

NO₃⁻对硼同位素测定的干扰及其消除*

王 岚 肖应凯

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

摘要 在石墨存在下测定 Cs₂BO₂⁺ 离子是硼同位素测定的最佳方法, 但 NO₃⁻ 却存在严重的干扰, 本文对这种干扰进行了详细的研究。为了避免 NO₃⁻ 的干扰, 本文改进了硼的分离提取方法, 完全避免了 NO₃⁻ 的引入, 取得了满意的测定结果。

关键词 硼 同位素测定 离子交换分离 NO₃⁻ 干扰

引 言

硼同位素组成的测定已有不少报导, 最初采用气体质谱测定 BF₃ 的方法⁽¹⁾, 由于 BF₃ 的强烈的腐蚀性和记忆效应, 目前该法已被淘汰。Palmer⁽²⁾ 1958 年首次采用 Na₂BO₂⁺ 离子测定硼同位素比值, 使硼同位素测定取得了突破性进展, 但是由于 Na₂BO₂⁺ 离子质量数低, 测定精度受到测定时的同位素分馏效应的限制难以提高。Spivack⁽³⁾ 和 Ramakumar⁽⁴⁾ 采用质量数高得多的 Cs₂BO₂⁺ 离子测定硼同位素, 测定精度得到较大的提高。后来 Xiao 等⁽⁵⁾ 对此方法进行了改进, 他们在涂样时在带上事先加入石墨, 极大地改变了 Cs₂BO₂⁺ 离子的发射状态, 使 CsBO₂⁺ 离子的发射强度提高了近两个数量级, 获得的离子流稳定, 而且操作简单, 不需对涂样及测定条件进行严格控制。对 NBS951 硼酸同位素标准溶液的 ¹¹B/¹⁰B 比值重复测定精度达 0.0056%, 这种方法正被越来越多的实验室所采用^(6,7,8)。但 Xiao 在研究中发现⁽⁵⁾, NO₃⁻ 的存在对硼同位素的测定有严重干扰, 使 ¹¹B/¹⁰B 测定比值偏低。他们发现 NO₃⁻ 的存在也能产生质量数为 308 和 309 的离子峰, 而且 308 峰比 309 峰强得多, 这显然不完全是 Cs₂BO₂⁺ 离子峰, 他们推测可能有 Cs₂CNO⁺ 离子产生。

硼的分离有多种方法, 但最成功而简单的方法是采用硼特效树脂^(9,10)。Amberlite IRA 743 是最常用的一种硼特效树脂, 在碱性溶液中能强烈地吸附硼而不吸附其它阴离子, 被吸附的硼可用稀盐酸溶液快速地淋洗下来, 在涂样前一般采用在甘露醇存在下蒸干的方法让盐酸全部挥发, 但存在硼也被挥发的危险⁽¹¹⁾。人们曾试图采用 Ag 型离子交换树脂除出盐酸, 但在制备 Ag 型树脂时 NO₃⁻ 有可能残存在交换柱中而干扰随后的硼同位素的测定。

本文对 NO₃⁻ 离子对硼同位素测定的干扰进行了系统的研究, 并对硼同位素测定前的样品制备过程进行改进, 完全避免了 NO₃⁻ 的引入。

* 国家自然科学基金资助项目

实验方法

试剂和标准

本实验所用水全部为经过亚沸蒸馏和硼树脂离子交换柱的低硼水,其硼的空白小于 0.4ng/mL。2mol/L HCl 和 0.1mol/L HCl 分别由浓 HCl(优级纯)和由平衡法制取的高纯 HCl 用水稀释而成;甘露醇(分析纯)水溶液浓度为 1.82%(wt/v);12.3mg Cs/mL 溶液的高纯 Cs_2CO_3 (99.994%)配制而成,此时,1 μL Cs_2CO_3 溶液和 1 μL 甘露醇溶液加入到含 1 μg 硼的溶液中,混合液中硼/甘露醇/Cs 摩尔比为 1:1:1。石墨悬浮液(40mg C/mL)由光谱纯石墨与乙醇(80)%/水(20%)(v/v)混合而成;工作溶液由一般标准溶液(硼酸试剂,分析纯)和硼同位素标准 SRM-951 配制而成。

