ICS 73.080
CCS D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0184.7—202X

地质样品同位素分析方法 第7部分：辉钼矿 铼-锇体系同位素年龄测定 电感耦合等离子体质谱法

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 7: Rhenium-Osmium isotopic dating of molybdenite —Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

（报批稿）

202X－XX－XX 发布　　202X－XX－XX 实施

中华人民共和国自然资源部　　发 布

目　　次

前　　言 II
引　　言 IV
1 范围 1
2 规范性引用文件 1
3 术语和定义 1
4 方法原理 1
5 试剂和材料 1
6 仪器和设备 2
7 分析步骤 3
7.1 样品制备 3
7.2 样品分解 3
7.3 分离和纯化 3
7.4 质谱分析 4
8 分析结果的计算和表述 4
8.1 计算所需实验数据 4
8.2 同位素比值的质量分馏校正 4
8.3 铼含量的计算 5
8.4 锇含量的计算 5
8.5 年龄的计算 7
9 精密度 8
10 质量保证和控制 8
附　录　A　（规范性）　稀释剂的配制和标定 9
A.1 稀释剂的配制 9
A.2 稀释剂同位素组成的测定 9
A.3 稀释剂浓度的标定 10
附　录　B　（规范性）　同位素比值标准溶液的配制和标定 12
B.1 铼同位素比值标准溶液的配制和标定 12
B.2 锇同位素比值标准溶液的配制和标定 12
附　录　C　（规范性）　常用辉钼矿铼-锇同位素年龄标准物质 13
附　录　D　（规范性）　同位素稀释法计算所需核参数 14
附　录　E　（规范性）　锇蒸馏装置示意图 15
参　考　文　献 16

前　言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的规定起草。

本文件为 DZ/T 0184-202X 的第 7 部分。DZ/T 0184 已经发布了以下部分

——第1部分：总则和一般规定；
——第2部分：锆石 铀-铅体系同位素年龄测定 热电离质谱法；
——第3部分：锆石 微区原位铀-铅年龄测定 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法；
——第4部分：地质样品 钐-钕体系同位素年龄和钕同位素比值测定 热电离质谱法；
——第5部分：地质样品 铷-锶体系同位素年龄和锶同位素比值测定 热电离质谱法；
——第6部分：脉石英 铷-锶体系同位素年龄测定 热电离质谱法；
——第7部分：辉钼矿 铼-锇体系同位素年龄测定 电感耦合等离子体质谱法；
——第8部分：地质样品 钾-氩体系同位素年龄测定 熔炉法；
——第9部分：地质样品 氩-氩同位素年龄及氩同位素比值测定 熔炉法；
——第10部分：地质样品 碳-14地质年龄测定 液闪能谱法；
——第11部分：碳酸盐岩 铀系不平衡地质年龄和铀钍同位素比值测定 α能谱法；
——第12部分：沉积物 铅-210地质年龄测定 α能谱法；
——第13部分：沉积物 铅-210地质年龄测定 γ能谱法；
——第14部分：沉积物 铯-137地质年龄测定 γ能谱法；
——第15部分：地质样品 铅同位素组成测定 热电离质谱法；
——第16部分：地质样品 铅同位素组成测定 多接收电感耦合等离子体质谱法；
——第17部分：岩石 锇同位素组成测定 负热电离质谱法；
——第18部分：锆石 微区原位铪同位素组成测定 激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法；
——第19部分：硫化物矿物 硫同位素组成测定 二氧化硫法；
——第20部分：硫酸盐矿物 硫同位素组成测定 二氧化硫法；
——第21部分：硫化物矿物 硫同位素组成测定 六氟化硫法；
——第22部分：地质样品 硅同位素组成测定 四氟化硅法；
——第23部分：硅酸盐和氧化物矿物 氧同位素组成测定 五氟化溴法；
——第24部分：水和非含氧矿物包裹体水 氧同位素组成测定 五氟化溴法；
——第25部分：天然水 氧同位素组成测定 二氧化碳-水平衡法；
——第26部分：水 氧同位素组成测定 连续流水平衡法；
——第27部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 连续流磷酸法；
——第28部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 磷酸法；
——第29部分：微量碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 连续流磷酸法；
——第30部分：水中溶解无机碳 碳同位素组成测定 连续流磷酸法；
——第31部分：水中颗粒有机碳 碳同位素组成测定 连续流燃烧法；
——第32部分：水中溶解有机碳 碳同位素组成测定 燃烧法；
——第33部分：天然气单体烃 碳同位素组成测定 连续流燃烧法；
——第34部分：水和含氢矿物 氢同位素组成测定 锌还原法；
——第35部分：水 氢同位素组成测定 连续流水平衡法；
——第36部分：水 氢氧同位素组成测定 激光光谱法；
——第 37 部分：富硼矿物 微区原位硼同位素组成测定 激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱

法。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC93）归口。

本文件起草单位：国家地质实验测试中心。

本文件主要起草人：周利敏、李超、屈文俊、杜安道。

引　言

运用地质样品同位素分析方法行业标准，严格规范分析技术要求，提交客观、可靠的同位素测试数据，是地质调查和地球科学研究工作可持续发展的重要保证。现行的行业标准 DZ/T 0184.1～22-1997《同位素地质样品分析方法》，在地质样品同位素分析工作中发挥了重要作用。然而，自 1997 年发布实施以来一直未作过相应修订。随着地球科学研究的纵深发展，新的同位素实验室、新技术方法与新仪器日益增多，DZ/T 0184-1997 已无法满足实际应用需求，修订该系列标准已是迫在眉睫。

本次修订工作，依据各方法使用和发展状况，将原22个标准修订为21个标准（DZ/T 0184.2-1997与DZ/T 0184.3-1997合并修订为1个方法），新制定16个标准方法。修订后的DZ/T 0184更名为《地质样品同位素分析方法》，由37个部分构成。

——第1部分：总则和一般规定。旨在确立同位素分析中需要遵守的总体原则和相关规则。

——第2部分：锆石 铀-铅体系同位素年龄测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阴离子树脂分离纯化、热电离质谱法测定锆石铀-铅体系同位素年龄的分析方法。

——第3部分：锆石 微区原位铀-铅年龄测定 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法。旨在确立激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法测定锆石铀-铅体系同位素年龄的分析方法。

——第4部分：地质样品 钐-钕体系同位素年龄和钕同位素比值测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阳离子树脂分离纯化、热电离质谱法测定地质样品钐-钕体系同位素年龄和钕同位素比值的分析方法。

——第5部分：地质样品 铷-锶体系同位素年龄和锶同位素比值测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阳离子树脂分离纯化、热电离质谱法测定地质样品铷-锶体系同位素年龄和锶同位素比值的分析方法。

——第6部分：脉石英 铷-锶体系同位素年龄测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阳离子树脂分离纯化、同位素稀释热电离质谱法测定脉石英铷-锶体系同位素年龄的分析方法。

——第7部分：辉钼矿 铼-锇体系同位素年龄测定 电感耦合等离子体质谱法。旨在确立混合酸分解、蒸馏法分离—电感耦合等离子体质谱法测定辉钼矿铼-锇体系同位素年龄的分析方法。

