

低硼富含有机质的河/雨水正热电离硼同位素的测定

贺茂勇^{*1,2,3} 肖应凯² 赵志琦³ 马云麒² 肖军¹
张艳灵² 罗重光² 马海州²

¹(中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪国家重点实验室, 西安 710075)

²(中国科学院青海盐湖研究所中国科学院盐湖资源与化学重点实验室, 西宁 810008)

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, 贵阳 550002)

摘要 对低硼富含有机质的河/雨水样品硼的分离方法及硼同位素组成的测定进行了研究。采用硼特效树脂富集河/雨水样品, 结合微升华技术去除有机质; 采用正热离子质谱法进行硼同位素组成的测定。全流程回收率在 97.50%~101.17% 之间, 测试数据和多接受电感耦合等离子体质谱比较接近, 测试精度小于 0.05%。经本方法处理后的样品能满足同位素质谱测定的需要, 样品用量少, 测试精密度高, 准确性好。

关键词 有机质; 河/雨水; 硼同位素; 微升华

1 引言

河流体系是全球水循环的重要组成部分, 在元素地球化学循环中起重要作用。河流体系水化学指标是地表风化作用过程的良好指示剂, 表征了地表水环境的特征、性状和功能, 影响并制约水体元素的丰度及其在固相和液相之间的分配、赋存状态及转化行为。研究河流体系的化学组成, 可了解全流域盆地的物理侵蚀和化学风化的强度及其主要受控因素, 为研究流域体系环境质量及其变化过程奠定基础^[1]。

河水的硼同位素组成是示踪河流体系溶质物源和人类活动影响的有用指标, 但是由于分析技术的限制, 淡水体系的硼同位素地球化学研究仍是一个薄弱环节。相对于海水(4.45 mg/L)而言, 淡水体样品的硼含量非常低($\mu\text{g/L}$ 级), 而且含有大量有机质以及胶体成分, 这给样品的分离、纯化和同位素测定带来很大困难, 导致了流域体系的硼同位素地球化学研究进展缓慢, 使得河流体系的硼及其同位素组成的分布、演化规律还很不清楚^[1,2]。郎赞超等^[2]曾对河水样品中硼的分离及其同位素组成测定进行研究, 将 1000 mL 河水样品分别用硼特效树脂、混合树脂富集和纯化后, 紫外灯照射去除有机质, 蒸发浓缩至小体积, 采用正热离子质谱法在 VG354 质谱仪上进行硼同位素组成的测定, 方法测试精度在 0.6% 以内。该方法虽然也能满足河水中硼的为测试要求, 但是所需样品量较大(1 L), 不适合对样品量较少的样品进行分析。同时, 该研究采用紫外照射法去除有机质, 因为紫外灯照射强度不一, 造成同位素分馏^[3]。

本研究针对河/雨水硼含量低且含有有机质高的特性, 参考文献[4]在珊瑚和有孔虫等生物碳酸盐中去除有机质的微升华方法, 进行样品处理, 采用静态多接受器的热电离质谱仪(Triton)进行硼同位素测定。样品用量明显降低, 结果准确。为研究硼同位素指示流域体系环境质量状况及其变化过程奠定基础。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Triton 热电离质谱仪(Thermo Fisher 公司); 90°扇形磁分析器(有效半径 81 cm), 加速电压 10 kV 时, 分析质量数范围为 3~320 amu; 多元素、多接收器法拉第杯离子检测系统, 包括一个中心杯和 6 个独立可移动法拉第杯及特制的 308/309 双法拉第杯系统, 可实现 $309(\text{Cs}_2^{11}\text{BO}_2^+)$ / $308(\text{Cs}_2^{10}\text{BO}_2^+)$ 离子的同时多接收测定。Ta 电离带(18.00 mm×1.00 mm×0.0249 mm, 纯度为 99.995%, 美国 H.Cross 公司)。电离带去气处理: 在 1×10^4 Pa 的真空下, 以 3.0 A 电流加热 1 h。冷却后将去气后的电离金属带装入盒中备用。

