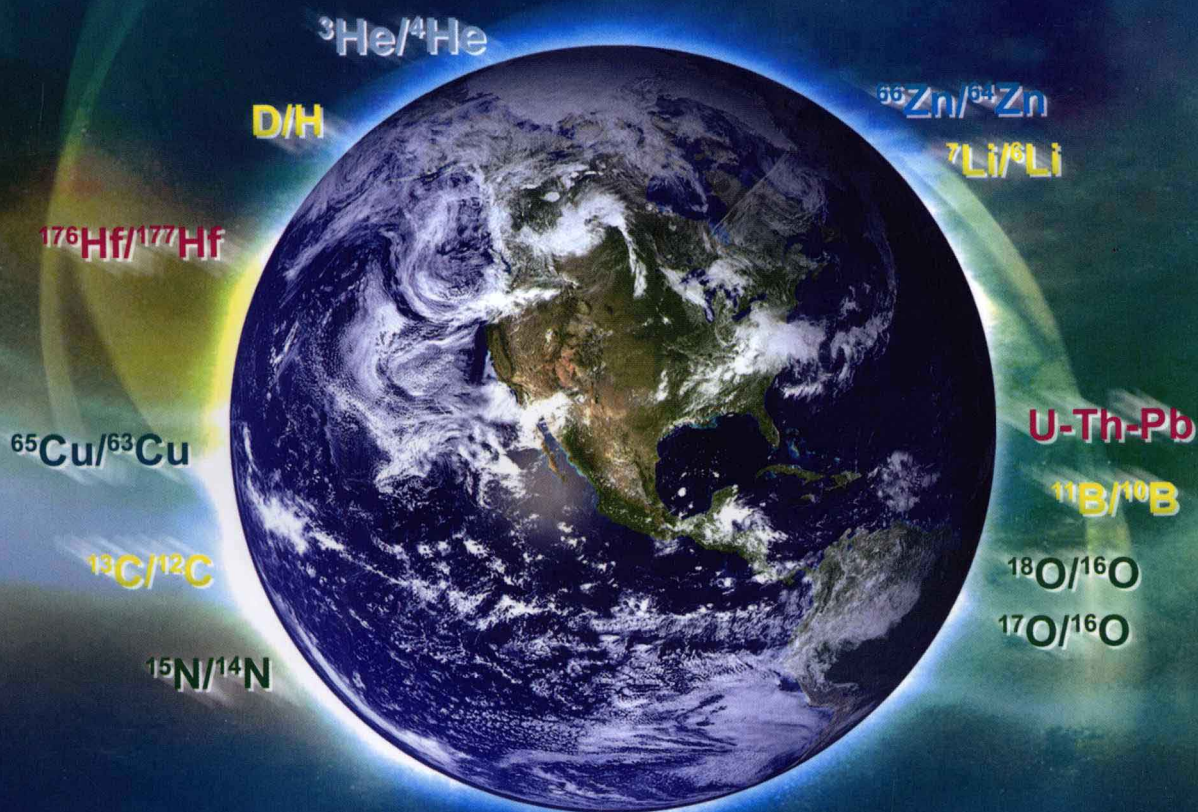


同位素分析和定年新方法

李延河 等著



地质出版社

同位素分析和定年新方法

李延河 等著

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 提 要

同位素地球化学已渗透到地球科学的各个领域,成为推动地球科学发展的重要推动力。同位素分析和定年新方法是同位素地球化学发展的基础。微区原位同位素、非传统同位素和非质量同位素效应是国际同位素地球化学研究的前缘和热点。中国地质科学院矿产资源研究所同位素地球化学实验室是我国最早建立的同位素地球化学实验室之一,创建了 SiF_4 和 SF_6 等多个具有国际先进水平的稳定同位素分析方法,为我国同位素地球化学的发展作出了重要贡献。本书介绍了该实验室最新研究建立的 LA-MC-ICPMS 锆石微区原位 U-Pb 定年方法、Hf 同位素分析方法和富硼矿物微区原位硼同位素分析方法,激光探针微区氧同位素分析方法,MC-ICPMS 高精度 Cu、Zn、Li 非传统同位素分析方法,硝酸盐氮氧和氧同位素非质量效应分析方法,硫酸盐和磷酸盐氧同位素分析方法,惰性气体同位素分析方法等。

