

SO₄²⁻、NO₃⁻对氯同位素测定的干扰及其消除

逯海, 肖应凯

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 在石墨存在下用正热电离质谱法测定 Cs₂Cl⁺ 正离子是氯同位素测定的最佳方法, 但实验过程中发现, SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的存在对测定的干扰较严重。在系统地研究了 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 对氯同位素测定影响的基础上, 定性地给出了在 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 影响下, 部分仪器聚焦参数的变化, 并对影响的机理做了一些解释。着重探讨了不产生影响的 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的最高浓度及 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的消除方法, 以期指导相关的工作。

关键词: 氯同位素测定; 硫酸根; 硝酸根; 影响

中图分类号: O611.7

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2001) 02-0007-06

0 前言

自然界中氯元素最常见的同位素有三种:³⁵Cl、³⁶Cl、³⁷Cl。这三种同位素中,³⁶Cl 是放射性同位素, 只有³⁵Cl 和³⁷Cl 能在自然界中稳定存在^[1]。

³⁵Cl 和³⁷Cl 具有很好的地球化学稳定性, 在地壳正常温度、压力范围内, 它们既不被吸附, 也不发生氧化-还原反应^[2]。由于³⁵Cl 和³⁷Cl 存在相对较大的质量差异, 在自然界的物理化学及地质作用(如蒸发结晶、沉淀、扩散、离子渗透、对流混合等)影响下, 会引起氯同位素分馏, 使一些物质中轻同位素³⁵Cl 富集, 而在另一些物质中重同位素³⁷Cl 富集。

外界条件的变化可以通过氯同位素的比值表现出来, 反过来讲, 氯同位素比值的变化也反映了外界条件的变化。因此, 氯可以作为地质变迁的标志元素, 指导我们深入探讨某局部区域乃至全球的地质发展过程并预测未来的变迁方向^[3]。

氯同位素的测定已经有近百年的历史。最早进行这方面工作的当推 Aston, 他于 1919 年就开始了氯同位素的研究^[4]。1960 年, T·C·Hoering^[5] 用他创立的以 HCl 为工作物质的气体质谱法检测了 81

个天然样品的³⁷Cl/³⁵Cl 比值, 没有发现比值间有任何不同, 他得出自然界中³⁷Cl/³⁵Cl 比值处处相等的结论, 这一结论在那以后相当长的时间内为大多数人所接受。直到 1984 年, R·Kaufmann 用与 T·C·Hoering 相似的方法检测了几个天然样品。不同的是他用 CH₃Cl 代替了 HCl 作为工作物质。以 CH₃Cl 为工作物质的气体法的精度(0.024%)要高于以 HCl 为工作物质的气体法的精度(0.1%), 这样, R·Kaufmann 首次发现了自然界中的氯同位素分馏现象^[6]。在气体法盛行的同时, 负热离子质谱法(NTIMS)也由 W·R·Shields 于 1961 年创立, 这种方法精度可达 0.26%^[7]。1992 年, Xiao 等利用石墨的非还原热离子发射特性^[9]创立了以 CsCl 为工作物质测定 Cs₂Cl⁺ 离子的正热电离质谱法(PTIMS)^[8], 据 Xiao 报道, 这种方法测定精度可达 0.009%^[10], 而且样品制备过程相当简单, 样品用量少, 是当前低氯浓度样品氯同位素测定的理想方法。本实验采用测量 Cs₂Cl⁺ 正离子的 PTIMS 法, 对测量过程中部分阴离子(SO₄²⁻ 和 NO₃⁻) 的干扰进行了系统研究。

收稿日期: 2000-10-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29775028)

作者简介: 逯海(1974-), 男, 硕士研究生。现从事同位素分析化学研究。

1 实验部分

1.1 仪器

采用英制单聚焦磁式固体同位素质谱计 VG354 测定同位素比值。此仪器轨道半径 27cm, 灵敏度 1/500。

1.2 试剂

实验室所用水均为经亚沸蒸馏和硼特效离子交换树脂处理的高纯水。样品由采集于 161°09'E 4°18'N 的太平洋表面海水制备的实验室标准 ISL354 NaCl 配制而成, 此标准试剂 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 为 0.318976 ± 0.000125 (SD)。共配制 12 个样品, 每个样品中氯含量相同, 均为 $c(\text{Cl}^-) = 0.1408 \text{ mol/L}$ 。取 11 个样品, 每个样品中加入不同含量的 NaNO_3 (分析纯); 另配制含 $c(\text{Cl}^-) = 0.1408 \text{ mol/L}$ 。而含有不同 Na_2SO_4 (分析纯) 的 ISL354 NaCl 溶液。

