

三步离子交换方法用于粘土沉积物酸溶相中硼同位素测定

张艳灵¹ 肖应凯^{*1} 马云麒¹ 刘志启¹ 罗重光² 贺茂勇³ 刘玉秀¹

¹(中国科学院青海盐湖研究所,盐湖地质与环境实验室,西宁 810008)

²(中国科学院地球化学研究所,矿床地球化学国家重点实验室,贵阳 550002)

³(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)

摘要 在采用酸溶法进行粘土沉积物中硼同位素组成测定时,大量存在的 Al、Fe、稀土等元素在较高 pH 溶液中会形成能强烈吸附硼的氢氧化物沉淀,对硼的提取和硼同位素的测定产生较大影响。有效去除这些干扰元素一直是测定粘土沉积物酸溶相中硼同位素组成的瓶颈。本实验采用三步离子交换法萃取和纯化粘土沉积物中的硼,以 AG 50W × 8 阳离子树脂柱去除所有能生成水不溶性氢氧化物的 Al、Fe、稀土等元素,再采用 Amberlite IRA 743 硼特效树脂柱提取硼,最后采用 Ion-exchanger II 与 AG 50W × 8 组成的阴阳离子混合树脂柱进一步纯化硼提取液。结果表明,采用以上三步离子交换法提取粘土沉积物中硼的回收率高于 90%,未观察到明显的硼同位素分馏,可满足粘土沉积物酸溶相中硼同位素组成高精度测定的需要。

关键词 粘土沉积物; 硼; 离子交换法; 提取与纯化; 同位素测定

1 引言

自然界的沉积物广泛存在于土壤、湖泊及海洋中,这些沉积物主要由碳酸盐、粘土矿物、石英碎屑物及少量有机质组成。粘土矿物具有独特的层状结构及良好的吸附和离子交换性能,对硼具有很强的吸附能力,会产生强烈的硼同位素分馏^[1~4]。粘土沉积物的硼同位素组成已被用在海洋中硼同位素循环^[5]、盐湖沉积物硼同位素特征^[4]及长江流域河流硼同位素地球化学研究中^[6]。

在质谱法测定粘土沉积物中硼同位素时,为消除基体成分的同质异位素的干扰,降低对含硼离子电离的抑制和保持质谱计离子源必要的高真空,样品引入质谱计前,必须先进行硼的分离和纯化。目前,离子交换法是分离纯化硼最有效的方法,包括阳离子交换法^[7]、阴离子交换法^[8]、混合离子交换法^[9,10]和硼特效树脂交换法^[11,12]等。其中,Amberlite IRA 743 硼特效树脂应用最广泛。Amberlite IRA 743 含有疏水性苯乙烯骨架和叔胺基团,能从碱性溶液中强烈吸附 $B(OH)_4^-$ 离子。因此,交换溶液必须呈碱性。但是粘土沉积物通常含有大量 Mg、Fe、Al、稀土等元素,在碱性溶液中,会形成能强烈吸附硼的难溶于水的氢氧化物^[13~17],使得掺入其中的硼无法被硼特效树脂吸附,硼的回收率大大降低,产生明显的硼同位素分馏^[18,19],严重制约着这类样品硼同位素地球化学研究的发展。所以,在进行粘土沉积物中硼同位素测定时,粘土沉积物样品前处理受到极大关注,但相关报道却很少。文献[20,21]采用所谓两步或三步离子交换法,其特点是在采用 Amberlite IRA 743 离子交换树脂纯化硼前,首先采用本研究组已建立的混合离子交换法^[9]除去所有的阴阳离子,避免了在碱性溶液中生成水不溶性氢氧化物,但是仍然受到取样量的限制,未能彻底解决硼含量低的粘土沉积物样品的制备问题。Zhang 等^[22]曾对粘土沉积物硼同位素测定的样品处理进行了详细研究,建立了多次沉淀离子交换进行粘土沉积物样品的处理方法,即碱性条件下多次进行氢氧化物沉淀的溶解和沉淀,逐渐降低氢氧化物沉淀中的硼含量,直至可忽略的程度,丢弃最后生成的氢氧化物沉淀。但最后丢弃的氢氧化物沉淀中的硼含量不可能降为零,因此硼同位素分馏仍不可避免,而且流程长,所用化学试剂多,会引入高的本底,难以推广应用。