本书的出版发行有助于这些同位素分析和定年新方法的推广和应用,对广大地球科学工作者、高等院校师生,特别是相关实验室,具有重要参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

同位素分析和定年新方法 / 李延河等著. —北京:
地质出版社, 2011. 1

ISBN 978-7-116-07127-8

I. ①同… II. ①李… III. ①同位素地质学 IV.
①P597

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 011766 号

责任编辑: 孙亚芸

责任校对: 关风云

出版发行: 地质出版社

社址邮编: 北京海淀区学院路 31 号, 100083

咨询电话: (010)82324508 (邮购部); (010)82324569 (编辑室)

网 址: <http://www.gph.com.cn>

电子邮箱: zbs@gph.com.cn

传 真: (010)82310759

印 刷: 北京天成印务有限责任公司

开 本: 787mm × 1092mm $\frac{1}{16}$

印 张: 7.5

字 数: 180 千字

版 次: 2011 年 1 月第 1 版

印 次: 2011 年 1 月第 1 次印刷

定 价: 36.00 元

书 号: ISBN 978-7-116-07127-8

(如对本书有建议或意见, 敬请致电本社; 如本书有印装问题, 本社负责调换)

序

同位素分析和定年技术是确定成岩成矿时代、示踪成岩成矿物质来源、揭示成岩成矿条件、研究地质构造演化和全球气候变化及环境污染的实验基础和有效手段，受到国内外同位素地球化学家们的高度重视。微区同位素、非传统同位素和非质量同位素效应是国际同位素地球化学研究的三大热点。随着科学技术的发展，微区同位素分析和定年方法日趋成熟，分析精密度和准确度不断提高，已发展成为一门新的学科——微区同位素地球化学。微区同位素分析和定年技术不仅避免了常规方法繁杂的化学分离纯化过程及不同期次矿物的混杂现象，节约了成本，提高了效率，而且可以通过对矿物岩石微细条带、不同期次矿物微区原位精确分析，精细刻画成岩成矿过程，揭示常规方法无法发现的现象和规律。由于多接收等离子质谱的出现，过渡元素和碱土元素等非传统同位素的分析精度有了很大提高，大大拓宽了同位素地球化学的研究领域和应用范围，直接利用金属成矿元素同位素示踪成矿物质来源和成矿条件成为可能。物理、化学和生物作用引起的同位素分馏均为与质量有关的分馏，但自然界也存在少量与质量无关的分馏现象或非质量同位素效应。非质量同位素效应可以揭示一些元素浓度甚至单个同位素比值无法揭示的特殊作用过程。

在国家自然科学基金、社会公益行业科研专项基金、地质大调查、中央级公益性科研院所基本业务费和国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室的资助下，中国地质科学院矿产资源研究所同位素地球化学实验室瞄准国际前缘，利用 LA-MC-ICPMS 分析技术等，在微区同位素、非传统同位素和非质量同位素效应等方面积极探索，建立了多种同位素分析和定年新方法，获得一批具有国际先进水平的研究成果。本书介绍了该实验室最新研究建立的 LA-

MC-ICPMS 锆石微区原位 U-Pb 定年方法、Hf 同位素分析方法和富硼矿物微区原位硼同位素分析方法，激光探针微区氧同位素分析方法，MC-ICPMS 高精度 Cu、Zn、Li 非传统稳定同位素分析方法，硝酸盐氮氧和氧同位素非质量效应分析方法，硫酸盐和磷酸盐氧同位素分析方法，微量水和有机质氢同位素分析方法，惰性气体同位素分析方法等。硝酸盐的氧同位素非质量效应分析方法和 LA-MC-ICPMS 微区硼同位素分析方法为国内首创，分析精度达到国际先进水平。LA-MC-ICPMS 锆石微区 U-Pb 定年和 Hf 同位素分析方法、MC-ICPMS 非传统 Cu、Zn、Li 同位素分析方法等分析精度均达到国际同类实验室先进水平，对标准样品的分析结果在误差范围内与报道值完全一致。这些同位素分析和定年新方法为精细揭示复杂成岩成矿过程、高分辨率研究气候环境变化提供了强有力的技术支撑。

