

硼酸溶液蒸发时温度对硼的挥发 和硼同位素分馏的影响

廖步勇^{1,2}, 肖应凯^{1*}, 魏海珍^{1,2}, 李世珍^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:以 NBS SRM 951 硼标准溶液为研究对象, 测定了不同温度以及是否加入甘露醇的情况下浓缩硼酸溶液后硼的回收率和¹¹B/¹⁰B 比值。通过分析硼回收率和¹¹B/¹⁰B 比值随温度和甘露醇变化的趋势, 初步得出了浓缩硼酸样品的较佳条件为: 在被浓缩样品中加入甘露醇并在 85℃ 左右的温度下进行浓缩。

关键词: 硼酸溶液蒸发; 硼的挥发; 硼同位素分馏;

中图分类号: P597 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2003)02-0024-05

自从上世纪 80 年代硼同位素测定的精确度提高以来, 硼同位素化学与地球化学的研究日渐深入^[1,2]。研究领域涉及硼同位素测定方法的研究^[3-7]、自然界的硼同位素分馏^[8]、各种天然样品中硼含量及其同位素的测定^[9]和硼同位素示踪研究^[10]等。在以上的各种研究中, 样品的制备过程都至关重要, 它将直接影响最后的同位素测定结果。样品制备过程中的诸多因素, 如溶样试剂的种类和纯度、分离和纯化方法的选择、样品溶液的蒸发温度以及某些抑制试剂的存在等都会对测定结果产生影响。Feldman (1961), Ishikawa 和 Nakamura (1990) 认为, 酸溶后的硼样品应添加甘露醇以后在温度低于 65℃ 下浓缩蒸发^[11,12]; Spivack 和 Edmond (1986), Davidson 和 Bassett (1990) 则通过收集硼酸样品馏分, 研究得出的结果是蒸发硼样品溶液的温度最好不要超过 70℃^[13,14]; 肖应凯等^[15]对硼酸溶液蒸发时硼的挥发和硼同位素分馏进行了详细的研究, 研究结果表明, 在空气流的条件下, 海水蒸发时动力因素对硼同位素分馏起

着重要作用。但是, 对于具体不同温度下硼酸溶液蒸发过程中的硼行为变化, 却未见报道。

为了探寻硼酸溶液蒸发浓缩时的较佳条件, 本文采用 NBS SRM 951 硼标准样品, 详细研究了硼酸溶液蒸发浓缩过程中温度以及甘露醇对硼的挥发和硼同位素比值测定的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

净化干燥烘箱(中国重庆试验设备厂生产, 温度误差±2℃), 空气由空气泵压入并经 4 个过滤器(其所装净化纸经过 NaOH 溶液浸泡处理)后进入干燥烘箱; 721 型可见分光光度计(上海第三分析仪器厂生产); VG354 热电离子质谱计, 英国 Vacuum Generator (VG) Isotopes Limited 生产, 单聚焦型, 偏转磁场为 90°, 离子轨道半径 27cm, 仪器由 Legend LX-386/33S 型计算机控制。

收稿日期: 2003-01-17

作者简介: 廖步勇(1968-), 男, 硕士研究生, 主要从事同位素化学研究工作。

*通讯联系人。

NBS SRM 951 硼同位素标准, $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 绝对比值为 4.04362 ± 0.00137 ; 甘露醇溶液 (G. R., 1.82%, w/w); 高纯低硼亚沸蒸馏水 (硼空白, 0.4ng B/mL), 由二次蒸馏水两次亚沸蒸馏后通过填装有 Amberlite IRA 743 硼特效树脂的交换柱而制得^[7]。

1.2 实验过程

用高纯亚沸低硼蒸馏水配置浓度为 $2.18\ \mu\text{g B/mL}$ 的 NBS SRM 951 硼酸标准溶液, 称取数份质量为 $10\ \text{g}$ 左右 (M_1) 的上述 NBS SRM 951 硼标准溶液至聚四氟乙烯离心管中, 其中几份各加入约 $20\ \mu\text{L}$ 甘露醇溶液, 而另外几份不加甘露醇。

