

有孔虫中硼的分离及其同位素组成测定的初步研究

张崇耿¹, 肖应凯^{1,2}, 汪品先², 王庆忠¹, 魏海珍¹, 孙爱德¹, 赵志琦³

(1. 中国科学院 青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 同济大学 海洋地质重点实验室, 上海 200092; 3. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 本文初步建立了一种用硼特效树脂和阴、阳混和离子交换树脂相结合进行有孔虫中硼的分离和同位素测定的方法。该方法适用低硼含量(纳克级)的微体古生物中的硼的分离和同位素测定, 分离过程不产生同位素分馏, 满足了正热电离质谱法测定硼同位素的要求。

关键词: 有孔虫; 分离硼方法; 同位素测定

中图分类号: O613.8⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2001)04-0415-03

20世纪90年代以来, 海洋微体古生物碳酸盐中的硼同位素组成及其环境意义的研究方兴未艾。研究表明, 相对于海洋水的硼同位素组成海洋生物碳酸盐中相对富集¹⁰B。海洋生物碳酸盐的¹¹B值由海水pH值控制海水中硼的B(OH)₃和B(OH)₄⁻的比例及其同位素组成所决定的。从而可由生物碳酸盐的¹¹B值推算出古海水的pH值。由深海钻孔有孔虫的硼同位素组成, 估算太平洋和大西洋的pH值在21 Ma前较现今低0.6^[1]。末次冰期的pH值较全新世高0.3^[2]。由于深海钻孔有孔虫的数量有限且有孔虫中的硼含量很低, 所以硼同位素的测定均采用负热电离质谱法; 用正热电离质谱法测定此类样品, 现今国内外还未见报道。我们首次建立了低硼含量样品中的硼的分离及其同位素比值的正热电离质谱的测定方法。硼同位素的测定采用经过Xiao等^[3]改进的正热电离质谱法, 硼的分离采用硼特效树脂法^[4]和阴、阳离子交换树脂法^[5]相结合。但使分离过程微型化, 淋洗体积和空白大为减小, 避免了只用混和树脂分离硼淋洗体积过大, 以及硼特效树脂分离硼须用稀盐酸将硼洗脱, 而洗脱液中的盐酸干扰质谱测定。

1 实验

1.1 仪器和试剂

使用英制VG354正热电离质谱仪, 离子的轨道半径为27 cm, 色散相当于54 cm, 偏转磁场90°, 内有五个间距可调的法拉第接受器和一个光电转换的Daly检测器。

离子交换树脂及交换柱的制备: 采用硼特效树脂Amberlite IRA743, 由美国Rohm & Haas公司生产的这种树脂含有疏水性苯乙烯骨架和叔胺基团, 能从碱性溶液中强烈吸附硼酸根阴离子, 交换容量为10.9 mg B/g^[6]。取50 μL 粒度为100~200目的硼特效树脂, 用水浸泡后装入内直径为0.2 cm的聚乙烯交换柱中, 树脂柱高约1.3 cm, 交换柱上面套有1 mL的无菌注射器针管。树脂柱分别用0.3 mL HCl 2 mol/L、3 mL H₂O和0.3 mL NH₃·H₂O 3 mol/L再生, 最后用3~4 mL的H₂O洗至中性备用; 混和树脂为阳离子Dowex 50WX8 H⁺型, 粒度200~400目, 阴离子为西德产弱碱型阴离子交换剂(Ion Exchanger II), 粒度60~80目, 阳离子树脂用1 mol/L HCl溶液再生, 低硼水洗至中性, 阴离子交换树脂用饱和的

收稿日期: 2001-06-26

第一作者简介: 张崇耿(1965—), 男, 高级工程师, 博士研究生, 从事硼同位素研究。

NaHCO₃ 溶液淋洗,低硼水洗至中性,将各约 50 μL 的上述阴、阳离子交换树脂均匀混和,装入 1 mL 的无菌注射器针管备用。

本实验所用水全部为蒸馏水再经过亚沸蒸馏和硼特效树脂柱交换后的低硼水。2 mol/L HCl 由优级纯的盐酸经一次亚沸蒸馏配制而成。所用甘露醇为分析纯, Cs₂CO₃ 纯度为 99.994%, 石墨悬浮液由光谱纯石墨与乙醇(= 80%) / 水(= 20%) 混合而成。

1.2 硼的分离和硼浓度的测定

用硼特效树脂进行硼的纯化和分离;将准备好的样品溶液用 NaOH 中和到 pH 为 6~7 后,通过硼特效树脂柱用 1 mL 的低硼水洗涤容器和树脂柱,最后用 500 μL 的 0.1 mol/L HCl 淋洗硼,收集淋洗液。

将经过硼特效树脂纯化后的溶液倒入阴、阳离子交换树脂柱,再加入 800 μL 的低硼水收集全部淋洗液。用甲亚胺-H 法测定收集液中的硼含量,然后加入等摩尔的甘露醇,并在通有净化空气的干燥箱内进行蒸发浓缩到所需体积。