离子交换树脂和离子交换柱

硼特效离子交换树脂(Amberlite IRA 743)含有憎水性的苯乙烯骨架和在碱性环境能强烈吸附硼 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 的叔胺基团,对硼具有很高的交换容量(10.9mg B/mL),将此树脂研磨后,取 80~100 目部分,浸泡后装入一直径为 0.4cm 的聚乙烯柱,柱高 5.5cm^[10]。Dowex1 亦具有聚苯乙烯骨架和一个叔胺基团,它的结构式为 $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_3)_2$,以 OH^- 型存在时 Cl^- 可被强烈吸附,同时硼也被吸附,但吸附的硼容易被 Cl^- 所洗脱。它的交换容量为 1.33mmol/L。将 1.8mL 此树脂装入一直径为 0.8cm 的聚乙烯交换柱内,调节流速在 1~2mL/min。

离子交换过程

Amberlite IAR 743 硼树脂交换柱首先分别用 10mL 2mol/L HCl、10mL H_2O 、10mL 3mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、10mL H_2O 再生。Dowex1 树脂交换柱分别用 5mL 2mol/L HCl、10mL H_2O 、5mL 2mol/L NaOH 和 10mL H_2O 清洗、再生。将待测样品以约 0.5mL/min 的流速通过 Amberlite IRA 743 交换柱,再分别用 10mL H_2O 和 10mL 2.0 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 洗去被吸附其他阴离子(如 Cl^- , SO_4^{2-}),最后用 10mL 温度为 75℃ 的 0.1mol/L HCl 溶液淋洗被吸附的硼^[10]。将此含有硼的淋洗液直接通过 Dowex1 交换柱,并用 10mL pH4.5 的 H_2O 洗涤,收集所有的流出液,取少量流出液,并采用甲亚胺-H 分光光度法测定流出液的硼浓度。按照所测定的流出液中硼的含量,在剩余流出液中加入 Cs_2CO_3 和甘露醇溶液,B/Cs/甘露醇的摩尔比为 1/1/1,最后在超净化干燥箱中将溶液蒸发至硼浓度为 1mg B/mL 为止。

质谱测定

硼同位素采用在石墨存在下以检测 Cs_2BO_2^+ 离子的热电离质谱法进行测定^[5]。首先将 2.5 μL 石墨悬浮液平铺涂在去气的钽带上,然后将以上制取的硼溶液或已加入 Cs 和/或甘露醇的硼酸标准(含硼约 1 μg)涂在钽带上。在进行 NO_3^- 的干扰实验中还需涂上不等量的 NO_3^- ,最后在 1.2A 电流下干燥 3 分钟,再装入质谱计。同位素测定时采用峰跳扫的方法分别测量质量数为 309($^{133}\text{Cs}_2^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$)和 308($^{133}\text{Cs}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$)的离子流强度,获得 309/308 比值。

结果与讨论

NO_3^- 对硼同位素测定时的干扰

Xiao 发现石墨能极大地增强 Cs_2BO_2^+ 离子的发射, 从而建立了高精度测定硼同位素的方法^[5], 他们发现在测定硼同位素的实验条件下, CsNO_3 除在质量数 312 处产生强峰以外, 还在 308 和 309 处观察到明显的离子峰, 且 308 峰远远的高于 309 峰, 这显然要对硼同位素的测定产生严重干扰。

为了研究这种干扰, 我们将不同量的 HNO_3 随加有 Cs 的 SRM951 硼同位素标准溶液一起涂样, 实验结果绘于图 1。结果表明, 在 HNO_3 存在下, 开始测定时, 309/308 比值明显偏低, 随即便上升为正常值, 上升的速度将随 HNO_3 量的增加而减慢, 但一般在一小时以后, HNO_3 的影响将会消失, 309/308 测定比值趋于正常。