把上述各溶液同时置于净化干燥箱中, 在设定的温度下蒸发浓缩至 $30\sim 40\ \text{mg}$ 。并记录浓缩时间。

蒸发结束后, 一部分浓缩液直接用 Xiao 等^[4]建立的测定 $\text{C}_2\text{B}_2\text{O}_7^{+}$ 的正热电离质谱法分别在 VG 354 质谱仪上测定其中的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 。测定过程如下: 采用单带电离法。用乙醇与水的混合溶液将石墨配置成悬浊液, 并将此悬浊液、 C_2CO_3 溶液以及样品溶液涂于钽带上, 自然干燥后进行测定。

另外一部分浓缩液采用甲亚胺-H 分光光度法^[16]在 721 型可见分光光度计上测定残余液中的硼含量, 测定过程如下:

1.2.1 标准曲线的绘制

取含 B^{3+} 量为 $0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0\ \mu\text{g}$ 的标准硼酸溶液于 $10\ \text{mL}$ 容量瓶中, 分别加入 $2\ \text{mL}$ $\text{HAc-NH}_4\text{Ac}$ 和 $2\ \text{mL}$ 甲亚胺-H 溶液 ($0.45\ \text{g}$ 甲亚胺-H 和 $1\ \text{g}$ 抗坏血酸溶于 $100\ \text{mL}$ 水中制得), 摇匀, 加水至刻度, 再摇匀。在室温下将溶液放置 $70\ \text{min}$, 以试剂作空白, 用 $1\ \text{cm}$ 液槽在 $410\ \text{nm}$ 处测吸光度。以 B^{3+} 浓度对吸光度作标准曲线。

1.2.2 试样中硼含量的测定

取 $1\ \text{mL}$ 浓缩液用高纯亚沸去硼蒸馏水稀释至 $10\ \text{g}$ 左右, 然后从中取出 $1\ \text{mL}$ (M_2) 按标准曲线操作步骤操作, 测定的吸光度在标准曲线上查得相应的含量。根据此含量、起始加入量

M_1 和测定抽样量 M_2 , 推算出浓缩后各硼酸溶液中硼的回收量和回收率。

2 结果和讨论

2.1 温度对硼回收的影响

采用以上的蒸发浓缩实验过程进行硼酸溶液的蒸发, 并测定硼的回收, 结果列于表 1, 并绘于图 1。从动力学的角度看, 温度越高, 越有利于物质的蒸发, 蒸发速度越快。但由表 1 和图 1 可以看出, 随着蒸发浓缩温度的升高, 硼的回收率却在不断增大。这是因为在浓缩过程中影响硼回收率的因素除了温度外, 还有浓缩时间和硼酸的溶解度变化。在较低温度蒸发时, 蒸发速度缓慢, 蒸发浓缩时间加长 (见表 2)。而且低温时硼酸的溶解度较小, 硼挥发的可能性将会增加, 使得硼的回收率较低; 而在较高温度蒸发时, 蒸发速度较快, 蒸发浓缩时间缩短 (见表 3), 而且硼酸的溶解度也增大, 因而硼的损失量相对较小, 回收率增大。

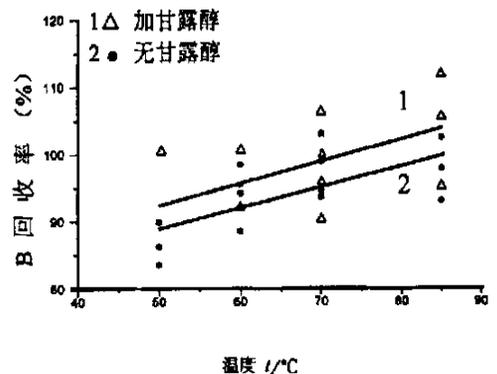


图 1 温度和甘露醇对硼酸溶液蒸发时 B 回收的影响

Fig 1 The influence of temperatures and mannitol on recovery rates of boron during the evaporation of boron solution

2.2 甘露醇对硼回收的影响

由于甘露醇能和 HBO_3 分子化合生成一种离解度远大于 HBO_3 的羟基配合物^[12, 16]; 另外, 从动力学的角度看, 生成的配合物的分子质量大于 HBO_3 , 一定程度上使得硼的挥发难度增大, 因而对硼回收率的增大也有所贡献; 所以甘

