

盐湖水中硼同位素丰度比值的 质谱法测定

肖应凯 王蕴慧 曹海霞

自然界中的硼存在着两种同位素： ^{11}B 和 ^{10}B 。随着产地和测定方法的不同，得到的同位素丰度比值也有所不同。

质谱法测定硼同位素丰度比值可采用硼的气态化合物^[1,2]和固态化合物^[3-6]。自1958年提出用热电离发射法进行硼同位素丰度比值的质谱法测定以来，采用硼砂作为工作物质已得到广泛的应用。

在硼同位素的地球化学研究方面，Thode^[2]采用 BF_3 气体分析，测定了从世界各地来的九个硼矿物样品，所得到的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 在4.270~4.422范围内。McMullen^[5]详细地研究了美国西尔斯湖硼砂中硼同位素的组成，不同部位的四个硼砂样品硼同位素的丰度比值为4.040~4.072。Finley^[6]测定了美国、土耳其、阿根廷、苏联、加拿大和马尔加什等地的硼同位素丰度比值范围是3.922~4.064，Shima研究指出⁷，典型的陆地样品和海水的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 值在 4.05 ± 0.05 附近，并推荐此值作为陆地上 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 的参考值。

本文研究了采用硼砂为工作物质的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 值的质谱测定方法，并对青海、西藏、东北等地的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 值进行了测定，变化范围为4.068~4.101，测定精度小于 $\pm 0.5\%$ ，准确度估计为 $\pm 0.5\%$ 左右。

一、仪器和试剂

经过改进的 ZHT-1301 型质谱计，

$R_m = 200$ 毫米， $\phi m = 60^\circ$

硼酸(优级纯)：北京化工厂生产。

离子交换树脂：上海正一号强酸性阳离子交换树脂， <100 目，用1M HCl再生。西德 Ionexchanger II 型弱碱性阳离子交换树脂，0.4~0.5毫米，用10% NaHCO_3 再生。

其它试剂均为一级或二级，实验中均采用无硼的离子交换水，所有的溶液均贮存在聚乙烯瓶中。

二、测定方法

除样品测定以外的所有实验均采用硼酸试剂(一级)，硼酸用水溶解后，用固体NaOH调节酸度为pH 8。测定样品时，按“样品处理”一节所述方法将样品进行处理后，均取约200微克B的溶液逐滴涂于样品带上，通以约3A的电流蒸干。装入质谱计，待离子源和室区真空度达到约 5×10^{-7} 时，采用稳定度为0.01%的直流稳流器加热样品带，最终加热电流约为2.8~3.4A之间，一般 $\text{Na}^{11}\text{B}_2\text{O}^+$ 离子流取2.0V左右。用磁流跳扫装置记录质谱，或用自动记录测量，或用数字电压表与数字打印机自动将放大后的离子流电压值打印出来，再据此计算同位素比值。

三、 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 值测定的影响因素

(一)稳定离子流的获得

采用 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 作工作物质单带法测

定¹¹B/¹⁰B值, 获得强而稳定的离子流是困难的。为了获得稳定的离子流, Кодлин^[8]加入镁粉, Gorenc等, 则加入适量的丙三醇, 他们认为在硼砂的制取中有过量的NaOH存在, 在强碱性介质中, 硼则以偏硼酸盐形式存在, 影响了Na₂BO₂⁺的发射, 丙三醇的存在可以抑制这种作用。

本文也对镁粉及丙三醇的影响进行了研究。结果表明, 加入镁粉并不能改善其稳定性, 而且会带来其他附加弊病。关于丙三醇的作用, 实验表明并不显著, 而影响最大的是发射带的形状和涂样面积的大小。我们实验了两种形状的样品带, 一种是窄带, 带宽为0.8毫米, 加与不加丙三醇均不能获得稳定的离子流; 一种是宽带, 带宽约1.8毫米, 舟形, 采用这种带时, 即使不加丙三醇也能获得足够强而稳定的离子流。在一般情况下,

离子流下降的速率小于0.5%/分有时甚至能在几小时内保持稳定不变, 结果见表1。

(二)分馏效应

Na₂B₄O₇ 受热得到足够的能量以后, 电离成 Na₂BO₃⁺再从金属带表面蒸发出来, 由于Na₂¹¹BO₂⁺和Na₂¹⁰BO₂⁺的质量的差异, 因此蒸发的速度也不同。所测得的¹¹B/¹⁰B值应乘以质量校正因子 $\sqrt{89/88}$, 在一般测定中, 这一因子是可以忽略的。但随着发射时间的增长, 留下的样品中, Na₂¹¹BO₂⁺会越来越富集, 分馏效应会越来越明显。但由于涂样量较多, 在一般测定时间内, 留下的样品中的丰度组成仍可视作与初始发射时一样, 因此也无需进行校正。表2是在不同的时间内测定的¹¹B/¹⁰B值。结果表明, 在误差范围内没有发现明显的分馏效应存在。