针对样品制备中存在的问题,本研究在测定沉积物酸溶相中的硼同位素之前,采用三步离子交换树脂柱法处理样品,结果良好。本方法对拓展硼同位素在古环境研究中的应用具有重要意义。

2015-10-22 收稿; 2015-12-12 接受

本文系国家自然科学基金(No. 41403014、“西部之光”人才培养计划(2012)、青海省自然科学基金(No. 2014-Z-931Q)、中国科学院青海盐湖研究所青年引导基金(No. Y460151040)资助

* E-mail: xiaoyk@isl.ac.cn

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

硼同位素比值采用 Triton 正热电离质谱计(Thermo Fisher 公司)测定,该质谱计配有特制的双法拉第杯系统,可实现质量数 309($\text{Cs}_2^{11}\text{BO}_2^+$)和 308($\text{Cs}_2^{10}\text{BO}_2^+$)离子的双接收测定;硼含量由 ICP-AES 测定。去硼水由一次亚沸水经硼特效树脂蒸馏得到;平衡 HCl 由 HCl(GR)采用平衡方法得到;亚沸氨水由浓氨水与去硼水蒸馏得到;B 标准物质 NIST SRM 951, 1.0 mg/mL, 不含甘露醇; Cs_2CO_3 纯度为 99.994%, 浓度为 12.3 g/L;石墨悬浮液由石墨(SP)与 80% 乙醇-20% 去硼水混合配制而成;1.82 g/L 甘露醇溶液由甘露醇(优级纯)和去硼水配制。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液的配制 采用光谱纯 NaCl、 FeCl_3 和 MgCl_2 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 试剂,用去硼水配制了 4 份分别含有 NaCl、 FeCl_3 、 MgCl_2 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的溶液 A、B、C 和 D,再将配制的溶液通过 Amberlite IRA 743 硼特效树脂柱以去除微量杂质硼,采用同位素稀释法进行硼空白值的测定,得到硼空白含量均低于 4 ng/mL,故本底中的硼是可以忽略的。向除过杂质硼的溶液 A、B、C 和 D 中加入硼浓度为 1.0 mg/mL 不含甘露醇的标准物质 NIST SRM 951 $\text{H}_3(\text{BO})_3$,使以上溶液硼的浓度约为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$,各取以上溶液适量进行处理。

2.2.2 粘土沉积物样品 B 的提取及测定 称取适量粘土沉积物,加入适量平衡 HCl 溶解,在 60℃ 时加热 8 h 后,再振荡 12 h,离心分离澄清液和不溶物;不溶物用去硼水洗涤 3 次,使酸溶相中的硼充分收集在酸溶液中;采用 ICP-OES 对硼提取液中的硼含量进行测定;采用离子交换方法进行硼的分离与纯化,最后进行硼同位素的测定。

2.2.3 离子交换柱的制备 AG 50W × 8 阳离子交换柱:将 AG 50W × 8 阳离子交换树脂(200~400 目)装入直径 1.1 cm 的聚乙烯交换柱中,树脂高度根据样品中沉淀的量而定,与沉淀量呈正相关关系。

Amberlite IRA 743 硼特效树脂交换柱:将硼特效树脂 Amberlite IRA 743 (80~100 目)装入直径为 0.4 cm 的聚乙烯管中,树脂高度约为 1.5 cm。

阴阳混合离子交换柱:混合离子交换树脂是由 Dowex 50W × 8(200~400 目)和 Ion Exchange II (60~100 目)按 1:1(V/V)混合后所得,将再生好的混合树脂装入直径为 1.1 cm 的聚乙烯交换柱中,树脂高度约为 1 cm。