本书的及时出版不仅会对同位素分析和定年方法研究起到应有的推动作用，而且有助于广大地球科学工作者对同位素分析方法的了解，推动同位素分析和定年新技术的应用和发展。

张荣富
2010年12月15日

目 录

序

硝酸盐的氧同位素分析方法	李延河 秦 燕 刘 锋 侯可军 (1)
硝酸盐中氮同位素测试方法	秦 燕 李延河 刘 锋等 (9)
激光熔蚀微量氧同位素分析方法及其地质应用	高建飞 丁悌平 (15)
单颗粒锆石小斑束 LA - MC - ICPMS 微区原位 U - Pb 年龄的测定	侯可军 李延河 田有荣 (23)
LA - MC - ICPMS 锆石 Hf 同位素的分析方法及地质 应用	侯可军 李延河 谢桂青 (40)
LA - MC - ICPMS 硼同位素微区原位测试技术	侯可军 李延河 肖应凯等 (49)
MC - ICPMS 高精度 Cu、Zn 同位素测试技术	侯可军 李延河 田有荣等 (60)
多接收器电感耦合等离子体质谱仪 (MC - ICPMS) 测定 Li 同位素 方法研究	田世洪 苏媛娜 李真真等 (69)
硫酸盐的氧同位素测量方法	万德芳 李延河 (81)
碳还原法分析硫酸盐的氧同位素组成	万德芳 李延河 秦 燕 (89)
用金属铬法分析微量水和有机质氢同位素组成	万德芳 樊天益 (95)
磷酸盐中氧同位素测量技术研究	万德芳 丁悌平 李蓉华 (100)
惰性气体同位素分析方法	李延河 宋鹤彬 乐国良等 (106)

硝酸盐的氧同位素分析方法

李延河 秦 燕 刘 锋 侯可军

(国土资源部同位素地质重点实验室, 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室,
中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘 要 硝酸盐是重要的工业原料和优质的肥料。硝酸盐和 NO_x 还分别是地下水和大气中的重要污染物。硝酸盐的氧同位素, 特别是氧、氮同位素综合研究, 是示踪硝酸盐的来源、揭示氮循环的重要途径和手段。硝酸盐是地球上少数几个具有明显氧同位素非质量分馏效应的矿物之一。非质量同位素效应可以揭示一些元素浓度甚至单个同位素比值无法揭示的特殊现象和规律, 是国际上同位素地球化学研究的前沿和热点, 在国内尚属空白。本文介绍了水样和盐土样品中硝酸盐的提纯分离流程, 首次在国内建立了硝酸盐的三氧同位素 ($\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$) 分析方法和全氧同位素 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{全氧}}$) 分析方法。方法操作简单, 稳定可靠, $\Delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{全氧}}$ 的分析精密度分别为 0.065‰ 和 0.130‰, 达到国际先进水平。

关键词 硝酸盐 氧同位素 样品提纯 分析方法

硝酸盐作为重要的工业原料和优质的肥料, 被广泛应用于农业、化工、冶金、建材、轻工、医药及食品方面。国际上对硝酸盐产品的需求总体以每年 7% 左右的速率增长。硝酸盐极易溶于水和被生物吸收, 难以富集形成硝酸盐矿床, 因此世界上的硝酸盐矿床非常稀少。世界上有工业意义的硝酸盐矿床主要分布在美国以及南美洲的智利、玻利维亚、秘鲁等国家, 尤其以智利阿塔卡玛沙漠硝酸盐矿床最为著名。最近中国在新疆吐哈盆地发现了超大型硝酸盐矿床, 已探明硝酸盐总资源量达 $2.5 \times 10^8 \text{t}$, 与智利阿塔卡玛硝酸盐矿床相当。硝酸盐和亚硝酸盐是地下水中的重要污染物, 饮用水中 NO_3^- 和 NO_2^- 的污染与食管癌的发病率和死亡率密切相关; NO_x 则是大气光化学污染的最主要元凶。氮气和硝酸盐是氮的最稳定存在形式, 以其他形式存在的氮, 经过氧化和还原作用, 最终都会转化为氮气或硝酸盐。硝酸盐的氧同位素, 特别是氧、氮同位素的综合研究, 对于示踪硝酸盐的来源、揭示氮循环的规律和机制, 避免单种同位素分析结果的多解性具有重要意义。硝酸盐还是地球上少数几个具有明显氧同位素非质量分馏效应的矿物之一。非质量同位素效应可以揭示一些元素浓度甚至单个同位素比值无法揭示的特殊现象和规律, 为研究地球表面各圈层的物质能量交换开辟了一条独特的新途径, 是国际上同位素地球化学研究的前沿和热点, 在国内尚属空白。