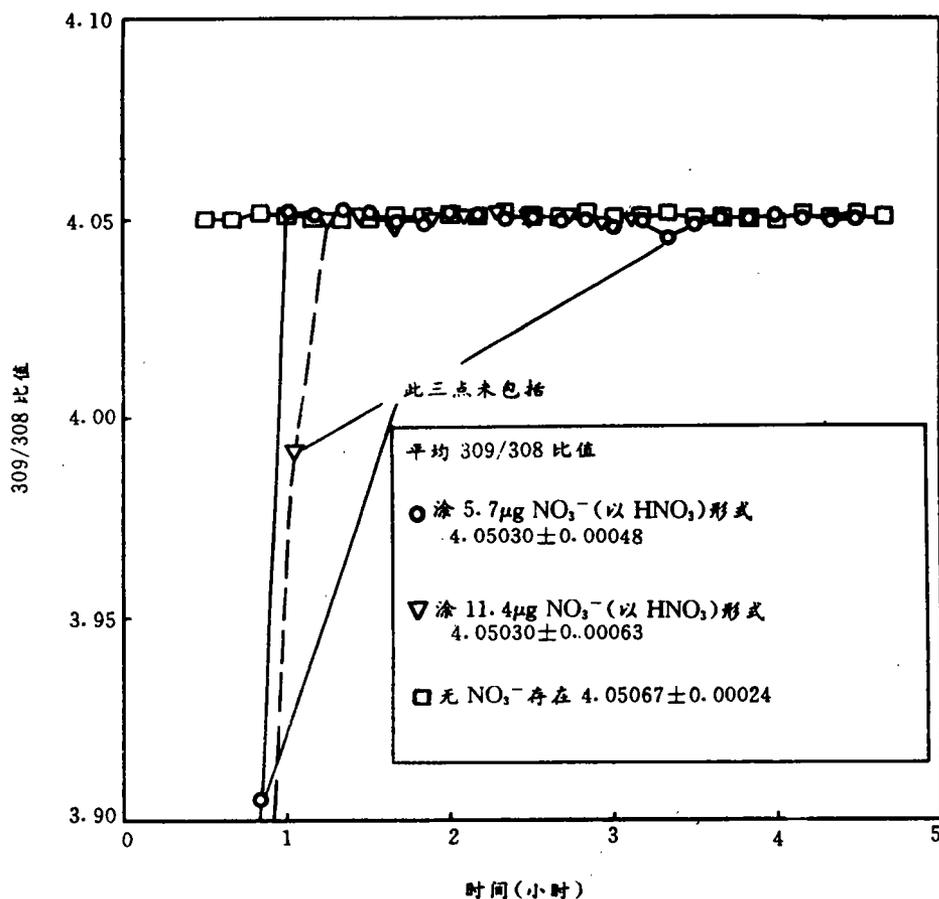


图 1. NO_3^- 对硼同位素测定的影响

甘露醇现已广泛地用在硼同位素测定前的样品制备中, 因为它能抑制在溶液蒸发时硼的挥发, 但甘露醇的存在会极大地加剧 NO_3^- 的干扰。图 2 的实验结果表明, 当有 $1.0 \mu\text{g NO}_3^-$ 存

在时,测定的 309/308 比值比没有 NO_3^- 时明显偏低,并缓慢上升,但却使在五小时以后,仍未上升到正常值。当 NO_3^- 量增至 $5.7\mu\text{g}$ 时,309/308 比值虽然在 1.5 小时后趋于稳定,但比正常值低得很多,而且在 3 小时以后再次下降。

