

氯同位素组成的正热电离质谱法测定及其样品的预处理

Determination of Chlorine Isotopic Composition
by PTIMS and the Sample Pretreatment

该论文为硕士学位论文,于2001年6月在中国科学院青海盐湖研究所完成。

环境问题日益成为人们关注的焦点。随着同位素地球化学研究的深入,以同位素测定为手段探索地质变迁和环境变化日益成为广大科技工作者的有力工具。

由于氯分布广泛,氯同位素测定逐渐成为一种普遍采用的研究手段。自然界中的氯具有两种稳定的同位素, ^{37}Cl 和 ^{35}Cl 。二者有较大的质量差异(5.4%),因此自然界中的氯有较大的同位素分馏特性,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。现在,氯同位素在地球化学领域内的应用越来越广泛,它在指导我们深入认识地质变迁和环境变化方面的优势也越来越明显,许多的地质工作者都将氯同位素作为一种研究手段,这对氯同位素测定方法的提高提出了更高的要求。

氯同位素测定的方法不断得到推陈出新,从20世纪初开始,HCl气体法, CH_3Cl^+ 气体法,负热电离质谱法,正热电离质谱法相继出现。目前,氯同位素测定应用最广泛的是 CH_3Cl^+ 气体法和基于 Cs_2Cl^+ 的正热电离质谱法。其中最新颖的当数20世纪90年代由Xiao等创立的基于 Cs_2Cl^+ 的正热电离质谱法,此方法具有精度高,样品处理简单,分馏效应小因而结果较准确的优点;但由于创立年代较近,此方法还不完善,还有许多的工作有待去做,如测定条件的控

制,样品的前期处理,以及进一步明确 Cs_2Cl^+ 离子的产生机理。该论文出于完善方法的目的,对影响测定的一些较重要因素做了较详细的研究。

该论文第一次系统地研究了氯同位素测定的影响因素,如阴离子 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ;阳离子 $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ 等;并对每一种影响因素的影响机制提出了自己的观点。另外,对于与氯同位素测定精度相关的其他条件,如带材料的选择,样品pH值的控制,涂样量等因素也以实验事实为依据从理论上做了较详实的解释。论文得出以下结论:

1. NO_3^- 、 SO_4^{2-} 离子严重地干扰以石墨为发射剂测定 Cs_2Cl^+ 离子的氯同位素测定,使得 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 测定比值偏高,但当 $\text{C}(\text{NO}_3^-)/\text{C}(\text{Cl}^-) < 0.5$ 和 $\text{C}(\text{SO}_4^{2-})/\text{C}(\text{Cl}^-) < 2.5$ 时,测定结果的相对偏差在 $\pm 0.0784\%$ ($\pm 4\sigma$)范围内,可以认为 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 对测定无影响。为此将 $\text{C}(\text{NO}_3^-)/\text{C}(\text{Cl}^-)$ 和 $\text{C}(\text{SO}_4^{2-})/\text{C}(\text{Cl}^-)$ 分别控制在0.5和2.5以下;

2. 通过对含 Na^+ 及含 Mg^{2+} 样品的系统测定,发现 Na^+ 对氯同位素测定没有影响,而 Mg^{2+} 的影响却相当大,但当 $\text{C}(\text{Cs}^+)/\text{C}(\text{Mg}^{2+}) > 60$ 时,可以认为影响已经消除。该论文通过一些对比实验,结合理论上的探讨,认为由于NaCl和CsCl的生成焓相关无几,故不影响 Cs_2Cl^+ 的发射;而 MgCl_2 的生成焓远较CsCl的生成焓大的多,因此,在带电流加热的过程中, MgCl_2 部分被电解,生成单质Mg, Mg吸附到钽带表面上或与带材料Ta形成混晶,因而极大地降低了Ta带的功函数。(下转71页)

Present Situation and Trend of Production of Potassium Sulphate in China and Its Prospect

HE Hong-li

(The adult school of Qinghai university, Qinghai Xining 810003, China)

Abstract: The present situation and trend of the production of potassium sulfate at home and abroad were reviewed in brief. The advantages and disadvantages of all methods, which are being used in the production of potassium sulfate in China, are introduced and analyzed emphatically. Some views on the development of the potassium sulfate industry in China are put forward by the author.

Key words: Potassium sulfate; Potassium resource; Situation and prospect

(上接第 72 页)

其结果是使 CsCl^+ 的发射非常困难;

3. 实验分别采用 Re, Pt, W, Ta 四种材料为电离带, 所测得的比值相关不大, 均基本接近于标准值 $0.318976 \pm 0.000125 (2\sigma)$, 因此从对测定的影响角度来看, 四种材料均适合测定要求, 可采用为电离带的带材料。并且四种材料的功函数也都较高, 都可满足测定的需要; 同时, 基于 Cs_2Cl^+ 的正热电离质谱法由于采用石墨涂样技术, 电离温度很低, 一般在 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间, 此温度远远低于四种带材料的熔点, 所以四种材料也都可满足测定的需要。但一般来讲, Pt 价格昂贵, 从实验成本角度看, 不宜采用 Pt 带。而相对来讲, Ta 价廉易得, 故测定氯同位素采用 Ta 为电离带为好;

4. 以光谱纯的 Cs_2CO_3 中和 HCl 的方法将 Cl 转化为 CsCl 时, pH 值的影响是相当巨大的。研究发现, pH 值 $2.5 \sim 6.0$ 时为适合氯同位素测定的最佳范围, 在此范围内, 所测得的比

值非常接近于标准值。同时, 通过两组对比实验, 进一步确定了进行氯同位素测定的最佳 pH 值范围, 也为解释 pH 值的影响机理提供了实验依据。当 $\text{pH} < 2.5$ 时, 在样品离子化过程中, 质量数较小的 H^{35}Cl 较质量数较大的 H^{37}Cl 更易挥发损失, 其结果是使 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值升高; 当 $\text{pH} > 6.0$ 时, 由于 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} 的影响, 也使 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值升高; 而在 $6.0 \geq \text{pH} \geq 2.5$ 时, 由于 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} 的含量较低, 不会对测定产生影响。而此时 HCl 的量也很少, H^{37}Cl 和 H^{35}Cl 的挥发性的差异同样不会造成同位素分馏;

5. 论文第一次采用 Ag-树脂交换的方法对样品进行预处理, 就此方法的一些方面做了细致的研究并讨论了该法的优缺点。

论文完成者: 逮海

论文导师: 肖应凯(中国科学院青海盐湖研究所研究员)

(供稿 宋粤华)