硝酸盐的氧同位素测定方法主要有 2 种: ①高温裂解法; ②碳还原方法。

高温裂解法是伴随连续流质谱新发展起来的一种多功能同位素分析方法, 其商业化的高温裂解元素分析仪已在很多实验室使用。其基本原理是硝酸盐与玻璃碳在 1450°C 的高温下快速反应, 生成 N_2 和 CO , 随载气 He 进入恒温色谱柱分离后, 被分别导入同位素比值质谱仪, 依次测量其氮和氧同位素组成。

碳还原方法是一种传统的测定硝酸盐氧同位素的分析方法。其基本原理是在高温条件下，碳将硝酸盐中的氧全部转换为 CO_2 ，然后利用同位素比值质谱测量其氧同位素组成。该方法也经历了漫长的发展历程。Amberger (1987) 首先提出将硝酸盐样品转换为硝酸钾，然后与 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 燃烧生成 CO_2 ，纯化后可用于 $\delta^{18}\text{O}$ 测定，但是 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 有剧毒，且二氧化碳的产率较低，分析结果不稳定。Wassenaar (1995) 用 AgCN 代替 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 作为还原剂，不仅避免了 Hg 在燃烧时释放进入高真空制样系统，而且将 CO_2 转化率提高到 90% ~ 100%，分析精密度提高到 0.3%。Silva et al. (2000) 发展了另外一种新方法，将硝酸盐样品转化为 AgNO_3 ，再与石墨 C 在密封的石英管中燃烧，分析精度可达 0.5‰，利用这种方法可同时进行 $\delta^{15}\text{N}$ 分析。本文采用了 Silva et al. (2000) 的分析方法。

物理化学和生物作用引起的氧同位素分馏均为与质量有关的分馏，与质量有关的分馏遵守质量分馏方程， $\delta^{17}\text{O}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 之间存在着固定的比例关系，即 $\delta^{17}\text{O} = 0.52 \delta^{18}\text{O}$ 。所以一般情况下我们只测定 $\delta^{18}\text{O}$ 就足够了。但是，随着氧同位素研究的深入，人们发现自然界中还存在一些不遵守同位素质量分馏的现象。背离上述质量分馏方程的现象称为与质量无关的同位素分馏或非质量同位素分馏效应，即： $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \delta^{18}\text{O} \neq 0$ 。

硝酸盐是地球上 ^{17}O 富集程度最高、氧同位素非质量效应最大的矿物 (Michalski et al., 2005)。硝酸盐的氧同位素非质量效应分析需要采用 O_2 作为工作气体，同时测定样品的 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ ，并根据公式 ($\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52\delta^{18}\text{O}$) 计算样品的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值。硝酸盐的三氧同位素 ($\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$) 分析方法有 2 种：①氟化法 (秦燕等, 2008)；②热分解方法 (Silva et al., 2000)。本文采用的是热分解方法。

1 水样和盐土样品中硝酸盐的分离提纯

样品中硝酸盐的分离提纯采用 Silva et al. (2000) 描述的离子交换方法，本文进行了部分改进。对于硝酸盐含量较低的样品需要利用阴离子交换树脂柱对硝酸盐进行预富集，然后用特定浓度的盐酸萃取出来，再通过阳离子交换树脂柱转化为硝酸，最后硝酸与 Ag_2O 中和，转化为纯净 AgNO_3 。对于硝酸盐含量较高的样品则无需阴离子交换树脂柱的预富集过程，直接通过阳离子交换树脂柱，然后转化为 AgNO_3 。具体流程如下：

1.1 离子交换柱的准备

所用阴离子树脂为氯型 Bio-Rad AG1-X8 (200 ~ 400 目)。交换容量 1.2 meq/mL。首先取部分树脂放入玻璃烧杯中，用去离子水浸泡，倒掉表面不沉淀部分，清洗两遍。用移液器取湿的树脂 3 mL 装入空柱中，若静置沉淀后体积减小，则再加少许至 3 mL。加水使其完全饱水。加盖密封，室温下保存备用。