石墨悬浮液 ($\rho = 40 \text{ mg/ml}$) 由光谱纯石墨与乙醇 (80%) / 水 (20%) (V/V) 混合而成。

1.3 样品的制备

Dowex 50W × 8 树脂为含有 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的强酸性阳离子树脂。取已处理的 Dowex 50W × 8 树脂制成高 2cm, 直径 0.4cm 的树脂柱两支, 一支用 2mol/L 的 HNO_3 (分析纯) 处理成 H^+ 型; 另一支用 0.2mol/L 的 CsOH (分析纯) 处理成 Cs^+ 型。将两支树脂柱串联, H^+ 型在上, Cs^+ 型在下。取含不同浓度 NaNO_3 的 ISL354 NaCl 溶液各 1ml, 分别通过串联树脂柱, 流出液接收待测。同样, 含有不同浓度 Na_2SO_4 (分析纯) 的 ISL354 NaCl 溶液也进行相同的处理。

1.4 涂样

氯同位素测定采用在石墨存在下以检测 CS_2Cl^+ 离子的正热电离质谱法进行测定。首先, 取 2μL 石墨-乙醇-水 (80%/20%, V/V) 悬浊液涂于去气的钽带上, 7μL 样品溶液 (约含 Cl 35μg) 与之均匀混合。然后, 以 1.1A 电流加热 3min, 使混合物干燥。之后, 装入质谱计, 将离子源抽真空至 $(2-3) \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 。

1.5 检测

同位素测定时采用峰跳扫的方式, 交替测量质量数为 303 ($^{133}\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+$) 和 301 ($^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$) 的 Cs_2Cl^+ 离子流, 获得 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值。

2 结果与讨论

2.1 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 对测定的影响

将含 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 浓度不同的样品经 H 和 Cs 型树脂分别转化为 $\text{CsCl} + \text{CsNO}_3$ 液和 $\text{CsCl} + \text{Cs}_2\text{SO}_4$ 溶液, 然后涂样, 测定。实验过程中发现, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的存在极大地影响氯同位素的测定。随着 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 含量的增加, 仪器聚焦状况越来越恶化, 这表明质量分析器对 Cs_2Cl^+ 离子流的捕捉越来越困难; 同时, 离子发射所需的带电流增加, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值越来越偏离标准值, 并且比值随 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 含量的增加呈增大的趋势, 直至无法完成测量。结果如表 1、表 2。

2.2 适宜 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 浓度的选择

由研究确知, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的存在, 对 Cl 同位素的测定确实有比较大的干扰, 但二者的干扰有个度的问题, 当 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 相对于 Cl^- 的相对浓度低于某一值时, 仪器聚焦情况良好, Cs_2Cl^+ 离子发射所需的带电流较低, 测得的 $R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值接近标准值 0.318976 ± 0.000125 (SD), 且精度较高。这表明, 此时, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的干扰非常小, 可以忽略不计。为了准确找出对测定无干扰的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的相对浓度, 我们以最关心的 $R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值对 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的相对物质的量的浓度作图 $c(\text{NO}_3^-)/c(\text{Cl}^-) - R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$, $c(\text{SO}_4^{2-})/c(\text{Cl}^-) - R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$, 如图 1、2。从二图可以很方便地查知不影响测定的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的相对浓度。

图 1、图 2 非常直观地展现了 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的影响情况, 从二图可以看出, 随 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 含量的升高, $R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值持续上升, 但在一定范围内, 所测得的 $R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值非常接近, 此趋势反映在图上为一区间。该区间极大值所对应的相对浓度就是我们希望知道的对氯同位素测定无影响的 NO_3^- 、