2.2.4 离子交换过程 离子交换分离过程如图 1 所示。采用 5.3 mol/L 亚沸氨水溶液调节所配制实验溶液或沉积物样品溶液至 $\text{pH} \approx 8.0$,进行第一次沉淀,放置 10 min 后,2000 r/min 离心分离所生成的氢氧化物沉淀,收集澄清液 1。用适量平衡 HCl 使分离后的氢氧化物沉淀刚好溶解, pH 值一般为 0.5,应避免 HCl 过量。将溶解后的沉淀溶液以 0.2 mL/s 的流速通过 AG 50W × 8 阳离子交换柱 1,以除去在碱性溶液中能生成氢氧化物沉淀的所有阳离子,然后用 2 mL 去硼水淋洗交换柱,收集流出液,用亚沸氨水溶液调节流出液至 $\text{pH} 8.0$,进行第二次沉淀,若还有氢氧化物沉淀生成,应重复以上过程多次,直至无氢氧化物沉淀生成为止。在大多数情况下,过一次阳离子树脂就可以除去这些易生成沉淀的阳离子,如果氢氧化物沉淀量较多,则需要重复一次,很少有需要进行 3 次或更多次的情况。将所有澄清液合并,并通过装有 Amberlite IRA 743 硼特效树脂的交换柱,流速为 0.2 mL/s,用 75℃ 的 10 mL 0.1 mol/L HCl 淋洗硼。淋洗液在 60℃ 的超净蒸发箱中蒸发至近干。最后将此溶液倒入装有阴阳离子混合树脂的柱中,用 10 mL 去硼水淋洗硼。向淋洗液中加入等摩尔质量的甘露醇后,在 60℃ 下蒸发至硼的浓度约为 1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$,以进行硼同位素测定,所有溶液中硼含量均采用 ICP-AES 测定。

2.2.5 硼同位素测定 所有样品的硼同位素比值均在 Triton 热电离同位素质谱仪上采用基于加石墨的 Cs_2BO_2^+ 正热电离质谱法测定^[23]。首先将 2 μL 石墨悬浮液涂在去气的 Ta 带上,再涂 1 μL Cs_2CO_3 溶液,最后涂大约含有 1~2 μg B 的样品溶液,最后在 1.2 A 下干燥 1~2 min。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($^{133}\text{Cs}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$)和 309($^{133}\text{Cs}_2^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$)离子流强度 I_{309} 和 I_{308} ,得到 I_{309} 和 I_{308} 的比值 $R_{309/308}$ 。经氧同位素校正后, $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = R_{309/308} - 0.00078$ 。硼同位素组成用 $\delta^{11}\text{B}$ 表