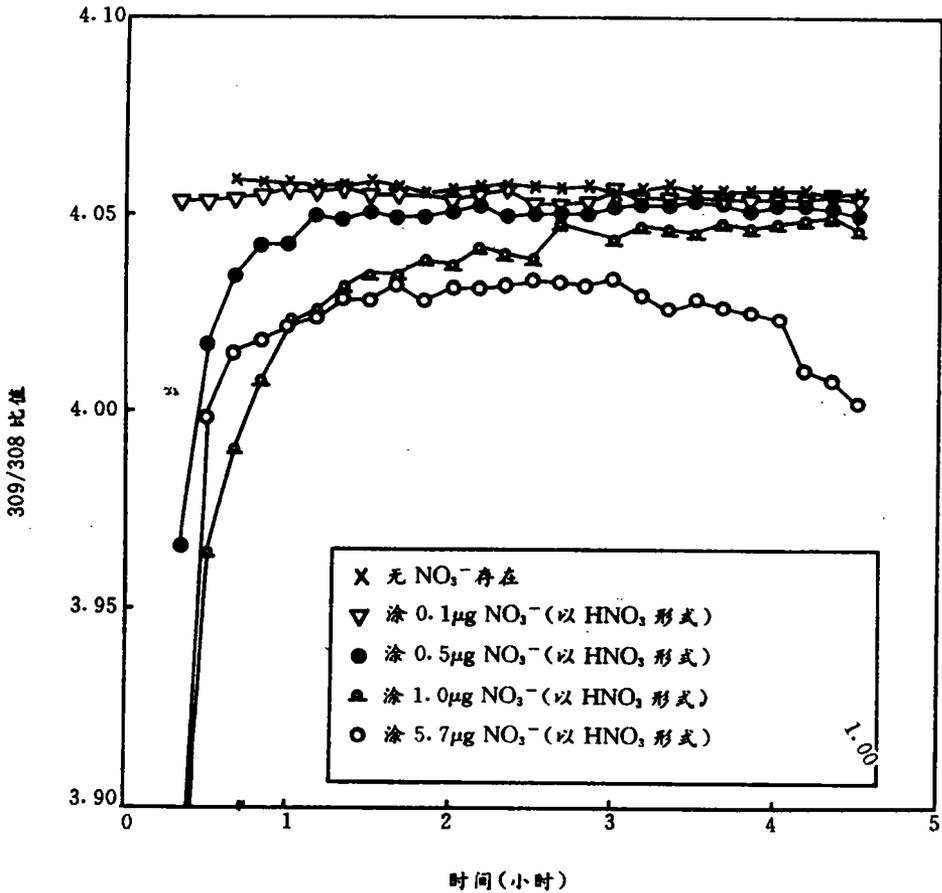


图 2. 在甘露醇存在下 NO_3^- 对硼同位素测定的影响

Xiao^[5]的研究曾预言, NO_3^- 存在时,308 和 309 离子峰可能有 Cs_2CNO^+ 离子的贡献。为了证实这一点,我们将 KCNO 和石墨一起涂在钽带上,当带加热电流增至 1.6A 时,未检测到 308 和 309 离子峰;但有趣的是,若有硼同时存在时,则可以获得很强的 308 和 309 离子峰 ($6-8 \times 10^{-12}\text{A}$),获得的 309/308 比值为 0.01946,这显然不全是来自 Cs_2BO_2^+ 离子,而主要是由 Cs_2CNO^+ 离子所至。质量数为 309 峰可由 $^{133}\text{Cs}_2^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{133}\text{Cs}_2^{13}\text{C}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{133}\text{Cs}_2^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{17}\text{O}^+$ 三种离子峰组成,质量数为 308 峰只有 $^{133}\text{Cs}_2^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ 离子峰一种。

$$\text{因此 } 309/308 = {}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N} + {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} + {}^{17}\text{O}/{}^{16}\text{O} \quad (1)$$

