富集, ICP-MS 测定。Qi 等^[32]用同位素稀释碱熔方法测定了地质样品中铂族元素, 方法检测限为 0.02~0.23 ng/g。靳新娣和朱和平^[62]也用碱熔方法使样品量增加到了 10 g, 检测限达到 0.001~0.009 ng/g, 虽然检测限很低, 但由于样品量过大, 其蒸发脱硅过程会非常困难, 且 Os 没有被测定。其他学者^[63~66]也用碱熔方法结合阴离子交换树脂, 阳离子交换树脂或碲共沉淀分离富集铂族元素, 方法的样品用量也通常为 2 g 左右。由于地质样品中铂族元素具有块金效应, 低样品量将导致方法重复性较差。

碱熔法曾是许多 Re-Os 分析实验室长期使用的方法, 适合于陨石、辉钼矿及页岩等试样的分解^[67~72]。何红蓼等^[68]、杜安道等^[69]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 ¹⁸⁷Os 的空白值仅为 0.0 ng。Stein 等^[70,71]、Markey 等^[72]采用改进的碱熔法, ID-NTIMS 测试, 成功获得了辉钼矿的 Re-Os 年龄。

杜安道等^[73]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。

此方法的优点是所有铂族矿物可以直接被过氧化钠分解,缺点是过氧化钠试剂用量大,通常为样品量的 5 倍以上,且过氧化钠不能被提纯。样品量也不宜过大,通常为 2 g 左右,增大取样量会使得蒸发脱硅过程困难,硅胶会使溶液发生爆沸现象,导致样品损失或样品交叉污染,很难控制。

1.4 酸溶结合碱熔方法

直接用碱熔法分解样品时,样品溶液中大量硅胶体,很难除去,导致样品量不能过大。如仅用王水分解样品,铂族元素回收率偏低^[74]。预先用氢氟酸和王水先分解样品,可使样品中大量二氧化硅挥发除去,氟化物沉淀用硼酸络合除去,然后只需用少量过氧化钠熔融分解难溶的铂族元素矿物,可达到将样品完全分解,并增加样品量至 10 g 左右,将碱熔和酸溶的溶液合并,然后用碲共沉淀分离富集铂族元素,ICP-MS 测定^[33]。此方法的优点是除过氧化钠外所有试剂均可以提纯,因而流程空白值非常低,样品量也可以增加到 10 g,可以满足基性岩中低含量铂族元素分析要求。但此方法的最大缺点是不能测定 Os,因为在样品溶解过程中 Os 已挥发损失。Todand 等^[75]和 Jarvis 等^[76]应用微波酸溶样结合碱熔分解样品,阳离子交换分离富集,样品使用量为 0.5~1.0 g,空白值为 0.001~0.010 ng/g。Gupta 等和 Enzweiler 等^[63,77]应用酸溶结合碱熔方法分解样品,用阴离子交换、碲共沉淀富集铂族元素,检测限达 0.3~2.0 ng/g。

1.5 小结

综上所述,火试金法具有取样量大、可以克服块金效应、富集全部铂族元素的特点,但其流程空白值相对较高,对玄武岩等低含量样品铂族元素的测定有困难。碱熔可快速分解样品,但由于蒸干脱水步骤难于控制,不适合于大取样量样品的分析。酸溶结合碱熔方法可以增加取样量至 10 g,空白值也较低,但由于 Os 挥发损失不能测定其含量。卡洛斯管及 HPA-S 方法可以测定 Re 及全部铂族元素,且具有极低的空白值,基本可以满足基性岩中铂族元素的分析要求,但二者的取样量均不超过 2 g,难于克服铂族元素的块金效应,重现性仍较差。改进的卡洛斯管法可增加取样量至 10 g,是分析低含量

PGE 和 Re-Os 同位素较好的方法。

2 分离富集方法

2.1 铂族元素的分离富集方法

大量样品经分解后,样品溶液中含有大量的基体元素和干扰元素,必须将铂族元素从大量基体中分离出来并富集后才能测定。分离富集的方法主要有碲共沉淀法和离子交换分离法。其他方法如溶剂萃取等分离铂族元素的方法报道不多^[47]。

2.1.1 碲共沉淀法 共沉淀分离富集的原理是:在大量基体溶液中,通过还原或调整酸度等手段将分析物沉淀出来,由于分析物的浓度非常低,不能自行沉淀,需要一个大量的沉淀将分析物一起沉淀下来。含铂族元素的样品经过消解后,将溶液蒸干,然后转化为 HCl 介质,加入约 2 mg Te 溶液,用 SnCl₂ 将铂族元素和 Te 都还原为金属态,这样大量的 Te 就和铂族元素共沉淀出来。通过过滤即可将铂族元素与大量基体和干扰元素分离。该方法可以从大约 10 g 左右的样品中分离富集除 Os 外的所有 PGE 和 Au,因而得到广泛应用^[7,10,12,20,22,32,33,63,64,78~81]。除 Te 可用于共沉淀剂外,As、Se 和 Hg 在 SnCl₂ 还原过程中也被还原,也可用作共沉淀剂,但目前最常用的还是 Te 共沉淀。

PGE 共沉淀分离时,Pt、Pd 和 Rh 三个元素的回收率通常大于 95%,而 Ru 和 Ir 的回收率较低,且不太稳定。Amossé 等^[81]在共沉淀过程中盖上表面皿,使温度保持微沸约 1 h,可以大大提高 PGE 的回收率。利用 Te 和 Se 作为共沉淀剂,加入 KI 作为共沉淀的催化剂,在特氟龙密封溶样罐中加热至 120℃ 约 1 h,可以提高 Ru 和 Ir 的回收率。

样品中大量的 Fe 存在严重影响 Te 共沉淀,如果 Fe 浓度过高,虽然 SnCl₂ 可以将 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺,但在加热过程中,Fe²⁺ 可以氧化 Te 沉淀,使 Te 沉淀过程不能进行。虽然增加溶液体积可以使共沉淀过程勉强进行,但 PGE 的回收率偏低。Qi 等^[82]用 HF 和 HNO₃ 在一个 120 mL 的密闭溶样罐中分解样品,样品中大部分 Fe 生成了 Fe 硝酸盐沉淀而除去,基本没有出现 Te 沉淀被溶解的现象。

2.1.2 离子交换树脂法 阳离子和阴离子交换树脂均可用于 PGE 的分离富集。用阳离子交换树脂柱分离时大部分基体及干扰元素保留在交换柱上,而所有的铂族元素则以氯阴离子形式通过交换柱。用阴离子交换树脂分离时铂族元素(Rh 除外)以阴离子形式富集在树脂上,而基体元素和大部分其他

金属离子则通过交换柱,然后用 HNO_3 将 PGE 洗脱下来。

用阳离子交换树脂(如 Dowex AG 50W \times 8)分离 PGE 时,由于所有基体元素及其他金属离子都富集在树脂上面,而树脂的吸附能力是有限的,因此样品量一般不能超过 1 g,且树脂用量较大^[60,61,65,83,84],30 mL 阳离子树脂对应约 2 g 的样品量^[85]。较小的样品量使得块金效应明显增加,结果不稳定。另外,由于基性岩样品中 Ru 和 Ir 含量低,较低的取样量使其检出限明显高。阳离子交换树脂分离的另一个缺点是对 PGE 测定产生严重干扰的元素 Zr 和 Hf 不能分离。李杰等^[86]用钽试剂螯合树脂将阳离子树脂分离后溶液中 Zr、Hf、Mo 和 W 等元素完全除去。Qi 等^[33]应用 P507 树脂和 1 g 阳离子交换树脂组成的混合离子交换柱将 Te 共沉淀分离富集后溶液中的 Cu、Ni、Zr、Hf 等干扰元素基本除去,使得低含量 PGE 的 ICP-MS 测定结果更加可靠。

阴离子交换树脂(如 Dowex 1 \times 8 和 AG 1- \times 8)由于可以从大量基体元素中分离 PGE,广泛应用于地质样品和环境样品中 PGE 的分离富集^[47,59,63,76,87~92]。但其中单同位素 Rh 的回收率只有 40%~60%,并且其他铂族元素很难完全洗脱。其他阴离子交换树脂,如国产 HHY-10A 大空隙阴离子交换树脂也可用于 PGE 的分离^[93]。

2.2 Re-Os 的分离富集方法

2.2.1 Re 的分离 Re 的分离方法主要有阳离子交换、阴离子交换法和溶剂萃取法等。

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_4^- 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,从而达到分离目的。该方法已广泛应用于地质及环境样品的 Re 及 PGEs 分析中^[60,61,83],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^[60,61]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 过后的残余液转化为 0.1 mol/L HCl,用充填 Dowex AG 50W \times 8 (200~400 目)树脂的阳离子交换柱(长 1 m,内积 13 mL)分离,0.1 mol/L HCl 作为流动液。基体元素(如 Fe^{3+})留在柱上,而 PGE 的氯络阴离子及 ReO_4^- 便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^[67,72,94,95]。对于含

