

盐酸浓度和用量对粘土沉积物硼的提取和同位素组成的影响

张艳灵^{1,2}, 肖应凯¹, 马海州¹, 马云麒¹, 罗重光^{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: 研究了处理粘土沉积物时不同浓度盐酸和用量对溶出硼量及硼同位素组成的影响。结果表明, 粘土沉积物中硼的溶出量随盐酸浓度的增加而增加, 当盐酸浓度相同时, 溶出的硼量随所加盐酸用量的增加而增加, 加热有利于硼的溶出。实验结果还表明, 粘土沉积物硼的溶出量对测定的硼同位素组成没有明显的影响。

关键词: 粘土沉积物; 盐酸; 硼溶出量; 硼同位素组成

中图分类号: P597

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)03-0021-05

自然界的沉积物广泛地存在于土壤、湖泊以及海洋中, 这些沉积物主要由碳酸盐、粘土矿物以及石英碎屑物组成, 海洋沉积物中的粘土矿物广泛地用于古环境的研究^[1-2]。粘土沉积物主要由粘土矿物组成, 还含有一定量的碳酸盐矿物, 它们一般都含有硼。进行粘土沉积物的样品制备时, 首先要将硼从样品中提取出来。粘土沉积物中的硼可采用碱熔融或酸溶的方法进行提取, 碱熔融法主要用于粘土矿物不可交换硼的提取, 进行硼物源性的研究^[3-4]。被粘土矿物吸附的可交换硼可采用硼络合剂甘露醇水溶液提取^[5]。采用酸溶的方法可以从这些矿物中提取硼, 因为在酸性条件下, 碳酸盐会被溶解而释放出硼, 而酸又可以将被粘土矿物吸附的硼解析出来, 因此采用酸溶的方法所进行的是碳酸盐和粘土矿物吸附总硼的提取, 可对沉积物中掺入碳酸盐和被粘土吸附硼进行综合效应的研究, 酸溶通常采用 HCl 溶液。Xiao 等^[6]和 Shirodkar 等^[7]进行了盐湖沉积物中硼同位素组成的测定, 他们采用酸溶方法将盐湖

沉积物样品中的硼提取出来, 再采用肖应凯等^[8]所建立的混合离子交换法进行硼的分离纯化。本文主要研究在处理粘土沉积物样品时, 不同浓度和不同量的盐酸对硼的提取及硼同位素组成的影响。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

VG 354 热电离子质谱仪 英国 Vacuum Generators(VG) Isotopes Limited 生产, 单聚焦型, 偏转磁场为 90°, 离子轨道半径 27 cm, 仪器由 Legend LX-386/33S 型计算机控制; 钽带由美国 H. Cross 公司生产, 纯度为 99.995%, 规格为 7.5 mm × 0.76 mm × 0.025 mm; 净化恒温烘箱; 上海产 721 分光光度计。去硼水由一次亚沸水经硼特效树脂交换再经亚沸蒸馏制取; 高纯盐酸由 HCl(GR) 经平衡法得到; 高纯 NH₃·H₂O 由浓氨水经亚沸蒸馏并与去硼水稀释得到; 硼同位素

收稿日期: 2012-03-12; 修回日期: 2012-04-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(40976074; 41173019) 资助

作者简介: 张艳灵(1983-), 女, 博士, 主要研究方向为地球化学。E-mail: ylz12@126.com。

通信作者: 肖应凯。E-mail: xiaoyk@isl.ac.cn。

标准物质为 NIST SRM 951; Cs_2CO_3 纯度为 99.994% 浓度为 12.3 g/L Cs; 石墨悬浮液由石墨 (SP) 与 80% 乙醇: 20% 去硼水混合配制而成; 甘露醇浓度为 1.82 g/L 由优级纯甘露醇和去硼水配制; 为避免 B 污染, 实验全过程均用聚四氟乙烯、聚乙烯或石英质器皿。

1.2 三亚、尕海粘土沉积物粒度及 XRD 分析

本文的主要研究对象是来自三亚和尕海的粘土沉积物, 表 1 和图 1 是三亚(a) 和尕海(b)