自然界 ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ 、 ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ 和 ${}^{17}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ 比值分别为 0.003673, 0.01112 和 0.00038^[12]; 带入 (1) 式,计算得

$$309/308 = 0.003673 + 0.01112 + 0.00038 = 0.01517 \quad (2)$$

三次涂样的平均 309/308 实测值为 0.01946,比计算值稍高,也可能同时有微量的

Cs_2BO_2^+ 离子产生。但可以肯定的是此处质量数 308 和 309 相应的离子峰是 Cs_2CNO^+ , 这将表明, NO_3^- 和石墨在带上加热时, 将会有微量的氰酸盐生成。Xiao 等的研究结果也表明^[13], 甘露醇对以 Cs_2BO_2^+ 检测离子的硼同位素测定也有影响, 使 309/308 测定比值偏高, 因此, 甘露醇能加剧 NO_3^- 对硼同位素测定的干扰并不是来自甘露醇本身, 甘露醇可能会对氰酸盐的生成起到催化作用。

硼的离子交换分离

采用硼特效离子交换树脂(Amberlite IRA 743)分离硼是一种简单而有效的从天然样品中分离硼的方法, 肖等最近对此进行了详细研究^[10], 在碱性介质中它对硼具有很强的吸附能力, 同时也吸附少量的强酸性阴离子, 但是采用 2mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 很容易将它们洗脱, 从而能完全将 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等其他阴离子与硼分离。被树脂吸附的硼则要采用强酸才能洗脱, 以前大多采用 10 mL 2.0 mol/L HCl 溶液淋洗硼, 肖^[10]则采用 10mL 温度为 75 C 的 0.1mol/L HCl 溶液淋洗。不管采用多高浓度的酸淋洗, 在涂样以前, 必须将酸全部赶掉, 通常采用在甘露醇存在下蒸干的方法, 但在蒸干过程中硼仍有被挥发的可能^[11], 同时对于蒸干后的残渣难以用少量水全部收集, 对于微量硼样品的化学制备将带来困难。为此 Swithart 等采用 Ag 型树脂的方法除出 HCl(未发表的结果), 除出 HCl 的淋洗液只需浓缩到小体积便可涂样。但这样作的潜在危险就是在采用 AgNO_3 制备 Ag 树脂时有可能引入 NO_3^- , 将带来对硼同位素测定的干扰。为此本项研究改用 OH 型的树脂除出 HCl 的方法。

Dowex 1 型树脂的离子交换特征

将 Dowex 1 树脂采用 NaOH 或 NaCl 再生, 分别制备成 OH^- 型或 Cl^- 型树脂, 分别试验它对硼的吸附能力。将 1mL 硼酸溶液(含硼 50.02、49.97 μg), 通过 OH 型的 Dowex 1 树脂交换柱, 并以 10mL H_2O 进行洗涤, 收集交换流出液和洗涤液, 在流出液和洗涤液中未能检测到硼, 表明硼已被树脂完全吸附。采用 Cl 型的 Dowex 1 树脂进行同样的实验, 结果只用了 6ml H_2O 即可将硼从交换柱中全部洗涤下来, 这表明 Cl 型的 Dowex 1 型树脂对硼不吸附或吸附能力很弱。众所周知, 强碱性阴离子交换树脂(OH 型)能从酸性溶液中吸附阴离子而释放出 OH^- , 将溶液中的 H^+ 中和。这意味着, 将淋洗硼的 HCl 溶液通过 OH 型的 Dowex 1 树脂时, Cl^- 将会首先被树脂所吸附, 或者说, Cl^- 将会被树脂吸附的硼置换出来, 结果是 Cl^- 被树脂吸附, H^+ 将与置换出来的 OH^- 中和生成 H_2O , 实现了从淋洗液中除出 HCl 的目的。