表 1—A Na₂BO₂⁺ 离子流的稳定性

时 间	14:40	15:40	15:50	16:00	16:10	16:20	16:30	16:40
Na ₂ BO ₂ ⁺ (V)	2.596	2.611	2.664	2.656	2.680	2.683	2.679	2.670

表 1—B Na₂BO₂⁺ 离子流的稳定性

时 间 范 围 (分)	40	60	24
Na ₂ ¹¹ BO ₂ ⁺ 变化(V)	2.172→1.851	2.572→1.855	1.305→1.141
下降速率%/分	0.37	0.46	0.52
样 品	硼酸试剂	硼酸试剂	浓缩样品

表 2 ¹¹B/¹⁰B 值 随 时 间 的 变 化

时 间	15:10	15:20	15:27	15:50	15:55	16:07	16:15	16:23
¹¹ B/ ¹⁰ B	0.02975	0.02950	0.02988	0.02965	0.02962	0.02955	0.02957	0.02981
时 间	16:32	16:40	16:47	16:56				
¹¹ B/ ¹⁰ B	0.02964	0.02947	0.02946	0.02951				
时间(分)*	20	40	60	80	100	120		
¹¹ B/ ¹⁰ B	4.105	4.106	4.110	4.100	4.093	4.103		

*)开始发射时间为零点

(三)不同丰度比值样品的交替

测定

采用改装后的单带离子源对不同丰度比值的试剂进行交替涂样测定,以试验该离子源的记忆效应。这两种试剂,一种是商品硼酸试剂(GR)一种是浓缩 ^{10}B 粉,经浓 HNO_3 分解。以上两种样品经质谱多次测定的 $^{11}\text{B}/$

^{10}B 值列于表3。将以上两种硼酸试剂在质谱计上进行交替测量,作了两种情况的记忆效应试验:①更换全套样品带插件,其余部分未作任何处理;②只单独更换样品带,而插件的其余部分用洗液少许浸泡后,用水煮两次,再冲洗干净待用,试验结果见表4。

由表4可见,无论哪种条件,在误差范围之内,均没有明显的记忆效应存在。

表3 硼酸样品的测定

样 品	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$			平均 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$
硼 酸 试 剂	4.084 ± 0.014	4.093 ± 0.013	4.092 ± 0.017	4.084 ± 0.008
	4.078 ± 0.012	4.071 ± 0.010	4.085 ± 0.009	
浓缩硼—10	0.02962 ± 0.00021	0.02951 ± 0.0016	0.02961 ± 0.00012	0.02960 ± 0.00006
	0.02966 ± 0.00010	0.02965 ± 0.00006	0.02955 ± 0.00012	

表4 记 忆 效 应 实 验

实验顺序 实验条件	1	2	3	4	5
更 换 插 件	4.078 ± 0.012	0.02934 ± 0.00011	4.071 ± 0.010	0.02973 ± 0.00010	4.085 ± 0.009
只更换样品带	4.077 ± 0.011	0.02987	4.094 ± 0.024	0.02968 ± 0.00017	4.104 ± 0.010

(四)有关仪器的几项改进

由于ZHT—1301型质谱计性能很差,测量精度和准确度都很低,为要满足工作的需要,特对仪器进行了几项必要的改装,其中包括:①采用稳定性为 $\pm 0.01\%$ 的直流稳流器给电离带供电;②采用插件式的单带表面电离源;③采用质谱峰高的调节器自动记录质谱;④记录质谱时采用磁流跳扫及数字化自动打印测量。

四、样品处理

天然盐湖水中含有大量的 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} 等离子,硼的含量一般小于1‰。若不加分离,要涂入适量的硼,

则要引入大量的其它离子,这一方面由于涂入的总盐量太多,在带加热中会引起样品的局部脱落,同时也会由于大量的其它元素蒸汽而引起真空的恶化以及对离子源的沾污;另一方面若有质量数为88或89的元素(如锶,