的粒度分布情况。

表 1 三亚和尕海粘土沉积物粒度

Table 1 Clay sediments particle size of Sanya and Gahai

样品	粒度 / μm		
	D(0.1)	D(0.5)	D(0.9)
三亚	1.667	12.278	63.594
尕海	2.217	13.732	44.133

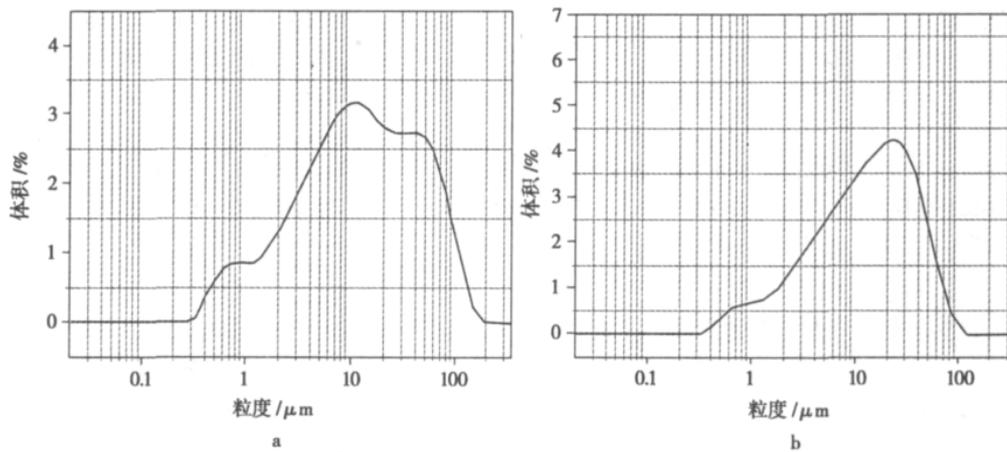


图 1 三亚(a) 和尕海(b) 粘土沉积物粒度分布图

Fig. 1 Clay sediments particle size distribution of Sanya(a) and Gahai(b)

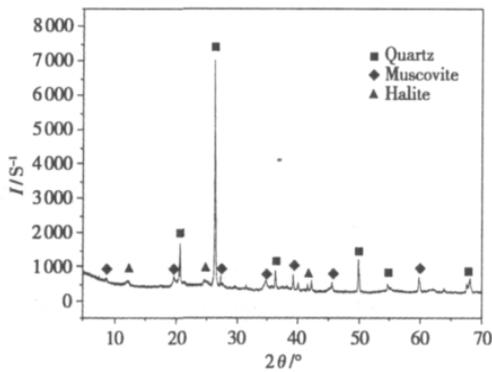


图 2 三亚粘土沉积物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectrum of clay sediments of Sanya

图 2 和图 3 分别是三亚和尕海粘土沉积物的 XRD 图谱, 由图谱可以看出三亚粘土沉积物主要物质成分为石英、白云母和石盐。尕海粘土沉积物主要物质成分为石英、方解石、钠长

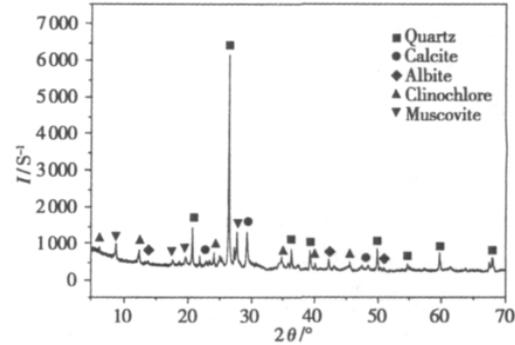


图 3 尕海粘土沉积物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectrum of clay sediments of Gahai

石、斜绿泥石和白云母。

1.3 粘土沉积物硼的提取

称取 14 份粉末状三亚粘土沉积物样品各约 5 g, 放入 50 mL 塑料管中, 再分别用不同体

积的 0.1 mol/L、0.5 mol/L、0.7 mol/L、1.0 mol/L 的高纯 HCl 进行溶样,所取 HCl 用量分别为 10 mL、20 mL 和 30 mL。将样品放在震荡器上震荡 15 h 后,将其中的 1-2'、2-2' 放在 60°C 水浴中加热 6 h,其余样品继续震荡 6 h。离心后各取 5 mL 澄清液进行 B 溶出量的测定,对部分样品同时进行硼同位素组成的测定。其中 1-2' 和 1-2-2' 和 2-2' 只有加热和加热区别,其余条件均相同。