——第8部分：地质样品 钾-氩体系同位素年龄测定 熔炉法。旨在确立熔炉—惰性气体质谱法测定地质样品钾-氩体系同位素年龄的分析方法。

——第9部分：地质样品 氩-氩同位素年龄及氩同位素比值测定 熔炉法。旨在确立熔炉—惰性气体质谱法测定地质样品氩-氩同位素年龄及氩同位素比值的分析方法。

——第10部分：地质样品 碳-14地质年龄测定 液闪能谱法。旨在确立液体闪烁能谱法测定地质样品碳-14地质年龄的分析方法。

——第11部分：碳酸盐岩 铀系不平衡地质年龄和铀钍同位素比值测定 α能谱法。旨在确立α能谱法测定碳酸盐岩铀系不平衡地质年龄和铀钍同位素比值的分析方法。

——第12部分：沉积物 铅-210地质年龄测定 α能谱法。旨在确立α能谱法测定海洋、湖泊沉积物^{210}Pb地质年龄的分析方法。

——第13部分：沉积物 铅-210地质年龄测定 γ能谱法。旨在确立γ能谱法测定海洋、湖泊沉积物中^{210}Pb地质年龄的分析方法。

——第14部分：沉积物 铯-137地质年龄测定 γ能谱法。旨在确立γ能谱法测定海洋、湖泊沉积物中^{137}Cs含量及其地质年龄的分析方法。

——第15部分：地质样品 铅同位素组成测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阴离子树脂分离纯化、热电离质谱法测定地质样品铅同位素组成的分析方法。

——第16部分：地质样品 铅同位素组成测定 多接收电感耦合等离子体质谱法。旨在确立混合酸分解、阴离子树脂分离纯化、多接收电感耦合等离子体质谱法测定地质样品铅同位素组成的分析方法。

——第17部分：岩石 锇同位素组成测定 负热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、四氯化碳萃取分离、微蒸馏纯化、负热电离质谱法测定岩石样品锇同位素组成的分析方法。

——第18部分：锆石 微区原位铪同位素组成测定 激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法。旨在确立激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法测定锆石铪同位素组成的分析方法。

——第19部分：硫化物矿物 硫同位素组成测定 二氧化硫法。旨在确立氧化亚铜法转化收集SO_2、双路进样气体同位素质谱法测定硫化物矿物硫同位素组成的分析方法。

——第20部分：硫酸盐矿物 硫同位素组成测定 二氧化硫法。旨在确立碳酸钠-氧化锌半熔法和五氧化二钒法转化收集SO_2、双路进样气体同位素质谱法测定硫酸盐矿物硫同位素组成的分析方法。

——第21部分：硫化物矿物 硫同位素组成测定 六氟化硫法。旨在确立五氟化溴法转化收集SF_6、双路进样气体同位素质谱法测定硫化物矿物硫同位素组成的分析方法。

——第22部分：地质样品 硅同位素组成测定 四氟化硅法。旨在确立五氟化溴法转化收集SiF_4、双路进样气体同位素质谱法测定地质样品硅同位素组成的分析方法。

——第23部分：硅酸盐和氧化物矿物 氧同位素组成测定 五氟化溴法。旨在确立五氟化溴法转化收集CO_2、双路进样气体同位素质谱法测定硅酸盐和氧化物矿物氧同位素组成的分析方法。

——第24部分：水和非含氧矿物包裹体水 氧同位素组成测定 五氟化溴法。旨在确立五氟化溴法转化收集CO_2、双路进样气体同位素质谱法测定水和非含氧矿物包裹体水氧同位素组成的分析方法。

——第25部分：天然水 氧同位素组成测定 二氧化碳-水平衡法。旨在确立二氧化碳-水平衡交换法收集CO_2、双路进样气体同位素质谱法测定水样中氧同位素组成的分析方法。

——第26部分：水 氧同位素组成测定 连续流水平衡法。旨在确立水平衡—连续流进样气体同位素质谱法在线测定水样中氧同位素组成的分析方法。

——第27部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 连续流磷酸法。旨在确立磷酸法转化二氧化碳—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定碳酸盐岩和矿物碳氧同位素组成的分析方法。

——第28部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 磷酸法。旨在确立磷酸法转化收集二氧化碳、双路进样气体同位素质谱法测定碳酸盐岩和矿物碳氧同位素组成的分析方法。

——第29部分：微量碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 连续流磷酸法。旨在确立磷酸法转化二氧化碳—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定微量古生物化石中碳酸盐碳氧同位素组成的分析方法。

——第30部分：水中溶解无机碳 碳同位素组成测定 连续流磷酸法。旨在确立磷酸法转化二氧化碳—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定地下水、地表水、大气降水中溶解无机碳碳同位素组成的分析方法。

——第31部分：水中颗粒有机碳 碳同位素组成测定 连续流燃烧法。旨在确立燃烧法转化二氧化碳—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定地下水、地表水、海水中颗粒有机碳碳同位素组成的分析方法。

——第32部分：水中溶解有机碳 碳同位素组成测定 燃烧法。旨在确立燃烧法转化收集二氧化碳、双路进样气体同位素质谱法测定地表水中溶解有机碳碳同位素组成的分析方法。

——第33部分：天然气单体烃 碳同位素组成测定 连续流燃烧法。旨在确立气相色谱分离—燃烧—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定天然气单体烃碳同位素组成的分析方法。

——第34部分：水和含氢矿物 氢同位素组成测定 锌还原法。旨在确立金属锌还原法转化收集氢气、双路进样气体同位素质谱法测定水和含氢矿物氢同位素组成的分析方法。

——第35部分：水 氢同位素组成测定 连续流水平衡法。旨在确立水平衡—连续流进样气体同位素质谱法在线测定地下水、地表水、大气降水氢同位素组成的分析方法。

——第36部分：水 氢氧同位素组成测定 激光光谱法。旨在确立激光光谱法测定地下水、地表水、大气降水氢氧同位素组成的分析方法。

——第37部分：富硼矿物 微区原位硼同位素组成测定 激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法。旨在确立激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法测定电气石、硼镁石等富硼矿物硼同位素组成的分析方法。

本文件为DZ/T 0184-202X《地质样品同位素分析方法》的第7部分，规定了辉钼矿铼-锇体系同位素年龄电感耦合等离子体质谱法测定的原理、试剂和材料、仪器设备、样品、测定步骤、数据处理、质量保证和控制等内容。同时以规范性附录形式给出了稀释剂、同位素比值标准溶液的配制和标定方法，常用辉钼矿铼-锇同位素年龄标准物质信息，铼-锇同位素稀释法计算所需核参数以及锇蒸馏装置示意图。

地质样品同位素分析方法 第7部分：辉钼矿 铼-锇体系同位素年龄测定 电感耦合等离子体质谱法

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了辉钼矿铼-锇体系同位素年龄电感耦合等离子体质谱法测定的原理、试剂和材料、仪器设备、样品、测定步骤、数据处理、质量保证和控制等内容。

本文件适用于铼含量高于500 ng/g，锇含量高于0.1 ng/g的辉钼矿样品中铼、锇含量、及铼-锇体系同位素地质年龄的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

DZ/T 0130.8 地质矿产实验室测试质量管理规范 第8部分：地质样品同位素分析

3 术语和定义

DZ/T 0184.1对涉及到的术语进行了定义，本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

辉钼矿中的^{187}Re经β放射性衰变生成稳定同位素^{187}Os。通过测定辉钼矿中^{187}Re和^{187}Os的含量，即可根据放射性衰变方程计算样品形成封闭体系以来的时间，即辉钼矿的地质年龄。在Carius管内封闭加热消解样品，并使其与稀释剂交换平衡后，蒸馏分离锇，丙酮萃取分离和纯化铼，使用电感耦合等离子体质谱仪分别测定铼和锇的同位素比值，依据同位素稀释法公式计算样品中铼和锇的含量。根据一组样品的^{187}Re、^{187}Os含量拟合等时线，获得等时线年龄；或将单件样品的^{187}Re、^{187}Os含量直接代入年龄方程计算其模式年龄。