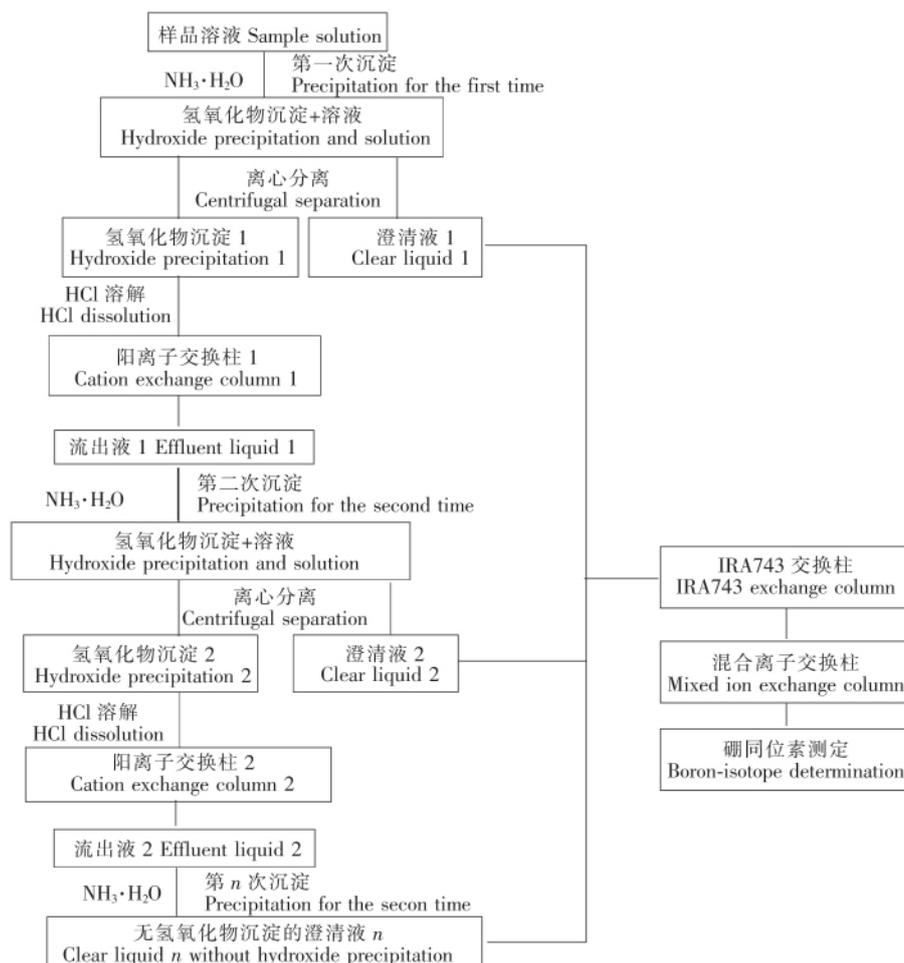


图 1 离子交换流程示意图

Fig. 1 Diagram of ion exchange process

示,按式(1)计算:

$$\delta^{11}\text{B} (\%) = \left(\frac{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{sample}}}{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

此处,标准物质是 NIST SRM 951 ($(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{standard}}$ 采用本实验的测定值 4.05516 ± 0.00002 ($2\delta_m, n=3$)。

3 结果与讨论

3.1 水难溶性氢氧化物沉积时的硼的吸附和硼同位素分馏

采用 70 mL 平衡 HCl 溶解 6 g 三亚粘土沉积物,采用 35 mL 平衡 HCl 溶解 3 g 尕海粘土沉积物。溶液离心后,采用亚沸氨水调节样品溶液至 $\text{pH} \approx 8.0$,这时会产生大量沉淀。离心分离,采用 ICP-AES 对三亚和尕海的澄清液及溶解后的沉淀溶液进行包括硼在内的主要化学元素的测定。分别对澄清液和沉淀中的硼进行提取分离,其中沉淀中的硼采用 2.2.4 节所描述的 3 步离子交换法进行提取分离,测定它们各自的硼同位素组成,同时测定澄清液与沉淀混合液,获取整个样品硼同位素组成,所得结果见表 1。结果表明,溶解后的沉淀溶液中存在大量 Al 和 Fe,沉淀物主要是 Al、Fe 的氢氧化物,并且氢氧化物沉淀中含有大量硼,其含量几乎与澄清液中的硼含量相当,并且同一个样品的澄清液和沉淀的硼同位素组成存在明显差别,沉淀的 $\delta^{11}\text{B}_{\text{precipitate}}$ 明显低于澄清液的 $\delta^{11}\text{B}_{\text{clear}}$,这说明在氢氧化物沉积时, ^{10}B 优先被吸附,产生明显的硼同位素分馏,这强有力地证明,在处理这类样品时氢氧化物沉淀是不能丢弃的,丢弃沉淀势必会给样品硼同位素组成测定结果带来不可忽视的误差。流出液 1 是将溶解后的氢氧化物沉淀 1 通过装有 AG 50W $\times 8$ 阳离子树脂的柱子去除易生成沉淀的阳离子后所得溶液,从氢氧化物沉淀 1 和流出

液 1 的元素分析结果可知,硼几乎全部收集在流出液 1 中。在碱性条件下易生成沉淀的阳离子 Al, Ca, Fe, Mg 剩余在流出液 1 中的量与氢氧化物沉淀 1 中的量相比基本可以忽略。实验也表明,在用亚沸氨水调节溶液的 pH \approx 8.0 时,已没有明显的沉淀生成,这进一步证明了采用 AG 50W \times 8 阳离子树脂去除在碱性条件下易生成沉淀的阳离子的方法是可行的。同时,表 1 中采用 3 次沉淀离子交换法处理的三亚和尕海样品,即整体样品的 $\delta^{11}\text{B}$ 值与由测定的澄清液和氢氧化物沉淀 B 浓度和同位素组成计算的样品 $\delta^{11}\text{B}$ 值非常一致,且其 $\delta^{11}\text{B}$ 值都在澄清液和沉淀的 $\delta^{11}\text{B}$ 值之间,说明在采用 3 步离子交换法处理粘土沉积物样品时不会产生明显的硼同位素分馏。