露醇的加入能非常明显地减小硼酸在浓缩过程中的损失。这一点在表 1 和图 1 中均能清楚地看出。且与 Ishikawa 和 Nakamura^[12] 的研究结果基本一致。

2.3 温度对硼同位素比值 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$) 的影响

自然界的硼同位素存在各种途径的分馏, 如海水蒸发中的分馏^[17]、水岩相互作用中的分馏^[18]、河水侵蚀过程中的分馏^[19]、海水与海生贝壳之间硼同位素交换中的分馏^[21] 等。在样品的蒸发浓缩过程中, 虽然时间比较短, 但同样会存在硼同位素分馏。本实验结果 (表 3 和图 2) 表明, 对于在不同温度蒸发的硼酸溶液, 测定的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值有所不同, 而且随着蒸发温度的升高, 测定的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值随之升高。与直接测定的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值相比, 低温下蒸发时测定的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值偏低, 表明此时的硼同

位素分馏较大。这与文献所报道的结果不一致。通常认为蒸发温度越高, 所产生的硼同位素分馏越大, 硼的挥发越明显, 所以建议蒸发浓缩温度一般不要超过 70°C ^[11-14]。由于在本实验中, 被浓缩液的起始浓度和 pH 值都近似相等, 所以 ^{10}B 与 ^{11}B 之间的分馏主要决定于他们的质量差所引起的蒸发速率差。从动力学看, ^{10}B 的蒸发速率大于 ^{11}B 。根据阿伦尼乌斯经验公式, 温度升高时, 活化能大的反应速率增加的倍数比活化能小的反应速率增加的倍数大。笔者认为, 物质的挥发过程所要克服的能垒与蒸发速率的关系也应符合阿伦尼乌斯经验公式, 即在本实验中, 当温度升高以后, ^{11}B 蒸发速率的增加倍数比 ^{10}B 蒸发速率的增加倍数大, 从而导致它们的蒸发速率差减小, 分馏现象趋于平缓, $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值更接近直接测定值。

表 1 温度和甘露醇对硼酸溶液蒸发时 B 回收的影响

Table 1 The influence of temperatures and mannitol on recovery rates of boron during evaporation of boron solution

蒸发温度 $t/^\circ\text{C}$		50			60			70			85			
		加入量 μgB	回收量 μgB	回收率 %										
无甘露醇	测定值	23.35	20.12	86.2	22.90	21.84	95.4	23.89	22.39	93.7	25.08	24.49	97.6	
		21.46	17.92	83.5	23.18	20.50	88.4	22.76	21.50	94.5	22.50	23.01	102.3	
		21.10	18.94	89.8	23.86	22.46	94.1	26.16	24.45	93.4	23.91	22.22	92.9	
			24.49	24.08	98.3	25.00	24.70	98.8						
			24.72	21.83	88.3	25.38	26.16	103.0						
	平均			86.5			92.9			96.7			97.6	
有甘露醇	测定值	22.58	22.76	100.8	23.70	21.82	92.0	21.48	22.10	102.9	22.75	25.45	111.9	
		22.66	20.52	90.5	24.10	22.16	92.0	23.96	21.74	90.7	25.63	24.38	95.1	
		23.88	21.48	90.0	23.61	23.80	100.8	22.70	21.76	95.8	23.90	25.20	105.4	
					22.14	20.44	92.3	23.80	23.80	100.0				
					22.28	21.13	94.8	24.48	26.06	106.4				
	平均			93.8			94.4			97.2			104.1	

表 2 浓缩温度与浓缩时间(平均)

Table 2 Evaporation time (average) at different temperatures

蒸发温度 $t/^\circ\text{C}$	50	60	70	85
蒸发时间 t/h	115.5	47.8	33.3	22.5

2.4 甘露醇对硼同位素比值(¹¹B/¹⁰B)的影响

加入甘露醇后, 由于它和 H₂BO₃ 分子结合生成一种比较稳定的配合物^[12,19], 在减少硼酸挥发的同时, 借助于整个分子质量的增大, 也减小了¹¹B 和¹⁰B