所用阳离子树脂为氢型 Bio-Rad AG50W-X8 (100 ~ 200 目)。交换容量 1.2 meq/mL。首先取部分树脂放入玻璃烧杯中，用去离子水浸泡，倒掉表面不沉淀部分，清洗两遍。用移液器取湿的树脂 15 mL 装入空柱中，加水使其完全饱水。加盖密封，室温下保存备用。

1.2 低含量样品中硝酸盐的分离提纯

1.2.1 硝酸盐的吸附

对于固体样品，首先测定样品中的 NO_3^- 含量，并根据 NO_3^- 含量确定取样量（一般需

要 300 μmol 的 NO_3^-)。加少量去离子水溶解。为了减少氯化物、硫酸盐和有机质等杂质组分的溶解，加入的去离子水尽可能少，只要确保样品中硝酸盐全部溶出即可（20 $^\circ\text{C}$ 时 NaNO_3 的溶解度约为 90g/100g 水， KNO_3 的溶解度约为 30g/100g 水）。去掉不溶物，将溶液转移至另一烧杯中。用 0.45 μm 的滤膜过滤。必要时用真空泵抽滤。加水将溶液稀释至 40mL。根据样品中 SO_4^{2-} 离子含量计算出所需 BaCl_2 量，以过量 3 倍的量向洗脱液中加入 0.5mol/L BaCl_2 溶液，使溶液中硫酸盐和碳酸盐等以 BaSO_4 和 BaCO_3 等形式沉淀下来。静置过夜，使沉淀物充分结晶，溶液澄清。用 0.2 μm 的尼龙过滤膜过滤，滤液通过阴离子交换柱 Bio – Rad AG1 – X8，硝酸根被全部吸附在树脂上。溶液中的大量 Cl^- 等阴离子会对离子交换柱的交换吸附能力产生影响，因此如果样品中的硝酸盐含量太低，而可溶盐的浓度过高，则需要采用蒸发浓缩结晶的方法去除溶液中的部分盐类。具体步骤详见下文。

对于溶液样品，不需要溶样，其他步骤同上。根据样品中硝酸盐含量取一定量的水样过滤，滤液直接通过阴离子交换柱。处理完毕后，密封离子交换柱，放在冷藏箱内保存，待进一步处理。

1.2.2 硝酸盐的洗脱

首先利用纯净样品确定硝酸盐的洗脱率曲线。称取 KNO_3 标准样品 50mg，加 30mL 去离子水溶解。按上述步骤通过阴离子交换柱。配置 3mol/L HCl 80mL。每次加入 5mL，共分 8 次进行洗脱，每次的洗脱液收集在不同的样品瓶中。重复 1 次上述实验。测定收集到的 16 件洗脱液中 NO_3^- 含量，确定 NO_3^- 的洗脱曲线和最佳洗脱次数（图 1）。由图 1 可以看出，利用 3mol/L HCl 溶液，每次 5mL，5 次可以把吸附到阴离子交换柱上的 NO_3^- 全部洗脱下来，并转化为硝酸。根据 NO_3^- 洗脱标准曲线确定的淋洗液的浓度和洗脱次数，按照上述方法对吸附在阴离子交换柱上的 NO_3^- 进行淋洗。将得到的含 HNO_3 的洗脱液集中到一个烧杯中备用。