5 试剂和材料

5.1 ^{185}Re 金属粉末。

5.2 ^{190}Os 金属粉末。

5.3 ^{187}Os 金属粉末。

5.4 金属铼带，$w(Re)$=99.999%。

5.5 铼-锇同位素年代学标准物质（推荐标准物质见附录C）。

5.6 超纯盐酸，ρ(HCl)=1.19 g/mL，由优级纯试剂经亚沸蒸馏器（6.7）2 次纯化制备。

5.7 超纯硝酸，ρ(HNO_3)=1.42 g/mL，由优级纯试剂加热微沸 2 小时后，再经亚沸蒸馏器（6.7）1 次纯化制备。

5.8 过氧化氢，ρ(H_2O_2)=1.13 g/mL，优级纯试剂。

5.9 丙酮，ρ(CH_3COCH_3)=0.78 g/mL，MOS 级试剂。

5.10 乙醇，ρ(C_2H_6O)=0.79 g/mL，优级纯试剂。

5.11 超纯水，25 ℃时电阻率大于 18.2 MΩ·cm，由去离子水经水纯化系统（6.6）制备。

5.12 氢氧化钠溶液，φ(NaOH) = 500 g/L，称取 50 g 氢氧化钠（优级纯试剂）缓慢倒入 100 mL 水内，充分溶解并冷却后，经 2 次丙酮萃取纯化制备。

5.13 硝酸溶液，φ(HNO_3)=5%，将 25 mL 硝酸（优级纯试剂）缓慢倒入 500 mL 水中。

5.14 ^{185}Re-^{190}Os 混合稀释剂溶液：由 ^{185}Re 金属粉末（5.1）和 ^{190}Os 金属粉末（5.2）配制，其中 ^{185}Re 和 ^{190}Os 的浓度及铼和锇的同位素比值经 N-TIMS 法精确标定后使用(具体配制和标定方法见附录 A)。稀释剂溶液的贮存期为 10 年，需每年标定其浓度及同位素组成。

5.15 铼同位素比值标准溶液，由 ^{185}Re 金属粉末（5.1）和金属铼带（5.4）配制，其中铼的同位素比值经 N-TIMS 法精确标定后使用（具体配制和标定方法见附录 B）。比值标准溶液的贮存期为 10 年，需每年标定其同位素比值。

5.16 锇同位素比值标准溶液，由 ^{190}Os 金属粉末（5.2）和 ^{187}Os 金属粉末（5.3）配制，其中锇的同位素比值经 N-TIMS 法精确标定后使用（配制和标定方法见附录 B）。比值标准溶液的贮存期为 10 年，需每年标定其同位素比值。

5.17 质谱仪调试液，ρ(Re)= 10 ng/mL。称取 10 mg 金属铼带（5.4），置于聚四氟乙烯（PTFE）烧杯中（5.22），加入 5 mL 超纯硝酸（5.7）和数滴过氧化氢（5.8），加热溶解，移入容量瓶（5.24）中，稀释至刻度后摇匀。质谱仪调试液的贮存期为 5 年。

5.18 Carius 管及自制钢套，Carius 管是一种耐高温高压的高硼厚壁玻璃安瓿瓶，一般容积约 30 mL。加热时，Carius 管放置在钢套，钢套两端安装带有卸压孔的螺旋帽，起保护作用。

5.19 移液器（10 μL~50 μL，50 μL~200 μL）。

5.20 可熔性聚四氟乙烯（PFA）试剂瓶，圆底，7 mL。

5.21 聚四氟乙烯（PTFE）烧杯，带盖，150 mL。

5.22 PFA 离心管，尖底，50 mL。

5.23 聚四氟乙烯（PTFE）烧杯，带盖，150 mL。

5.24 玻璃容量瓶，1000 mL。

5.25 玻璃圆底烧瓶，150 mL。

5.26 玻璃比色管，25 mL。

5.27 玻璃烧杯，500 mL。

5.28 自制蒸馏装置，由圆形电热套、鼓气泵、洗气瓶、接口部件、玻璃弯管等组成，见附录 E。

6 仪器和设备

6.1 电感耦合等离子体质谱仪，要求仪器调谐后，测量质谱仪调试液（5.17）时，^{187}Re 计数率大于 200000 cps（计数/秒）。^{185}Re、^{187}Re、^{187}Os 和 ^{190}Os 的计数率大于 50000 cps 时，^{187}Re/^{185}Re 和 ^{187}Os/^{190}Os 的测量内精度≤0.5%。

6.2 分析天平，感量 0.01 mg 及 0.001 mg。

6.3 双目镜，50~100 倍。

6.4 烘箱，可控温，最高温度≥250℃。

6.5 电热板，可控温，最高温度≥200℃。
6.6 水纯化系统，所制备纯化水 25 ℃时电阻率 18.2 MΩ·cm 以上。
6.7 亚沸蒸馏纯化器，用于盐酸和硝酸的纯化。

7 分析步骤

警示——Carius管密闭溶样属于高温高压实验，存在爆炸风险。从Crius管封闭后到打开前，应轻拿轻放，避免磕碰，操作人员应穿戴防护面罩、手套等护具。

7.1 样品制备

辉钼矿样品应具有地质意义上的代表性。通常在露头或岩心内采集含辉钼矿的岩矿样品，岩矿样品中所含的辉钼矿应新鲜、无蚀变，具有明显的金属光泽。用压缩空气、去离子水清洗岩矿样品表面，干燥后破碎至 0.10 mm～0.25 mm，经浮选分选出辉钼矿，在双目镜（6.3）下挑纯，粉碎至 80-200 目，封装备用。分选后样品中辉钼矿的含量应大于 90%，且不含其他铼、锇含量较高的矿物。在大颗粒辉钼矿晶体中可能存在因铼、锇扩散速度不一致引起的失耦现象，导致辉钼矿不同部位的模式年龄不一致，且不具有任何地质意义，应尽量避免对大颗粒辉钼矿样品开展定年研究；实在难以避免时，应取出完整晶体并粉碎均匀。

7.2 样品分解

用分析天平（6.2）称取约 0.05～0.3 g 样品，精确到 0.01 mg，取样量取决于样品中铼和锇的含量。用移液器（5.19）取 ^{187}Re-^{190}Os 混合稀释剂溶液（5.14）至 PFA 试剂瓶（5.20）内，用天平（6.2）称重，精确到 0.01 mg。将样品通过细颈玻璃漏斗加入到 Carius 管（4.18）底部，将 Carius 管放入加有液氮和乙醇（5.10）的保温桶内。用约 3 mL 超纯盐酸（5.6）将 PFA 试剂瓶（5.20）内的 ^{187}Re-^{190}Os 混合稀释剂溶液通过细颈玻璃漏斗完全转移至 Carius 管（5.18）底部。待 Carius 管底液体冻实后，通过细颈玻璃漏斗加入约 6 mL 超纯硝酸（5.7）。如使用更大容积的 Carius 管，应按比例增加盐酸和硝酸的加入量。待 Carius 管（5.18）内液体冻实后，用液化气火焰加热 Carius 管细颈口部，使之熔融封闭。回到室温后，擦净 Carius 管表面残留的乙醇，装入钢套（4.18），转入烘箱（6.4），于 230 ℃加热 24 小时。加热结束后，冷却至室温，将 Carius 管（5.18）取出，放入加有液氮和乙醇（5.10）的保温桶内，待底部液体冻实后，用液化气火焰烧熔 Carius 管细颈处，释放压力，再用玻璃刀在细颈划痕，用烧热的玻璃棒烫裂划痕位置，打开 Carius 管（5.18）。