Re 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_2SO_4 、HCl 和 HNO_3 淋洗基体元素及干扰元素,再用 HNO_3 洗脱 Re。国内外学者对此法做了大量的研究^[53,96~98]。孟庆等^[97]对阴离子交换树脂 AG1 \times 8 的过柱效率及 HNO_3 浓度对 Re 洗脱效果进行了研究,将蒸馏 Os 后的残余液蒸干,加入 0.4 mol/L HNO_3 并加热溶解,离心,将上层清液倒入柱中,用 0.8 mol/L HNO_3 洗杂质,用 8 mol/L HNO_3 洗脱 Re。此方法过柱率在 90%以上,14 ng 的 Re 标准溶液的洗脱实验表明,4 mL 8 mol/L HNO_3 可将 ReO_4^- 完全洗脱下来。储著银等^[98]也做了类似研究,将离心后清液倒入已充填 Biorad AG 1 \times 8(100~200 目)树脂的交换柱中,依次用 0.8 mol/L HNO_3 ,1 mol/L HCl,0.8 mol/L HNO_3 冲洗杂质,用 8 mol/L HNO_3 洗脱 Re,此法 Re 的回收率大于 95%。Meisel 等^[96]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 HNO_3 溶解残渣,离心,将上层清液倒入已充填 Biorad AG 1 \times 8(200~400 目)树脂的交换柱中,用 0.8 mol/L HNO_3 洗柱,用 8 mol/L HNO_3 洗脱 ReO_4^- 。该方法省去了上柱之前用 EtOH 或者 40%的 H_2O_2 处理溶液的过程,从而避免了该过程的空白校正。

Malinovsky 等^[53]对离子交换装置进行了改进,柱子为底部带有活塞的标准 12 mL 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 \times 10(50~100 目)。该交换体系易组装,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流程空白。

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^[90,95,99,100]。Shen 等^[95]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 \times 8 树脂(100~200 目),分别用 6 mol/L 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 HNO_3 洗脱 Re。第二次过柱采用的是内径为 0.5 mm 的聚四氟乙烯管,填入 10 μL 的 AG 1 \times 8 树脂(100~200 目),用 0.1 mol/L HNO_3 洗杂质,4 mol/L HNO_3 洗脱 Re。应用此法 Re 的回收率达到 70%。Chen 等^[99]采用了类似的方法提取陨石样品中的 Re,回收率为 75%~95%。Rehkämper 和 Halliday^[90]采用 1.25 mL 的小尺寸交换柱来分离地质样品中的 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 HNO₃ 洗脱样品中的大部分基体元素,接着用 0.8 mol/L HNO₃ 洗脱 Zn、Cd,最后用 11 mol/L HCl、8 mol/L HNO₃ 和 13.5 mol/L HNO₃ 分别洗脱 Ag、Re 和 PGEs。用此法所得到的回收率为 75%~95%。Tagami 等^[100]在分析岩石和土壤样品时采用 TEVA 树脂(Eichrom Industry Inc.)来交换 Re,基于其对 Re 和 Tc 的高度选择性^[101]。相对于 Rehkämper 等^[90]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^[102]对 F3 型阴离子交换树脂吸附 Re 的效果进行了研究,用 0.5 mol/L HCl 洗杂质元素,4 mol/L HCl 洗脱 Re,可将 Re 与基体元素离子(Cu²⁺、Fe²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Cr²⁺、Ca²⁺、Na⁺)相分离,Re 的回收率为 99.5%。与 Mo³⁺ 共存时,回收率可达 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;若溶液粘稠或有微颗粒,易堵塞柱子;若溶液中杂质离子较多(如 Cr⁶⁺),将降低树脂的交换能力。

汪小琳等^[103]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;大量钼共存条件下,丙酮对 Re 仍有较高的萃取能力而同时钼不被萃取。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^[69,104,105]。杜安道等^[69]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 pH 为 2~5,阳离子交换柱除钠。李超等^[106]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。实验采用 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,只需一

次萃取,节约了时间;但是一次处理的样品量受限制,且丙酮有微毒性,操作要小心。

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 含量较低的样品需用高精度仪器,如负热电离质谱(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^[104]。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 SiO₂ 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 H₂SO₄ 溶解残渣,三苄胺的氯仿溶液或丙酮溶液萃取 Re,再用 NaOH 或 NH₄OH 反萃取,将 Re 从有机相里萃取到水溶液中,此碱性溶液酸化后,再过柱进一步纯化 Re^[42,107~109]。杜安道等^[69,110]在进行辉钼矿 Re-Os 定年时也采用了此方法。杨胜红等^[111]采用 Carius 管溶样,改进的丙酮萃取 Re 法及 743 型强酸性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。

在早期的 Re-Os 定年分析中^[112~114],曾用叔胺萃取 Re。用三苄胺的氯仿溶液将 Re 从 H₂SO₄ 和样品的混合液中萃取出来,然后再用浓氨水反萃取 Re,回收率大于 70%^[55]。Brick 等^[52]采用 3 甲基-1-丁醇在 2 mol/L HNO₃ 介质中萃取 Re,并反萃 Re 于水中。苟体忠等^[115]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 HNO₃ 介质中,用异戊醇分 2 次萃取,再用 28% 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^[116]采用“钼试剂”(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),而将 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。

2.2.2 Os 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、CHCl₃ 或 CCl₄ 萃取法、液溴萃取法。微蒸馏法是目前进行高精度 Os 测定的主要纯化方法。

常规蒸馏法是最早被应用于分离 Os 的方法^[55,110,114]。其原理是根据生成的 OsO₄ 在较低温度下具有挥发性而与其他组分相分离。对于卡洛斯管法及 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(镍铳火试金法及碱熔法),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_4 。常用的氧化剂有王水、 H_2O_2 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 及 HClO_4 等^[55,67]。

在常规蒸馏法中, OsO_4 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^[53,56,117,118]。何红蓼等^[117]和 Sun 等^[118]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% HNO_3 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_3 不断把 Os^{4+} 氧化成 Os^{8+} 。在水介质中,由于 OsO_4 的挥发性,其灵敏度是低价 Os 的 30 倍左右,且高于其他两种介质(5% HCl -5% EtOH , 5% HNO_3)。因此对于常规的 ICP-MS 测试, OsO_4 收集在水中效果最好。Malinovsky 等^[53]也将四种不同的 Os 储存介质的收集效果做了对比,结果表明,1 mol/L NaOH 的收集效率最高,但是溶液中有高浓度的基体 Na 元素,导致 Os 信号强度降低,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 的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。

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,降低了污染的可能,近年来逐渐应用于卡洛斯管溶样方法中^[45,56,119]。

Brauns 等^[56]设计的原位蒸馏装置由 5 部分组成,即标准的卡洛斯管、冷却玻璃管(连接卡洛斯管和 Os 收集装置)、Os 收集装置、载气入口及 H_2O_2 入口。该方法将 OsO_4 直接收集在一个倒立的圆底瓶中,圆底瓶内壁涂有 $2 \mu\text{m}$ H_2SO_4 ,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_4 。除溶解过程外,Os 的整个萃取和回收过程所用试剂量约 502 μL ,而常规的方法所用

试剂用量约 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^[45]在 Brauns 等^[56]的研究基础上,对原位蒸馏装置进行了以下改进:将 H_2O_2 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)管连接到卡洛斯管,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 吸收液的体积降低至 1.5 mL,满足了低含量 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 进行了测定,所得的年龄数据与推荐值吻合得很好,黄铁矿中 Re 和 ^{187}Os 的 5 次重复测定的 RSD 分别为 3% 和 0.02%。最近,李超等^[119]对卡洛斯管原位蒸馏装置也进行仔细研究,采用一次性的常规硅胶管来封闭卡洛斯管,细聚四氟乙烯管作为通气管,直接从卡洛斯管内蒸馏分离 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也会有所差别。一般常规蒸馏法采用的是离线分析,即将 Os 先用吸收液收集,然后用于测试。Malinovsky 等^[53]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使吸收液体积增加。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^[120]将蒸馏瓶连接两根管子,一根通 Ar 气,另一根为 OsO_4 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_4 的释放速率,而且在替换样品溶液过程中,通过控制三个阀门的开关,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^[121]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、Savillex 管及 Erlenmeyer 锥形瓶 3 套不同的装置来蒸馏 Os,在溶液中均充以氩气流作为运载气,蒸馏出的 OsO_4 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。

CHCl_3 或 CCl_4 萃取法其原理是利用溶剂的相

似相容性质,非极性的 CCl_4 可以萃取非极性的 OsO_4 ,由 Crocket 等^[122]首次用于地质样品中 Os 的分析。Cohen 等^[42]采用并发展了此方法,在封闭的 Carius 管中用 CHCl_3 或 CCl_4 从王水介质中萃取 OsO_4 ,然后用浓 HBr 反萃 Os,并对 OsO_4 在 $\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{CCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 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_4 的效率太低,与 CCl_4 或 CHCl_3 萃取 OsO_4 的效率关系不大,且 CCl_4 从王水介质中萃取 Os 的效果较好。王淑贤等^[123]也对王水介质中 CCl_4 萃取 Os, HBr 反萃 Os 的回收率进行了研究,表明 Os 的回收率和 HBr 的反萃方式有关,可能取决于 HBr 还原 OsO_4 为 H_2OsBr_6 的动力学过程,低温不利于 OsO_4 的还原,提高温度和延长放置时间有利于 OsO_4 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^[95]发现使用双瓶亚沸蒸馏(40℃)后的 CHCl_3 ,可将 Os 的本底从 11 ng/L 降到 0.3 ng/L。Becker 等^[49]也发现,用 HPLC 纯级的 CCl_4 比分析纯级的 CCl_4 的流程 Os 本底低 3~5 倍。Nägler 等^[124]研究发现 CCl_4 萃取 Os 的过程中,Os 的损失可达 40%~50%,并发现 CCl_4 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^- 或 NO_3^- ,若形成 ReCl_3 将影响 Re 的分离。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;可以同时进行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_3 和 CCl_4 有毒,整个操作必须在通风柜中进行。