SO_4^{2-} 的最高浓度。

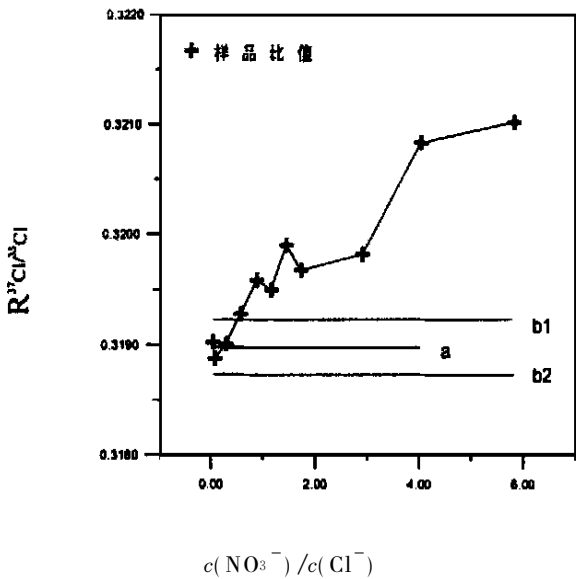


图 1 NO_3^- 对 $R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 的影响

- Fig. 1 Effect of NO_3^- on $R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$
- a 标准值 $R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}=0.318976\pm0.000125$
 - b1 $R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}=0.319226$ (相对偏差 = +0.0784 % , +2SD)
 - b2 $R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}=0.318726$ (相对偏差 = -0.0784 % , -2SD)

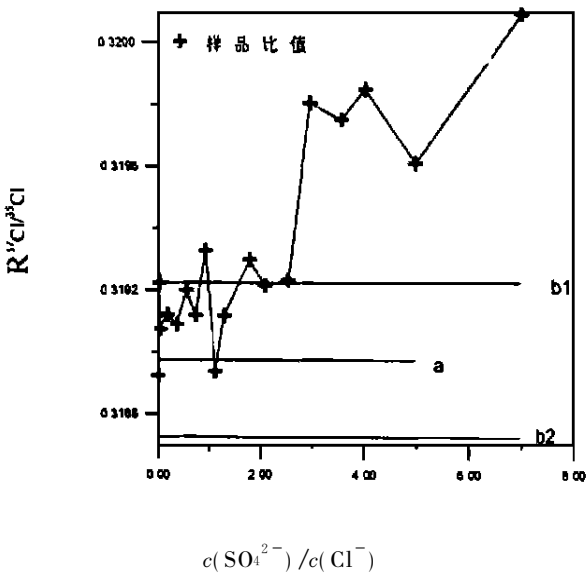


图 2 SO_4^{2-} 对 $R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 的影响

- Fig. 2 Effect of SO_4^{2-} on $R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$
- a 标准值 $R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}=0.318976\pm0.000125$
 - b1 $R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}=0.319226$ (相对偏差 = +0.0784 % , +2SD)
 - b2 $R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}=0.318726$ (相对偏差 = +0.0784 % , -2SD)

从图 1 可以查知,当 $c(\text{NO}_3^-)/c(\text{Cl}^-)<0.5$ 时, $R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值最接近标准值 0.318976 ± 0.000125 (SD)。这一浓度就是能准确测定氯同位素所允许的 NO_3^- 的最高浓度。

从图 2 可以查知,当 $c(\text{SO}_4^{2-})/c(\text{Cl}^-)<2.5$ 时, $R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值最接近标准值 0.318976 ± 0.000125 (SD)。这一浓度也就是能准确测定氯同位素所允许的 SO_4^{2-} 的最高浓度。

图 1、图 2 还表明, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 对氯同位素测定的干扰效果存在较大差别。由图 1、图 2 可以看出, NO_3^- 对测定的影响相对来讲更显著,当 $c(\text{NO}_3^-)/c(\text{Cl}^-)$ 达到 0.5 以上时,影响已非常大,而 $c(\text{SO}_4^{2-})/c(\text{Cl}^-)$ 却直到 2.5 以上时才表现出干扰倾向。