7.3 分离和纯化

7.3.1 锇的蒸馏分离

将Carius管（5.18）内的样品溶液转入圆底烧瓶（5.19）内，用20 mL超纯水（5.11）清洗Carius管，将清洗液转入圆底烧瓶内。将加有10 mL超纯水（5.25）的比色管（5.26）放入装有冰水混合物的烧杯（5.27）内，用于吸收蒸馏出的四氧化锇。将圆底烧瓶（5.25）、比色管（5.26）与自制蒸馏装置（5.28）连接。向圆底烧瓶（5.25）内鼓入空气，加热，使溶液保持微沸状态，蒸馏1小时。水吸收液用于测定锇同位素比值。可冷冻保存水吸收液，以减缓四氧化锇的挥发和还原。为避免冻裂比色管，冷冻时，宜倾斜放置。

7.3.2 铼的萃取分离和纯化

将圆底烧瓶（5.25）内的蒸馏残液转入PTFE烧杯（5.21），置于电热板（6.5）上，120 ℃加热至近干。加入少量超纯水（5.11），100 ℃加热至近干，重复1次。加入5 mL氢氧化钠溶液（5.12），加盖，

稍加热，使溶液转为碱性介质，冷却至室温。将溶液及沉淀一并转入50 mL PFA离心管（5.22），加入5 mL丙酮（5.9），振荡1分钟，萃取铼。离心5分钟，转速2500转/分钟，使丙酮与氢氧化钠溶液分相，吸取上层丙酮相，转入加有2 mL超纯水（5.11）的PTFE烧杯（5.21）。50 ℃加热，除去丙酮后，升温至120 ℃，加热至干。加数滴超纯硝酸（5.7）和过氧化氢（5.8），加热蒸干，去除残存的锇和有机物。用数滴超纯硝酸（5.7）溶解残渣，用超纯水（5.11）转移至塑料样品瓶中，稀释至硝酸浓度低于5%，用于测定铼同位素比值。

7.4 质谱分析

打开电感耦合等离子体质谱仪（6.1），待等离子体稳定 30 分钟后，使用质谱仪调试液（5.17）优化仪器灵敏度和质量分馏程度。采用雾化器自吸进样，跳峰测定同位素比值，扫描 200 遍，重复测定 5 次。测量铼时，跳峰采集质量数 185、187、190 的信号，在线计算 187 与 185 比值，用质量数 190 监测锇的干扰。测量锇时，跳峰采集质量数 185、187、190 和 192 的信号，在线计算 187 和 190 以及 192 和 190 比值，用质量数 185 监测铼的干扰。

在质谱测定时，应充分清洗进样管路和仪器系统，消除交叉污染。清洗后，导入超纯水（5.11），上述质量数的信号应低于 100 cps。铼可采用超纯水（5.11）和 5%硝酸（5.13）交替清洗，锇可采用 5%硝酸（5.13）和过氧化氢（5.8）交替清洗。

为校正质谱仪的质量分馏效应，在测定样品-稀释剂混合物的铼或锇同位素比值时，每隔 4~5 件样品-稀释剂混合物，应加测一次铼同位素比值标准溶液（5.15）或锇同位素比值标准溶液（5.16）。据此计算质量分馏校正系数，并根据内插法，对样品-稀释剂混合物的 $^{187}Re/^{185}Re$、$^{187}Os/^{190}Os$ 和 $^{192}Os/^{190}Os$ 测量值进行质量分馏校正（校正方法见 8.2）。

8 分析结果的计算和表述

8.1 计算所需实验数据

计算所需的实验数据汇总列于表1。

表1 铼-锇体系同位素地质年龄计算所需数据

样品	^{185}Re-^{190}Os混合稀释剂			$^{187}Re/^{185}Re$		$^{192}Os/^{190}Os$		$^{192}Os/^{190}Os$	
质量（g）	质量（g）	铼（nmol/g）	锇（nmol/g）	实测值	标准偏差	实测值	标准偏差	实测值	标准偏差

8.2 同位素比值的质量分馏校正

利用同位素比值标准溶液的测定结果对每件样品-稀释剂混合物同位素比值（$^{187}Re/^{185}Re$、$^{187}Os/^{190}Os$和$^{192}Os/^{190}Os$）的测定值进行质量分馏校正，采用以下公式：

$$F_{st}=\frac{R_{st}^{t}}{R_{st}^{r}} \cdots\cdots (1)$$

式中：

F_{st}——由比值标准溶液计算的分馏系数；

R_{st}^{t}——比值标准溶液的同位素比值实测值；

R_{st}^{r}——比值标准溶液的同位素比值参考值。

$$F_m = F_{st}^{0} + p \times \frac{F_{st}^{1}-F_{st}^{0}}{n+1} \cdots\cdots (2)$$

式中：

F_m——样品-稀释剂混合物的同位素比值分馏校正系数；

F_{st}^0——前次测定比值标准溶液获得的分馏系数；

F_{st}^1——后次测定比值标准溶液获得的分馏系数；

n——前后两次比值标准溶液之间所测样品-稀释剂混合物的总件数；

p——前次测定比值标准溶液之后所测样品-稀释剂混合物的件数。

$$R_m = \frac{R_m^t}{F_m} \quad \cdots\cdots(3)$$

式中：

R_m——样品-稀释剂混合物同位素比值的校正值；

R_m^t——样品-稀释剂混合物同位素比值的实测值。

8.3 铼含量的计算

根据同位素稀释法原理计算样品中铼和 ^{187}Re 的含量和质量分数，采用以下公式：

$$C_{sa}^{\mathrm{Re}} = \frac{Ab_{sp}^{187\mathrm{Re}} - Ab_{sp}^{185\mathrm{Re}} \times \left(\frac{^{187}\mathrm{Re}}{^{185}\mathrm{Re}}\right)_m}{Ab_{sa}^{185\mathrm{Re}} \times \left(\frac{^{187}\mathrm{Re}}{^{185}\mathrm{Re}}\right)_m - Ab_{sa}^{187\mathrm{Re}}} \times \frac{C_{sp}^{\mathrm{Re}} \times m_{sp}}{m_{sa}} \quad \cdots\cdots(4)$$

式中：

C_{sa}^{Re}——样品中铼的含量，单位为纳摩尔每克（nmol/g）；

C_{sp}^{Re}——所用稀释剂中铼的浓度，单位为纳摩尔每克（nmol/g）；

$Ab_{sp}^{185\mathrm{Re}}$——所用稀释剂中^{185}Re的原子丰度；

$Ab_{sp}^{187\mathrm{Re}}$——所用稀释剂中^{187}Re的原子丰度；

$Ab_{sa}^{185\mathrm{Re}}$——样品中^{185}Re的原子丰度；

$Ab_{sa}^{187\mathrm{Re}}$——样品中^{187}Re的原子丰度；

$\left(\frac{^{187}\mathrm{Re}}{^{185}\mathrm{Re}}\right)_m$——经质量分馏校正（校正方法见8.2）的样品-稀释剂混合物的^{187}Re/^{185}Re比值；

m_{sp}——天平称取的稀释剂质量，单位为克（g）；

m_{sa}——天平称取的样品质量，单位为克（g）。

$$w_{sa}^{\mathrm{Re}} = C_{sa}^{\mathrm{Re}} \times M_{sa}^{\mathrm{Re}} \quad \cdots\cdots(5)$$