液溴萃取法的原理是根据 OsO_4 在液溴中可以与强还原剂 HBr 反应,形成稳定的 OsBr_6^{2-} 而其他元素发生分离^[52,125,126]。Brick 等^[52]首次提出该方法,具体步骤为:溶样后把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_3 的浓 HNO_3 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_4 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^[52]。Hattori 等^[125]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_4 而损失。该方法使用的器皿小,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。

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^[127] 的博士论文中提出,Brick 等^[52]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 $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 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,用铝箔把锥底杯包好。在电热板上加热,温度控制在 80℃ 左右。溶液中的 Os 被氧化成 OsO_4 ,向上蒸发遇到 HBr 的液滴,即被还原成 Os-Br_6^{2-} 而吸收。3 h 后,70%~90% 的 Os 转移到 HBr 上。然后打开锥底杯,把 HBr 蒸成 1~2 μL 的小体积,便可进行 NTIMS 测试。微蒸馏法可以大大提高 NTIMS 的测量精度。不足之处是 OsO_4 容易渗入聚四氟乙烯容器(约为 0.1%),清洗困难。蒸馏过程可能有 Os 的氧化丢失。

2.3 小结

PGE 的分离富集主要是采用碲共沉淀结合阳离子交换法。采用阳离子交换树脂结合 P507 树脂或者钽试剂螯合树脂可以有效地去除干扰元素 Cu、Mo、Zr、Hf 等。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,在不同介质中的化学性质至关重要。用于 Re、Os 分离的各种装置的改进也是一个重要方面。

3 测试方法

由于地质样品中 Re 及 PGE 含量低,以及它们具有较高的电离能,因此精确的测试技术越发显得重要。

3.1 PGE 测试方法

分光光度法、电化学法、中子活化法、原子光谱法、等离子体质谱法等方法都曾用于 PGE 的分析测试。其中等离子体质谱法是最常用的一种方法。分光光度法和电化学法在 90 年代以前曾被广泛使用,由于现代分析要求更高的灵敏度及更低的检测限,因此中子活化法、原子光谱法和等离子体质谱法具有其独特的优越性。

3.1.1 中子活化法 中子活化法不需要对样品进行化学前处理和预富集,可以直接测定样品中的 PGE。中子活化法(NNA)可分为仪器中子活化法(INNA)和放射化学中子活化法(RNNA)。为了克

服块金效应,获得更高的灵敏度和减少干扰,INNA法常与硫镍火试金法一起使用^[128~130]。由于较低的空白值,相应的可以获得较低的检测限。Hoffman等^[130]应用INNA与硫镍火试金结合的方法获得了Au、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir及Os的检测限分别为0.1、5.5、3.1、0.1和2 ng/g。结合碲沉淀法可以有效的克服Te对Pt的干扰^[130, 131]。侯泉林等^[132]探讨了INNA法中Au对Pt的干扰,U对Ru和Pd的干扰,指出对于大多数超镁铁岩和硫化物矿石其干扰可以忽略或只需进行较小的校正,但基性岩和酸性岩就必须进行校正。Constantin等^[133]应用INNA法测定了17中地球化学标准物质的Ir含量,其测试值与推荐值是一致的。

RNNA法采用放射性化学法分离PGE,对样品类型具有专属性。RNNA法可以有效的避免污染,将载气直接连接到控制器可以校正样品的损失,但是该方法受样品量的限制,且测试的灵敏度和精确度取决于样品的成分。Rh由于具有短周期的核素而不能用RNNA法测试。Parry等^[134]及Artemev等^[135]系统的探讨了不同的放射性化学方法。Stone等^[136]应用RNNA法结合碲沉淀法对Pd、Pt、Ir进行了准确测定。Zajzon等^[137]应用改进的硫镍试金法预富集RNNA法测定了二叠纪/三叠纪边界层中的痕量Ir(pg/g)。

3.1.2 原子光谱法 原子光谱法可分为原子吸收光谱(AAS)和电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES),前者进一步可分为火焰原子吸收光谱(FAAS)和石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)。

FAAS法由于干扰较复杂,较差的灵敏度以及较高的检测限(10~600 ng/g)而不常使用,只能用于高含量、定性或半定量分析^[138]。Reddi和Rao^[139]对FAAS测定PGE的干扰进行了总结。用FAAS法测试之前一般要对样品进行PGE预富集^[140]。Kokya和Farhadi^[141]用改进的液-液萃取法即盐酸硫利达嗪络合进行预富集,FAAS法测定水溶液中的Pd,5次重复测试的相对标准偏差为0.7%,检测限达90 μg/L。Ozturk等^[142]在用FAAS法测试之前用1,5-二苯卡巴脲-Cu²⁺共沉淀Pd²⁺,并对溶液的pH、样品体积、离心时间以及共沉淀试剂的用量进行了优化,使检测限达到0.4 μg/L。

GFAAS法能直接固体进样,相对于FAAS法具有更高的灵敏度以及更低的检测限(低1~2个数量级),在这方面可以与灵敏度较高的NAA法以及ICP-MS法相媲美。不足之处在于测试的重复性较差以及存在着严重的干扰,缺少合适的校正方

法^[143, 144]。Kubarkova等^[145]结合微波消解-悬浮体雾化GFAAS法测定了低含量的PGE。

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)采用等离子体作为离子源,具有较高的电离温度(~10,000 K)而减少了元素干扰,具有检测限低及线性范围宽(5~6个数量级)等特点而被广泛使用。ICP-AES与Pb-FA及王水溶解银合粒方法相结合已广泛用于测定地质样品中的Au、Pt、Pd,与NiS-FA及碲共沉淀相结合可测定全部的PGE^[6, 140]。Su等^[146]采用含咪唑啉族的多孔树脂预富集,孙中华等^[147]采用小试金预富集,ICP-AES同时测定了Au、Pt、Pd。秦永超等^[148]用螯合树脂YPA4进行静态吸附,含待测元素的浓缩物制成悬浮体,采用悬浮体进样/电热蒸发等离子体原子发射光谱(ETV-ICP-AES)直接测定Pt、Pd、Os,它们的检测限分别为0.5、0.7、4 ng/mL。研究表明,非离子型O/W微乳液对ICP-AES测定铂族元素的增敏作用^[149]。Torgov等^[150]用ICP-AES法测定了萃取液和解析液中的PGE,探讨了地质样品中基体元素对PGE元素测试的干扰。

3.1.3 等离子体质谱法(ICP-MS) ICP-MS是20世纪80年代中期发展起来的一种痕量或超痕量分析技术,具有检测限低,灵敏度高,宽广的动态范围,多元素同时测定以及抗干扰能力较强等优点,已被广泛用来测定地质样品中的铂族元素,是PGE测试中最常用的一种方法^[4, 59, 63, 79~81, 88, 151]。Barefoot等^[151]对ICP-MS测定PGE的样品前处理,化学干扰及参考物质做了详细介绍,并针对不同的样品类型包括岩石矿物、土壤及沉积物、水、植物等就方法的有效性分别进行了探讨。

同位素稀释等离子体质谱法(ID-ICPMS)是目前较为常用的一种方法,可以更加准确的测定全部PGE^[13, 32, 33, 47, 59~61, 63, 82, 152]。扇形磁场等离子体质谱(SF-ICP-MS)相对四级杆ICP-MS具有更高的分辨率($\Delta m/m=300\sim 10000$),可以有效的减少杂质元素对PGE测试的干扰^[31, 153]。SF-ICP-MS通常具有小的仪器背景(~0.2 cps)和较高的传导率,在较低的分辨率下测定无干扰的元素检测限最低可以达到pg/L^[153]。结合微波消解、酸溶及火试金等前处理方法,SF-ICP-MS可以有效的测定岩石^[121, 154]及参考物质^[59, 155]中的低含量PGE。

激光剥蚀(LA)是一种固态样品引进技术,不需要进行任何化学前处理,避免了样品的污染及丢失,结合ICP-MS或MC-ICPMS可以对样品中的PGE进行原位的定性或者定量分析。除此之外,测定样

品中元素的空间分布是 LA 进样的一个重要应用。LA-ICPMS 具有较宽范围的空间分辨率,较高的精确度及较低检测限等^[156,157]。波长,剥蚀半径,剥蚀频率的选择,基体匹配对于 LA-ICPMS 分析来说都是至关重要的。除了基体匹配的外部标准外,使用内标校正基体效应也是非常必要的。Wilson 等^[158]详细描述了测定硫化物中的 Pt、Ir、Au 时用于校正的标准物质的制备过程。除了用固体标准物质进行校正外,超声雾化的溶液校正也常配合使用^[159]。Campbell 和 Humayun^[160]用 LA-ICPMS 方法以 Co 为内标测定了铁陨石中的 PGEs 和 Au,并与其他分析技术(离子探针和 LA-MC-ICPMS)进行了对比^[161],得出了相反的结论,但并未给出原因。LA-ICP-MS 方法同样适用于铁锰地壳^[162]、自然玄武岩玻璃^[21]、硅酸岩、硫化物、铬铁矿^[163]、标准物质^[11,164]的 PGEs 分析。