表 1 澄清液、沉淀及流出液中的元素分析和硼同位素组成

Table 1 Elemental analysis and boron isotopic composition of clear liquid, hydroxide precipitation and effluent liquid

组分 ^a Component	三亚沉积物 Sediment of Sanya			尕海沉积物 Sediment of Gahai			
	澄清液 1 Clear liquid 1	氢氧化物沉淀 1 Hydroxide precipitation 1	流出液 1 Effluent liquid 1	澄清液 1 Clear liquid 1	氢氧化物沉淀 1 Hydroxide precipitation 1	流出液 1 Effluent liquid 1	
Al	19.1	20.4×10^3	53.2	80.1	18.9×10^3	293	
B	30.2	25.1	24.5	40.8	34.7	31.6	
Ba	52.2	23.6	5.83	212	66.3	4.50	
元素总量 Total content of each element (μg)	Ca	7.22×10^3	1.58×10^3	154	99.4×10^3	22.7×10^3	121
	Fe	81.3	75.7×10^3	250	336	30.4×10^3	684
	K	5.49×10^3	1.20	0	4.69×10^3	28.2	0
	Mg	16.6×10^3	2.30×10^3	21.2	16.9×10^3	5.64×10^3	361
	Na	20.9×10^3	2.30	0	3.17×10^3	9.80	0
	Si	636	13.4×10^3	8.71×10^3	679	10.4×10^3	7.45×10^3
	测定值 ^b Determined value	20.3	14.7	—	-10.4	-14.2	—
	$\delta^{11}\text{B}$ (‰) 计算值 ^c Calculated value		17.0	—		-12.5	—
		17.2	—		-12.9	—	

a: 离子交换后的不同组分,澄清液 1,氢氧化物沉淀 1 和流出液 1 含义见图 1; b: 采用 2.2.4 节所述过程对实际样品 $\delta^{11}\text{B}$ 的测定值;

c: $\delta^{11}\text{B}_{\text{计算}} = A \times \delta^{11}\text{B}_{\text{澄清液}} + (1 - A) \times \delta^{11}\text{B}_{\text{沉淀}}$ 。A 为澄清液硼含量占样品总硼含量的分数。

a: Different compositions after ion exchange, the means of clear liquid 1, hydroxide precipitation 1 and effluent liquid 1 are shown in Fig. 1;

b: The determined values using the procedure described in section of 2.2.4; c: $\delta^{11}\text{B}_{\text{cal}} = A \times \delta^{11}\text{B}_{\text{cl}} + (1 - A) \times \delta^{11}\text{B}_{\text{p}}$. A is the fraction of B in clear liquid comparing with total boron in sample

3.2 与多次沉淀法的比较及易生成水难溶性氢氧化物的阳离子的去除效果

王刚等^[10]采用的阳离子交换法要将溶液中所有阳离子除去,还有一些研究采用的混合阴阳离子则要除去溶液中除 B 以外的所有阴阳离子^[9, 20, 21]。通常,地质样品中 B 是微量元素,而主要成分各种基体元素,以上几种离子交换方法均要除去这些主要成分,可想而知,除去这些主成分元素所需离子交换树脂的用量会是相当大的,带来高 B 本底是难以避免的,限制了这些方法的广泛应用。Zhang 等^[22]对粘土沉积物酸溶相中的硼进行了分离纯化研究,在低 pH 下,溶液直接通过 Amberlite IRA 743 硼特效树脂交换法(直接交换法)和丢弃在碱性条件下生成的氢氧化物沉淀法(去沉淀法)回收 B 的效率都很低,有的不及 50%,而在低 pH 下的除去所有阳离子交换法(去所有阳离子法)需使用大量阳离子交换树脂,均不适用于粘土沉积物样品的处理,从而建立了一种多次沉淀的方法以分离纯化粘土沉积物酸溶相中硼的方法,即将在碱性溶液中生成的氢氧化物沉淀进行多次的再溶解和再沉淀的过程,以逐步降低氢氧化物中的 B 含量,在重复 5 次后,弃去最后形成的氢氧化物沉淀,收集每次获得的澄清液,进行硼同位素测定。这种方法对 B 的回收率明显高于前两种,但是操作繁琐,而且最后丢弃的沉淀中 B 含量仍不可忽视,应用仍受到限制。称取三亚和尕海粘土沉积物各 3 g,分别用 30 mL 1.0 mol/L 平衡 HCl 进行溶解,溶解后的样品,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 时加热 8 h 后,振荡 12 h,离心分离,澄清液采用 2.2.4 节所述的三步离子交换法处理,与 Zhang 等^[22]采用的多次沉淀法处理的结果进行比较,结果见表 2,其中硼的回收率采用三步离子交换法处理后回收的硼含量与取样中硼含量的比值表示。