式中：

w_{sa}^{Re}——样品中铼的质量分数，单位为纳克每克（ng/g）；

M_{sa}^{Re}——样品中铼的原子量。

$$C_{sa}^{187\mathrm{Re}} = Ab_{sa}^{187\mathrm{Re}} \times C_{sa}^{\mathrm{Re}} \quad \cdots\cdots(6)$$

式中：

$C_{sa}^{187\mathrm{Re}}$——样品中^{187}Re的含量，单位为纳摩尔每克（nmol/g）；

$$w_{sa}^{187\mathrm{Re}} = C_{sa}^{187\mathrm{Re}} \times M_{sa}^{187\mathrm{Re}} \quad \cdots\cdots(7)$$

式中：

$w_{sa}^{187\mathrm{Re}}$——样品中^{187}Re的质量分数，单位为纳克每克（ng/g）；

$M_{sa}^{187\mathrm{Re}}$——样品中^{187}Re的原子量。

8.4 锇含量的计算

根据同位素稀释法原理计算样品中普通锇、^{190}Os、^{187}Os和放射性成因^{187}Os的含量和质量分数，采用以下公式：

$$C_{sa}^{普\,Os}=\frac{Ab_{sp}^{192Os}-Ab_{sp}^{190Os}\times\left(\frac{^{192}Os}{^{190}Os}\right)_m}{Ab_{sa}^{190Os}\times\left(\frac{^{192}Os}{^{190}Os}\right)_m-Ab_{sa}^{192Os}}\times\frac{C_{sp}^{Os}\times m_{sp}}{m_{sa}} \quad\cdots\cdots(8)$$

式中：

$C_{sa}^{普Os}$——样品中铼的含量，单位为纳摩尔每克（nmol/g）；

Ab_{sp}^{190Os}——所用稀释剂中^{190}Os的原子丰度；

Ab_{sp}^{192Os}——所用稀释剂中^{192}Os的原子丰度；

Ab_{sa}^{190Os}——样品中普通^{190}Os的原子丰度；

Ab_{sa}^{192Os}——样品中普通^{192}Os的原子丰度；

$\left(\frac{^{192}Os}{^{190}Os}\right)_m$——经质量分馏校正（校正方法见8.2）的样品-稀释剂混合物的^{192}Os/^{190}Os比值；

C_{sp}^{Os}——所用稀释剂中锇的浓度，单位为纳摩尔每克（nmol/g）；

m_{sp}——天平称取的稀释剂质量，单位为克（g）；

m_{sa}——天平称取的样品质量，单位为克（g）。

$$w_{sa}^{普\,Os}=C_{sa}^{普\,Os}\times M_{sa}^{普\,Os}\quad\cdots\cdots(9)$$

式中：

$w_{sa}^{普Os}$——样品中普通锇的质量分数，单位为纳克每克（ng/g）；

$M_{sa}^{普Os}$——样品中普通锇的原子量。

$$C_{sa}^{190Os}=Ab_{sa}^{190Os}\times C_{sa}^{普\,Os}\quad\cdots\cdots(10)$$

式中：

C_{sa}^{190Os}——样品中^{190}Os的含量，单位为纳摩尔每克（nmol/g）；

$$w_{sa}^{190Os}=C_{sa}^{190Os}\times M_{sa}^{190Os}\quad\cdots\cdots(11)$$

式中：

w_{sa}^{190Os}——样品中^{190}Os的质量分数，单位为纳克每克（ng/g）；

M_{sa}^{190Os}——样品中^{190}Os的原子量。

$$\frac{^{187}Os_{sa}}{^{190}Os_{sp}}=\frac{\left(\frac{^{187}Os}{^{190}Os}\right)_m}{\frac{Ab_{sp}^{190Os}\times C_{sp}\times m_{sp}}{Ab_{sp}^{190Os}\times C_{sp}\times m_{sp}+C_{sa}^{190Os}}}\quad\cdots\cdots(12)$$

式中：

$\frac{^{187}Os_{sa}}{^{190}Os_{sp}}$——样品中^{187}Os与所用稀释剂中^{190}Os的比值；

$\left(\frac{^{187}Os}{^{190}Os}\right)_m$——经质量分馏校正（校正方法见8.2）的样品-稀释剂混合物的^{187}Os/^{190}Os比值。

$$C_{sa}^{187Os}=\frac{\left(Ab_{sp}^{190Os}\times\frac{^{187}Os_{sa}}{^{190}Os_{sp}}-Ab_{sp}^{187Os}\right)\times C_{sp}^{Os}\times m_{sp}}{m_{sa}}\quad\cdots\cdots(13)$$

式中：

C_{sa}^{187Os}——样品中^{187}Os的含量，单位为纳摩尔每克（nmol/g）；

Ab_{sa}^{187Os}——样品中普通^{187}Os的原子丰度。

$$w_{sa}^{187Os} = C_{sa}^{187Os} \times M_{sa}^{187Os} \quad (14)$$

式中：

w_{sa}^{187Os}——样品中^{187}Os的质量分数，单位为纳克每克（ng/g）；

M_{sa}^{187Os}——样品中^{187}Os的原子量。

$$C_{sa}^{*187Os} = C_{sa}^{187Os} - Ab_{sa}^{187Os} \times C_{sa}^{普\ Os} \quad (15)$$

式中：

C_{sa}^{*187Os}——样品中放射性成因^{187}Os的含量，单位为纳摩尔每克（nmol/g）。

$$w_{sa}^{*187Os} = C_{sa}^{*187Os} \times M_{sa}^{187Os} \quad (16)$$

式中：

w_{sa}^{*187Os}——样品中放射性成因^{187}Os的质量分数，单位为纳克每克（ng/g）。

8.5 年龄的计算

8.5.1 模式年龄的计算

根据放射性衰变原理计算样品的铼-锇体系同位素模式年龄，采用以下公式：

$$t = \frac{1}{\lambda} \times \ln\left(\frac{C_{sa}^{*187Os}}{C_{sa}^{187Re}} + 1\right) \quad (17)$$

式中：

t——样品的模式年龄，单位为百万年（Ma）；

λ——^{187}Re的衰变常数，为1.666×10^{-11}/年。

8.5.2 等时线年龄计算

由^{187}Re和^{187}Os的含量拟合等时线，求得等时线年龄及其标准偏差。在拟合^{187}Re-^{187}Os含量等时线时，理论上应采用摩尔质量分数（nmol/g），但^{187}Re（186.955765）和^{187}Os（186.955762）的原子量非常接近，因此，为直观起见也可采用质量分数（ng/g）拟合等时线。

8.5.3 不确定度的计算

利用各不确定度项的数值，按误差传递原理，综合计算铼、锇含量及模式年龄的不确定度。含量不确定度的计算应包含样品和稀释剂的称量误差、稀释剂标定误差、质谱测量的分馏校正误差、同位素比值测量误差。在计算模式年龄的不确定度时，还应包括 ^{187}Re 衰变常数的不确定度。相关不确定度项的经验取值见表 2 和表 3。

表2 同位素比值的相对不确定度经验值（2σ）

不确定度项	^{187}Os/^{190}Os	^{192}Os/^{190}Os	^{187}Re/^{185}Re
质谱测定相对不确定度	0.003	0.003	0.003
质量分馏校正相对不确定度	0.004	0.004	0.004

表3　铼、锇含量及年龄计算中包含的相对不确定度经验值（2σ）

不确定度项	稀释剂标定	样品称量	稀释剂称量
铼	0.002	0.001	0.001
锇	0.002	0.001	0.001
衰变常数	0.0102		

8.5.4　分析结果的表述

分析结果表述为：Re（ng/g）、普通 Os（ng/g）、^{187}Re（ng/g）、^{187}Os（ng/g）、放射性成因 ^{187}Os（ng/g）、模式年龄（Ma）、等时线年龄（Ma）及相应的不确定度（2σ）。计算结果保留四位有效数字。

