

文章编号: 0254-5357(2010)04-0350-05

蒸馏分离 - 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中痕量钌和锇

施意华, 杨仲平, 熊传信, 徐 华

(桂林矿产地质研究院测试中心, 广西 桂林 541004)

摘要: 建立了蒸馏分离 - 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中痕量钌和锇的分析方法。进行了蒸馏温度和时间、氧化剂、吸收液等条件的选择, 消除了等离子体质谱法测定钌和锇的干扰。样品用过氧化钠熔融, 酸化后以高锰酸钾 - 过硫酸钾 - 氯化钠作为同时蒸馏钌和锇的氧化剂, 采用 20 mL 50 g/L 水合肼溶液同时吸收从混合物中分离出来的痕量钌和锇, 用电感耦合等离子体质谱法测定。方法的检出限 Ru 为 0.020 ng/g, Os 为 0.015 ng/g; 方法加标回收率 Ru 为 94.0% ~ 102.7%, Os 为 96.0% ~ 102.4%; 精密度为 4.72% ~ 9.58% ($n=12$)。方法经国家一级标准物质验证, 钌和锇的测定结果与标准值相符。

关键词: 蒸馏分离; 电感耦合等离子体质谱法; 钌; 锇; 地球化学样品

中图分类号: O657.63; O652.6; O614.821; O614.824 **文献标识码:** A

Determination of Trace Ruthenium and Osmium in Geochemical Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Distillation Separation

SHI Yi-hua, YANG Zhong-ping, XIONG Chuan-xin, XU Hua

(Testing Center, Guilin Research Institute of Geology and Mineral Resources, Guilin 541004, China)

Abstract: An inductively coupled plasma-mass spectrometric (ICP-MS) method for determination of trace ruthenium and osmium in geochemical samples with distillation separation was established. The elimination of the interferences on ICP-MS measurements were studied through the experiments. Samples were decomposed with Na_2O_2 fusion method and the melts were dissolved with acid solution. $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{NaCl}$ were added to the sample solution as an oxidant and 20 mL 5% hydrazine hydrate was selected as an absorbent. Trace ruthenium and osmium in the sample solution were separated by distillation from matrix and determined by ICP-MS. Distillation conditions, such as temperature, time, oxidant and absorbent were tested and optimized. The detection limits of the method were 0.020 ng/g for Ru and 0.015 ng/g for Os. Recoveries of the method were 94.0% ~ 102.7% for Ru and 96.0% ~ 102.4% for Os with precision of 4.72% ~ 9.58% RSD ($n=12$) for both elements. The reliability of the method has been tested by determination of trace Ru and Os in National Standard Reference materials and the results are in agreement with the certified values.

Key words: distillation separation; inductively coupled plasma-mass spectrometry; ruthenium; osmium; geochemical sample

收稿日期: 2009-12-06; 修订日期: 2010-03-22

基金项目: 广西科学研究与技术开发项目资助 (0718009 - 2H)