3.2 Re-Os 测试方法

传统的 Re-Os 同位素研究的最大困难可能是无法用常规的质谱技术测定 Re 和 Os,由于这两个元素具有较高的电离能(Os 大约为 7.9 eV,Re 大约为 8.7 eV)。最早的尝试始于 19 世纪 60 年代用电子轰击 OsO₄^[165]测定样品中的 Os。二次离子质谱(SIMS)^[166]、共振离子质谱(RIMS)^[113]以及两种质谱的结合^[167,168]曾尝试用来克服这个困难。加速质谱(AMS)^[169]以及等离子体质谱(ICP-MS)^[170,171]也曾应用于 Re-Os 的分析。20 世纪 90 年代初测试技术得到较大进步,由于发现 Re、Os 容易被电离成负离子 ReO₄⁻和 OsO₃⁻而可以用负离子热电离质谱法(N-TIMS)测定^[172,173]。用该技术测定小于 5 ng(法拉第杯接收)和 70 pg(二次离子倍增器接收)的 Re 和 Os,精度优于 5%^[172]。

就目前而言,最常用的方法就是 N-TIMS 和 ICP-MS 法。其中 ICP-MS 又包括四级杆质谱(Q-ICPMS)、扇形磁场等离子体质谱(SF-ICP-MS)、多接收等离子体质谱(MC-ICPMS)以及与激光剥蚀(LA)系统的联用。

3.2.1 N-TIMS 方法 该方法由于质量分馏小,稳定性好,精度高,已被广泛应用于地质样品中 Re、Os 测定^[72,110,174~177]。如前所述,Creaser 等^[172]、Völkening 等^[173]和 Walczyk 等^[178]先后介绍了应用负离子热电离质谱测量 Re-Os 同位素组成的方法。在氧化环境和加发射剂条件下,通过加热电离带使 Os 形成 OsO₃⁻,Re 形成 ReO₄⁻,两者以负离子簇形式进入磁场,阴离子束垂直磁力线运动而发生偏转,

再聚焦后用法拉第杯或者电子倍增器接收信号。负离子状态下的 Re、Os 的电离效率分别可达到 10%和 20%。相对于 SIMS 和 RIMS 技术,该方法对样品中的 Os 含量要求降低了四个数量级。

用 N-TIMS 分析 Os 同位素时发射剂的选择至关重要。Os 溶液通常以 OsCl₂⁻或 OsBr₂⁻形式固着于金属 Pt 带上,并用含 Ba 或 La 的溶液作发射剂,也可加入少量的 Na。研究表明,用 Ba(OH)₂-NaOH 代替 Ba(NO₃)₂或 Ba(OH)₂^[49,174,179,180],可明显提高 Os 的发射效率。往离子源中通入微量的 O₂可提高 Os 和 Re 的氧化物负离子电离效率^[174,178],由于 Re 主要以 ReO₄⁻形式发射(通常 ReO₄⁻/ReO₃⁻>10,000),因此微量的 Re 存在对 Os 同位素比值的测试影响不大。

PGEs(除 Os 外)或杂质元素与氧的结合可对 Os 同位素的测试造成不同程度的影响或干扰。等概率模型常用来进行 Re、Os 测试中的氧同位素校正^[181,182]。Liu 等^[183]等采用在线校正 Os¹⁶O₂¹⁷O⁻、Os¹⁶O₂¹⁸O⁻和 Re¹⁶O₃¹⁸O⁻离子对 Re、Os 同位素测试的干扰。除了氧同位素校正外,质量分馏校正也是非常重要的。郑磊等^[184]提出分别对未加稀释剂和已加稀释剂的 Os 同位素测试的氧同位素干扰校正和质量分馏校正方法。在未加稀释剂情况下,可采用美国 Finnigan MAT 公司的推荐值²⁴⁰M/²³⁶M=3.092203 或者采用与¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值无关的²⁴⁰M/²³⁸M=1.553624 归一化基准值进行质量分馏校正。在已加稀释剂时,用循环迭代方法同时进行氧同位素干扰校正和质量分馏校正,最终得到样品的 Os 含量和¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 值。Luguet 等^[180]报道了 N-TIMS 测试¹⁸⁴Os/¹⁸⁸Os 和¹⁸⁶Os/¹⁸⁸Os 时存在的多原子干扰及质量分馏,并提出了相应的校正方法。

N-TIMS 法的不足之处就是样品制备过程比较繁琐,且 Re 容易受到仪器的污染。若 Re 污染主要来自 Pt 带,则可用高纯 Ta 带^[185,186]或 Ni 带^[95]代替 Pt 带能明显降低 Re 的本底值。若 Re 的本底来自仪器的记忆效应,则采用 ICP-MS 来测 Re。

3.2.2 ICP-MS 20 世纪 80 年代人们便尝试使用 ICP-MS 来测试 Os 同位素组成^[170,171,187]。Russ III 等^[187]提出将挥发性的 OsO₄随氦气载气直接带人 ICP-MS 的等离子体炬管中测定 Os 同位素比值,Hassler 等^[121]发展了此方法,应用于 SF-ICP-MS,与 N-TIMS 相比,样品的电离效率高出一个数量级。与 PGE 测试相似,ID-ICPMS 法同样是 Re-Os 测试的经典方法^[40,47,48,53,61,96,120]。

高分辨或者多接收等离子体质谱在测试 Os 同位素组成方面有着独特的优势而被广泛使用^[41,58,188~194]。Boulyga 等^[192]分别采用 SF-ICP-MS、Q-ICPMS(带六极碰撞池)、MC-ICP-MS 测试 Os 同位素组成,精度(2RSD)分别为 0.83%~0.09%、5.5%~0.083%和 0.21%~0.001%。LA 与 MC-ICPMS 的联用使得原位测定样品中的 Re、Os 同位素成为了可能。利用 LA-MC-ICPMS 可以原位测定地幔硫化物^[191,195~197]、PGE 合金^[198,199]及玄武岩玻璃^[200]中 Os 含量。对 PGE 合金进行 Pt-Os 及 Re-Os 定年^[190]或者对辉钼矿进行 Re-Os 定年^[201]是 LA-MC-ICPMS 方法应用的一个重要方面。此外,该方法还可以用于辉钼矿内 Re 和 Os 之间的失藕问题的探讨^[202,203]。

用 ICP-MS 测定 Os 同位素组成的缺点是仪器的记忆效应很强,有学者提出用 5% 氨水来解决^[53]。然而,这会导致 Os 发生还原而难以呈挥发状态进行质谱测定。使用小体积的喷射雾化器及 Teflon 材料的进样管道似乎可以减弱记忆效应^[47]。氧化性试剂^[204]或者还原性试剂^[47,205]都曾尝试用来清洗进样系统。Sun 等^[118]曾尝试使用 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ SnCl_2 溶液冲洗进样系统,Os 的信号在 4 分钟内从 10000 cps 降到 100 cps,但是当用 5% HNO_3 冲洗残余的 SnCl_2 时 Os 信号又回升了。实验表明,用 30% H_2O_2 和 5% HNO_3 交替清洗进样系统,Os 信号(10000 cps)在 10 分钟内可以降到本底值^[118]。

与 N-TIMS 法相比,ICP-MS 法的又一个严重缺点是较大的质量分馏。N-TIMS 的质量分馏一般小于 0.1%,而 ICP-MS 常达到 1%~2%。对于未加稀释剂的含 Os 溶液,可以用内标在线分馏校正,也可用外标校正^[206]。对于已加稀释剂的含 Os 溶液,可以根据稳定 Os 同位素之间的质量分馏和同位素质量之间的函数关系推算¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 的分馏系数,从而对实际测量的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值进行校正^[207]。Re 只有两个同位素,不适合用内标法进行分馏校正,在 Re 的待测溶液中添加 Ir,根据¹⁹¹Ir/¹⁹³Ir 的分馏情况推算 Re 的分馏情况^[120],前提是 Re 和 Ir 的浓度要相当^[193,207]。

3.3 小结

目前,测定 PGE 及 Re 主要采用 ICP-MS,但是需注意干扰的校正。由于 OsO_4 在水溶液中的灵敏度较高,ICP-MS 测定 Os 较为常用,但需注意同位素分馏的校正。但是为了获得高精度的同位素比值,NTIMS 或者 MC-ICPMS 更为适用。对于岩浆硫化物矿床中的铂族元素矿物、合金或者铂族元素

