

CCl₄ 萃取 Os 用于 ICP-MS 测定 Re-Os 年龄的初步研究*

王淑贤 王守业 杜安道 孙德忠
(国家地质实验测试中心 100037)

在 Re-Os 年龄测定中, 对 Os 的分离一般采用传统蒸馏方法^[1,2]。Os 的蒸馏分离方法回收率稳定, 杂质元素的分离效果比较好, 是多年来 Os 的主要分离方法, 但蒸馏方法使用试剂量较大, 不利于全流程空白的降低。近来也有采用溶剂萃取方法分离 Os 以用于 Re-Os 年龄测定^[3]。因此为配合小体积王水(6-8ml) carius tube (230 °C) 溶样方法我们研究了 CCl₄ 萃取 OsO₄、HBr 反萃分离 Os 的方法。CCl₄ 是非极性溶剂, 易于萃取非极性的 OsO₄。HBr 是极性介质, 在与含 OsO₄ 的 CCl₄ 相接触时, OsO₄ 被还原为极性的 H₂OsBr₆, 被反萃到 HBr 中使 Os 与其它杂质元素得到了分离。

1 在王水介质中采用 CCl₄ 萃取 OsO₄ 和 HBr 反萃 Os 的回收率。

含 OsO₄ 试样 (普通 Os) 体积为 5ml (2.5ml 王水+2.5ml 水), 用 CCl₄ 进行 3 次萃取 (3+2+1ml) 和 HBr 进行反萃。为了分相好最好进行离心。用 HBr 反萃 Os 采用三种方式。第一种方法是用 HBr 当日三次反萃 (3+2+1ml), 第二是将 CCl₄ 和 HBr 两相混合在一起放置不同的时间间隔后在低温电热板上缓慢蒸发除去 CCl₄, 使 OsO₄ 被还原, 而转入 HBr 相中。加入适量 ¹⁹⁰Os 稀释剂, 浓缩含 Os HBr 溶液近干, 转入蒸馏瓶中, 并加入 30 ml 4.5mol/L H₂SO₄ 进行蒸馏, 用水吸收蒸出的 OsO₄, 用 ICP-MS 测定 Os 同位素比值, 计算 Os 回收量和全流程回收率。在整个实验过程中室温为 13 °C。Os 的回收率列在表 1 中。

表 1 采用 CCl₄ 萃取 OsO₄ 和 HBr 反萃 Os 的回收率

HBr 反萃方式	Os 加入量 ng	反萃后 回收量 ng	回收率 %
三次反萃	25.80	18.31	71
直接蒸发	25.90	21.07	81
一天后蒸发	25.70	23.26	91
两天后蒸发	25.56	23.96	94

从表 1 可以看出, Os 的回收率和 HBr 的反萃方式有关, 这可能取决于 HBr 还原 OsO₄ 为 H₂OsBr₆ 的动力学过程。13 °C 的室温不利于 OsO₄ 的还原, 提高温度和延长放置时间

*国家自然科学基金项目 批准号: 49973017

有利于 OsO₄ 的还原和 HBr 对 Os 的反萃。

2 用 CCl₄ 萃取分离 OsO₄ ID- ICP-MS 测定辉钼矿 JDC 的 Re-Os 年龄

将辉钼矿样品适量混合 Re、Os 稀释剂，8ml 王水在-50℃乙醇冷却冰冻下封入耐高温高压的厚壁 carius tube 中，外加钢管以防爆炸，保持在 230℃ 8 小时，冷却后仍在-50℃乙醇冷却冰冻下打开。回温后取出部分清液，用等体积水稀释。用 CCl₄ 萃取 Os 三次（5+3+2 ml）（萃取余液留作 Re 的分析），合并三次萃取液，加入 5ml HBr，过夜，在低温电热板上缓慢蒸发除去 CCl₄，继续加热浓缩 HBr 溶液近干，用几滴水转入 25ml 比色管底部，加入约 0.5ml 浓硝酸氧化 Os 到高价，盖紧比色管盖子，过夜，加水至 10 ml，待 ICP-MS 测定 Os 同位素比值。将含 Re 萃取余液蒸发至干，反复加数滴浓硝酸蒸发残渣以除去残留 Os，加入约 10ml 水溶解 Re，取部分上清液稀释数倍，ICP-MS 测定 Re 同位素比值，计算 Re、Os 含量和 Re-Os 年龄。结果列于表 2 中

表 2. CCl₄ 萃取分离 OsO₄ ID- ICP-MS 测定辉钼矿 JDC 的 Re-Os 年龄

样名	样重 g	Re ug/g	¹⁸⁷ Re ug/g	¹⁸⁷ Os ng/g	新法年龄 Ma	老法年龄 Ma
JDC	0.16498	17.8±0.3	11.1±0.2	26.2±0.5	142±4	139±4

从表 2 可见，新法和本实验室老法所得年龄在误差范围内基本一致。

3 结果和讨论

3.1 CCl₄ 萃取 OsO₄ 的方法适于 Re-Os 年龄测定并具有以下优点：

1. 使用试剂量少，有利于空白降低，避免使用较大器皿和试剂用量的传统蒸馏方法。
2. 只用盐酸、硝酸和氢溴酸。试剂容易纯化。
3. 可以同时进行多个样品的化学分离操作，可缩短化学分离时间。
4. 酸溶方法引进的试剂量少且简单，Re 的分离大大简化，省去了萃取和离子交换步骤。
5. 含 Os 的 HBr 反萃液经浓缩后可用于适于负离子热表面电离质谱（NTIMS）测定 Os 的微蒸馏操作，这为建立 Re、Os 含量低的样品的准确测定方法打下了基础。

3.2 该法缺点在于：

1. CCl₄ 有毒性，注意在通风良好的情况下进行操作。
2. 由于同时用 25ml 比色管进行多个样品的多次萃取和反萃操作，容易有交叉污染。操作量大，比较辛苦。
3. 只要注意安全操作，与之相结合的 carius tube 溶样方法一般是安全的，但难免也会发生样品爆炸。一定要采取屏蔽措施避免人身受到伤害。

Primary Study on CCl₄ Extraction of Os for
Re-Os Dating by ICP-MS

Wang Shuxian, Wang Shouye, Du Andao, Sun Dezhong
(National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China)