

硼同位素测定中有机质的去除—微量 B 的微升华实验研究

贺茂勇^{1,2}, 肖应凯¹, 魏海珍¹, 马云麒^{1,2}, 王秀芳¹, 肖 军^{2,3}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039;

3. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

The Experimental Study of Microsublimation of Trace B for the Isotopic Measurement of Boron

HE Mao-yong^{1,2} XIAO Ying-kai¹, WEI Hai-zhen¹, MA Yun-qi^{1,2}, WANG Xiu-fang¹, XIAO Jun^{2,3}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'ning 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China)

Abstract : The property of boron to sublime at a relatively high rate was used to isolate this element. In this article a simple apparatus was used to microsublimation of trace B. The experiment was appraised mainly from following two aspects: one is B recovery yield, the other is $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$. The results implied that it can work for purification of boron from organic rich media.

Key words : B; isotopic measurement; organic mater; microsublimation

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-33-03

自然界硼有 ^{11}B 和 ^{10}B 两种稳定的同位素, 其丰度分别为 80.22% 和 19.78%。由于两种同位素之间存在着较大的质量差异, 加上硼易溶于水, 具有活泼的化学性质, 因此在不同的地质环境下, 硼具有不同的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值。这样, 硼同位素作为一种灵敏的示踪剂, 广泛地用于解决一些地球化学、环境化学等方面的问题。但是自然界样品中多含有机物质, 即使经前处理, 仍会有部分残余, 树脂本身亦为有机物。当有机物质存在时, 无论对负离子 (N-TIMS) 或正离子 (P-TIMS), 质谱测定均会产生同质异位素干扰, 降低分析的精确度及准确度, 同时也抑制硼的电离。常见除去有机杂质的前处理方法有: 微升华^[1]、UV 照射法、活性炭吸附法、烘烤法、水洗法、过氧化氢法和次氯酸钠法以及两者联用等方法。本工作重点讨论微升华去除有机质的方法, 利用 B 容易蒸发和升华的性质, 研究 B 在升华过程中的回收和同位素组成变化情况。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

VG354 热电离质谱仪: 英国 Vacuum Generators (VG) 公司产品; DB- 型不锈钢电热板: 金坛市金伟实验仪器厂产品; 密封性优良的 0.5 mL 的聚乙烯离心管; Telfon 烧杯; 721 分光光度计;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(资助号: 40573013)

作者简介: 贺茂勇 (1979~), 男 (汉族), 湖北人, 硕博连读研究生, 同位素地球化学专业。E-mail: hemaoylzu2000@gmail.com

通讯作者: 肖应凯 (1940~), 男 (汉族), 湖南人, 研究员, 从事同位素地球化学研究。E-mail: xiaoyk@isl.ac.cn

硼同位素标准物质 NIST SRM 951；其他化学试剂均为分析纯以上。

1.2 甲亚胺-H 酸测 B 的浓度

在酸性条件下，甲亚胺-H 酸与硼形成黄色配合物，在波长 410 nm 处测定其吸光度。甲亚胺-H 酸溶液由 0.5 g 甲亚胺-H 溶于 100 mL 含有 1 g 抗坏血酸的溶液中制得，其缓冲溶液是由 500 mL HAC，10 g EDTA 和 300 g NH_4AC 与 750 mL 水混合而成，其 pH 值为 5.1 ± 1 。

1.3 微量硼的升华试验

取 50 μL 新配的含 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼的 H_3BO_3 或 Nist SRM 951 硼标准溶液，于体积为 0.5 mL 的聚乙烯离心管的盖内，离心管外面裹上铝箔，顶部露出以保持低温，然后将离心管倒立在不锈钢电热板上，在 60 ~ 70 °C 下进行硼溶液的蒸发，当溶液蒸干后， H_3BO_3 开始升华，在升华不同的时间后进行硼的回收率和同位素组成的测定。

1.4 VG354 质谱测定

硼同位素组成测定采用 Cs_2BO_2^+ -石墨质谱法测定^[2]。质谱测定时采用跳扫方法，依次测定质量数为 308 ($^{133}\text{Cs}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$) 和 309 ($^{133}\text{Cs}_2^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$) 的离子流强度 I_{309} 和 I_{308} ，得到 I_{309} 和 I_{308} 的比值 $R_{309/308}$ ，再进行 ^{17}O 校正，得到 ^{11}B 和 ^{10}B 两种同位素的丰度比值 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ， $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = R_{309/308} - 0.00078$ ，根据公式 $\delta^{11}\text{B} (\text{‰}) = [(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{sample}} / (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{Nist 951}} - 1] \times 1000$ ，硼同位素组成以 $\delta^{11}\text{B}$ 形式表示。这里标准参考物质为 Nist SRM951，本实验测得 Nist SRM 951 的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 值为 4.05158 ± 0.00045 ($2\sigma_m$, $n = 6$)，测量不确定度为 0.1‰。