结果表明,采用三步离子交换法处理的两个粘土沉积物的硼回收率都在 90% 以上,三亚沉积物 $\delta^{11}\text{B}$ 值接近所报道的海相沉积物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(13.9‰~25.2‰)^[25],尕海沉积物属于陆相沉积物,其

表2 采用不同方法处理天然粘土沉积物酸溶相硼的回收和硼同位素组成

Table 2 Recovery and isotopic composition of acid soluble boron of natural clay sediments prepared by different methods

样品名称 Sample name	取样中的 B 量 Boron content in taken sample (μg)		B 回收量 Recovery of B (μg)		回收率 Recovery (%)		测定 $\delta^{11}\text{B}$ Measured $\delta^{11}\text{B}$ (‰ , 2σ)	
	FTSM*	This method	FTSM*	This method	FTSM*	This method	FTSM*	This method
三亚沉积物 Sediment of Sanya	30.8	29.6	22.0	27.4	71.4	92.6	21.5 \pm 1.2	17.0 \pm 0.1
尕海沉积物 Sediment of Gahai	59.6	62.3	29.4	58.4	49.3	93.7	-4.5 \pm 0.7	-12.5 \pm 0.1

* : FTSM 为五次沉淀法(Five times sedimentation method) .

$\delta^{11}\text{B}$ 值为负, 明显低于海相沉积物。此硼同位素组成结果均低于 Zhang 等^[22] 采用多次沉淀离子交换法得到的三亚和尕海粘土沉积物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 21.5‰ 和 -4.5‰, 原因可能是多次沉淀离子交换法中, 沉淀 5 次后弃去的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 等沉淀中仍会有以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形式被吸附的 B, 而 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 富集 ^{10}B , 因而会导致 $\delta^{11}\text{B}$ 测定值的偏高。

经过分析发现, 影响 Amberlite IRA 743 硼特效树脂交换分离纯化 B 的只是在碱性条件下生成水不溶性氢氧化物的阳离子, 而大量碱金属及碱土金属元素并不产生干扰, 因此只需要在进行 Amberlite IRA 743 硼特效树脂交换前除去那些在碱性条件下能生产水不溶性氢氧化物的阳离子(去部分阳离子法)。将三亚和尕海粘土沉积物, 采用除去所有阳离子方法和除去部分阳离子法进行样品预处理。结果表明, 本实验中去部分阳离子法与文献所报道的除去所有阳离子的方法相比具有明显的优越性, 对同种同量样品阳离子交换树脂用量减少了 60% 以上, 沉淀次数从 2 次减为 1 次, 样品处理效率大大提高。

3.3 实验溶液硼的回收与硼同位素组成

取适量配制的实验溶液, 采用 2.2.4 节所述方法进行处理, 硼的回收和硼同位素组成结果列于表 3。结果表明, 三步离子交换法能获得满意的硼回收率, 没有明显的硼同位素分馏。

表3 实验溶液的硼回收和硼同位素比值

Table 3 Boron recovery and boron isotope ratios of experimental solution

实验溶液 Experimental solution	FeCl_3 (AR)	MgCl_2 (GR)	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (AR)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (SP)	4 种溶液混合 Four solutions mixed
B 加入量 Addition of B(μg)	36.92	33.09	34.52	30.76	33.78
B 回收量 Recovery of B(μg)	34.40	30.25	31.76	29.58	30.54
回收率 Recovery(%)	93.20	91.42	92.00	96.16	90.41
$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ Relative error(%) *	4.05566 (0.05)	4.05574 (0.06)	4.05550 (0.03)	4.05552 (0.04)	4.05549 (0.03)

* 指与 NIST 951 的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 测定值的相对误差。

The relative error is the determination value of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ to the standard value of NIST 951.