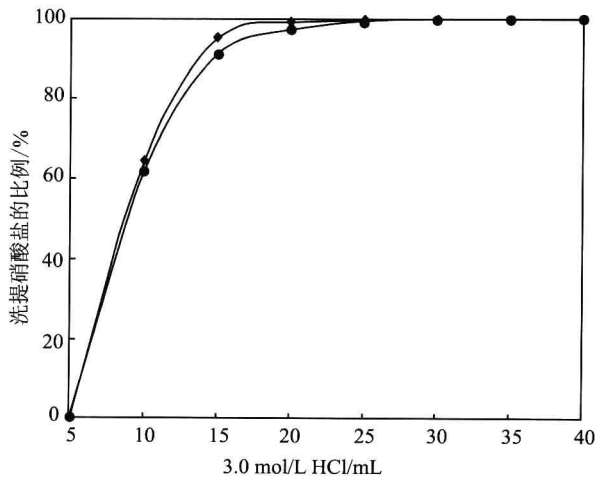


图 1 硝酸盐的标准洗脱曲线

1.2.3 过阳离子交换柱除去过量的阳离子

将含有 HNO_3 的洗脱液通过 15mL 氢型阳离子交换树脂 Bio – Rad AG50W – X8，将

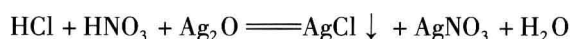
Na、Ba 等阳离子去除，同时转化为 HNO_3 。

1.3 高含量样品中硝酸盐的分离提纯

对于硝酸盐含量较高的样品，不需要阴离子交换柱的吸附和预富集过程。根据硝酸根离子的含量称取一定量的样品放入烧杯中，加少量去离子水溶解，尽量减少氯化物和硫酸盐的溶解量。用 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜过滤，滤掉颗粒物。若样品中氯离子含量较高，则可采用蒸发浓缩结晶的方法先将溶液中的氯化钠部分去除。将过滤后的溶液置于电热板上加热，加热过程中会出现大量 NaCl 等盐类晶体析出，根据硝酸盐和氯化物溶解度的计算结果，在保证溶液中含有足量硝酸盐的情况下，待溶液蒸发至剩余 2mL 溶液时进行过滤，滤掉氯化钠结晶体，得到初步纯化后的硝酸盐溶液。将溶液定容到 20mL ，根据样品中 SO_4^{2-} 离子含量计算出所需 BaCl_2 量，以过量 3 倍的量向洗脱液中加入 0.5mol/L BaCl_2 溶液，使溶液中硫酸盐以 BaSO_4 的形式沉淀下来。静置过夜，使沉淀物充分形成，溶液澄清。用 $0.2\mu\text{m}$ 的尼龙过滤膜过滤，滤液通过氢型阳离子交换树脂 Bio-Rad AG50W-X8，将过量的 Ba 等阳离子去除。同时硝酸盐转化为 HNO_3 。

1.4 制备无水 AgNO_3

用 Ag_2O 中和洗脱液，制备无水 AgNO_3 。



这是一个放热反应，为了防止过热，产生水蒸气，把盛有洗脱液的烧杯放在冷水中，逐次向洗脱液中加入 Ag_2O 。每次加入 Ag_2O 后用玻璃棒不停地搅拌，把反应生成的硬壳捣碎，以免硬壳包裹未反应的硝酸。最后用 pH 试纸检验，pH 值应在 $5.5 \sim 6$ 之间。

用 $0.2\mu\text{m}$ 的尼龙过滤膜过滤除去 AgCl 沉淀和过量的 Ag_2O 。把滤液收集在 100mL 塑料三角烧瓶中，用去离子水冲洗过滤器，使滤液的总体积达到 40mL 。为了防止冷冻干燥时飞溅，烧杯口用封口膜封住，并在边部打几个小孔。通过冷冻干燥得到纯净无水 AgNO_3 。将干燥好的无水 AgNO_3 用铝箔包住，放在棕色干燥器中保存待用。为了保证 AgNO_3 的纯度，可通过 X 衍射分析检验，如含有杂质可针对具体情况重复上述步骤。

1.5 除去溶解有机碳 (DOC)

有些样品，特别是硝酸盐含量较低的样品，采用上述方法得到硝酸银可能含有一定量的可溶性有机碳 (DOC)，当 DOC 中氧含量达到总氧的 2% 以上时，就会对 NO_3^- 的氧同位素分析造成影响，可采用活性炭的方法除去。每 50mL 水样加入 10mg 活性炭，在振荡器上振动 20min ，然后用 $0.2\mu\text{m}$ 的尼龙过滤膜过滤除去活性炭，再冷冻干燥。活性炭也能吸附硝酸盐，因此加入活性炭的量和震荡时间不能超过上述标准，且震荡完毕后应立即将活性炭过滤掉。

2 硝酸盐氧同位素分析的制样装置

硝酸盐的氧同位素制样装置如图 2 所示。系统低真空由旋片式机械泵获得，高真空由四级油扩散泵获得。所用阀门为超高真空无油玻璃阀门。全系统的动态真空为 $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。