硼的淋洗和回收

采用 OH 型的 Dowex 1 树脂能将淋洗液中的 HCl 除出, 但还要保证淋洗液中的硼能从交换柱中定量回收。要实现这一目的, 首先要根据从硼特效树脂洗脱硼的淋洗液的体积和 HCl 溶液的浓度确定 Dowex 1 型树脂的用量, 其原则是所用树脂的交换容量要稍高于待除出的 HCl 量, 以保证将淋洗液中的 HCl 全部除出。但此时可能有部分硼被过量的 OH 型的 Dowex 1 树脂吸附, 这就需要进一步采用更稀的 HCl 溶液淋洗硼。实验结果表明, 当采用 10 mL 0.1mol/L HCl 溶液从硼特效树脂洗脱硼时, 并将此淋洗液通过 1.8mL 湿的 OH 型的 Dowex 1 树脂交换柱, 再用 pH 2.5—4.5 的 HCl 溶液淋洗, 其淋洗曲线没有大的差别, 6mL 的淋洗液能完全将硼洗脱。为了降低硼溶液中的 HCl 浓度, 本实验采用 pH4.5 的溶液(用 HCl)配制洗脱硼, 对硼含量为 4.92—98.25 μg B 的回收结果列于表 1, 它表明硼能从 OH 型的 Dowex 1 树脂

上定量回收,这时最后淋洗液中的 HCl 的浓度降低到 10^{-4} mol/L,这种淋洗液可不必蒸干而直接涂样进行硼同位素测定。表 2 列出了将硼标准溶液(化学试剂)通过 Amberlite IRA 硼特性树脂和 Dowex 1(OH 型)全分离流程后的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比测定值,并与直接涂样的测定值进行比较。结果表明,在测定的精度范围内,以上的硼的离子交换分离过程中没有硼同位素分馏发生。

表 1. 从 OH 型 Dowex 1 树脂上硼的回收(淋洗液:6mL pH4.5 的 HCl 溶液)

加入 B(μg)	4.92	25.01	49.50	74.93	98.25
回收 B(μg)	4.94	24.40	50.38	74.00	99.31
回收率(%)	100.4	97.6	101.8	98.8	101.1

表 2. 硼标准溶液中硼同位素(309/308)的测定结果

	309/308 比测定值			平均 309/308 比值
直接涂样	4.0970	4.0962	4.0964	4.0965 ± 0.0004
全流程后涂样	4.0950	4.0960	4.0971	4.0960 ± 0.0010

天然样品中硼同位素组成测定

采用以上所描述的离子交换分离硼的方法,对盐湖卤水和珊瑚中的硼同位素组成进行了测定。珊瑚样品首先采用 Gaillarde^[14]描述的 HCl 溶样的方法进行溶解,用 NaOH 中和后注入到 Amberlite IRA-743 离子交换柱,卤水样品直接注入到 Amberlite IRA-743 离子交换柱,交换完毕后分别用 H_2O 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O 洗涤交换柱,最后用 10mL 75 C 的 0.1mol/L HCl 溶液洗脱硼。再将含硼的淋洗液通过 Dowex 1(OH⁻型)树脂从淋洗液中除出 HCl 后,采用甲亚胺分光光度法测定硼的含量,并加入等摩尔的甘露醇和 Cs(以 Cs_2CO_3 形式)后蒸发至预定体积。纯化后的样品采用 Cs_2BO_2^+ 热离子质谱法进行硼同位素组成的测定^[5],结果列于表 3。

表 3. 天然样品中硼同位素组成的测定

样 品	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比测定值*			平均 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比
大柴达木湖卤水	4.0719	4.0743	4.0730	4.0731 ± 0.0012
德忠马海湖卤水	4.0616	4.0635	4.0630	4.0627 ± 0.0010
尕斯库勒湖卤水	4.1108	4.1102	4.1096	4.1102 ± 0.0006
珊瑚	4.1457	4.1473		4.1465

*: $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比测定值已进行 ^{17}O 的校正, $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 309/308 - 0.00078$

结 论

NO_3^- 离子严重地干扰以石墨为发射剂测定 Cs_2BO_2^+ 离子的硼同位素测定,使得 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 测定比值偏低,在甘露醇存在时干扰更为严重,因此样品的制备过程中应将 NO_3^- 完全分离,并避免分离过程中任何 NO_3^- 的引入。为此采用了两次离子交换分离提取硼的方法,首先采用