9　精密度

方法精密度数据如表 4 所示。

表4 方法精密度

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
铼（μg/g）	17.39～283.8	r = 0.0252m	R = 0.0350m
^{187}Os（ng/g）	25.46～659.0	r = 0.0286m	R = 0.0350m
年龄（Ma）	139.6～221.4	r = 0.0216m	R = 0.0229m

10　质量保证和控制

10.1　进行辉钼矿铼-锇体系同位素地质年龄电感耦合等离子体质谱法测定，相关前处理工作需在超净化实验室内完成样品制备。超净化实验室采用初效、中效、前级中效和高效四级过滤的送风系统，实验室内保持> 0.1 Pa 的正压。实验室内置超净化工作柜，以进一步满足微量分析之空气净化要求。超净化工作柜内大于 0.5 μm 的尘埃数应少于 3.5 粒/升（即 100 级，相当于每立方英尺内不多于 100 粒）；实验室内大于 0.5 μm 的尘埃数应少于 35 粒/升（即 1000 级）。超净化实验室和工作柜内的尘埃数应定期检测，净化系统的过滤器应定期更换。

10.2　本标准中分析质量的监控参照 DZ/T 0130.8《地质矿产实验室测试质量管理规范 第 8 部分：同位素地质样品分析》执行。采用仪器标准溶液、标准物质、流程空白、重复样进行质量监控。

10.3　进行辉钼矿铼-锇体系同位素地质年龄电感耦合等离子体质谱法测定时，应向每批样品至少插入 1 件流程空白监测样，进行空白测定，铼的流程空白应不高于 2×10^{-10} g，锇的流程空白不应高于 1×10^{-11} g。当空白达到样品中相应元素含量的 1%以上时，在计算测定结果时对每个样品的铼、锇同位素进行空白校正。

10.4　进行辉钼矿铼-锇体系同位素地质年龄电感耦合等离子体质谱法测定时，应向每批样品至少插入 1 件辉钼矿标准物质，其铼、锇含量及模式年龄分析结果应与参考值在不确定范围内一致。质谱测量时，每间隔 5 件样品应至少加测 1 次铼或锇的比值标准溶液，监测并校正质谱的质量分馏。

附 录 A
（规范性）
稀释剂的配制和标定

A.1 稀释剂的配制

A.1.1 铼稀释剂溶液的配制

用天平（感量 0.001 mg）称取 10 mg ^{185}Re 金属粉末，置于 50 mL 烧杯中，加入硝酸使之溶解，滴加盐酸并蒸至近干，重复两次以减少硝酸的残留量。用 6 mol/L 盐酸转入洗净烘干且已称重的 50 mL 容量瓶中，稀释至刻度后摇匀并称重，定名为 ^{185}ReA，即铼稀释剂一级贮存溶液。该溶液铼含量约为 200 μg/mL。待标定。

取 2.5 mL ^{185}ReA 溶液，用天平（感量 0.01 mg）称量。用 6 mol/L 盐酸转入洗净烘干且已称重的 50 mL 容量瓶中，稀释至刻度后摇匀并称重，定名为 ^{185}ReB，即铼稀释剂二级贮存溶液。该溶液铼含量约为 10 μg/mL。待标定。

A.1.2 锇稀释剂溶液的配制

用天平（感量 0.001 mg）称取 5 mg ^{190}Os 的金属粉末，置于已用 2 g 氢氧化钠垫底的 25 mL 锆坩埚内，覆盖约 4 g 过氧化钠，外套 100 mL 瓷坩埚。于室温放入马弗炉，于 650 ℃熔融 45 分钟，出炉。冷却后用约 40 mL 热超纯水浸取，微沸 1 小时。提取液转入圆底烧瓶，加入约 50 mL 9 mol/L 硫酸，加入 1 g 硫酸铈作为氧化剂。于 105 ℃~110 ℃蒸馏，蒸馏出的四氧化锇用分别装有 20 mL 氢溴酸的两个吸收管进行两级吸收，合并吸收液，并转入 100 mL PTFE 烧杯，加热近干。反复滴加盐酸并加热近干几次后，加入 10 mL 盐酸，使吸收液中的锇转化为六氯锇酸，用 6 mol/L 盐酸转入已洗净烘干并称重的 50 mL 容量瓶并稀释至刻度，摇匀并称重，定名为 ^{190}OsA，即锇稀释剂一级贮存溶液，该溶液锇含量约为 100 μg/mL。待标定。

取1 mL ^{190}OsA溶液，用天平（感量0.01 mg）称量。用6 mol/L盐酸转入洗净烘干并称量的100 mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀并称量。定名为^{190}OsB，即锇稀释剂二级贮存溶液，该溶液锇含量约为1 μg/mL。待标定。

A.1.3 铼-锇混合稀释剂溶液的配制

分别取 2.5 mL ^{185}ReA 和 1 mL ^{190}OsA 溶液，用天平（感量 0.01 mg）称量，用 6 mol/L 盐酸转入洗净烘干且已称重的 50 mL 容量瓶中，稀释至刻度后摇匀并称重。该溶液的铼浓度约为 10 μg/mL，锇浓度约为 20 ng/mL。待准确标定。

采用混合稀释剂可有效抵消称量误差，提高年龄测定的精确度。不同年龄的辉钼矿需要不同 Re/Os 比值和浓度的混合稀释剂。混合稀释剂中 ^{185}Re/^{190}Os 比值应接近样品中 Re/Os 的比值，^{185}Re 和 ^{190}Os 要有适当浓度。如果稀释剂浓度过高，称样量太少，会导致称量误差过大。如果稀释剂浓度太低，稀释剂溶液称取过多，会影响 Carius 管内溶液介质浓度和试样溶解效果，过大的溶液体积还容易引起高温溶样时 Carius 管爆炸。一般稀释剂用量应控制在 0.1 mL~0.5 mL 之间。此处，配制与铼-锇定年标准物质 GBW04435 匹配的铼-锇混合稀释剂，仅做示例，铼和锇稀释剂的实际用量应根据具体情况而定。

A.2 稀释剂同位素组成的测定

A.2.1 铼同位素稀释剂同位素组成的测定

取约5 μL ^{185}ReA溶液于PFA锥底瓶内，浓缩至约1 μL，涂抹在用丙酮超声清洗并在空气中烧红加热处理0.5小时的铂灯丝上，以适当电流缓慢蒸干，取约1 μL氢氧化钡饱和溶液覆盖在样品上，以适当电流

蒸干，单带源，用N-TIMS法测定$^{187}Re/^{185}Re$。此项标定不少于6份平行样品，计算6份结果的平均值和标准偏差，计算出稀释剂的同位素丰度和平均原子量。

A.2.2 锇同位素稀释剂同位素组成的测定

取约5 μL ^{190}OsA溶液于PFA锥底瓶内，浓缩至约1 μL，涂抹在用丙酮超声清洗并在空气中烧红加热处理0.5小时的铂灯丝上，以适当电流缓慢蒸干，取约1 μL氢氧化钡饱和溶液覆盖在样品上，以适当电流蒸干，单带源，用N-TIMS法测定$^{192}Os/^{190}Os$、$^{189}Os/^{190}Os$、$^{188}Os/^{190}Os$、$^{187}Os/^{190}Os$、$^{186}Os/^{190}Os$、$^{184}Os/^{190}Os$。此项标定不少于6份，计算6份结果的平均值和标准偏差，计算出稀释剂的同位素丰度和平均原子量。