1.3 质谱测定

墨悬浮液涂于带上,加入 Cs₂CO₃ 溶液和样品溶液,在采用 Xiao^[3] 等改进的测定 Cs₂BO₂⁺ 的正热电离质谱法进行测定。涂样时先将 3 μL 的石墨 1.2 A 的电流下干燥,再在 0.5 A 的电流下蒸至近干。质谱测定时采用单峰跳扫的方法分别测量质量数为 309(¹³³Cs₂¹¹B¹⁶O₂⁺) 和 308(¹³³Cs₂¹⁰B¹⁶O₂⁺) 的离子流强度 I_{309} 和 I_{308} , 得到 I_{309} 和 I_{308} 的比值 $R_{309/308}$, 然后进行 ¹⁷O 校正得到 ¹¹B 和 ¹⁰B 两种同位素的丰度比值 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 。 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = R_{309/308} - 0.00078$ 。

2 结果和讨论

2.1 有孔虫样品的处理

有孔虫表面粘附的古海水及其有机杂质和其它类型的物质均能使有孔虫中的硼同位素比值失真,除去有机杂质通常的方法有 UV 照射与过氧化氢法。我们参考了 Sanyal^[2] 和王世杰^[7] 的方法,采用除硼水浸泡漂洗、过氧化氢浸泡并伴随红外灯微热后漂洗,效果显著。经过反复漂洗处理后,用红外灯烤干称重,最后用逐点加入 1 mol/L HCl 进行溶解,再

用 1 mol/L 的 NaOH 溶液中和到 pH6 备用。

2.2 空白和回收率

目前我们主要采取了分离过程微型化特别是分离柱子,淋洗体积微型化,另外,容器全部用聚乙烯或石英材料的,去硼水的硼含量为小于 0.4 ng/mL 系列降低空白的措施正在实施中。以 1 μg 的 B 的加入量通过全流程回收率一般为 98%~102%。

2.3 离子交换过程中的硼同位素分馏

只有保证整个分离流程硼的定量回收,才不会产生硼同位素的分馏。本实验将含有不同量的硼同位素标样(NBS951)的去硼海水 1 mL 通过离子交换全流程,测定 ¹¹B/¹⁰B 的比值与未经过全流程直接测定的结果对照如表 1。二者的比值相差 0.02%,在测定误差范围内,可以认为整个流程没有发生同位素分馏。

表 1 NBS 951 的硼同位素测定比值的比较

项目	B 量	测定的 ¹¹ B/ ¹⁰ B 值 (2 _{in})	平均的 ¹¹ B/ ¹⁰ B 比值 (2 _{ex})
直接测定	100 ng	4.045 35 ±0.007 %	4.046 19 ±0.001 08
		4.047 72 ±0.006 %	
		4.046 20 ±0.009 %	
		4.045 49 ±0.005 %	
通过全流程后测定	2 μg 125 ng	4.046 94 ±0.027 %	4.047 02 ±0.000 14
		4.047 09 ±0.020 %	

2.4 有孔虫中硼同位素的测定

取 ODP 某钻孔中的有孔虫 50 mg, 40 mg 经过离子交换过程全流程后进行质谱测定(表 2)。硼同位素的测定精度大多优于 0.04%, 结果比较满意。

表 2 有孔虫中硼同位素的组成

有孔虫的重量/ mg	测定的 ¹¹ B/ ¹⁰ B 值	平均 ¹¹ B/ ¹⁰ B 值
50	4.114 81 ±0.030 %	4.113 03 ±0.001 22
	4.111 24 ±0.036 %	
40	4.112 02 ±0.022 %	4.112 03 ±0.000 00
	4.112 03 ±0.031 %	

参考文献:

- [1] Spivack A J, You C F, Smith J. Foraminiferal boron isotopic ratio as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr[J]. Nature, 1993, 363: 149 - 151.

- [2] Sanyal A, Hemming N G, Hanson G N, Broecker W S. Evidence for a high pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera[J]. *Nature*, 1995, 373: 234 - 236.
- [3] Xiao Y K, Beary E S, Fassett J D. A improved method for the high precision isotopic measurement of boron by thermal ion mass spectrometry[J]. *Int. J. Mass Spectrom Ion Processes*, 1988, 85: 203 - 213.
- [4] 肖应凯, 肖云, Swihart G N, 刘卫国. 硼特效树脂离子交换法分离硼的研究[J]. *地球学报*, 1997, 18: 286 - 289.
- [5] 肖应凯, 王蕴慧, 曹海霞. 离子交换法分离硼[J]. *分析化学*, 1983, 11(8): 604 - 606.
- [6] Aggarwal J K, Palmer M R. Boron isotope Analysis (A Review) [J]. *Analyst*, 1995, 120: 1301 - 1307.
- [7] 王世杰, 董丽敏, 林文祝, 等. 泥河湾组有孔虫化石群的硼同位素研究[J]. *科学通报*, 1995, 40(22): 2072 - 2074.

A Primary Study for Separation and Isotopic Measurement of Boron in Foraminifera

ZHANG Chong-geng¹, XIAO Ying-kai^{1,2}, WANG Pin-xian², WANG Qing-zhong¹, WEI Hai-zhen¹, SUN Ai-de¹, ZHAO Zhi-qi³

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

2. Laboratory of Marine Geology, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The methods for the boron separation and its isotopic determination in *foraminifera* was developed, using Amberlite IRA 743 resin and the mixture of cation-exchange resin (H^+ form) and anion-exchange resin (ion exchanger II, HCO_3^- form). This method is suitable for the boron separation and its isotopic determination of low boron content (ng level) samples such as palaeontological *foraminifera*. No isotopic fractionation of boron was observed during the isotopic analysis, showing that the sample pretreatment method can meet the requirement of boron isotopic determination by positive thermal ionization mass spectrometry.

Key words: *foraminifera*; boron separation; isotopic determination