3.4 盐湖沉积物中硼同位素组成的测定

称取适量的盐湖沉积物样品, 用 30 mL 1.0 mol/L 平衡 HCl 溶解, 溶解后的样品在 60℃ 时加热 8 h 后, 再振荡 12 h, 离心分离澄清液和不溶物。采用 2.2.4 节所述的三步离子交换法处理, 硼同位素组成结果见表 4。

结果表明, 采用三步离子交换法处理的 8 个盐湖沉积物样品酸溶相中的硼同位素组成结果与 Shirodkar 等^[4] 采用的阴阳离子混合树脂交换法处理的结果较为一致。实验中阳离子树脂的用量随沉淀量和成分变化, 总体用量不高, 与 Shirodkar 等^[4] 采用阴阳离子混合树脂除去所有阴阳离子的方法比较, 树脂用量大为减少。同时, 三步离子交换法使得硼的回收率达 90% 左右, 完全能满足硼同位素的测定要求, 且不产生明显的硼同位素分馏。

表 4 盐湖沉积物酸溶相硼的硼同位素组成结果

Table 4 Isotopic composition of acid soluble boron of salt lake sediments

样品名称 Sample name (lakes)	本实验 This experiment			硼同位素组成 Boron isotopic composition ($\delta^{11}\text{B}$, ‰)	
	沉淀重量 Precipitation weight (g)	阳离子树脂体积 Cation resin volume (mL)	B 回收率 Recovery (%)	本实验 This experiment	文献 ^[4] Reference ^[4]
柯柯湖 Keke Lake	0.11	0.4	94.9	3.3	4.8
宗马海湖 Zhongmahai Lake	0.03	0.2	94.6	-9.6	-10.7
钾湖(晶间) Jiahu(Interstitial)	0.35	1.1	91.8	-16.4	-16.2
柴凯湖 Chaikai Lake	0.34	0.7	91.1	-2.2	-2.1
南八仙 Nanbaxian	0.13	0.6	95.5	-6.0	-4.4
大浪滩 Dalangtan	0.08	0.5	92.4	28.2	26.1
巴伦马海湖 Balunmahai Lake	0.22	1.4	92.9	-3.3	-2.6
西台吉乃尔湖 Xitaijener Lake	0.03	0.3	95.2	-1.3	-2.0

4 结论

采用三步离子交换法进行天然粘土沉积物样品制备测定硼同位素,能够减少第一步离子交换中 AG 50W × 8 阳离子树脂的使用量,而且能使硼的回收率达到 90% 以上,不产生明显的硼同位素分馏。因此,本方法可用于粘土沉积物酸溶相中的硼同位素测定时的样品制备要求,同时也能用于碱性溶液中含有水不溶性氢氧化物沉淀的溶液中硼的纯化处理。

References

- Schwarzc H P, Agyei E K, McMullen C C. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **1969**, 6: 1-5
- Keren R, Mezuman U. *Clays Clay Miner.*, **1981**, 29: 198-204
- Palmer M R, Spivack A J, Edmond J M. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1987**, 51: 2319-2323
- Shirodkar P V, Xiao Y K. *Curr. Sci.*, **1997**, 72(10): 74-77
- Spivack A J, Palmer M R, Edmond J M. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1987**, 51: 1939-1949
- Chetelat B, Liu C Q, Gaillardet J, Wang Q L, Zhao Z Q, Liang C S, Xiao Y K. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2009**, 73: 6084-6097
- Nakamura E, Ishikawa T, Birck J L, Allègre C J. *Chem. Geol.*, **1992**, 94: 193-204
- Xiao Y K, Wang L. *Inter. J. Mass Spectrom.*, **1998**, 178: 213-220
- XIAO Ying-Kai, WANG Yun-Hui, CAO Hai-Xia. *Chinese J. Anal. Chem.*, **1983**, 11(8): 604-606
肖应凯,王蕴慧,曹海霞. *分析化学*, **1983**, 11(8): 604-606
- WANG Gang, XIAO Ying-Kai. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2000**, 28(8): 936-940
王刚,肖应凯. *分析化学*, **2000**, 28(8): 936-940
- Kiss E. *Anal. Chim. Acta*, **1988**, 211: 243-256
- Leeman W P, Vocke R D, Beary E S, Paulsen P J. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1992**, 55(12): 3901-3907
- WANG Lu-Ming. *Sea-Lake Salt and Chemical Industry*, **2003**, (5): 5-7
王路明. *海湖盐与化工*, **2003**, (5): 5-7
- LIU Yu-Sheng, LI Fa-Qiang, WU Zhi-Ming. *Journal of Salt Lake Research*, **2004**, 12(4): 45-48
刘玉胜,李法强,乌志明. *盐湖研究*, **2004**, 12(4): 45-48
- Goldberg S, Glaubig R A. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1985**, 49: 1374-1379
- Beyrouly C A, Scoyoc G E, Feldkamp J R. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1984**, 48: 284-287
- McPhail M, Page A L, Bingham F T. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **1972**, 36: 510-514
- Peak D, Luther G W, Sparks D L. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2003**, 67(14): 2551-2560
- Xiao J, Xiao Y K, Liu C Q, Zhao Z Q, He M Y, Liang C S. *Chinese Sci. Bull.*, **2009**, 54(17): 3090-3100
- ZHAO Zhi-Qi, LIU Cong-Qiang, XIAO Ying-Kai. *Geochimica*, **2000**, 29(4): 351-357
赵志琦,刘丛强,肖应凯. *地球化学*, **2000**, 29(4): 351-357