1.4 粘土沉积物硼的离子交换分离

采用 Zhang 等^[9] 所描述的多次沉淀和两步离子交换分离技术进行粘土沉积物硼的离子交换分离。将硼特效树脂 Amberlite IRA 743 (80~100 目) 装入直径为 0.4 cm 的聚乙烯管中,树脂高度约为 1.5 cm。将调节 pH 值后的样品溶液通过装有 Amberlite IRA 743 硼特效树脂的柱子,进行硼的吸附,然后用 10 mL 温度为 75°C 的 0.1 mol/L 高纯 HCl 淋洗 B。淋洗液在 60°C 的超净蒸发箱中蒸发至近干。再将此溶液倒入装有阴阳离子混合树脂的柱中,用 10 mL 去 B 水淋洗 B。加入等摩尔质量的甘露醇后,淋洗液在 60°C 下蒸发至 B 的浓度大约为 1 μg/μL 以进行硼同位素测定。所有溶液中 B 含量均采用甲亚胺-H 分光光度法测定,测定精度为 2%。同位素稀释法测定全化学过程空白为 49 ngB。

1.5 硼同位素测定

所有样品的硼同位素比值均在 VG354 热电离同位素质谱仪上用基于加石墨的 Cs_2BO_2^+ 正热电离质谱法测定^[10]。首先将 2 μL 石墨悬浮液涂在去气的 Ta 带上,再涂 1 μL Cs_2CO_3 溶液,最后涂大约含有 1~4 μg B 的样品溶液,最后在 1.2 A 下干燥 1~2 min。采用在质量数为 308 ($^{133}\text{Cs}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$) 和 309 ($^{133}\text{Cs}_2^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$) 之间峰跳扫描的方法采集数据,计算它们的离子流强度比值 $R_{309/308}$,经氧同位素校正后, $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = R_{309/308} - 0.00078$ 。

硼同位素组成用 $\delta^{11}\text{B}$ 表示,按下式计算:

$$\delta^{11}\text{B}(\%) = \left[\frac{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{样品}}}{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000$$

此处,标准物质是 NIST SRM 951,其 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 推荐值为 4.04362 ± 0.00137 ^[11],实测 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 值为 4.05062 ± 0.00004 ($2\sigma_m, n=3$)。

2 结果和讨论

采用不同体积和不同浓度的 HCl 溶液按 1.3 节所述方法进行三亚粘土沉积物的溶解,对溶出硼的含量和硼同位素组成进行测定,测定结果列于表 2。

表 2 不同条件下的粘土沉积物硼的溶出量和硼同位素组成

Table 2 The extracted boron content and boron isotopic composition in different conditions

样品	加入 HCl		条件	溶出 B	
	体积/mL	浓度/(mol·L ⁻¹)		溶出量/μg	$\delta^{11}\text{B}(2\sigma)/\%$
1-1	10	0.1	室温	4.45	-
1-2	20	0.1	室温	8.01	-
1-2	20	0.1	70°C 加热 6 h	10.2	-
1-3	30	0.1	室温	11.3	-
2-1	10	0.5	室温	4.90	-
2-2	20	0.5	室温	14.3	18.41 ± 0.42
2-2	20	0.5	70°C 加热 6 h	14.6	23.98 ± 2.93
2-3	30	0.5	室温	19.9	22.06 ± 1.91
3-1	10	0.7	室温	4.76	-
3-2	20	0.7	室温	18.0	27.39 ± 1.91
3-3	30	0.7	室温	23.2	15.15 ± 2.46
4-1	10	1.0	室温	9.20	-
4-2	20	1.0	室温	19.6	25.45 ± 2.84
4-3	30	1.0	室温	24.7	24.05 ± 0.19