含量很高的硫化物矿物,原位测定其 PGE 含量成为了可能。

4 结 语

近十年来,国内外分析工作者在地质样品铂族元素和 Re-Os 同位素分析的样品前处理、分离富集及仪器测定方面都取得了令人瞩目的进展。在样品前处理方面,对火试金、碱熔、微波溶样、酸溶结合碱熔、卡洛斯管溶样、HPA-S、大体积 Teflon-不锈钢套封闭溶样技术进行了改进,提高了分析效率,降低了试剂空白。例如,对镍粉的提纯大大降低了火试金方法的检出限,对火试金的配方进行改进使其可以同时测定铂族元素及 Re-Os 同位素;高压釜结合卡洛斯管溶样方法可以增加取样量及溶样温度,并可以同时测定铂族元素及 Re-Os 同位素;大体积 Teflon-不锈钢套封闭溶样技术使样品前处理更加简便。在铂族元素分离富集方面,对阴、阳离子交换分离、Te-共沉淀富集进行了改进,回收率更高;在铂族元素测定方面,高灵敏度 ICP-MS 的出现极大的降低了铂族元素测定检出限,目前其检出限已达到几个 pg/g 水平,以同位素稀释剂作为内标,使单同位素元素 Rh 的结果更加可靠。原位蒸馏技术使 Os 的分离富集更加简单易行,降低了空白值,简化了分析手续。NTIMS 和 MC-ICP-MS 的引入使 Os 同位素的测定精度更高,在线 Os 同位素的测定技术极大的降低了 Os 的记忆效应,提高了 Os 的利用效率。未来十年将进一步对铂族元素和 Re-Os 同位素的样品前处理、分离富集手段及测定进行改进。高效进样技术的引入将使进样效率更高,更高灵敏度的 ICP-MS 的出现将使检出限进一步降低,将有可能对样品量极少的月壤及陨石样品、铂族元素极度亏损的基性岩、酸性岩等样品进行分析并得到较为可靠的结果。飞秒激光的引入将有可能对矿物微区原位铂族元素及 Re-Os 同位素测定有较大的改善。总之,随着铂族元素和 Re-Os 同位素分析手段的不断改进,其检出限将进一步降低,其应用研究领域将进一步拓展。

参考文献 (References):

- [1] Bugbee E E. A textbook of fire assaying[M]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1957.
- [2] Haffty J, Riley L B, Goss W D. A manual on fire assaying and determination of the noble metals in geological materials[M]. U. S. Geol. Surv. Bull., 1977.
- [3] Van Loon J C, Barefoot R R. Determination of the precious metals: selected instrumental methods[M]. New York: John

- Wiley, 1991.
- [4] Hall G E M, Pelchat J C. Analysis of geological materials for gold, platinum and palladium at low ppb levels by fire assay-ICP mass spectrometry[J]. *Chem. Geol.*, 1994, 115(1-2): 61—72.
- [5] 李春生, 柴之芳, 毛雪瑛, 欧阳宏, 李晓林. 火试金预浓集结合中子活化和电感耦合等离子体质谱法测定铂族元素[J]. *分析化学*, 2001, 29(5): 534—537.
- [6] 刘小荣, 董守安. 铂族元素和金的硫化镍试金预富集在现代仪器分析方法中的应用[J]. *贵金属*, 2002, 23(1): 45—52.
- [7] 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.
- [8] 高洪涛, 屈文俊, 杜安道, 管希云, 孙亚莉, 赵砚卿, 张永保. 低空白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]. *分析化学研究简报*, 1999, 27(5): 566—569.
- [9] 孙亚莉, 管希云, 杜安道. 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.
- [10] Gros M, Lorand J P, Lugué A. Analysis of platinum group elements and gold in geological materials using NiS fire assay and Te coprecipitation, the NiS dissolution step revisited[J]. *Chem. Geol.*, 2002, 185(3-4): 179—190.
- [11] 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]. *Chem. Geol.*, 1995, 124(1-2): 37—46.
- [12] Oguri K, Shimoda G, Tatsumi Y. Quantitative determination of gold and the platinum-group elements in geological samples using improved NiS fire-assay and tellurium coprecipitation with inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)[J]. *Chem. Geol.*, 1999, 157(3-4): 189—197.
- [13] Ravizza G, Pyle D. PGE and Os isotopic analyses of single sample aliquots with NiS fire assay preconcentration [J]. *Chem. Geol.*, 1997, 141(3-4): 251—268.
- [14] 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]. *Appl. Spectrosc.*, 2009, 63(11): 1232—1237.
- [15] Urban H, Zereini F, Skerstupp B, Tarkian M. The determination of platinum-group elements (PGE) by nickel sulfide fire-assay: Coexisting PGE-phases in the nickel sulfide button [J]. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, 352(6): 537—543.
- [16] 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]. *J. Geostand. Geoanal.*, 1998, 22(2): 187—194.
- [17] 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.
- [18] Asif M, Parry S J, Malik H. Instrumental neutron activation analysis of a nickel sulfide fire assay button to determine the platinum group elements and gold[J]. *Analyst.*, 1992, 117(8): 1351—1353.
- [19] Frimpong A, Fryer B J, Longerich H P, Chen Z, Jackson S E. Recovery of precious metals using nickel sulfide fire assay collection: Problems at nanogram per gram concentrations [J]. *Analyst.*, 1995, 120(6): 1675—1680.
- [20] Zhou M, Malpas J, Sun M, Liu Y, Fu X. A new method to correct Ni-and Cu-argide interference in the determination of the platinum-group elements, Ru, Rh, and Pd, by ICP-MS [J]. *Geochem. J.*, 2001, 35(6): 413—420.
- [21] Sylvester P J, Eggins S M. Analysis of Re, Au, Pd, Pt and Rh in NIST glass certified reference materials and natural basalt glasses by laser ablation ICP-MS[J]. *Geostand. Newsl.*, 1997, 21(2): 215—229.
- [22] Sun M, Jain J, Zhou M, Kerrich R. A procedural modification for enhanced recovery of precious metals (Au, PGE) following nickel sulphide fire assay and tellurium co-precipitation: Applications for analysis of geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Can. J. Appl. Spectrosc.*, 1993, 38(4): 103—108.
- [23] 吕彩芬, 何红蓼, 周肇茹, 支辛辛, 李冰, 张勤. 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.
- [24] 何红蓼, 吕彩芬, 周肇茹, 史世云, 李冰. 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.
- [25] Asif M, Parry S J. Study of the digestion of chromite during nickel sulphide fire assay for the platinum group elements and gold[J]. *Analyst.*, 1991, 116(10): 1071—1073.
- [26] Zereini F, Skerstupp B, Urban H. Comparison between the use of sodium and lithium tetraborate in platinum-group element determination by nickel sulphide fire assay [J]. *Geostand. Newsl.*, 1994, 18(1): 105—109.
- [27] Bédard L P, Barnes S J. Improved platinum-group element extraction by NiS fire assay from chromite ore samples using a flux containing sodium metaphosphate[J]. *Geostand. Geoanal. Res.*, 2004, 28(2): 311—316.
- [28] Kolesov G M, Sapozhnikov D Y. Neutron activation determination of noble metals in samples of terrestrial and cosmic origin using microfire assay concentration[J]. *Analyst.*, 1995, 120(5): 1461—1464.
- [29] Boisvert R, Bergeron M, Turcotte J. Re-examination of the determination of palladium, platinum and rhodium in rocks by nickel sulphide fire assay followed by graphite furnace atomic absorption measurements[J]. *Anal. Chim. Acta.*, 1991, 246(2): 365—373.

- [30] McDonald I, Hart R, Tredoux M. Determination of the platinum-group elements in South African kimberlites by nickel sulphide fire-assay and neutron activation analysis[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1994, 289(2): 237—247.
- [31] Barefoot R R. Determination of platinum group elements and gold in geological materials: a review of recent magnetic sector and laser ablation applications[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2004, 509(2): 119—125.
- [32] Qi L, Gregoire D C, Zhou M F, Malpas J. Determination of Pt, Pd, Ru and Ir in geological samples by ID-ICP-MS using sodium peroxide fusion and Te co-precipitation[J]. *Geochem. J.*, 2003, 37(5): 557—566.
- [33] Qi L, Zhou M F, Wang C Y. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19(10): 1335—1339.
- [34] Carius L. Bestimmung von Schwefel, Chlor, Phosphor usw in organischen Substanzen[J]. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1865, 136(2): 129—141.
- [35] 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]. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1944, 33: 457—470.
- [36] Wichers E, Schlecht W G, Gordon C L. Attack of refractory platiniferous materials by acid mixtures at elevated temperatures[J]. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1944, 33: 363—381.
- [37] 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]. *Miner. Deposita*, 2002, 38(5): 585—596.
- [38] 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]. *Econ. Geol.*, 2005, 100(6): 1229—1242.
- [39] 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]. *Chem. Geol.*, 2007, 244(1-2): 74—87.
- [40] 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.
- [41] 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]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, 18(4): 302—309.
- [42] Cohen A S, Waters F G. Separation of osmium from geological materials by solvent extraction for analysis by thermal ionisation mass spectrometry[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1996, 332(2-3): 269—275.
- [43] Shirey S B, Walker R J. Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis[J]. *Anal. Chem.*, 1995, 67(13): 2136—2141.
- [44] 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' J. Anal. Chem.*, 1998, 361(2): 217—219.
- [45] 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]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, 25(4): 585—589.
- [46] Sun Y, Xu P, Li J, He K, Chu Z, Wang C Y. A practical method for determination of molybdenite Re-Os age by inductively coupled plasma-mass spectrometry combined with Carius tube-HNO₃ digestion[J]. *Anal. Methods*, 2010, 2: 575—581.
- [47] 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]. *Chem. Geol.*, 2000, 165(1-2): 87—107.
- [48] Qi L, Zhou M F, 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]. *Geochem. J.*, 2007, 41(6): 407—414.
- [49] 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 Planet. Sci. Lett.*, 2001, 188(1-2): 107—121.
- [50] Qi L, Zhou M F. Determination of platinum-group elements in OPY-1: Comparison of results using different digestion techniques[J]. *Geostand. Geoanal. Res.*, 2008, 32(3): 377—387.
- [51] 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]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70(17): 4528—4550.
- [52] Birck J L, Barman M R, Capmas F. Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples [J]. *Geostand. Newsl.-J. Geostand. Geoanal.*, 1997, 21(1): 19—28.
- [53] 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]. *Anal. Chim. Acta*, 2002, 463(1): 111—124.
- [54] 漆亮, 周美夫, 严再飞, 皮道会, 胡静. 改进的卡洛斯管溶样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.
- [55] 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]. *Anal. Chem.*, 1988, 60(11): 1231—1234.
- [56] Brauns C M. A rapid, low-blank technique for the extraction of osmium from geological samples[J]. *Chem. Geol.*, 2001,