2010-08-17 收稿; 2010-10-18 接受

本文系国家自然科学基金(No. 40976074)和环境地球化学国家重点实验室开放基金(No. SKLEG9007)资助项目

* E-mail: hemaoyizu2000@gmail.com

硼同位素标准样品为 NIST SRM 951 H_3BO_3 , 其中 $^{11}B/^{10}B=4.04362 \pm 0.00137$, 但采用石墨作发射剂基于 $Cs_2BO_2^+$ 的测定结果为 $4.05037 \pm 0.00022^{[5]}$ 。硼特效离子交换树脂 Amberlite IRA 743, 粉碎后过 80 目 (0.18 mm 粒径) 筛。混合离子交换树脂由普通阳离子树脂 (H^+ 型) 与 Ion-exchanger II 阴离子树脂 (HCO_3^- 型) 按体积比 1:1 混合制成。

本实验所用水全部为去离子水, 再经过两次亚沸蒸馏和硼特效树脂交换后的低硼水; 1.0 mol/L HCl: HCl (优级纯) 经两次亚沸蒸馏配制而成; $NH_3 \cdot H_2O$ 由 NH_3 (优级纯) 经平衡法得到; Cs_2CO_3 (纯度 99.994%, 浓度为 12.3 g/L); 石墨悬浮液由光谱纯石墨与 80% 乙醇-20% 水混合而成; 1.82g/L 甘露醇: 由甘露醇 (优级纯) 和低硼水配制; 为避免硼污染, 实验全过程均用聚四氟乙烯、聚乙烯或石英器皿。

2.2 河/雨水样品前处理

2.2.1 河/雨水样品的采集 采集河/雨水时, 样品首先通过 0.2 μm 孔径的滤纸进行过滤, 再分装到经过酸化的 60 mL 聚乙烯塑料瓶中, 最后在瓶盖周围缠上封口膜使瓶中水样不至漏出并保证瓶中无气泡。收集的样品在测试前保持 4 $^{\circ}C$ 冷藏。

2.2.2 两步离子交换法分离硼 (简称两步法) 河/雨水样品中的硼采用硼特效树脂 Amberlite IRA 743 和阳离子树脂 (H^+ 型) 与阴离子树脂 (HCO_3^- 型) 的混合树脂的两步离子交换法分离^[6~8]。收集液加入适量甘露醇。使硼-甘露醇的摩尔比约为 1:1, 放入有洁净空气流通过的烘干箱 (约 60 $^{\circ}C$) 中, 浓缩至约 0.1 mL。于冰箱中保存, 待质谱测定。

2.2.3 一步离子交换与微升华技术联用分离硼 (简称一步法) 河/雨水样品先用平衡 $NH_3 \cdot H_2O$ 调 pH 至中性或弱碱性, 然后将样品溶液通过 Amberlite IRA 743 硼特效树脂分离富集。树脂经 10 mL 高纯水淋洗后, 再在 75 $^{\circ}C$, 以 10 mL 0.1mol/L HCl 洗脱所吸附的硼, 收集淋洗液。将洗脱液 (约 10 mL) 放入通有洁净空气的恒温烘箱中, 在约 60 $^{\circ}C$ 下浓缩至干。用少许去硼水提取样品, 采用微升华技术再次提纯硼溶液^[9]。微升华的实验装置采用密封性好的 0.5 mL 带盖聚乙烯离心管, 离心管的盖子内表面呈凹型, 可容纳约 100 μL 溶液。微升华实验时, 将 50~90 μL 样品溶液加在离心管盖的凹槽内, 盖紧离心管盖子, 然后将离心管倒立在控温的电热板上, 离心管的外面裹上铝箔, 露出顶部, 以便样品升华后直接在顶部冷凝。控制电热板的温度约 60 $^{\circ}C$, 在该温度下硼溶液先被蒸发, 再在顶端被自然冷却。盖内的溶液先蒸干, H_3BO_3 升华并溶解在顶端的溶液中。在此过程中, 有机质不易升华而留在原处, 达到了将有机质与硼分离的目的。微升华时间是从离心管放到电热板上开始计时。微升华过后再将顶端凝液进行硼浓度和同位素组成的测定。