2.1 HCl 浓度和用量对溶出 B 量的影响

图 3 表明 粘土沉积物中 B 的溶出量与所采用的 HCl 的浓度及其体积密切相关, B 的溶出量随 HCl 浓度的增加而增加, 而当 HCl 浓度相同时, B 的溶出量随所用 HCl 溶液的体积而增加。这种结论是符合常理的, 因为要有足够的 HCl 将粘土沉积物中的碳酸盐溶解, 如果用量不够, 溶出 B 量自然要减少。其次, 还必须要有足够浓度和足够量的 HCl 解析被粘土矿物吸附的 B, 升高 HCl 溶液的温度有利于碳酸盐的溶解和被粘土矿物吸附 B 的解析。由于不同粘土沉积物中碳酸盐的含量可能不同, 因此所采用的酸溶液的浓度和用量也会不同, 通常判断酸溶液用量是否足够可简单地采用观察是否还有 CO₂ 气体产生, 或测试样品液的 pH 值, 最好是分批小体积地加入酸溶液, 且停放较长时间, 进行以上两项检测, 当溶液呈现较强酸性时, 表明加酸量已足够。

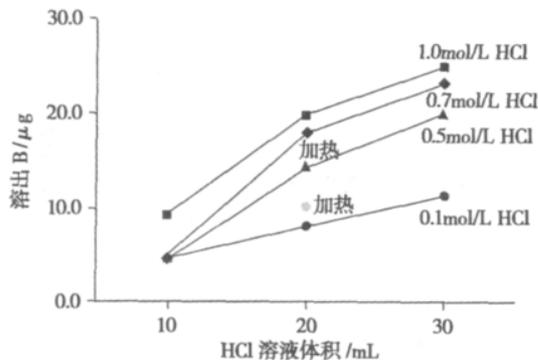


图 4 不同酸溶条件下粘土沉积物硼的提取

Fig. 4 The extraction of boron of clay sediment in different acid dissolution conditions

2.2 HCl 溶出 B 量对溶出硼同位素组成的影响

在很多情况下, 样品中 B 的不完全提取会导致硼同位素分馏的发生。我们测定了不同溶出 B 量的硼同位素组成, 结果如图 4 所示 $\delta^{11}\text{B}$ 值与溶出的 B 量的相关性很弱 ($r^2 = 0.0149$), $\delta^{11}\text{B}$ 值并不随溶出 B 量的变化而呈现出明显的变化, 这与我们以前报道的结果^[9] (表 3、图 5 和图 6) 基本一致。这种现象表明, 当测试的

粘土沉积物组成很均匀时, 样品中 B 的不完全提取不会对 $\delta^{11}\text{B}$ 值产生明显的影响, 而随后的 B 的离子交换分离和硼同位素比值的测定可能是影响 $\delta^{11}\text{B}$ 值结果的主要因素。

2.3 海洋沉积物硼同位素组成的测定

采用以上所描述的样品硼的酸溶提取和多次沉淀硼的离子交换纯化方法^[9]进行了某地粘土沉积物硼同位素组成的测定, 几个样品的 $\delta^{11}\text{B}$ 测定值分别为 $(10.8 \pm 0.2) \text{‰}$ 、 $(8.5 \pm 0.5) \text{‰}$ 、 $(2.1 \pm 0.4) \text{‰}$ 、 $(9.7 \pm 0.2) \text{‰}$ 、 $(2.8 \pm 0.3) \text{‰}$ 和 $(9.1 \pm 0.1) \text{‰}$, 测定精度优于 0.5‰ 。

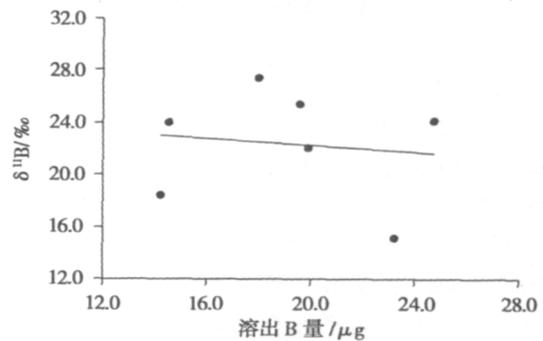


图 5 粘土沉积物中 HCl 溶出 B 的同位素组成与溶出 B 量的关系

Fig. 5 The relationship between boron isotopic composition and boron content extracted by HCl of clay sediments