作者简介: 施意华 (1974 -), 男, 湖北孝感市人, 高级工程师, 主要从事稀贵金属分析方法研究及测试工作。

E-mail: syhua2000@163.com

钌和锇在地壳中分布极为稀少,其含量在 pg/g 至 ng/g 级之间,由于其稀少和重要的应用价值,研究地球化学样品中痕量、超痕量钌和锇的分析,对于铂族矿物资源的地质勘查、评价、合理开采具有重要的意义。目前,国内外用于地球化学样品中钌和锇的主要方法有催化分光光度法^[1-8],催化极谱法^[9],中子活化法^[10-11],电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[12-17]等。而自从有了 ICP-MS 以后,ICP-MS 在铂族元素测定中得到迅速发展和广泛应用,成为测定地球化学样品中痕量及超痕量铂族元素的主要技术方法之一。由于地球化学样品中钌和锇的含量非常低,不论应用那种技术,一般要经过分离富集后,再结合相应的仪器测定。对地球化学样品中的钌、锇的分离富集方法主要有溶剂萃取法、火试金法、蒸馏分离法等。溶剂萃取法能够同时萃取 OsO_4 和 RuO_4 ,但因萃取条件影响较大和手续复杂而没有被广泛采用。火试金法尤其是铈镍试金法能够对样品中的所有贵金属元素全部富集在试金扣中,例如铅扣在灰吹过程中导致部分钌和锇氧化蒸发或被灰皿吸附而损失^[18],铈镍扣后续处理过程中常常需要使用王水等强氧化剂,导致锇氧化为挥发性的 OsO_4 而损失,虽然是密封溶样,但难保证没有气体的泄露,需加入同位素稀释剂进行校正^[19]。因此,本文在前人的工作基础上^[18],建立了蒸馏分离-ICP-MS法测定地球化学样品中痕量钌和锇的分析方法。方法避免了中子活化法和火试金-ICP-MS法分析流程长、操作繁琐的不足,与传统的 Ru_2O_7 催化比色分析方法相比,避免二次蒸馏 Os 的损失及使用对环境污染严重的 As_2O_3 、 HgSO_4 等物质,能同时快速、准确测定地球化学样品中的痕量钌和锇。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

X Series 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司)。仪器优化后工作参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

Table 1 Operating parameters of ICPMS

| 项目 | 参数 | 项目 | 参数 |
|----------|------------|-------|---------|
| RF 功率 | 1250 W | 截取锥孔径 | 0.7 mm |
| 反射功率 | <5 W | 测量方式 | 跳峰 |
| 冷却气(A)流量 | 13.0 L/min | 分析方法 | 脉冲计数 |
| 辅助气(A)流量 | 0.90 L/min | 采样深度 | 70 步 |
| 雾化气(A)流量 | 0.76 L/min | 扫描次数 | 50 次 |
| 采样锥孔径 | 1.0 mm | 停留时间 | 10 ms/点 |

1.2 标准溶液和主要试剂

Ru_2O_7 标准储备溶液分别为 1.00 mg/mL (由国家标准物质研究中心提供),混合标准溶液由标准储备溶液逐级稀释而成。

内标溶液:含 Cd、Tl 各为 10 $\mu\text{g/L}$,在测定过程中通过三通在线加入引入仪器。

Ru_2O_7 吸收液:50 g/L 的水合肼 ($\text{H}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$),现配现用。

HCl 、 NaOH 、 H_2SO_4 为优级纯, Na_2O_2 、 NaCl 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 KMnO_4 、 $\text{H}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NaBO_3 、 NaBO_3 、 PbO_2 等为分析纯。实验所用水为经艾柯超纯水处理系统处理的超纯水(电阻率 18.2 M $\cdot\text{cm}$)。

1.3 实验方法

称取 10.00 g 试样于 100 mL 高铝坩埚中,加入 4~5 倍 Na_2O_2 ,搅匀,上面覆盖一层 Na_2O_2 ,放入 700 马弗炉中熔融 30 min,取出坩埚,冷却。如试样中含硫或有机物较多,先用 20 g NaOH 在 500 熔融 15 min,取出,在不但摇动下撒入 Na_2O_2 直至剧烈反应停止,分次加入 20 g Na_2O_2 ,再放入 700 马弗炉中熔融 20 min,取出坩埚,冷却。将坩埚置于 500 mL 烧杯中,用 200 mL 温水提取熔融物,用水洗净坩埚,冷却至室温。将溶液移入 1000 mL 蒸馏瓶,用水洗烧杯和蒸馏瓶内壁各 5 次,加入 2 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,滴加 9 mol/L H_2SO_4 涂于瓶颈及蒸馏瓶和支管连接的磨口处,在吸收管中准确加入 20 mL 50 g/L 水合肼作为 Ru 和 Os 吸收液。将蒸馏器边管漏斗插入蒸馏瓶口,用连管将蒸馏瓶与吸收管连接起来,接口处涂抹几滴 H_2SO_4 ,从边管漏斗缓慢加入 120 mL 9 mol/L H_2SO_4 、10 mL 饱和 KMnO_4 溶液及 10 mL 20 g/L NaCl 溶液,用水洗漏斗 3 次,关闭活塞,摇动蒸馏瓶使溶液均匀。此时溶液应澄清透明,将蒸馏瓶架于控温电炉上,吸收管浸入冰水中,调节炉温于 120 加热蒸馏器,待溶液沸腾后蒸馏 3 min,迅速取下导管和吸收系统,卸下吸收管,用水冲洗支管,加入 1 mL HCl 将吸收液转入 50 mL 容量瓶中,摇匀后用 ICP-MS 法测定 Ru 和 Os 同时进行 3 份流程空白实验。