2.3 B 同位素组成的测定

采用 Triton 热电离质谱计和基于加石墨的 $Cs_2BO_2^+$ 正热电离质谱法测定硼同位素^[5]。样品装载后送入质谱仪, 离子源真空抽至 3×10^{-5} Pa 以下, 在 10 min 内将带电流升至 0.9 A, 寻找 $^{133}Cs^+$ 峰的信号并调节离子源聚焦各参数。然后以 0.05 mA/min 的速率缓缓增加电流, 调整 $Cs_2^{11}BO_2^+$ (309) 的信号, 直至信号强度在 0.4~0.6 V 且信号维持稳定, 即可开始测定。分析时采用特制的 308/309 双法拉第杯系统静态双接收获得质量数为 308 ($^{133}Cs_2^{10}B^{16}O_2^+$) 和 309 ($^{133}Cs_2^{11}B^{16}O_2^+$) 离子峰, 计算它们的离子流强度比值 $R_{309/308}$, 经氧同位素校正后, $^{11}B/^{10}B=R_{309/308}-0.00078^{[9]}$ 。硼同位素组成用 $\delta^{11}B$ 表示, 按下式计算:

$$\delta^{11}B (\%) = \left[\left(\frac{^{11}B/^{10}B}{^{11}B/^{10}B}_{Standard} \right) - 1 \right] \times 1000$$

标准参考物质为 Nist SRM951, 本实验测得 Nist SRM 951 的 $^{11}B/^{10}B$ 值为 $4.05074 \pm 0.00015 (2\sigma, n=6)$ 。硼浓度采用甲亚胺分光光度法测定, 精度为 2%^[10]。

3 结果与讨论

3.1 分离纯化硼的回收率

样品通过离子交换树脂时, 由于树脂和样品之间存在着离子交换, 此过程可能引起同位素的分馏, 因此, 在样品处理过程中, 必须确保 100% 的回收率。取 10 mL 含有 2, 4, 6 和 8 μg 硼的硼酸溶液, 分别采用 2.2.2 和 2.2.3 节的方法处理, 其硼的回收率如表 1。由表 1 可见, 采用两步离子交换法, 硼的回收率在 94.5%~97.2% 之间, 而采用一步离子交换法-微升华, 硼回收率在 97.5%~101.2% 之间。由此可见,

一步法比两步法的回收率好,这是因为两步法中硼需两次通过离子交换树脂,并且两次浓缩,可能导致硼的损失。而采用一步法只需一次通过树脂。微升华的过程基本不造成硼的损失,回收率在 97.5%~101.17%,硼的测定精度小于 3%,表明一步法的整个流程不会造成硼的损失,不存在硼同位素的分馏。

3.2 河/雨水样品中有机质干扰及消除

由于河/雨水样品采用离子交换法分离后的浓缩液均呈深褐色,这是由于样品中溶解的有机质和离子交换树脂成分中结构松散的有机物、树脂的降解产物等。有机质的存在,无论对负离子(N-TIMS)还是正离子(P-TIMS)质谱都会产生同质异位素干扰,降低分析的精密度和准确度,还抑制硼的电离^[3,11~13]。

图 1 是河/雨水样品分别采用两步法和一步法分离硼后,用正热电离同位素质谱法(PTIMS)测定 $R_{309/308}$ 随测定时间的变化图。数据采集过程是:当 $Cs_2BO_2^+$ 的离子流达到一定强度并基本趋于稳定后,开始测量(从升温到离子流相对稳定约需 20 min),测量时每 10 个 309/308 比值为一组,计算机根据统计给出 10 个 309/308 比值平均值 $R_{309/308}$ 。