2.3 干扰机理的探讨

CsNO_3 、 Cs_2SO_4 在 $301(^{133}\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+)$ 和 $303(^{133}\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+)$ 附近没有离子峰,说明二者的干扰不是叠加峰的干扰,这同 NO_3^- 对硼的干扰不同^[11]。通过大量的实验观察,我们认为, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 对 Cl 同位素测定的干扰可能由于以下四方面的原因:

(1) 大量 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的存在,破坏了系统的真空度,使 $\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 、 $\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+$ 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 碰撞的机会大大增加,改变了离子的行进路线,检测系统难以捕捉到离子峰,故测定结果的精度大大降低。

(2) 大量 Cs 的存在,使钽带的功函数降低,并部分抵消了石墨对钽带的功函数的升高作用,其结果是使 Cs_2Cl^+ 的发射效率降低。同时,发射效果对于 $301(^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+)$ 和 $303(^{133}\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+)$ 的差别增大,相对来讲,质量较轻的 301 发射更容易,因此, 301 大量挥发损失,其最终结果是 $R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值增大。

(3) CsNO_3 、 Cs_2SO_4 与带材料钽发生化学反应,生成 Cs_2TaO_3 ,进一步降低了钽带的功函数,使离子发射效率进一步降低,质量歧视更加严重, $R^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值进一步增大。

(4) 虽然 CsNO_3 、 Cs_2SO_4 在 $301(^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl})$ 和 $303(^{133}\text{Cs}_2^{37}\text{Cl})$ 附近均没有明显的突起峰,但 Cs_2NO_2^+ 在 $312(^{133}\text{Cs}_2^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^+)$ 、 $313(^{133}\text{Cs}_2^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2^+)$ 、 $316(^{133}\text{Cs}_2^{14}\text{N}^{18}\text{O}_2^+)$ 、 $317(^{133}\text{Cs}_2^{15}\text{N}^{18}\text{O}_2^+)$ 、 $314(^{133}\text{Cs}_2^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+)$ 、 $315(^{133}\text{Cs}_2^{15}\text{N}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+)$ 处存在杂质峰,这些杂质峰在样品中 NO_3^- 含量较高,仪器聚焦不良的情况下,极易与 301、303 峰相互竞争,

呈现较轻微的峰叠加;而 Cs₂SO₃⁺在 346(¹³³Cs³²S¹⁶O₃⁺)、347(¹³³Cs³²S¹⁶O₂O¹⁸⁺)、348(¹³³Cs³²S¹⁶O₂O¹⁸⁺)、349(¹³³Cs³³S¹⁶O¹⁸O₂⁺)、350(¹³³Cs³³S¹⁶O₂O¹⁸⁺)、351(¹³³Cs³³S¹⁶O¹⁸O₂⁺)、352(¹³³Cs³⁴S¹⁶O¹⁸O₂⁺)、353(¹³³Cs³⁴S¹⁶O₂O¹⁸⁺)、354(¹³³Cs³⁶S¹⁶O¹⁸O₂⁺)、355(¹³³Cs³⁶S¹⁶O₂O¹⁸⁺)处存在干扰峰。这些干扰峰距 301 和 303 较远,故竞争不像 CsNO₃ 那样剧烈。

表 1 不同含量 NO₃⁻对 R³⁷Cl/⁸⁵Cl 的影响
Table 1 Effect of different NO₃⁻ content on R³⁷Cl/⁸⁵Cl

$c(\text{NO}_3^-)/c(\text{Cl}^-)$	平均带流 (A)	平均主离子流强度 ($\times 10^{-12}$ A)	平均比值	测定次数
0.0668	1.191~1.185	5.0~5.0	0.318872±0.000091	5
0.2881	1.225~1.238	5.4~4.8	0.319054±0.000311	4
0.5678	1.253~1.238	5.1~4.7	0.319214±0.000062	3
1.4363	1.151~1.139	5.1~5.0	0.319899±0.000356	4
4.0251	1.191~1.239	4.8~4.3	0.320830±0.000113	4

表 2 不同含量 SO₄²⁻对 R³⁷Cl/⁸⁵Cl 的影响
Table 2 Effect of different SO₄²⁻ content on R³⁷Cl/⁸⁵Cl