1.4 标准曲线

移取 0、0.5、5、50、250、500 ng 的 Ru 和 Os 混合标准于一组 50 mL 容量瓶中,加入 1 mL HCl ,用水稀释至刻度,摇匀。此标准系列溶液中含 Ru 或 Os 的浓度为 0、0.01、0.10、1.0、5.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 。选择 ^{102}Ru 、 ^{111}Cd 、 ^{192}Os 、 ^{203}Tl 作为测定同位素。

2 结果与讨论

2.1 氧化剂的选择

Os^{8+}/Os^{4+} 的氧化还原电位为 1.00 V, Ru^{8+}/Ru^{4+} 为 1.4 V。一般情况下,氧化还原电位高于 1.4 V 的氧化剂均有可能将 Ru、Os 从溶液中同时蒸馏出来。同时蒸馏 Ru、Os 用的氧化剂很多,主要有 $KMnO_4 - NaCl$ 、 $PbO_2 - NaBrO_3 - NaCl$ 、 $NaBrO_3 - KMnO_4 - NaBrO_3 - NaCl$ 、 $KD_4 - NaBrO_3 - NaCl$ 等。本文实验要求氧化剂都能够快速将 Ru 和 Os 氧化成四氧化物而蒸馏出来,且能够同时快速为一种吸收液还原吸收在同一试管中。经反复实验,本文提出 $KMnO_4 - K_2S_2O_8 - NaCl$ 为氧化剂,选择水合肼作为 Ru 和 Os 的吸收剂,能很好地同时吸收 Ru 和 Os,且一定量的 Cl^- 对测定 Ru、Os 没有影响,并且 $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ 氧化还原电位为 2.01 V,能够快速将 Ru 和 Os 氧化成四氧化物, $S_2O_8^{2-}$ 被还原后生成 SO_4^{2-} 对蒸馏和测定没有影响。只用 $KMnO_4 - NaCl$ 作氧化剂,用同一吸收液吸收在同一吸收管中时,Os 往往有损失;氧化剂 PbO_2 和 $NaBrO_3$ 中含有痕量 Ru 和 Os,不适宜用作样品中痕量 Ru 和 Os 的分析,而 $NaBrO_3$ 经过蒸馏发生氧化还原反应,生成不同量的 Br_2 进入吸收液,干扰 ICP-MS 对 Ru 和 Os 的测定。本文试验用不同氧化剂和相同水合肼作吸收液,进行平行 3 份流程空白实验,同时考虑吸收液中可能产生的物质对 ICP-MS 测定影响,测得不同氧化剂的空白值,实验结果见表 2。综合考虑,本方法选择 $KMnO_4 - K_2S_2O_8 - NaCl$ 作为 Ru 和 Os 的氧化剂。

表 2 不同氧化剂的流程空白值

Table 2 Blank values corresponding to different kinds of oxidants

| 氧化剂 | 空白值 $w_B / (ng \cdot g^{-1})$ | |
|-------------------------------------|-------------------------------|-------|
| | Ru | Os |
| $KMnO_4 - NaCl$ | 0.06 | 0.004 |
| $PbO_2 - NaBrO_3 - NaCl$ | 0.032 | 0.016 |
| $NaBrO_3 - KMnO_4 - NaBrO_3 - NaCl$ | 0.065 | 0.029 |
| $KD_4 - NaBrO_3 - NaCl$ | 0.018 | 0.009 |
| $KMnO_4 - K_2S_2O_8 - NaCl$ | 0.007 | 0.005 |