如图 1 所示,河/雨水样品采用两步法分离硼时,开始测定的 $R_{309/308}$ 明显偏低。这是因为质谱测定中有机质在质量数 308 和 309 处产生干扰离子峰,有机质含有 N 和 O 元素,在石墨的存在下,会诱发 CNO 的合成而导致 Cs_2CNO^+ 的产生。在质量数 308 和 309 处产生离子峰 $^{133}Cs_2^{12}C^{14}N^{16}O^+$ 和 $^{133}Cs_2^{12}C^{15}N^{16}O^+$,且在质量数 308 的峰远远高于 309,因此使得质量数 309 和 308 离子流比值 $R_{309/308}$ 偏低^[11,12]。随着带加热时间的延长,干扰离子 Cs_2CNO^+ 的强度逐渐降低,干扰逐渐降低,大约在第 6 组后测定的 $R_{309/308}$ 趋于正常。而采用一步法分离硼时,质谱测定 $R_{309/308}$ 比值基本不随时间而变化。

正热电离质谱法测定硼同位素,硼同位素数据是根据 10 组统计结果给出。一步法精密度和准确度均高于两步法。这也说明一步法分离硼可有效消除河/雨水样品中有机质。

3.3 河/雨水样品硼同位素测定结果

河/雨水样品分别采用两步法和一步法分离硼后,用正热电离同位素质谱法(PTIMS)测定,为了评价一步法分离硼的方法准确有效,河/雨水样品同时采用多接受电感耦合等离子体质谱法(MC-ICP-MS)测定,MC-ICP-MS 测定,结果见表 2。

表 2 河/雨水样品不同方法测定 $\delta^{11}B$ 值

Table 2 Isotopic composition of boron in river/rain water determined by different methods

样品 Sample	$\delta^{11}B$ (‰) (2σ , n=4)			样品 Sample	$\delta^{11}B$ (‰) (2σ , n=4)		
	A ^a	B ^b	C ^c		A ^a	B ^b	C ^c
河水-1 River water-1	14.47 ± 0.53	15.38 ± 0.02	15.69 ± 0.05	雨水-1 Rain water-1	12.08 ± 0.59	13.41 ± 0.02	—
河水-2 River water-2	10.19 ± 0.34	11.57 ± 0.03	11.96 ± 0.07	雨水-2 Rain water-2	8.63 ± 0.71	9.72 ± 0.03	—
河水-3 River water-3	7.59 ± 0.48	8.70 ± 0.04	8.78 ± 0.08				

a: 两步离子交换法 PTIMS 测定硼; b: 一步离子交换与微升华联用 PTIMS 测定硼; c: MC-ICP-MS 测定。a: Boron separation by two-step ion-exchange for isotopic measurement by positive thermalization mass sepecmetry(PTIMS); b: Boron separation by micro-sublimation technology combined with ion exchange for the isotopic measurement by PTIMS; c: Boron isotopic measurement by MC-ICP-MS in Earth Dynamic System Research Center of National Cheng Kung University.

表 2 中数据 A 是采用两步法分离硼后,采用 PTIMS 测得; B 是一步法分离硼后,采用 PTIMS 测得;

表 1 回收率实验结果

Table 1 Results of recovery test for B

硼加入量 Added of B (μg)	硼回收量 Recovery of B(μg)		回收率 Recovery (%)	
	I	II	I	II
2	1.89	1.95	94.5	97.5
4	3.89	3.94	97.2	98.5
6	5.72	6.07	95.3	101.2
8	7.89	7.97	98.6	99.6

I. 两步离子交换法; II. 一步离子交换与微升华联用。

I. Separation by two-step ion-exchange; II. Separation by Micro-sublimation technology combined with ion exchange.

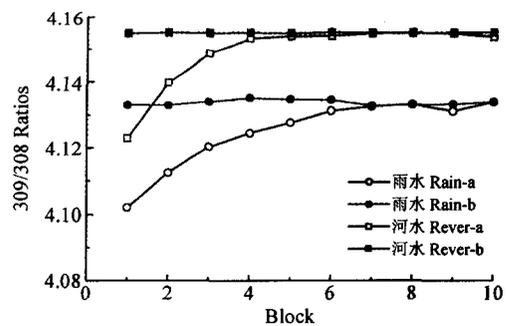


图 1 $R_{309/308}$ 比值随着时间的变化

Fig. 1 Variation of 309/308 ratios vs. time

a: 两步离子交换法; b: 一步离子交换与微升华联用。

a: Boron separation by two-step ion-exchange; b: Boron separation by micro-sublimation technology combined with ion exchange.