- 176(1-4): 379—384.
- [57] Frei R, Ngler T F, Schnberg 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]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62(11): 1925—1936.
- [58] 杨竞红, 蒋少涌, Brüggmann G. 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.
- [59] 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.
- [60] 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]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, 18(7): 720—726.
- [61] 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]. *Chem. Geol.*, 2004, 208(1-4): 319—338.
- [62] 靳新娣, 朱和平. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中的铂, 钯, 钌, 铑, 铱和金[J]. *分析化学*, 2001, 29(6): 653—656.
- [63] Enzweiler J, Potts P J, Jarvis K E. Determination of platinum, palladium, ruthenium and iridium in geological samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry using a sodium peroxide fusion and tellurium coprecipitation[J]. *The Analyst.*, 1995, 120(5): 1391—1396.
- [64] Jin X, Zhu H. Determination of platinum group elements and gold in geological samples with ICP-MS using a sodium peroxide fusion and tellurium co-precipitation[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, 15(6): 747—751.
- [65] Ely J C, Neal C R, O'Neill J A, Jain J C. Quantifying the platinum group elements (PGEs) and gold in geological samples using cation exchange pretreatment and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry (USN-ICP-MS)[J]. *Chem. Geol.*, 1999, 157(3-4): 219—234.
- [66] Kanitsar K, Koellensperger G, Hann S, Limbeck A, Puxbaum H, Stingeder G. Determination of Pt, Pd and Rh by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SFMS) in size-classified urban aerosol samples[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, 18(3): 239—246.
- [67] Morgan J W, Walker R J. Isotopic determinations of rhenium and osmium in meteorites by using fusion, distillation and ion-exchange separations[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1989, 222(2): 291—300.
- [68] 何红蓼, 杜安道, 邹晓秋, 孙亚利, 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.
- [69] 杜安道, 何红蓼, 殷宁万, 邹晓秋, 孙亚利, 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.
- [70] 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]. *Econ. Geol.*, 1997, 92(7-8): 827—835.
- [71] 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]. *Min. Deposita*, 1998, 33(4): 329—345.
- [72] 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.
- [73] 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.
- [74] Gowing C J B, Potts P J. Evaluation of a rapid technique for the determination of precious metals in geological samples based on a selective aqua regia leach[J]. *The Analyst.*, 1991, 116(8): 773—779.
- [75] Todand M M, Jarvi S I, Jarvis K E. Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS[J]. *Chem. Geol.*, 1995, 124(1-2): 21—36.
- [76] Jarvis I, Totland M M, Jarvis K E. Determination of the platinum-group elements in geological materials by ICP-MS using microwave digestion, alkali fusion and cation-exchange chromatography[J]. *Chem. Geol.*, 1997, 143(1-2): 27—42.
- [77] Gupta J G S, Gregoire D C. Determination of ruthenium, palladium and iridium in 27 international reference silicate and iron-formation rocks, ores and related materials by isotope dilution inductively-coupled plasma mass spectrometry[J]. *Geostand. Newsl.*, 1989, 13(2): 197—204.
- [78] Jackson S, Fryer B, Gosse W, Healey D, Longerich H, Strong D. Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with nickel sulphide fire-assay collection and tellurium coprecipitation[J]. *Chem. Geol.*, 1990, 83(1): 119—132.
- [79] Balam V, Mathur R, Banakar V K, Hein J R, Rao C R M, Rao T G, Dasaram B. Determination of the platinum-group elements (PGE) and gold (Au) in the manganese nodule reference samples by nickel sulfide fire-assay and Te coprecipitation with ICP-MS[J]. *Indian J. Mar. Sci.*, 2006, 35(1): 7—16.
- [80] Gomez M B, Gomez M M, Palacios M A. ICP-MS determination of Pt, Pd and Rh in airborne and road dust after tellurium coprecipitation[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, 18(1): 80—83.

- [81] Amossé J. Determination of platinum-group elements and gold in geological matrices by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after separation with selenium and tellurium carriers[J]. *Geostand. Newsl.*, 1998, 22(1): 93—102.
- [82] Qi L, Gao J F, Huang X W, Hu J, Zhou M F, Zhong H. An improved digestion technique for determination of platinum group elements in geological samples[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, 26(9): 1900—1904.
- [83] 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]. *Sci. Total Environ.*, 2004, 325(1-3): 145—154.
- [84] Whiteley J D, Murray F. Determination of platinum group elements (PGE) in environmental samples by ICP-MS: A critical assessment of matrix separation for the mitigation of interferences[J]. *Geochem. Explor. Environ. Anal.*, 2005, 5(1): 3—10.
- [85] Shinotsuka K, Suzuki K. Simultaneous determination of platinum group elements and rhenium in rock samples using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after cation exchange separation followed by solvent extraction[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2007, 603(2): 129—139.
- [86] 李杰, 钟立峰, 涂湘林, 胡光黔, 孙彦敏, 梁细荣, 许继峰. 利用同一化学流程分析地质样品中的铂族元素含量和铼-钨同位素组成[J]. *地球化学*, 2011, 40(4): 372—380.
- [87] Yi Y V, Masuda A. Simultaneous determination of ruthenium, palladium, iridium, and platinum at ultratrace levels by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry in geological samples [J]. *Anal. Chem.*, 1996, 68(8): 1444—1450.
- [88] Dai X, Koeberl C, Frschi H. Determination of platinum group elements in impact breccias using neutron activation analysis and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after anion exchange preconcentration [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2001, 436(1): 79—85.
- [89] Makishima A, Nakanishi M, Nakamura E. A group separation method for ruthenium, palladium, rhenium, osmium, iridium, and platinum using their bromo complexes and an anion exchange resin[J]. *Anal. Chem.*, 2001, 73(21): 5240—5246.
- [90] 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.
- [91] Jensen K K, Baker J, Waight T, Frei R, Peate D W. High precision Ru, Pd, Ir, Pt, Re and REE determinations in the Stevns Klint cretaceous-tertiary boundary reference material (FC-1) by isotope dilution multiple collector inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Geostand. Newsl.*, 2003, 27(1): 59—66.
- [92] Kovacheva P, Djingova R. Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2002, 464(1): 7—13.
- [93] Li C, Chai C, Yang X, Hou X, Mao X. A new preconcentration method for platinum and gold based on a macropore anion resin HHY-10A[J]. *Talanta*, 1997, 44(7): 1313—1317.
- [94] 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.
- [95] Shen J J, Papanastassiou D A, Wasserburg G J. Precise Re-Os determinations and systematics of iron meteorites [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 60(15): 2887—2900.
- [96] Meisel T, Reisberg L, Moser J, Carignan J, Melcher F, Brüggemann G. Re-Os systematics of UB-N, a serpentinized peridotite reference material[J]. *Chem. Geol.*, 2003, 201(1-2): 161—179.
- [97] 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.
- [98] 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.
- [99] 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]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62(19-20): 3379—3392.
- [100] Tagami K, Uchida S. ICP-MS determination of Re at ultra trace levels in rock and soil samples[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16(6): 669—671.
- [101] Tagami K, Uchida S. Determination of rhenium in environmental samples using an extraction chromatographic resin and ICP-MS[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2000, 405: 227.
- [102] 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.
- [103] 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.
- [104] 杜安道, 赵敦敏, 高洪涛, 屈文俊, 刘敦一. 负离子热表面电离质谱测定中的铼-钨同位素试样化学分离方法研究[J]. *质谱学报*, 1998, 19(3): 11—18.
- [105] 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.
- [106] 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.
- [107] Ravizza G, Turekian K K, Hay B J. The geochemistry of rhenium and osmium in recent sediments from the Black Sea [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55(12): 3741—3752.
- [108] 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 prov-