所在分子之间的相对质量差, 从而使得¹¹B 和¹⁰B 由于动力因素引起的分馏得以一定程度的抑制。从表 3 和图 2 可以看出, 加入甘露醇后, 在不同温度下浓缩的硼酸溶液, 其¹¹B/¹⁰B 测定值均比未加甘露醇时更接近于直接测定值, 且变化缓慢。

表 3 样品浓缩过程中温度和甘露醇对¹¹B/¹⁰B 的影响

Table 3 the ratios of ¹¹B/¹⁰B in or not in the presence of mannitol at different temperatures

温度 t/°C	50	60	70	85	
¹¹ B/ ¹⁰ B	无测	4.0394±0.0001(2)	4.0466±0.0007(3)	4.0488±0.0016(5)	4.0500±0.0013(2)
	甘露醇	4.0390±0.0018(2)	4.0495±0.0010(4)	4.0482±0.0019(4)	4.0504±0.0007(2)
	测定值	4.0502±0.0001(2)	4.0501±0.0001(2)	4.0476±0.0005(2)	4.0490±0.0002(1)
			4.0416±0.0014(2)	4.0470±0.0010(2)	
			4.0498±0.0001(2)	4.0515±0.0012(2)	
				4.0439±0.0021(4)	
	均值	4.0429±0.0049	4.0475±0.0024	4.0478±0.0015	4.0498±0.0006
	加测	4.0437±0.0005(3)	4.0443±0.0021(4)	4.0485±0.0001(2)	4.0534±0.0024(2)
	甘露醇	4.0502±0.0017(2)	4.0462±0.0032(2)	4.0474±0.0018(5)	4.0510±0.0028(2)
	测定值	4.0513±0.0007(1)	4.0536±0.0007(2)	4.0473±0.0007(2)	4.0513±0.0038(2)
		4.0494±0.0034(2)	4.0505±0.0020(2)		
		4.0502±0.0016(2)	4.0518±0.0013(2)		
		4.0469±0.0024(2)	4.0521±0.0015(2)		
均值	4.0484±0.0032	4.0484±0.0020	4.0496±0.0013	4.0519±0.0010	

注: a. 误差值均为平均值的相对误差; b. 置信区间为 90%; c. 括号中的数字为每一硼酸溶液浓缩后所做测定的平行次数; d. NBS SRM 951 硼标准中¹¹B/¹⁰B 比值直接测定值为: 4.0515±0.0007(15 次测定); e. ¹¹B/¹⁰B 比值均已经过¹⁷O 的校正。

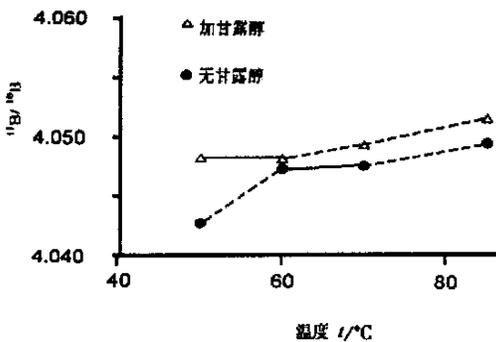


图 2 ¹¹B/¹⁰B 随浓缩温度变化关系

Fig 2 The plot of temperature and mannitol dependency of the ratios of ¹¹B/¹⁰B

3 结论

在硼同位素的研究中, 理想的浓缩过程应该是既不造成样品的损失又不引起同位素的分馏。结合本实验, 在对硼酸样品进行浓缩过程中, 温度较低时, 不仅浓缩时间长, 易造成硼的较大损失, 而且分馏较严重; 温度较高时, 浓缩时间短, 硼的损失小, 且¹¹B 与¹⁰B 的分馏较弱。而甘露醇的存在可以明显地降低硼的损失, 同时减小硼同位素的分馏。因此浓缩硼酸样品时应往被浓缩溶液中加入甘露醇并在 85 °C 左右进行浓缩为宜。

4 后记

温度高于 90 °C 后, 由于容易导致溶液沸腾, 硼的行为变化应有所不同, 这有待于进一步探讨。

参考文献:

- [1] J. K. Aggarwal and M. R. Palmer. Boron Isotope Analysis: A Review [J]. *Analyst*, 1995, 120: 1301-1307.
- [2] R. L. Bassett. A critical evaluation of the available measurements for the stable isotopes of boron [J]. *Applied Geochemistry*, 1990, 5: 541-554.
- [3] G. H. Swihart. Instrumental techniques for isotope analysis. Grew E. S. & Anovitz L. M. (Eds.) *Rev. Mineral 33. Boron Mineralogy, Petrology and Geochemistry* [M]. Washington D. C.: Mineral Soc. Am., 1996, 845-862.
- [4] 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 [J]. *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc.*, 1988, 85: 203-213.
- [5] Y. K. Xiao, L. Jin and H. P. Qi. Investigation of thermal ion emission characteristics of graphite [J]. *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc.*, 1991, 107: 205-213.
- [6] N. G. Hemming and G. N. Hanson. A procedure for the isotope analysis of boron by negative thermal ionization mass spectrometry [J]. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sec.)*, 1994, 114: 147-156.
- [7] 肖应凯, 肖云, G. H. Swihart, 刘卫国. 采用硼特效树脂离子交换法分离硼的研究 [J]. *地球科学*, 1997, 18: 286-289.
- [8] S. Barth. Boron isotope variations in nature: a synthesis [J]. *Geol. Rundsch.*, 1993, 82: 640-651.
- [9] 王刚, 肖应凯, 王蕴慧, 魏海珍. 岩石中硼的提取分离及

同位素组成的测定 [J]. *岩矿测试*, 2000, 19(9): 169-172.

- [10] M. H. Hu, R. F. Staliard and J. M. Edmond. Major ion chemistry of some large Chinese river [J]. *Nature*, 1982, 298: 550-553.
- [11] Feldman C. Evaporation of boron from acid solutions and residues [J]. *Anal. Chem.*, 1961, 33: 1916-1920.
- [12] Ishikawa T and Nakamura E. Suppression of boron volatilization from a hydrofluoric acid solution using a boron-mannitol complex [J]. *Anal. Chem.*, 1990, 62: 2612-2616.
- [13] Spivack A. J. and Edmond J. M. Determination of boron isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry of the diacesium metaborate cation [J]. *Anal. Chem.*, 1986, 58: 31-35.
- [14] Davidson G. R. and Bassett R. L. Application of boron isotopes for identifying contaminants such as fly ash leachate in groundwater [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27: 172-176.
- [15] 肖应凯, G. H. Swihart, 肖云, R. D. Vocke Jr. 海水蒸发时蒸气相硼的浓度及硼同位素分馏研究 [J]. *盐湖研究*, 2001, 9(4): 15-23.
- [16] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1988, 97-101, 55-57.
- [17] A. Vengosh, A. Staniisky, Y. Kolodny, A. R. Chivas and M. Raab. Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water [J]. *Geology*, 1992, 20: 799-802.
- [18] A. Vengosh. Boron isotope variations during brine evolution and water-rock interactions [M]. Khara & Maest (eds), *Water-Rock Interaction*, 693-695.
- [19] E. F. Rose, M. Chausidon and CHRISTIAN FRANCE-LANORD. Fractionation of Boron isotopes during erosion processes: The example of Himalayan rivers [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, 64: 397-408.
- [20] A. J. Spivack and J. M. Edmond. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust [J]. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1987, 51: 1033-1043.

Effect of Temperature on Volatilization and Fractionation of Boron Isotope

LIAO Bu-yong^{1,2}, XIAO Ying-kai¹, WEI Hai-zhen^{1,2}, LI Shi-zhen^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The recovery rates and ratios of ¹¹B/¹⁰B in NBS SRM 951 standard solution which is condensed in and not in the presence of mannitol at different temperatures are measured. Through analyzing the variations relatively good conditions for condensing HBO₃ solution are found to be: sample solution be concentrated with mannitol at the temperature of about 85 °C.

Key words: Evaporation of boron solution; Volatilization of boron; Fractionation of boron isotope