硝酸盐三氧同位素分析使用的外加热反应炉温度和铜还原炉温度由可控硅自动控制；硝酸盐全氧同位素分析使用的铂金丝内加热反应炉温度由双变压器通过调节电压控制。

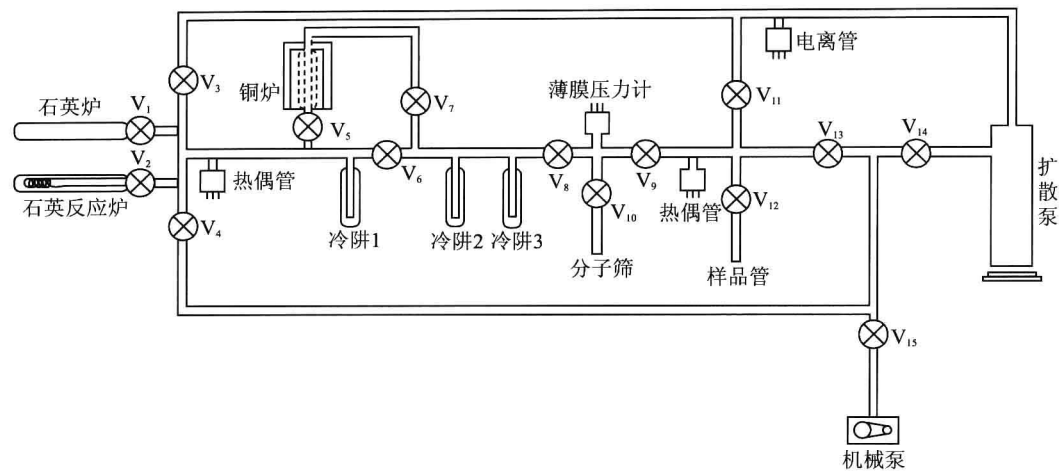
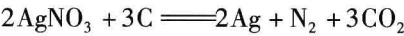


图2 硝酸盐氧同位素分析的制样装置

3 硝酸盐的全氧同位素分析方法

硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{全氧}}$ 分析采用石墨还原法：



硝酸银与石墨在 850℃ 反应，将其中的氧全部转化成 CO_2 (Silva et al. , 2000)，进行氧同位素测定。为了避免实验过程中产生的 CO_2 等与石英管壁之间发生氧同位素交换，采用内加热方法，并专门研制了以铂金丝为加热元件的反应炉。内加热装置由铂金片隔热层、铂金丝加热线圈和铂金舟组成（图 3）。利用双变压器通过调压控制温度，使用前利用热电偶温度计进行标定。

具体步骤如下：称取 15mg 样品及 8mg 高纯石墨粉于银片中，然后放入铂金舟内。打开 V_2 和 V_4 先抽低真空，约 10min，真空度达到 2Pa，表明系统密封良好。关闭 V_4 ，打开 V_3 ，抽高真空，真空度达到 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 后，关闭反应炉上的阀门 V_2 。通过调节电压使样品快速加热至 850℃，恒温反应 30min。关闭 V_3 和 V_8 ，打开 V_2 和 V_6 ，使反应后的气体先后通过液氮冷阱 2 和液氮冷阱 3，将反应生成的 CO_2 冷冻在冷阱中。通入冷阱 7min 后，将管内气体 (N_2) 抽走。系统达到真空后将液氮换成干冰－酒精冷液，释放 CO_2 ，去除 H_2O 等气体。关闭 V_{11} 、 V_{13} ，打开 V_8 、 V_9 和 V_{12} ，最后将纯化后的 CO_2 用液氮收集并转移到样品管中。 CO_2 的质谱测量在 MAT-253 型质谱仪上进行。用 3 个接收器分别收集质量数为 44 的 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ 离子，质量数为 45 的 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ 离子和质量数为 46 的 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ 、 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ 、 $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}^+$ 离子。由于标准和样品的碳同位素完全相同，无需 $\delta^{13}\text{C}$ 校正。 ^{17}O 含量很低，影响不大，所以一般情况下可以由 $\delta^{46}\text{CO}_2$ 直接计算 $\delta^{18}\text{O}$ 值。质谱仪的测量精度为分析精密度，优于 0.04‰。

对工作标准 AgNO_3 试剂的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{全氧}}$ 进行了 11 次平行测量，分析结果列于表 1。实验中