$c(\text{NO}_3^-)/c(\text{Cl}^-)$	平均带流 (A)	平均主离子流强度 ($\times 10^{-12}$ A)	平均比值	测定次数
0.033	1.232~1.226	5.1~4.9	0.318924±0.000096	5
0.7368	1.204~1.201	5.0~5.1	0.319120±0.000187	5
2.55	1.266~1.258	5.1~4.8	0.319236±0.000162	3
3	1.252~1.260	4.9~4.9	0.319697±0.000315	2
4.05	1.231~1.247	4.8~4.9	0.319849±0.000052	4

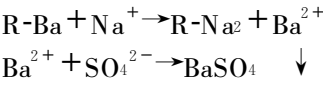
3 NO₃⁻、SO₄²⁻的消除

某些盐湖卤水及海洋水中 NO₃⁻、SO₄²⁻的含量较高,此类样品如不经处理而直接测氯同位素比值,其结果将可能有较大偏差。因此,应事先将 NO₃⁻、SO₄²⁻等阴离子除去。

3.1 SO₄²⁻的去除

将 H-型树脂用饱和 Ba(NO₃)₂ 处理成 Ba-型后,制成高约 3cm 的树脂柱,采用动态交换的方法,

将样品溶液流经树脂。样品中的阳离子置换出 Ba²⁺,Ba²⁺与 SO₄²⁻结合,生成白色 BaSO₄ 沉淀。

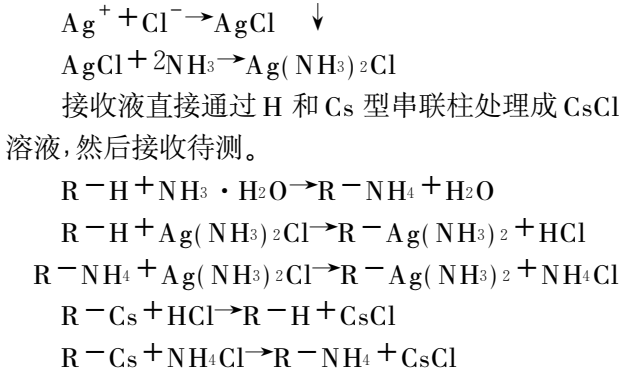


用过的树脂晾干后,用 100 目的筛子筛分,除去 BaSO₄ 粉末,树脂用 Ba(NO₃)₂ 再生后重复使用。

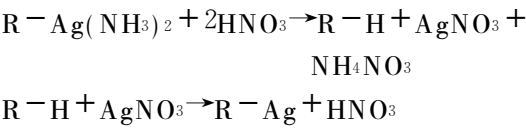
3.2 NO₃⁻的去除

将 80~100 目的 H-型树脂用饱和的 AgNO₃ 处理成 Ag-型,树脂柱用不透光材料包裹。样品流经

树脂时,阳离子置换出 Ag⁺,Ag⁺与 Cl⁻结合,生成白色 AgCl 沉淀,以适量蒸馏水洗涤柱子,除去杂质阴离子,然后,用 2:5(V/V)的氨水冲洗树脂柱,氯被洗涤下来。



用过的 Ag⁻树脂可以用 AgNO₃ 再生后重复使用。



4 实际样品的测定

为了检测样品预处理方法的可靠性,我们采用本文提供的预处理方法,对两种含 SO₄²⁻、NO₃⁻浓度较大的样品进行预处理,其中,SO₄²⁻用 Ba⁻树脂除去,NO₃⁻用 Ag⁻树脂除去。并分别测定了它们的³⁷Cl/³⁵Cl 比值,结果列于下表 3。

表 3 Ba⁻型 Ag⁻型树脂对 SO₄²⁻、NO₃⁻的去除效果
Table 3 Removal effect of Ba⁻type and Ag⁻type resin in SO₄²⁻,NO₃⁻

样 品	³⁷ Cl/ ³⁵ Cl 测定值		³⁷ Cl/ ³⁵ Cl 标准值
	处理前	处理后	
CSO ₄ ²⁻ /CCl ⁻ =5	0.320287±0.018%	0.319405±0.006%	0.318976±0.000125
	0.320935±0.013%	0.319395±0.005%	
	0.319817±0.005%	0.319336±0.005%	
CNO ₃ ⁻ /CCl ⁻ =3	0.320168±0.012%	0.319137±0.003%	
	0.319934±0.003%	0.318724±0.002%	
	0.319848±0.005%	0.318937±0.002%	