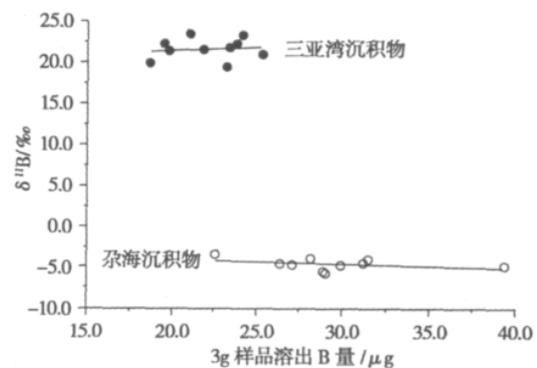


图 6 三亚和杂海粘土沉积物的硼同位素组成与溶出 B 量的关系

Fig. 6 Boron content and boron isotopic composition of Sanya (S) and Gahai (G) clay sediments

表3 三亚(S)和尕海(G)粘土沉积物的硼含量及硼同位素组成

Table 3 Boron content and boron isotopic composition of Sanya(S) and Gahai(G) clay sediments

三亚样品	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈	S ₉	S ₁₀	平均
硼量/ μg	23.36	21.84	19.78	18.64	20.96	23.73	23.23	24.10	19.47	25.16	22.0 \pm 2.2
$\delta^{11}\text{B}/\text{‰}$	21.73	21.40	21.36	19.79	23.20	22.18	19.42	23.15	22.08	21.07	21.5 \pm 1.2
(2 σ)	\pm 0.48	\pm 0.24	\pm 0.09	\pm 0.61	\pm 0.16	\pm 0.13	\pm 0.14	\pm 0.33	\pm 0.24	\pm 0.15	
尕海样品	G ₁	G ₂	G ₃	G ₄	G ₅	G ₆	G ₇	G ₈	G ₉	G ₁₀	平均
硼量/ μg	28.84	31.21	29.90	28.92	39.39	28.12	31.50	27.08	22.60	26.34	29.4 \pm 4.4
$\delta^{11}\text{B}/\text{‰}$	-5.31	-4.38	-4.73	-5.68	-4.77	-3.93	-3.99	-4.62	-3.35	-4.47	-4.5 \pm 0.7
(2 σ)	\pm 0.32	\pm 0.15	\pm 0.23	\pm 0.16	\pm 0.25	\pm 0.08	\pm 0.29	\pm 0.22	\pm 0.37	\pm 0.31	

3 结 论

1) 在一定范围内,溶样所用高纯盐酸浓度越大,体积越大,硼的回收率越高,由于在硼回收不完全时,对硼同位素组成会造成影响,且盐酸浓度过高会导致在过硼特效树脂前样品溶液被调为碱性时加入的亚沸氨水过多,从而导致本底增加。因此,在处理实际样品时,采用1.0 mol/L的高纯盐酸溶样比较合适,盐酸的量根据所称样品的性质及样品量而定。

2) 当高纯盐酸浓度相同时,溶出的硼量随所加盐酸量的增加而增加,加热有利于硼的溶出。增加高纯盐酸溶液的量能保证粘土沉积物中碳酸盐的全部溶解,同时能使被粘土矿物吸附的硼得到解析,在这种情况下,溶出的硼包括进入碳酸盐的硼和被粘土矿物吸附的硼。

3) 粘土沉积物测定的硼同位素组成与采用HCl溶液溶出硼的量没有显著的相关性,这是否意味着在硼提取不完全的情况下不发生明显的硼同位素分馏,有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 蓝先洪. 海洋沉积物中粘土矿物组合特征的古环境意义[J]. 海洋地质动态, 2001, 17(1): 5-7.
- [2] 孔祥乐, 项海光. 海洋沉积粘土矿物与全球变化研究的探讨[J]. 海洋湖沼通报, 2003, (1): 22-26.
- [3] Spivack A J, Palmer M R, Edmond J M. The sedimentary

cycle of the boron isotopes [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1987, 51(7): 1939-1949.