2.2 蒸馏钌和锇的吸收液

2.2.1 吸收液的选择

Ru、Os 的吸收液往往是一种还原剂,将 Ru、Os 的四氧化物还原成没有挥发性的低价状态,以将 Ru 和 Os 捕集在吸收液内。同时捕集 Ru、Os 的吸

收液主要有 $NaOH$ 、 H_2O_2 (冰冷)、 HB_r 、 HCl -乙醇-硫脲、 As_2O_3 、450 g/L $NaSCN$ 等。考虑到吸收剂本身对 ICP-MS 测定 Ru、Os 的影响,本文进行反复实验,发现用 $NaOH$ 、 As_2O_3 、450 g/L $NaSCN$ 作为吸收液时,因基体效应导致 ICP-MS 测定 Ru 和 Os 的稳定性较差,因此不宜采用。而 H_2O_2 和 HB_r 对测定 Ru 和 Os 有不同程度的影响,用 HCl -乙醇-硫脲作为吸收液可以定量吸收 Ru 和 Os,但吸收液变浑浊,有浅黄色沉淀析出,容易造成 ICP-MS 测定过程中雾化器堵塞,也不宜采用。本文采用强碱性还原剂水合肼作为吸收液,能够定量吸收 Ru、Os,经蒸馏分离所得吸收液主要存在的物质有 H_2O 、 $H_4N_2 \cdot H_2O$ 、 NH_4^+ 、 Cl^- 等,对 ICP-MS 测定 Ru 和 Os 没有影响。因此,本文选择水合肼作为 Ru 和 Os 的吸收液。

2.2.2 水合肼的用量

蒸馏出来的气体中含有 Ru、Os 的四氧化物及少量酸性气体 HCl 、 Cl_2 等,它们会消耗吸收液中一部分水合肼。因此,为了保证能够完全吸收 Ru、Os,进行了水合肼用量试验。取 Ru 和 Os 各 500 ng 于蒸馏瓶中,按实验方法蒸馏,用不同量的 50 g/L 水合肼作为吸收液进行 Ru 和 Os 回收试验。图 1 结果表明,采用 15 mL 以上 50 g/L 水合肼即可定量回收 500 ng Ru、Os。本文综合考虑,选取 20 mL 50 g/L 水合肼作为吸收液即可满足实验要求。

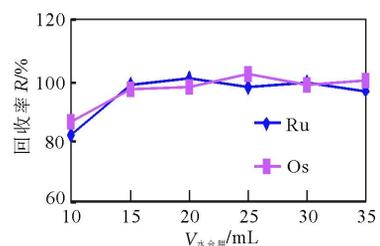


图 1 水合肼用量对钌、锇回收率的影响

Fig 1 The effect of hydrazine hydrate dosage on Ru and Os recoveries

2.3 蒸馏温度

蒸馏 Ru、Os 时需要选择合适的温度。蒸馏温度较低,Ru 和 Os 可能会不被完全蒸馏出来进入吸收液;温度过高,Fe、Re、Cr、Se、Te 等元素可能会挥发随 Ru、Os 一起进入吸收液,给后续的 ICP-MS 测定带来潜在干扰。本实验取 Ru 和 Os 各 500 ng 于一组 1000 mL 蒸馏瓶内,按实验方法在不同温度进行蒸馏,蒸馏时间为 5 min,图 2 结果表明,蒸馏

温度在 110 以上,可以保证 Ru、Os 定量回收;但 Os 在 140 以上有损失,可能是吸收液温度过高所致。因此本文选择 120 作为蒸馏温度。

2.4 蒸馏时间

为了保证蒸馏液中 Ru 和 Os 能够被完全蒸馏出来,本实验取 Ru 和 Os 各 500 ng 于一组蒸馏瓶内,按实验方法加入氧化剂进行蒸馏,待蒸馏液沸腾后,用秒表记录蒸馏时间,分别进行不同蒸馏时间试验。图 3 结果表明,Ru 在蒸馏 2~10 min 可定量回收,Os 在 1~6 min 可以定量回收。因此,本方法选择蒸馏 3 min 即可保证 Ru、Os 定量回收。