- inces, China[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58: 257—265.
- [109] 刘华, 屈文俊, 王英滨, 任静, 杜安道, Pasáva 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(4): 245—249.
- [110] 杜安道, 赵敦敏, 王淑贤, 孙德忠, 刘敦一. Carius管溶样-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.
- [111] 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.
- [112] Luck J M, Birck J L, Allegre C J. ^{187}Re - ^{187}Os systematics in meteorites: Early chronology of the Solar System and age of the Galaxy[J]. *Nature*, 1980, 283: 256—259.
- [113] Walker R J, Fassett J D. Isotopic measurement of sub-nanogram quantities of rhenium and osmium by resonance ionization mass spectrometry[J]. *Anal. Chem.*, 1986, 58(14): 2923—2927.
- [114] 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]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1991, 107(2): 150—162.
- [115] 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.
- [116] 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.
- [117] 何红蓼, 杜安道, 邹晓秋, 孙亚莉, 殷宁万. 铼-钨测年法中铼的化学行为的研究[J]. *分析化学*, 1994, 22(2): 109—114.
- [118] Sun Y, Zhou M F, Sun M. Routine Os analysis by isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry: OsO_4 in water solution gives high sensitivity[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16(4): 345—349.
- [119] 李超, 屈文俊, 周利敏, 杜安道. Carius管直接蒸馏快速分离铼方法研究[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(1): 14—16.
- [120] Schoenberg R, Nägler 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]. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2000, 197(1-3): 85—94.
- [121] Hassler D R, Peucker-Ehrenbrink B, Ravizza G E. Rapid determination of Os isotopic composition by sparging OsO_4 into a magnetic-sector ICP-MS[J]. *Chem. Geol.*, 2000, 166(1-2): 1—14.
- [122] Crocket J, Keays R, Hsieh S. Determination of some precious metals by neutron activation analysis[J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1968, 1(6): 487—507.
- [123] 王淑贤, 王守业, 杜安道, 孙德忠. 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.
- [124] Nägler T F, Frei R. “Plug in” Os distillation[J]. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 1997, 77: 123—127.
- [125] 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.
- [126] 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 Planet. Sci. Lett.*, 1998, 154(1-4): 331—347.
- [127] Roy-Barman M. Mesure du rapport $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ dans les basaltes et le péridotites: Contribution de la systématique ^{187}Re - ^{187}Os dans le manteau[J]. Ph. D. thesis, Univ. Paris 1993.
- [128] Li X, Ebihara M. Determination of all platinum-group elements in mantle derived xenoliths by neutron activation analysis with NiS fire-assay preconcentration[J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2003, 255(1): 131—135.
- [129] Tanaka N, Oura Y, Ebihara M. Determination of iridium and gold in rock samples by using pre-concentration neutron activation analysis[J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2008, 278(3): 603—606.
- [130] Hoffman E L, Naldrett A J, Van Loon J C, Hancock R G 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 on large samples[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1978, 102: 157—166.
- [131] Shazali I, Van't Dack L, Gijbels R. Determination of precious metals in ores and rocks by thermal neutron activation/ $[\gamma]$ -spectrometry after preconcentration by nickel sulphide fire assay and coprecipitation with tellurium[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1987, 196: 49—58.
- [132] 侯泉林, 马配学. 中子活化分析铂族元素的干扰反应问题[J]. *岩矿测试*, 1997, 16(1): 18—21.
- [133] Constantin M. Trace element data for gold, iridium and silver in seventy geochemical reference materials [J]. *Geostand. Geoanal. Res.*, 2009, 33(1): 115—132.
- [134] Parry S J. The role of neutron activation with radiochemistry in geoanalysis[J]. *J. Geochem. Explor.*, 1992, 44(1): 321—349.
- [135] Artem'ev O I. Metal extraction in activation analysis[J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1993, 173(1): 125—135.
- [136] Stone W E, Crocket J H. Determination of noble and allied trace metals using radiochemical neutron activation analysis with tellurium coprecipitation[J]. *Chem. Geol.*, 1993, 106(3-4): 219—228.
- [137] Zajzon N, Molnár Z, Weiszburg T G. Ppt range iridium determination by RNAA and application of that method on a Permian/Triassic boundary section, Bálvány, Bükk Mts., Hungary[J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2012, 291(3): 579—586.

- [138] Beamish F E, Van Loon J C, Lewis C L. Analysis of noble metals: overview and selected methods [M]. Vol. 131. London: Academic Press, 1977.
- [139] 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.
- [140] Hall G E M, Bonham-Carter G F. Review of methods to determine gold, platinum and palladium in production-oriented geochemical laboratories, with application of a statistical procedure to test for bias[J]. *J. Geochem. Explor.*, 1988, 30(1-3): 255—286.
- [141] Kokya T A, Farhadi K. Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction for the selective determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectroscopy[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 169(1-3): 726—733.
- [142] Ozturk N, Bulut V N, Duran C, Soylok M. Coprecipitation of palladium (II) with 1, 5-diphenylcarbazite-copper (II) and determination by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Desalination*, 2011, 270(1): 130—134.
- [143] Gupta J. Determination of noble metals in silicate rocks, ores and metallurgical samples by simultaneous multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman background correction[J]. *Talanta*, 1993, 40(6): 791—797.
- [144] Niskavaara H, Kontas E. Reductive coprecipitation as a separation method for the determination of gold, palladium, platinum, rhodium, silver, selenium and tellurium in geological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1990, 231: 273—282.
- [145] Kubrakova I V, Kudina T F, Kuzmin N M, Kovalev I A, Tsysin G I, Zolotov Y A. Determination of low levels of platinum group metals: New solutions[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1996, 334(1-2): 167—175.
- [146] Su Z X, Pu Q S, Luo X Y, Chang X J, Zhan G Y, Ren F Z. Application of a macroporous resin containing imidazole groups to preconcentration and separation of gold, platinum and palladium prior to ICP-AES determination[J]. *Talanta*, 1995, 42(8): 1127—1133.
- [147] 孙中华, 诸壁, 毛英, 王卫国. 小试金富集 ICP-AES 法同时测定试样中的铂、钯、金[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(2): 233—235.
- [148] 秦永超, 江祖成, 白帆, 曾云鹏. 螯合树脂静态富集/电热蒸发(ETV)-ICP-AES 测定铂族元素 Pt、Pd 和 Os[J]. *分析试验室*, 1997, 16(4): 5—8.
- [149] 朱霞石, 郭荣. 非离子型 O/W 微乳液对 ICP-AES 测定铂族元素的增敏作用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, 22(2): 314—316.
- [150] Torgov V G, Korda T M, Demidova M G, Gus' kova E A, Bukhbinder G L. ICP-AES determination of platinum group elements and gold in collective extract and strip product solution in analysis of geological samples[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, 24(11): 1551—1557.
- [151] Barefoot R R. Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, 13(10): 1077—1084.
- [152] 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]. *Geochem. J.*, 2007, 41(6): 407—414.
- [153] Jakubowski N, Moens L, Vanhaecke F. Sector field mass spectrometers in ICP-MS[J]. *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.*, 1998, 53(13): 1739—1763.
- [154] Köllensperger G, Hann S, Prinz G, Stingeder G, Bujatti-Narbeshuber M. Analysis of Ir in Kőfelsit rocks by inductively coupled plasma-sector-field mass spectrometry (ICP-SFMS)[J]. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2001, 370(5): 559—565.
- [155] Hann S, Koellensperger G, Kanitsar K, Stingeder G. ICP-SFMS determination of palladium using IDMS in combination with on-line and off-line matrix separation[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16(9): 1057—1063.
- [156] Günther D, Heinrich C A. Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, 14(9): 1363—1368.
- [157] Russo R E, Mao X L, Liu H C, Gonzalez J, Mao S S. Laser ablation in Anal. Chem. - a review[J]. *Talanta*, 2002, 57(3): 425—451.
- [158] Wilson S A, Ridley W I, Koenig A E. Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17(4): 406—409.
- [159] Pickhardt C, Becker J S, Dietze H J. A new strategy of solution calibration in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for multielement trace analysis of geological samples[J]. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2000, 368(2): 173—181.
- [160] Campbell A J, Humayun M. Trace element microanalysis in iron meteorites by laser ablation ICPMS[J]. *Anal. Chem.*, 1999, 71(5): 939—946.
- [161] Hirata T, Nesbitt R W. Distribution of platinum group elements and rhenium between metallic phases of iron meteorites[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1997, 147(1): 11—24.
- [162] Garbe-Schönberg C D, McMurtry G M. In-situ micro-analysis of platinum and rare earths in ferromanganese crusts by laser ablation-ICP-MS (LAICPMS)[J]. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1994, 350(4): 264—271.
- [163] Ballhaus C, Sylvester P. Noble metal enrichment processes in the Merensky Reef, Bushveld Complex[J]. *J. Petrol.*, 2000, 41(4): 545—561.
- [164] Shibuya E K, Sarkis J E S, Enzweiler J, Jorge A P S, Figueiredo A M G. Determination of platinum group elements and gold in geological materials using an ultraviolet laser ablation