- [4] Chetelat B, Liu C Q, Gaillardet J, et al. Boron isotopes geochemistry of the Changjiang basin rivers [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2009, 73(20): 6084-6097.
- [5] Williams L B, Hervig R L. Lithium and boron isotopes in illite-smectite: The importance of crystal size [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2005, 69(24): 5705-5716.
- [6] Xiao Y K, Sun D P, Wang Y H, et al. Boron isotopic composition of brine, sediments, and source water in Da Qaidam Lake, Qinghai, China [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, 56: 1561-1568.
- [7] Shirodkar P V, Xiao Y K. Isotopic compositions of boron in sediments and their implication [J]. Current Science, 1997, 72(10): 74-77.
- [8] 肖应凯, 王蕴慧, 曹海霞. 硼的离子交换分离. 用于硼同位素丰度比值的质谱法测定 [J]. 分析化学, 1983, 11(8): 604-606.
- [9] Zhang Y L, Xiao Y K, Ma Y Q, et al. Sample preparation for isotope determination of boron in clay sediment [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2012. (in press)
- [10] Xiao Y K, Beary E S, Fassett J D. An improved method for the high-precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry [J]. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 1988, 85(2): 203-213.
- [11] Catanzaro E J, Champion C E, Garner E L, et al. Boric Acid: Isotopic and Assay Standard Reference Materials [J]. US National Bureau of Standards Special Publication: 1970, 260(17): 70.

(下转第31页)

- [14] Shirodkar P V, Xiao Y K, Sarkar A *et al.* Influence of air-sea fluxes on chlorine isotopic composition of ocean water: Implications for constancy in $\delta^{37}\text{Cl}$ - A statistical inference [J]. *Environment International* 2006, 32(2): 235 - 239.
- [15] Xiao Y K, Lu H, Zhang C G *et al.* The major factors affecting the isotopic measurement of chlorine based on Cs_2Cl^+ ion by thermal ionization mass spectrometry [J]. *Anal. Chem.* 2002, 74(11): 2458 - 2464.
- [16] Xiao Y K, Wei H Z, Liu W G *et al.* The emission of M_2X^+ cluster ion in thermal ionization mass spectrometry by loading graphite [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 2001, 371(8): 1098 - 1103.

A Method for Improving Accuracy and Precision of Stable Chlorine Isotope Measurement by Positive Thermal Ionization Mass Spectrometry

LUO Chong-guang^{1,2}, XIAO Ying-kai¹, MA Hai-zhou¹, MA Yun-qi¹, ZHANG Yan-ling^{1,2}
(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Based on the research of $^{133}\text{Cs}_2\text{Cl}^+$ thermionic for many years, with a set of experiments in which the standard samples have been pre-treatment strictly, we discussed the interrelation of the emission characteristics of $^{133}\text{Cs}^+$ and $^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$. The relationship between $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ ratio and the quality of measurement data were investigated through this paper. We recommend that using the $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ ratio as the guidepost of high-precision thermal ionization mass spectrometry determination for chlorine isotopes.

Key words: Stable chlorine isotope; PTIMS; Guidepost

(上接第25页)

The Influence of Concentration and Volume of Hydrochloric Acid on Extracted Boron Content and Boron Isotopic Composition of Clay Sediments

ZHANG Yan-ling^{1,2}, XIAO Ying-kai¹, MA Hai-zhou¹, MA Yun-qi¹, LUO Chong-guang^{1,2}
(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: In this paper, the influence of concentration and volume of hydrochloric acid on extracted boron content and the boron isotopic composition in clay sediment were studied. The results show that the boron extracted from clay sediments increases with the increase of the hydrochloric acid concentration. When the hydrochloric acid concentration are the same, the extracted boron increases with increasing amount of hydrochloric acid. Meanwhile, heating is beneficial to boron extraction. The measured $\delta^{11}\text{B}$ in clay sediments are not obviously relative to extracted boron content from clay sediments.

Key words: Clay sediments; Hydrochloric acid; Extracted boron content; Boron isotopic composition.