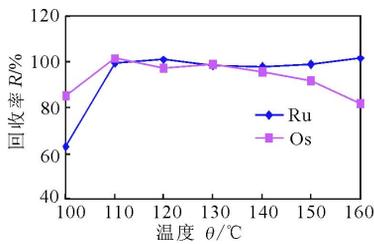


图 2 蒸馏温度对钌、锇回收率的影响
Fig 2 The effect of distillation temperature on Ru and Os recoveries

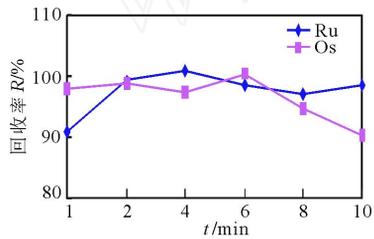


图 3 蒸馏时间对钌、锇回收率的影响
Fig 3 The effect of distillation time on Ru and Os recoveries

2.5 ICP-MS 测定 Ru 和 Os 的干扰及消除

样品经蒸馏分离所得吸收液较为纯净,主要存在的物质有 $H_4N_2 \cdot H_2O$ 、 NH_4^+ 、 Cl^- 等,且溶液呈碱性,不适合直接用 ICP-MS 测定,需要用酸酸化。由于吸收液中已存在 Cl^- ,采用 HCl 中和较为合适。取 Ru 和 Os 各 50 ng 于一组 50 mL 容量瓶内,加入 20 mL 50 g/L 水合肼,用不同量的 HCl 中和后测定 Ru 和 Os,结果表明,HCl 加入量在 5 mL 以下,即样品待测试液中 Cl^- 浓度在 1.2 mol/L 以下,对 Ru 和 Os 的测定没有影响。

ICP-MS 分析中存在质谱干扰和非质谱干扰两大类。本文样品经蒸馏分离所得吸收液成分简单、纯净,已基本消除测定 Ru 和 Os 的非质谱干

扰。为了考察 $^{86}Sr^{16}O$ 对 ^{102}Ru 的多原子干扰、 $^{106}Yb^{16}O$ 、 $^{176}Lu^{16}O$ 、 $^{176}Hf^{16}O$ 对 ^{192}Os 的多原子干扰、 ^{102}Pd 对 ^{102}Ru 及 ^{192}Pt 对 ^{192}Os 同量异位素干扰,本文试验了在蒸馏液中加入 Sr、Yb、Lu、Hf、Pt、Pd 各 1000 μg 和 100 ng Ru、100 ng Os,按实验方法进行蒸馏,对吸收液中的 ^{195}Pt 、 ^{105}Pd 、 ^{86}Sr 、 ^{106}Yb 、 ^{176}Lu 、 ^{176}Hf 进行测定,同时测定 ^{101}Ru 、 ^{102}Ru 、 ^{189}Os 、 ^{192}Os 、 ^{193}Os ,发现吸收液中 Sr、Yb、Lu、Hf、Pt、Pd 含量极低,对测定 Ru 和 Os 没有影响。因此,本文选择丰度最大的 ^{102}Ru 和 ^{192}Os 作为测定同位素。

2.6 检出限

按照本工作选定的 ICP-MS 最佳化条件下绘制标准曲线,对 12 份样品空白溶液(相当于 10 g 样品)连续测定,结果的 3 倍标准偏差 ($3s$) 乘以稀释倍数 5,求得方法检出限 (L_D) 见表 3。

表 3 方法检出限
Table 3 Detection limits of the method

| 元素 | $w_B / (ng \cdot g^{-1})$ | | 检出限 $L_D / (ng \cdot g^{-1})$ |
|----|---------------------------|--------|----------------------------------|
| | 平均测定值 | 标准偏差 | |
| Ru | 0.0059 | 0.0013 | 0.020 |
| Os | 0.0035 | 0.0010 | 0.015 |