A.3 稀释剂浓度的标定

A.3.1 铼浓度标准溶液的配制及同位素组成的测定

用天平（感量0.001 mg）称取10 mg（读取5次称量数据，取平均值）金属铼带，置于50 mL烧杯中。加入少量硝酸和数滴过氧化氢，使之溶解。反复滴加盐酸并加热多次，以减少硝酸的残留量。用6 mol/L盐酸转入洗净烘干且已称重的50 mL容量瓶中，稀释至刻度后摇匀并称重，定名为ReA。该溶液的铼含量约为200 μg/mL，按称量法计算其准确浓度。

取 2.5 mL ReA 溶液，用天平（感量 0.01 mg）精确称量。用 6 mol/L 盐酸转入洗净烘干且已称重的 50 mL 容量瓶中，稀释至刻度后摇匀并称重，定名为 ReB。该溶液的铼含量约为 10 μg/mL，按称量法计算其准确浓度。

用取样器取约 5 μL ReA 溶液于 PFA 尖底试剂瓶内，浓缩至约 1 μL，涂抹在用丙酮超声清洗并在空气中烧红加热处理 0.5 小时的铂灯丝上，以适当电流缓慢蒸干，取约 1 μL 氢氧化钡饱和溶液覆盖在样品上，以适当电流蒸干，单带源，用 N-TIMS 法测定 $^{187}Re/^{185}Re$。此项测定不少于 6 份，计算 6 份结果的平均值和标准偏差，计算出浓度标准溶液的同位素丰度和平均原子量。可用铼的天然同位素丰度和原子量检验实验测定的可靠性。

A.3.2 锇浓度标准溶液的配制及同位素组成的测定

将适量氯锇酸铵置于称量瓶中，放入烘箱，充入氮气于 150 ℃烘 4 小时。在干燥器中冷却至室温。用天平（感量 0.01 mg）称取 58 mg 烘干后的氯锇酸铵（读取 5 次称量数据，取平均值），置于 50 mL 烧杯中，加入数毫升 6 mol/L 盐酸使之溶解。用 6 mol/L 盐酸转入洗净烘干且已称重的 50 mL 容量瓶中，稀释至刻度后摇匀并称重，定名为 OsA。此为一级锇浓度标准溶液。该溶液的锇含量约为 500 μg/mL，按称量法计算其准确浓度。

取 0.20 mL OsA 溶液，用天平（感量 0.01 mg）精确称量。用 6 mol/L 盐酸转入洗净烘干并称量的 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀并称量。定名为 OsB。此为二级锇浓度标准溶液。该溶液的锇含量约为 1.0 μg/mL，按称量法计算其准确浓度。

取 0.50 mL OsA 溶液，用天平（感量 0.01 mg）精确称量。用 6 mol/L 盐酸转入洗净烘干并称量的 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀并称量。定名为 OsC。此为三级锇浓度标准溶液。该溶液锇含量约为 50.0 ng/mL，按称量法计算其准确浓度。

用取样器取约 1 μL OsA 溶液涂抹在用丙酮超声清洗并在空气中烧红加热处理 0.5 小时的铂灯丝上，以适当电流缓慢蒸干，取 1 μL 氢氧化钡饱和溶液覆盖在样品上，以适当电流蒸干，单带源，用 N-TIMS 法测定 $^{192}Os/^{190}Os$、$^{189}Os/^{190}Os$、$^{188}Os/^{190}Os$、$^{187}Os/^{190}Os$、$^{186}Os/^{190}Os$、$^{184}Os/^{190}Os$。此项标定不少于 6 份平行样品，计算 6 份结果的平均值和标准偏差，计算出稀释剂的同位素丰度和平均原子量。

A.3.3 铼-锇混合稀释剂溶液浓度的测定

A.3.3.1 按不同比例混合铼-锇混合稀释剂溶液和浓度标准溶液

使用天平（感量 0.01 mg）按以下三种比例称取铼-锇混合稀释剂溶液以及铼、锇浓度标准溶液，每种比例平行 2 份：

a） 0.5 mL 铼-锇混合稀释剂，0.2 mL ReB，0.1 mL OsC；

b） 0.5 mL 铼-锇混合稀释剂，0.5 mL ReB，0.25 mL OsC；

c） 0.2 mL 铼-锇混合稀释剂，0.5 mL ReB，0.25 mL OsC。

将上述溶液分别通过细颈漏斗加入到 Carius 管底部，并相继加入 2 mL 盐酸和 5 mL 硝酸，按 7.2 所列步骤封闭 Carius 管，220 ℃加热 24 小时，使标准溶液和稀释剂中的铼、锇达到同位素交换平衡。

A.3.3.2 铼-锇混合稀释剂中锇浓度的标定

按 7.3.1 所列步骤蒸馏锇，蒸馏时间为 1 小时，用 10 mL 50% HBr 吸收。将装有吸收液的比色管放在烘箱内，80 ℃保温 4 小时。将含锇氢溴酸溶液转入 50 mL PFA 蒸发皿中，80 ℃加热浓缩至 20 μL 左右。用取样器将浓缩后的含锇氢溴酸溶液转至 PFA 尖底瓶瓶盖中央，80 ℃烤至彻底干燥，将约 40 μL 三氧化铬的硫酸溶液滴加在氢溴酸残渣上，迅速将尖端加有 20 μL 超纯氢溴酸的锥底瓶反扣在瓶盖上，拧紧，包裹铝箔，留出尖底瓶顶端。置于电热板上，80 ℃，微蒸馏 4 小时。微蒸馏结束后，冷却至室温，打开瓶盖，磕掉瓶盖上的三氧化铬硫酸溶液，扶正锥底瓶，拧紧瓶盖，放入烘箱，80 ℃保温 4 小时。拧松瓶盖，置于电热板上，80 ℃加热，将尖底部的氢溴酸浓缩至 2 μL 左右。将浓缩后的氢溴酸涂抹在用丙酮超声清洗并在空气中烧红加热处理 0.5 小时的铂灯丝上，以适当电流缓慢蒸干，取约 1 μL 氢氧化钡饱和溶液覆盖在样品上，以适当电流蒸干，单带源，用 N-TIMS 法测定 $^{192}Os/^{190}Os$、$^{189}Os/^{190}Os$、$^{188}Os/^{190}Os$、$^{187}Os/^{190}Os$、$^{186}Os/^{190}Os$、$^{184}Os/^{190}Os$，根据稀释法公式计算混合稀释剂中锇的浓度。

A.3.3.3 铼-锇混合稀释剂中铼浓度的标定

将步骤 A.3.3.2 完成后的蒸馏残液转入到聚四氟乙烯（PTFE）烧杯中，浓缩至近干。反复滴加超纯水并加热以减小残液的酸度。用 1 mL 0.8 mol/L 硝酸溶解残液。按 7.3.2 所列步骤分离、纯化铼，并重复萃取 1 次。将最终试样溶液浓缩到 5 μL，取 1 μL 涂抹在用丙酮超声清洗并在空气中烧红加热处理 0.5 小时的铂灯丝上，以适当电流缓慢蒸干，取约 1 μL 氢氧化钡饱和溶液覆盖在样品上，以适当电流蒸干，单带源，用 N-TIMS 法测定 $^{187}Re/^{185}Re$，根据稀释法公式计算混合稀释剂中铼的浓度。