5 结论

NO₃⁻、SO₄²⁻离子严重地干扰以石墨为发射剂测定 Cs₂Cl⁺离子的氯同位素测定,使得 R³⁷Cl/³⁵Cl 测定比值偏高,但当 c(NO₃⁻)/c(Cl⁻)<0.5 和 c(SO₄²⁻)/c(Cl⁻)<2.5 时,测定结果的相对偏差在±0.0784%(±2SD) 范围内,可以认为 NO₃⁻、SO₄²⁻对测定无影响。为了将 c(NO₃⁻)/c(Cl⁻)、c(SO₄²⁻)/c(Cl⁻) 分别控制在 0.5 和 2.5 以下,分别采用 Ba⁻树脂和 Ag⁻树脂,去除 SO₄²⁻和 NO₃⁻,研究显示去除效果良好。

致谢:本文在形成过程中承蒙尹德忠、魏海珍两同志的大力支持帮助,在此作者表示衷心的感谢。

参考文献:

[1] 韩凤清,刘卫国.稳定氯同位素在地球科学研究中的进展[J].盐湖研究,1996,4(1):46.

[2] 王佩仪.稳定氯同位素分馏机理及其应用研究[J].地质科技情报,1993,12(3):83-85.

[3] (苏)B·J·I 兹维列夫,等.吴慧山,于铭强,周镭庭,译.放射性同位素地球化学[M].北京:原子能出版社,1985.

[4] H·R·Owen and O·A·Schaeffer.The Isotope Abundances of Chlorine from Various Sources[J].Am·Chem·Soc.,1955,77:898-899.

[5] T·C·Hoering and P·L·Parker.The geochemistry of the stable isotopes of Chlorine[J].Geochimica et Cosmochimica·Acta,1961,23:186-199.

[6] R·Kaufmann, A·Long, H·Bentley & S·Davis.Natural Chlorine isotope Variations[J].Nature,1984,309:338-340.

[7] W·R·Shields, T·J·Murphy, E·L·Garner and V·H·Dibeler.Absolute Isotopic Abundance Ratios and the Atomic Weight of Chlorine[J].J·Chem·Phys,1953,21:1038-1042.

rine[J]. Journal of the American chemical society, 1962, 84:1519-1522.

[8] Y·K·Xiao, C·G·Zhang· High precision isotopic measurement of chlorine by thermal ionization, Mass Spectrometry of the Cs_2Cl^+ ion[J]. International Journal of Mass Spectrometry and ion Process, 1992, 116:183-192.

[9] 肖应凯·石墨的非还原性热离子发射特征[J].质谱学报, 1995,

16(1):18-23.

[10] Y·K·Xiao, Y·M·Zhou, W·G·Liu· Precise measurement of Chlorine isotopes based on Cs_2Cl^+ by thermal Ionization Mass Spectrometry[J]. Analytical letters, 1995, 28(7): 1295-1304.

[11] Xiao Y·K., Wang L· Effect of NO_3^- on the isotopic measurement of Boron[J]. Int· J· Mass Spectrom· Ion Proc., 1998, 178: 213-220.

The Effects of SO_4^{2-} and NO_3^- on the Isotopic Measurement of Chlorine and Their Elimination

LU Hai, XIAO Ying-kai

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: It has been proved that the method of measuring Chlorine isotope which is based on Cs_2Cl^+ with graphite loading is the best one. But in some experiments we have found that the effects of SO_4^{2-} and NO_3^- shouldn't be neglected. In this paper we study the effects systematically. Some information about the alternation of the instrumental parameters is expressed qualitatively. Meanwhile we explain the causes about the effects. But our major target is to issue the upper limit of SO_4^{2-} and NO_3^- under which the effects can be neglected and is to build a method to eliminate the effects of SO_4^{2-} and NO_3^- . We hope that this research will instruct our next works.

Key words: The isotopic measurement of chlorine; NO_3^- ; SO_4^{2-} ; Effects