2 结果与讨论

2.1 升华器的密封性

将 50 μL 高纯水在升华试验所采用的容器中，按照升华试验所采用的方法，在 60 ~ 70 °C 下加热 12 h，称量加热前后带溶液的容器总重量，以检验升华器的密封性。结果表明，加热后溶液的损失均小于 0.5%，表明此升华容器的密封性能满足试验要求。

2.2 B 的回收

硼的回收率和同位素组成与升华时间的关系示于图 1，由图可以看出 50 μg 的 B 在升华过程中，当升华时间在 20 ~ 26 h 之间，B 的回收率在 95% 左右，考虑到其他分析因素，基本上可以达到定量回收。在 28 h 时，硼的回收率有所下降，当时看到离心管的盖内有白色的硼酸晶体出现，可能是硼酸重新结晶造成。

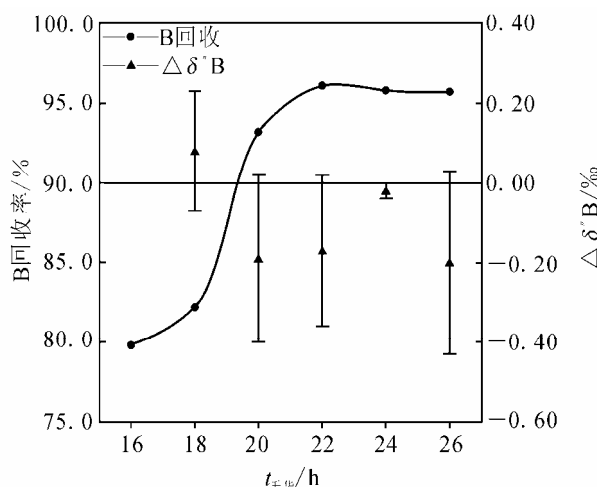


图 1 硼的回收率和同位素组成与升华时间的关系

2.3 B 同位素分馏

升华样品与直接涂样测定的硼同位素组成的差值 ($\delta^{11}\text{B}$) 随升华时间的变化也示于图 1。从图中数据可以看出含有 50 μg 硼的标准样品在 20 ~ 28 h 之间升华, 测定的同位素比值基本不变。这说明样品在一定的时间内微升华, 可以去除有机质而不改变硼的同位素组成。

3 结论

本实验讨论了 B 微升华不同时间过程中, B 的回收率以及同位素组成变化情况。得出 50 μg 的 B 在微升华过程中, 当微升华时间在 20 ~ 26 h 之间, 基本上可以达到定量回收 B, 且不改变其同位素组成。利用此方法, 可以在以往 B 的纯化步骤上, 加上微升华技术将样品再纯化, 有望用于未来海水、珊瑚、孔隙水、有孔虫、河水等自然样品有效去除有机质干扰。

参考文献:

- [1] GAILLARDET J, LEMARCHAND D, GOPEL C, et al. Evaporation and sublimation of boric acid: application for boron purification from organic rich solutions[J]. Geostand Newl, 2001, 25(1): 67-75.
- [2] XIAO Y K, BEARY E S, FASSETT J D. An improved method for the high precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry[J]. Int J Mass Spectrom Ion Proc, 1988, 85: 203-213.

(上接第 30 页)

表 1 激光氧同位素分析结果

Table 1 Analysis results of laser oxygen isotope

样品名称	样品用量/mg	测试次数	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ (平均值) /‰	激光状态	备注
石英砂	1	11	$9.60 \pm 0.22\text{‰}$	连续激光 12 W	国际标准 NBS-28
石英玻璃单颗粒	0.5	8	$-1.39 \pm 0.21\text{‰}$	连续激光 12 W	
石榴石单颗粒	0.5	6	$4.00 \pm 0.15\text{‰}$	连续激光 12 W	
锆石单颗粒	0.5	6	$6.53 \pm 0.45\text{‰}$	连续激光 12 W	
橄榄石单颗粒	0.5	9	$5.40 \pm 0.83\text{‰}$	连续激光 12 W	

参考文献:

- [1] 丁悌平. 激光探针稳定同位素分析技术的现状及发展前景[J]. 地学前缘, 2003, 10(2): 263-268.
- [2] SHARP Z D. A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54: 1 353-1 357.