A.3.3.4 用标准物质验证稀释剂

用铼锇同位素定年标准物质检查铼-锇混合稀释剂的标定值。如果所测标准物质的铼、锇含量或模式年龄与推荐值不符，应找出原因，重新标定。

A.3.3.5 稀释剂铼和锇含量的定期检验与修正

盛放混合稀释剂的容器反复开启，稀释剂溶液会蒸发变浓，但铼和锇的相对比例不变，因此，不会影响年龄测定，只会影响铼和锇含量测量值。需要定期使用标准物质或铼和锇的含量标准溶液检验混合稀释剂的铼、锇含量，并做出必要修正。

附 录 B
（规范性）
同位素比值标准溶液的配制和标定

B.1 铼同位素比值标准溶液的配制和标定

B.1.1 铼同位素比值标准溶液的配制

用天平（感量0.001 mg）称取2 mg ^{185}Re金属粉末和2 mg金属铼带置于50 mL烧杯中，加入硝酸使之溶解，滴加盐酸并蒸至近干，重复两次以减少硝酸的残留量。用6 mol/L盐酸将此溶液转入50 mL容量瓶并稀释至刻度，即为实验室内铼同位素比值标准贮存溶液，铼含量约为80.0 μg/mL。待用N-TIMS法测定^{187}Re/^{185}Re比值。

用微量取样器移取30 μL铼同位素比值标准贮存溶液于500 mL容量瓶中，加入25 mL硝酸，用超纯水稀释至刻度，即为铼同位素比值标准工作溶液，铼含量约为4.80 ng/mL。

B.1.2 铼同位素比值标准溶液同位素组成的标定

取样器取10 μL铼同位素比值标准贮存溶液于PFA锥底试剂瓶内，浓缩至约1 μL，涂抹在用丙酮超声清洗并在空气中烧红加热处理0.5小时的铂灯丝上，以适当电流缓慢蒸干，取1 μL氢氧化钡饱和溶液覆盖在样品上，以适当电流蒸干，单带源，用N-TIMS法测定^{187}Re/^{185}Re。此项测定不少于6份平行样品，计算6份结果的平均值和标准偏差。

B.2 锇同位素比值标准溶液的配制和标定

B.2.1 锇同位素比值标准溶液的配制

用天平（感量0.001 mg）称取2 mg ^{190}Os金属粉和2 mg ^{187}Os金属粉置于已用2 g氢氧化钠垫底的25 mL锆坩埚内，覆盖约4 g过氧化钠，外套100 mL瓷坩埚。于室温放入马弗炉中，升温至650 ℃，熔融45分钟，出炉。冷却后用约40 mL热超纯水浸取，微沸1小时。提取液转入圆底烧瓶，加入约50 mL 9 mol/L硫酸，加入1 g硫酸铈作为氧化剂。于105 ℃~110 ℃蒸馏，10 mL超纯水吸收。蒸馏结束后，向水吸收液内加入等体积氢溴酸，80 ℃保温4小时，使转化为六溴锇酸溶液，此为锇同位素比值标准贮存溶液，锇浓度约为80.0 μg/mL。

取20 μL锇同位素比值标准贮存溶液于1000 mL容量瓶中，加入50 mL硝酸，用超纯水稀释至刻度，即为锇同位素比值标准工作溶液，铼含量约为1.60 ng/mL。

B.2.2 锇同位素比值标准溶液的配制

取10 μL锇同位素比值标准贮存溶液于PFA尖底试剂瓶内，浓缩至约1 μL，涂抹在用丙酮超声清洗并在空气中烧红加热处理0.5小时的铂灯丝上，以适当电流缓慢蒸干，取约1 μL氢氧化钡饱和溶液覆盖在试样上，以适当电流蒸干，单带源，用N-TIMS法测定^{187}Os/^{190}Os。此项测定不少于6份平行样品，计算6份结果的平均值和标准偏差。

附 录 C
（规范性）
常用辉钼矿铼-锇同位素年龄标准物质

目前，常用的辉钼矿铼-锇同位素年龄标准物质为GBW 04435和GBW 04436，证书值见表C.1。这两种标准物质可用于监控辉钼矿铼、锇含量和年龄的测定。

表C.1 常用辉钼矿铼-锇同位素年龄标准物质特征量表

标准物质	Re（μg/g）	标准偏差（S_R）	^{187}Os（ng/g）	标准偏差（S_R）	模式年龄（Ma）	标准偏差（S_R）
GBW 00435	283.8	± 6.2	659	± 14	221.4	± 5.6
GBW 00436	17.39	± 0.32	25.46	± 0.60	139.6	± 3.8

附 录 D
（规范性）
同位素稀释法计算所需核参数

进行同位素稀释法计算时，需使用的铼、锇同位素原子量、丰度等核参数见表D.1和表D.2。

表D.1 铼同位素丰度和原子量

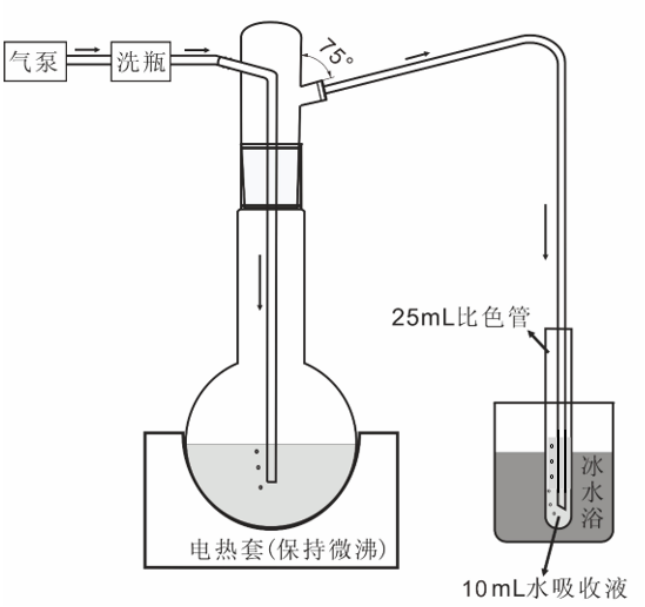
同位素	原子量	同位素摩尔分数组成	同位质量分数组成
185	184.952977	0.3740	0.37148
187	186.955765	0.6260	0.62852
铼原子量	186.207		
注：根据原子量表（Wieser，2006）和同位素丰度表（Bohlkea，2005）计算锇各参数和原子量。			

表D.2 锇同位素丰度和原子量

同位素	原子量	同位素摩尔分数组成	同位质量分数组成
184	183.952514	0.0002	0.00019
186	185.953852	0.0159	0.01554
187	186.955762	0.0196	0.01926
188	187.955850	0.1324	0.13082
189	188.958156	0.1615	0.16042
190	189.958455	0.2626	0.26223
192	191.961487	0.4078	0.41152
锇原子量	190.225		
注：根据同位素丰度表（Bohlkea，2005）计算铼各参数和原子量。			

附 录 E
（规范性）
锇蒸馏装置示意图

锇的蒸馏装置由电热套、气泵、洗瓶、圆底烧瓶、接口部件、玻璃弯管、比色管、冰水浴烧杯组成，安装连接方法见图E.1。



图E.1 锇蒸馏装置示意图

参 考 文 献

[1] Smoliar M I, Walker R J, Morgan J W. 1996. Re-Os ages of Group IIA, IIIA, IVA, and IVB iron meteorites. Science 271 (5255): 1099–1102.

[2] Wieser M E. 2006. Atomic weights of the elements 2005 (IUPAC Technical report). Pure Appl. Chem., 78(11): 2051~2066.

[3] Bohlkea J K, De Laeter J R, De Bievre P, Peiserb H S, Rosman K J R and Taylor P D P. 2005. Isotopic Compositions of the Elements. J. Phys. Chem. Ref., 34(1): 57-67.