C是采用多接受电感耦合等离子体质谱法(MC-ICP-MS)直接测定 ^{11}B 和 ^{10}B ,测定过程不会受到有机质的干扰。实验结果表明,采用一步法分离硼和MC-ICP-MS测定的结果比较接近,而采用两步法分离硼得到的结果明显偏低。一步法的测试精度优于两步法,能够更有效地消除了有机质的干扰。

References

- LIU Cong-Qiang(刘丛强). *Biogeochemical Processes and Surface Material Recycling-Southwest Karst Watershed Erosion and Biogenic Elements Recycling*(生物地球化学过程与地表物质循环—西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2007: 217~262
- LANG Yun-Chao, LIU Cong-Qiang, ZHAO Zhi-Qi(郎赞超, 刘丛强, 赵志琦). *Rock and Mineral Analysis*(岩矿测试), 2002, 21(4): 279~283
- Lemarchand D, Gaillardet J, Göpel C, Manhès G. *Chem. Geol.*, 2002, 182(2-4): 323~334
- He M Y, Xiao Y K, Ma Y Q, Jin Z D, Xiao J. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2011, 25(6): 743~749
- Xiao Y K, Beary E S, Fassett J D. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1988, 85(2): 203~213
- Xiao Y K, Liao B Y, Liu W G. *Chinese J. Chem.*, 2003, 21(8): 1073~1079
- Wang Q Z, Xiao Y K, Wang Y H. *Chinese J. Chem.*, 2002, 20(1): 45~50
- HE Mao-Yong, XIAO Ying-Kai, MA Yun-Qi(贺茂勇, 肖应凯, 马云麒). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), 2009, 37(5): 703~706
- Spivack A J, Edmond J M. *Anal. Chem.*, 1986, 58(1): 31~35
- Xiao Y K, Swihart G H, Xiao Y, Vocke R D. *Science in China (Series B)*, 2001, 44(5): 540~551
- Aggarwal J K, Palmer M R. *Analyst*, 1995, 120(5): 1301~1307
- Xiao Y K, Wang L. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1998, 178(3): 213~220
- Wei H Z, Xiao Y K, Sun A D, Zhang C G, Li S Z. *Int. J. Mass Spectrometry*. 2004, 235(2): 187~195

Positive Thermal Ionization Mass Spectrometric Analysis of Boron Isotope on River/Rain Water with Low Content and Rich Organic Matter

HE Mao-Yong^{1,2,3}, XIAO Ying-kai², ZHAO Zhi-Qi³, MA Yun-Qi²,
XIAO Jun¹, ZHANG Yan-Ling², LUO Chong-Guang², MA Hai-Zhou²

¹(State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075)

²(Chinese Academy of Sciences Key Laboratory of Salt Lake Resources and Chemistry, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008)

³(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract A method for separation and isotopic determination of boron with low content and rich organic matter in the river/rain water samples was developed. Samples were concentrated by ion exchange Amberlite IRA-743 resin. The concentrated solution was subsequently micro-sublimated for 12 h to eliminate the organic matters. Then the boron isotope ratio was determined by measuring positive Cs_2BO_2^+ thermal ions. The average recovery was between 97.5% and 101.2%. The results that were determined by positive thermal ionization mass spectrometry were closed to those by MC-ICP-MS. The precision of isotopic measurement for boron in river/rain water was better than 0.05‰. The results demonstrated that this method was extremely effective for elimination organic matter interference during boron isotopic analysis with low sample size, high precision and accuracy.

Keywords Organic matter; River/rain water; Boron isotope; Micro-sublimation technique

(Received 17 August 2010; accepted 18 October 2010)