2.7 加标回收率

称取地球化学国家一级标准物质 GBW 07288、GBW 07290、GBW 07291、GBW 07294、GBW 07101 各 10.0 g,加入相应量的 Ru、Os 标准溶液,进行全流程回收试验。表 4 结果表明,样品中 Ru、Os 的加标能较好地定量回收,Ru 的回收率在 94.0% 以上,Os 的回收率在 96.0% 以上。

表 4 回收率试验
Table 4 Recovery test of the method

| 元素 | 标准物质 | 标准值 $w_B / (ng \cdot g^{-1})$ | 加入量 m_B / ng | 测得值 $w_B / (ng \cdot g^{-1})$ | 回收量 m_B / ng | 回收率 $R / \%$ |
|----|-----------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|--------------|
| Ru | GBW 07288 | 0.05 | 0.50 | 0.097 | 0.47 | 94.0 |
| | GBW 07290 | 14.8 | 150 | 30.2 | 154 | 102.7 |
| | GBW 07291 | 2.5 | 25 | 4.95 | 24.5 | 98.0 |
| | GBW 07294 | 0.66 | 5.0 | 1.17 | 5.1 | 102.0 |
| | GBW 07101 | 10.0 | 100 | 19.72 | 97.2 | 97.0 |
| Os | GBW 07288 | 0.05 | 0.50 | 0.101 | 0.51 | 102.0 |
| | GBW 07290 | 9.6 | 100 | 19.4 | 98 | 98.0 |
| | GBW 07291 | 2.4 | 25 | 4.96 | 25.6 | 102.4 |
| | GBW 07294 | 0.64 | 5.0 | 1.12 | 4.8 | 96.0 |
| | GBW 07101 | 6.0 | 50 | 10.97 | 49.7 | 99.4 |

2.8 精密度和准确度

分别称取 GBW 07288、GBW 07290 各 12 份进

行平行分析,结果见表 5。方法精密度 (RSD) 为 4.72% ~ 9.58%。平均测定值与标准值相符。

表 5 精密度和准确度试验

Table 5 Precision and accuracy tests of the method

| 标准物质 编号 | 元素 | $w_B / (ng \cdot g^{-1})$ | | | RSD / % |
|------------|----|---------------------------|-------|--------|---------|
| | | 标准值 | 平均测定值 | 标准偏差 | |
| GBW 07288 | Ru | 0.050 | 0.050 | 0.0044 | 8.80 |
| | Os | 0.050 | 0.048 | 0.0046 | 9.58 |
| GBW 07290 | Ru | 14.80 | 14.66 | 0.72 | 4.91 |
| | Os | 9.60 | 9.53 | 0.45 | 4.72 |

3 样品分析

用本方法对国家一级标准物质及铜镍矿管理样进行单独 5 次分析,分析结果与标准物质对照,表 6 结果表明,样品的测定值与标准值相符。

表 6 样品分析

Table 6 Analytical results of Ru and Os in samples

| 样品 | 元素 | $w_B / (ng \cdot g^{-1})$ | |
|-----------|----|---------------------------|------|
| | | 测定值 | 标准值 |
| GBW 07288 | Ru | 0.051 ± 0.006 | 0.05 |
| | Os | 0.049 ± 0.007 | 0.05 |
| GBW 07290 | Ru | 14.96 ± 0.60 | 14.8 |
| | Os | 9.35 ± 0.51 | 9.6 |
| GBW 07291 | Ru | 2.50 ± 0.15 | 2.5 |
| | Os | 2.27 ± 0.15 | 2.4 |
| GBW 07294 | Ru | 0.64 ± 0.05 | 0.66 |
| | Os | 0.63 ± 0.06 | 0.64 |
| 铜镍矿管理样 | Ru | 24.9 ± 0.75 | 25 |
| | Os | 25.8 ± 0.82 | 26 |