- high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric technique[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, 13(9): 941—944.
- [165] Hirt B, Tilton G R, Herr W, Hoffmeister W. The half-life of ^{187}Re , in *Earth Science and Meteorites*[J]. Geiss E. D. Goldberg, Editors. North Holland Pub, 1963, 273—280.
- [166] Luck J M, Turekian K K. Osmium-187/Osmium-186 in manganese nodules and the Cretaceous-Tertiary boundary[J]. *Science*, 1983, 222(4624): 613—615.
- [167] Blum J D, Pellin M J, Calaway W F, Young C E, Gruen D M, Hutcheon I D, Wasserburg G J. Resonance ionization mass spectrometry of sputtered osmium and rhenium atoms[J]. *Anal. Chem.*, 1990, 62(2): 209—214.
- [168] England J, Reisberg L, Marcantonio F, Zindler A. Comparison of one- and two-color ionization schemes for the analysis for osmium and rhenium isotopic ratios by sputter-induced resonance ionization mass spectrometry[J]. *Anal. Chem.*, 1992, 64(21): 2623—2627.
- [169] Fehn U, Teng R, Elmore D, Kubik P W. Isotopic composition of osmium in terrestrial samples determined by accelerator mass spectrometry[J]. *Nature*, 1986, 323(6090): 707—710.
- [170] Bazan J M. Enhancement of osmium detection in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Anal. Chem.*, 1987, 59(7): 1066—1069.
- [171] Lichte F E, Wilson S M, Brooks R R, Reeves R D, Holzbecher J, Ryan D E. New method for the measurement of osmium isotopes applied to a New Zealand Cretaceous/Tertiary boundary shale[J]. *Nature*, 1986, 322: 816—817.
- [172] Creaser R A, Papanastassiou D A, Wasserburg G J. Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium, and iridium[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55(1): 397—401.
- [173] Völkening J, Walczyk T, Heumann K. Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry[J]. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1991, 105(2): 147—159.
- [174] 孙卫东, 彭子成, 王兆荣, 张翼, 方家骏. 负热电离质谱技术在钨同位素测定中的应用[J]. *质谱学报*, 1997, 18(2): 7—15.
- [175] 赵敦敏, 杜安道, 刘敦一. 地质样品中铼、钨同位素比值的负离子质谱测量[J]. *质谱学报*, 1998, 19(3): 35—41.
- [176] Freyrier C, Ruiz J, Chesley J, McCandless T, Munizaga F. Re-Os isotope systematics of sulfides from felsic igneous rocks: Application to base metal porphyry mineralization in Chile[J]. *Geology*, 1997, 25(9): 775—778.
- [177] Mathur R, Ruiz J, Tornos F. Age and sources of the ore at Tharsis and Rio Tinto, Iberian Pyrite Belt, from Re-Os isotopes[J]. *Miner. Deposita*, 1999, 34(8): 790—793.
- [178] Walczyk T, Hebeda E H, Heumann K G. Osmium isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry (NTI-MS)[J]. *Fresenius' Journal of Anal. Chem.*, 1991, 341(9): 537—541.
- [179] Suzuki K, Tatsumi Y. Osmium concentrations and $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios of GSJ reference samples, JB-1a, JA-2 and JP-1[J]. *Geochem. J.*, 2001, 35(3): 207—210.
- [180] Luguet A, Nowell G M, Pearson D G. $^{184}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ and $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ measurements by Negative Thermal Ionisation Mass Spectrometry (N-TIMS): Effects of interfering element and mass fractionation corrections on data accuracy and precision[J]. *Chem. Geol.*, 2008, 248(3-4): 342—362.
- [181] 孙卫东, 彭子成, 王兆荣, Yin Q. 铼钨负热电离质谱测定中的氧同位素校正[J]. *质谱学报*, 1997, 18(3): 1—6.
- [182] Reisberg L, Meisel T. The Re-Os Isotopic System: A Review of Analytical Techniques[J]. *Geostand. Newsl.*, 2002, 26(3): 249—267.
- [183] Liu Y, Huang M, Masuda A, Inoue M. High-precision determination of osmium and rhenium isotope ratios by in situ oxygen isotope ratio correction using negative thermal ionization mass spectrometry[J]. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1998, 173(3): 163—175.
- [184] 郑磊, 支霞臣, 靳永斌. 负热电离质谱法测量 Os 同位素组成的质量分馏校正[J]. *质谱学报*, 2004, 25(4): 193—197.
- [185] Frei R, Nägler T F, Meisel T. Efficient N-TIMS rhenium isotope measurements on outgassed tantalum filaments: Very low filament blanks determined by a “standard addition” approach[J]. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1996, 153(2-3): L7—L10.
- [186] Hattori K, Menagh D P, Cole T J S. Low blank isotope ratio measurements of rhenium, osmium, and platinum using tantalum filaments with negative thermal ionization mass spectrometry[J]. *Anal. Chem.*, 1998, 70(19): 4100—4103.
- [187] Russ III G P, Bazan J M, Date A R. Osmium isotopic ratio measurements by inductively coupled plasma source mass spectrometry[J]. *Anal. Chem.*, 1987, 59(7): 984—989.
- [188] Norman M, Bennett V, McCulloch M, Kinsley L. Osmium isotopic compositions by vapor phase sample introduction using a multi-collector ICP-MS[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17(10): 1394—1397.
- [189] Nowell G M, Ctr L, Pearson D G, Horstwood M S A. Precise and accurate $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ and $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ measurements by multi-collector plasma ionisation mass spectrometry (MC-ICP-MS) part I: Solution analyses[J]. *Chem. Geol.*, 2008, 248(3-4): 363—393.
- [190] Nowell G M, Pearson D G, Parman S W, Luguet A, Hanski E. Precise and accurate $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ and $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ measurements by Multi-collector Plasma Ionisation Mass Spectrometry, part II: Laser ablation and its application to single-grain Pt-Os and Re-Os geochronology[J]. *Chem. Geol.*, 2008, 248(3-4): 394—426.
- [191] Pearson N J, Alard O, Griffin W L, Jackson S E, O'Reilly S Y. In situ measurement of Re-Os isotopes in mantle sulfides by laser ablation multicollector-inductively coupled

- plasma mass spectrometry; Analytical methods and preliminary results[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, 66(6): 1037—1050.
- [192] Boulyga S F, Segal I, Platzner T I, Halicz L, Sabine Becker J. Precise isotope analysis of natural and enriched osmium samples using different ICP-MS instruments[J]. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2002, 218(3): 245—253.
- [193] 梁细荣, 李杰, 漆亮, 马金龙. 多接收器等离子体质谱精确测定铼含量及其同位素丰度[J]. *岩矿测试*, 2005, 24(1): 1—6.
- [194] 李杰, 梁细荣, 董彦辉, 涂湘林, 许继峰. 利用多接收器电感耦合等离子体质谱仪(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.
- [195] Hirata T, Hattori M, Tanaka T. In-situ osmium isotope ratio analyses of iridosmines by laser ablation-multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chem. Geol.*, 1998, 144(3-4): 269—280.
- [196] Aulbach S, Griffin W L, Pearson N J, O'Reilly S Y, Kivi K, Doyle B J. Mantle formation and evolution, Slave Craton; constraints from HSE abundances and Re-Os isotope systematics of sulfide inclusions in mantle xenocrysts[J]. *Chem. Geol.*, 2004, 208(1): 61—88.
- [197] Alard O, Griffin W L, Pearson N J, Lorand J P, O'Reilly S Y. New insights into the Re-Os systematics of sub-continental lithospheric mantle from in situ analysis of sulphides[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, 203(2): 651—663.
- [198] Walker R J, Brandon A D, Bird J M, Piccoli P M, McDonough W F, Ash R D. $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ systematics of Os-Ir-Ru alloy grains from southwestern Oregon[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, 230(1): 211—226.
- [199] Malitch K N. Osmium isotope constraints on contrasting sources and prolonged melting in the Proterozoic upper mantle; Evidence from ophiolitic Ru-Os sulfides and Ru-Os-Ir alloys[J]. *Chem. Geol.*, 2004, 208(1): 157—173.
- [200] Sun W, Bennett V C, Eggins S M, Arculus R J, Perfit M R. Rhenium systematics in submarine MORB and back-arc basin glasses; Laser ablation ICP-MS results[J]. *Chem. Geol.*, 2003, 196(1-4): 259—281.
- [201] Košler J, Simonetti A, Sylvester P J, Cox R A, Tubrett M N, Wilton D H C. Laser-ablation ICP-MS measurements of Re/Os in molybdenite and implications for Re-Os geochronology[J]. *Can. Mineral.*, 2003, 41(2): 307—320.
- [202] Stein H, Scherstén A, Hannah J, Markey R. Subgrain-scale decoupling of Re and ^{187}Os and assessment of laser ablation ICP-MS spot dating in molybdenite[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, 67(19): 3673—3686.
- [203] Selby D, Creaser R A. Macroscale NTIMS and microscale LA-MC-ICP-MS Re-Os isotopic analysis of molybdenite; Testing spatial restrictions for reliable Re-Os age determinations, and implications for the decoupling of Re and Os within molybdenite[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, 68(19): 3897—3908.
- [204] Dickin A P, McNutt R H, McAndrew J I. Osmium isotope analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, 3(2): 337—342.
- [205] Gregoire D C. Sample introduction techniques for the determination of osmium isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Anal. Chem.*, 1990, 62(2): 141—146.
- [206] 屈文俊, 杜安道. 电感耦合等离子体质谱法测定辉钼矿中 Re、Os 含量质量分馏效应的校正[J]. *质谱学报*, 2004, 25(增刊): 181—182.
- [207] 杨胜洪, 屈文俊, 杨刚, 杜安道, 陈江峰. 电感耦合等离子体质谱法测量铼和钨同位素比值的质量分馏校正[J]. *岩矿测试*, 2007, 26(1): 4—8.