- 21 Wei H Z , Jiang S Y , Hemming N G , Yang J H , Yang T , Wu H P , Yang T L , Yan X , Pu W. *Talanta* , **2014**: 123: 151 – 160
- 22 Zhang Y L , Xiao Y K , Ma Y Q , Zhu G Q , Liu Z Q , He M Y , Luo C G , Ma H Z. *Chinese Journal of Geochemistry* , **2013** , 32: 203 – 211
- 23 Xiao Y K , Beary E S , Fassett J D. *Int. J. Mass Spectrom.* , **1988** , 85: 203 – 213
- 24 Catanzaro E J , Champion C E , Garner E L , Marienko O , Sappenfield K M , Shields W R. *US National Bureau of Standards Special Publication* , **1970** , 260(17) : 70
- 25 ZHANG Fang-Feng , YE Jian-Jun. *Inner Mongolia Science & Technology and Economy* , **2010** , 18: 86 – 89
张芳峰 , 冶建军. 内蒙古科技与经济 , **2010** , 18: 86 – 89

Sample Preparation for Isotope Determination of Boron in Clay Sediments by Three-step Ion-exchange Method

ZHANG Yan-Ling¹ , XIAO Ying-Kai^{*1} , MA Yun-Qi¹ , LIU Zhi-Qi¹ , LUO Chong-Guang² , HE Mao-Yong³ , LIU Yu-Xiu¹

¹(CAS Key Laboratory of Salt Lake Resources and Chemistry , Qinghai Institute of Salt Lakes , Chinese Academy of Sciences , Xining 810008 , China)

²(State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550002 , China)

³(State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology , Institute of Earth Environment , Chinese Academy of Sciences , Xi'an 710075 , China)

Abstract When clay sediments were dissolved by hydrochloric acid , there will form large amounts of water insoluble hydroxide precipitation of Al , Fe and rare earth elements which can absorb boron strongly in high pH solutions. The hydroxide precipitation will greatly affect the extraction of boron and the determination of boron isotope. In this experiment , a new three-step ion-exchange method for the separation and purification of boron was proposed. Firstly , all the Al , Fe and rare earth elements which can generate water insoluble hydroxide , were removed by cation resin column with AG 50 W × 8. Next , boron in the sample solutions without Al , Fe and rare earth elements was extracted by boron special resin column with Amberlite IRA 743. Finally , the boron solutions were further purified by anion and cation resin mixed with Ion-exchanger II and AG 50 W × 8. The experimental results showed that the recovery of boron was more than 90% and no obvious boron isotope fractionation could be achieved using this three-step ion-exchange method. Therefore , this method could meet the needs of the high-precision determination of boron isotope of clay sediments.

Keywords Clay sediments; Boron; Ion exchange method; Extraction and purification; Isotope determination

(Received 22 October 2015; accepted 12 December 2015)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41403014)