4 结语

本方法拟定了蒸馏分离 - 电感耦合等离子体质谱测定地球化学样品中痕量钌、锇的分析方法。采用过氧化钠高温熔融样品,降低了蒸馏分离钌、锇的各种损失,消除仪器测定的干扰,在优化的实验条件下,获得较好的精密度和较低的检出限;对国家一级标准物质进行分析,分析结果与标准值相吻合。方法简便、快速、稳定,已在实际生产中得到很好应用,满足地球化学样品中痕量钌、锇的分析要求。

5 参考文献

[1] 宋学省,崔玉理. Ru() - 孔雀绿 - 高氯酸钾体系催化光度法测定痕量钌 [J]. 冶金分析, 2008, 28 (5): 51 - 53.
[2] Zhou Z R, Wang Q, Zhang S Y. Kinetic spectro-

photometric determination of trace ruthenium () based on catalytic effect of ruthenium () on oxidation of acid chrome blue K by potassium bromate [J]. *Metallurgical Analysis*, 2007, 27(7): 13 - 19.
[3] 林秋华. 固绿 FCF 催化动力学光度法测定痕量钌 [J]. 分析试验室, 2007, 26(2): 60 - 62.
[4] 杨志毅,郭洁,杜建华,赵霞,李珍贵. 吡啶红 - 高碘酸钾催化光度法测定痕量钌 [J]. 分析试验室, 2006, 25(2): 10 - 12.
[5] 曹秋娥,李祖碧,李崇宁,王加林. 钌与偶氮胭脂红 B 和高碘酸钾催化反应的研究及分析应用 [J]. 理化检验:化学分册, 2002, 38(8): 384 - 386.
[6] 缪吉根,吴小华,蔡汝秀. 钌() 催化抗坏血酸还原三溴偶氮胂的褪色反应特性及痕量钌的测定 [J]. 分析化学, 2002, 30(4): 443 - 446.
[7] 黄章杰,胡秋芬,尹家元,徐其亨. 催化动力学分光光度法测定痕量钌 [J]. 分析化学, 2001, 29(12): 1437 - 1439.
[8] 陈吉书,侯能邦,徐其亨. 二安替比林间溴苯基甲烷 - 高碘酸钾体系动力学光度法测定钌 [J]. 岩矿测试, 1999, 18(4): 288 - 290.
[9] 廖玲秀,蒋治良,覃诚真. 催化反应 - 示波极谱法测定超痕量钌 [J]. 贵金属, 1994, 15(4): 35 - 38.
[10] 马配学,侯泉林,毛雪瑛,柴之芳,欧阳宝. 地质样品中超痕量铂族元素的中子活化分析 [J]. 岩矿测试, 1995, 14(3): 208 - 212.
[11] 李晓林, Ebihara M. 铂族元素中子活化分析的微型镍铈试金预富集方法研究 [J]. 岩矿测试, 2005, 24(3): 167 - 170.
[12] 孙亚莉,孙敏,巩爱华. 小铈试金铂族元素富集方法 [J]. 分析化学, 2000, 28(8): 1010 - 1012.
[13] 何红蓼,吕彩芬,周肇茹,史世云,李冰. 铈铈试金 - 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 . 分析流程的简化 [J]. 岩矿测试, 2001, 20(3): 191 - 194.
[14] 杨竞红,蒋少涌, Brugmann G. 岩石样品中低含量铂族元素和钌同位素比值的高精度测量方法 [J]. 岩石学报, 2001, 17(2): 325 - 331.
[15] 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.
[16] 漆亮,周美夫,严再飞,皮道会,胡静. 改进的卡洛斯塔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.
[17] 石贵勇,孙晓明,屈文俊,薛婷,张美,熊德信,王生伟. 铈铈试金 - 电感耦合等离子体质谱法测定西太平洋富钴结壳中的铂族元素 [J]. 岩矿测试, 2007, 26(2): 113 - 116.
[18] 蔡树型,黄超. 贵金属分析 [M]. 北京:冶金工业出版社, 1984: 91 - 92, 162 - 168.
[19] 李冰,杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用 [M]. 北京:地质出版社, 2005: 156 - 168.