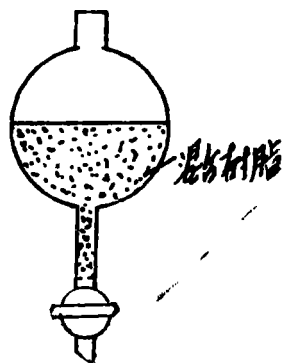


图1 离子交换柱

钋像四川地下卤水)存在时,会引起谱线干扰,因此,对于要作质谱分析的盐湖水样品来说,一般需要事先进行分离。

关于硼的分离,应用最为广泛的是硼酸甲酯蒸馏法^[5]。但此法冗长,近来采用离子交换分离的方法已获得成功^[9,12]。我们采用上海正一号强酸性阳离子交换树脂(H⁺型)与西德产 Ionexchanger II 弱碱性阴离子交换树脂(HCO₃⁻型)的混合床,可以方便地将硼从盐湖水单独地分离出来。

由于盐湖水含盐量很高,盐湖水与混合交换树脂进行交换反应时将产生大量的CO₂气体,使普通的动态交换无法进行。实验中

设计了一种特殊的交换柱,如图1所示,使动态与静态交换结合起来。

分离过程是:取约3毫升盐湖水样(约含硼2毫克),加6滴1:1 HCl,一次加入混合离子交换柱中,立即振荡7~10分钟,用少量水洗涤容器,再用水以1.0~1.5毫升/分钟的流速淋洗硼,收集所有的淋洗液至约60毫升。表5是硼的回收结果。表6是盐湖水常见元素的分离结果。从二表可见,采用以上分离方法,硼不被混合交换树脂吸附,回收率在98%以上,而其它的常见元素均被吸附掉,在淋洗液中总的含量小于2%,完全能满足硼同位素的质谱法测定。

表5 硼的回收及分离测定的精密度

编 号	取 样			测 定 硼 毫克		
	B (毫克)	饱和NaCl (毫升)	湖水 ^[3] 毫升	总 硼	回 收 硼	误 差 %
1	1.00	3.0	0	0.994 ^[1]	0.994	-0.6
2	3.00	3.0	0	2.98 ^[1]	2.98	-0.7
3	6.00	3.0	0	5.94 ^[1]	5.94	-1.0
4	9.00	3.0	0	8.83 ^[1]	8.83	-1.9
5	0	0	1.00	0.64 ^[2]	/	/
6	1.00	0	1.00	1.63	0.99	-1.0
7	0	0	2.00	1.34 ^[2]	/	/
8	2.00	0	2.00	3.30	1.96	-2.0
9	0	0	3.00	1.69 ^[2]	/	/
10	3.00	0	3.00	4.64	2.95	-1.7

(1)五次测定平均值;(2)不是同时取样;(3)青海大柴旦湖水。

五、盐湖水 中硼同位素丰度比值的测定

按照《样品处理》一节所述方法,将盐湖水通过混合树脂交换柱,收集淋洗液,酸化后赶走CO₂,再调节pH为6,蒸至近干,取数滴作质谱测定,测定结果列于表7。

六、结 论

本实验采用硼砂作工作物质进行了盐湖水 中硼同位素丰度比值的质谱法测定。适当

地选用的材料及带的宽度可以获得较为稳定的Na₂BO₃⁺离子流。为了提高ZHT-1301型质谱计测量硼同位素丰度比值的精度,对仪器进行了一系列的改装,采用稳定度为±0.01%的稳流源给中央带供电;将离子源改装为插件式的单带源,对峰高进行调节,使两峰在任何比值时都能保持基本相等;质谱扫描采用跳扫,并配以数字显示及打印装置。实验证明,改装以后,仪器的测量精度有明显的提高,从±1%左右提高到±0.3%左右。采用改装后的仪器进行了几个地区的盐湖水 中硼同位素丰度比值(¹¹B/¹⁰B)的测定。其

表 6 盐湖水 中 常 见 元 素 的 分 离

编号	样 品	取样 (ml)	各 元 素 测 定 值 ug										总 杂 质 含 微 克	含 硼 量(微克)		
			Na ⁺	Li ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺	Sr ⁺	Al ⁺	Fe ⁺	Mn	Cl ⁻	SO ⁻ ₄		NO ⁻ ₃	B ⁻	I ⁻
1	马栏井水	3	20	0	6.0	<20	0	未 发 现		34.5			0	0.55	7833	>99.0
2	马栏井水	3	20	0	3.0	<20	0	未 发 现		42			0	0.55	7833	>99.0
3	大柴旦晶间水	1	20	0	7.0					13					24320	99.8
4	大柴旦晶间水	2	264	452	4.0					325					1045	97.9
5	合成湖水	1	8	/	2.0					25	0	0		35	17640	99.8
6	合成湖水	3	52	/	2.0					50	0	0		104	17640	99.0
7	合成湖水	5	20毫克	/	2.05毫克					33 mg	28毫克	125毫克		480950	17640	3.5
8	合成湖水	7	15毫克	/	9.38毫克					597 mg	10毫克	3.35毫克		624730	17640	2.7
9	大柴旦湖水	2	48	0	95					49	0	0		106	11640	99.0
10	大柴旦湖水	3	170	0	54					256	0	0		480	14900	97.0