Amberlite IAR 743 硼特效树脂除出除硼以外所有其他离子,再将含有硼 HCl 淋洗液通过 OH⁻型离子交换树脂以除出 HCl,最后的收集液为近中性溶液,可浓缩至小体积后直接涂样进行硼同位素的测定。采用以上分离提取硼的过程,避免了直接将溶液蒸干时硼的挥发和应用 Ag 型树脂除出 HCl 时 NO₃⁻的引入,因此保证了制样过程中硼的定量回收和无同位素分馏产生以及硼同位素测定值的准确性。

参 考 文 献

- [1]刘永福,刘琦,王世俊,天然硼同位素丰度的质谱计测定,原子能科学技术,1964(4),381.
- [2]G. H. Palmer, J. Nucl. Energy, 1958(7), 1.
- [3]A. J. Spivack and J. m. Edmond, Determination of boron isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry of the cesium metaborate cation, Anal. Chem. , 1986(58), 31—35.
- [4]K. L. Ramakumar, A. R. Parab, et al. , Determination of isotopic composition of boron, J. Radioanal. Nucl. Chem. , 1985(94), 53—63.
- [5]Y. K. Xiao, E. S. Beary, and J. D. Fassett, An improved method for the high—precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. , 1988(85), 203—213.
- [6]W. P. Leemam, R. D. Vocke. et. al. , Precise boron isotopic analysis of aqueous samples: Ion exchange extraction and mass spectrometry, Geochim. Cosmochim. Acta, 1992(55), 3901—3907.
- [7]E. Nakamura, T. Ishikawa, et al. , Precise boron isotopic analysis of natural rock sampled using a boron—mannitol complex, Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 1992(94), 193—204.
- [8]G. H. Swihart, E. H. McBay, et al. , A boron isotopic study of a mineralogically zoned lacustrine borate deposit: the Kramer deposit, California. U. S. A, Chem. Geol. , 1996(127), 241.
- [9]E. Kiss Ion—exchange separation and spectrophotometric determination of boron in geological materials, Anal. Chem. Acta. 1988(211), 243, 256.
- [10]肖应凯·肖云, Swihart G. H. , 刘卫国, 硼特效树脂离子交换法分离硼的研究, 地球科学, 1997(18), 386—389.
- [11]Xiao Y. K. , Vocke R. D. , Swihart G. H. , And Xiao Yun, Boron Volatilization and its isotope fractionation during evaporation of boron solution, Anal. Chem. 1997, 69.
- [12]IUPAC, Isotopic compositions of the elements, 1989, Pure & Appl. Chem. 1991(63), 991—1002.
- [13]Xiao Y. K. , and Vocke B. D. , The effects of mannitol on the isotopic measurement of boron by positive thermal ionization mass spectrometry, Geochim. Cosmochim. Acta, (in press).
- [14]J. Gaillarde and C. J. Allegre, Boron isotopic compositions of corals: Seawater of diagenesis record?. Earth and Planetary Sci. Let, 1995(136), 665—676.

The Effect of NO_3^- on the Isotopic Measurement of Boron and its Elimination

L. Wang and Y. K. Xiao

(Qinghai Institute of Salt-Lakes, Academia Sinica, Xining, 810008)

Abstract

The effect of NO_3^- on the isotopic measurements of boron based on Cs_2BO_2^+ ion with graphite loading has been investigated. The measured 309/308 ratio is considerably reduced by the presence of NO_3^- ion, especially in the presence of mannitol, due to the formation of Cs_2CNO^+ ion, which produces ion peaks at masses of 308 and 309. The procedure of ion-exchange using Amberlite IAR 743 resin, a boron-specific resin, and OH-Dowex 1 resin for extracting boron from sample solution is developed. The NO_3^- ion can be removed from sample solution during sample preparation by using this procedure.

Keywords Boron, Isotopic measurement, Interference of NO_3^- ion.