注：1.Na、Li、Mg、Ca、Sr用原子吸收法测定；Al、Fe、Mn用等离子体光谱法测定；Cl⁻用氯离子选择电极法测定，高含量Cl⁻用重量法测定；SO₄⁻用浊度法测定，NO₃⁻用分光光度法测定；Br⁻用酚红光度法测定；I⁻用催化间接法测定。

2. 交换后的淋洗液呈酸性，实验中未测定H⁺的含量。

表 7 盐湖水中硼同位素比值的测定

编号	产 地	R($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$)			R	偏差%
1	大柴旦温泉水	4.066 ± 0.011	4.066 ± 0.008	4.092 ± 0.010	4.068 ± 0.003	± 0.07
2	大柴旦湖 晶 间 水	4.083 ± 0.022	4.080 ± 0.014	4.092 ± 0.008	4.090 ± 0.009	± 0.22
		4.096 ± 0.011	4.084 ± 0.008	4.078 ± 0.018		
		4.101 ± 0.016	4.101 ± 0.010			
3	大柴旦湖水	4.096 ± 0.017	4.104 ± 0.014	4.087 ± 0.009	4.101 ± 0.009	± 0.29
		4.101 ± 0.014				
4	西 藏 张藏茶卡 I	4.088 ± 0.009	4.056 ± 0.013	4.061 ± 0.011	4.071 ± 0.016	± 0.39
		4.085 ± 0.004	4.076 ± 0.011	4.048 ± 0.014		
		4.083 ± 0.008				
5	西 藏 张藏茶卡 II	4.089 ± 0.017	4.060 ± 0.017	4.095 ± 0.010	4.081 ± 0.015	± 0.37
		4.081 ± 0.012				
6	76一班一水 ₃	4.061 ± 0.013	4.057 ± 0.011	4.076 ± 0.007	4.063 ± 0.011	± 0.27
		4.079 ± 0.007				
7	西藏札湖水	4.074 ± 0.013	4.064 ± 0.013	4.080 ± 0.016	4.073 ± 0.008	± 0.20
8	东台晶间水	4.084 ± 0.010	4.086 ± 0.010	4.088 ± 0.011	4.086 ± 0.002	± 0.05
9	东北硼矿	4.092 ± 0.009	4.105 ± 0.014	4.091 ± 0.009	4.096 ± 0.007	
10	四川马栏井水	4.148 ± 0.017	4.147 ± 0.012		4.148	

中青海、西藏及东北地区在4.068~4.101范围内, 只有四川马栏井显著偏高, 达4.148。

参 考 文 献

- [1] 刘永福, 刘琦, 王世俊, “原子能科学技术”, 1964, No4, 381.
- [2] H. G. Thode, J. Macnamara, J. of the Amer. Chem. Soc., 70, 3008, (1948).
- [3] Г. А. Сененов и Ю. А. Зонов, Ж. А. X. 14, 137, (1959).
- [4] Ю. А. Зонов, Ж. А. X. 15, 643, (1960).
- [5] C. C. McMullen, C. B. Cragg and H. G. Thode, Geochi. et Cosmochi. Acta, 23, 147, (1961).
- [6] H. O. Finley, A. R. Eberle and C. J. Rodden, Geochi. et Cos-

- mochi. Acta, 26, 911, (1962).
- [7] Mahto Shima, Geochi. et Cosmochi. Acta, 27, 911. (1963).
- [8] А. М. Колпий, Ж. Ф. X. 34, 2124, (1960).
- [9] B. Gorenc, J. Marsel and G. Tyam. Seh, Mikrochimica Acta Hebtl, 24, (1970).
- [10] 肖应凯, “Zht—1301 型质谱计的改装”, (内部资料), 1980.
- [11] 肖应凯, 王蕴慧, 曹海霞, “离子交换法分离硼”(用于盐湖水中硼同位素丰度比值的质谱法测定), (内部资料), 1980.
- [12] Z. H. Daughrey, J. R. and W. W. Harrison, Analyti. Chimi. Acta, 72, 225, (1974).