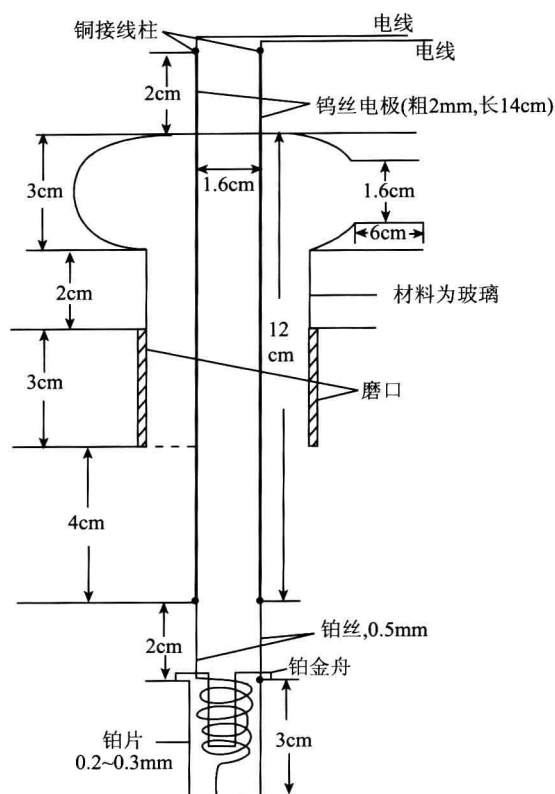


图3 铂金丝内加热反应炉

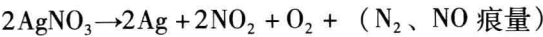
采用的氧同位素标准为国际标准 IAEA – NO – 3，得到的分析精度（标准偏差）为 0.130‰，超过了 Silva et al.（2000）给出的精度 0.5‰，达到国际同类实验室领先水平。

表1 工作标准 AgNO₃ 试剂的氧同位素分析结果

分析号	原编号	质量/mg	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$
1	工作标准	39.90	9.962
2	工作标准	39.60	10.035
3	工作标准	39.90	9.935
4	工作标准	39.90	10.154
5	工作标准	40.45	10.278
6	工作标准	39.80	10.219
7	工作标准	39.50	9.976
8	工作标准	40.50	9.924
9	工作标准	40.00	10.163
10	工作标准	39.45	10.176
11	工作标准	39.15	10.218
平均			10.095 ± 0.130

4 硝酸盐的三氧同位素分析方法

硝酸盐的 $\Delta^{17}\text{O}$ 分析采用热分解方法。硝酸银在 520°C 加热分解，释放出氧气，收集 O_2 ，同时测定 $\delta^{17}\text{O}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ ，计算 $\Delta^{17}\text{O}$ 。制样所用实验装置同上（图 2），基本原理如下：



具体步骤：将纯化干燥好的 15mg AgNO_3 样品包裹在银箔中，然后置于小石英管中。再将装有 AgNO_3 的小石英管装入 $9 \times 250\text{mm}$ 的石英反应管中，连接真空系统。打开 V_1 、 V_4 先抽低真空，约 10min，真空度达到 2Pa，表明系统密封良好。关闭 V_4 ，打开 V_3 ，抽高真空，真空度达到 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 后，关闭反应炉上的阀门 V_1 。将加热炉预先升温至 520°C ，然后将加热炉套在石英反应管上。硝酸银在 520°C 加热分解，释放出 NO_2 、 O_2 等。3min 后见有棕色气体出现；10min 后，关闭 V_3 、 V_8 ，打开 V_1 ，反应后的气体先通入冷阱 1，再通入冷阱 2、3，通过液氮冷阱，冷冻除去 NO_x 。10min 后，关闭 V_9 ，打开 V_{10} ，用液氮将 O_2 收集在装有 $5\text{\AA}$ 分子筛的冷指之中。约 5min，真空回升后，关闭 V_8 。冷指解冻后用薄膜压力计测量 O_2 的产率。最后将 O_2 收集在装有 $5\text{\AA}$ 分子筛的样品管中。装有分子筛的样品管和冷指在使用前加热至 300°C ，抽真空至 10^{-3}Pa 。用 MAT253 同位素质谱仪测量 O_2 的 $\delta^{32}\text{O}_2(^{16}\text{O}^{16}\text{O})$ 、 $\delta^{33}\text{O}_2(^{16}\text{O}^{17}\text{O})$ 、 $\delta^{34}\text{O}_2(^{16}\text{O}^{18}\text{O})$ 。由于没有其他同质异位素的干扰， $\delta^{33}\text{O}_2 = \delta^{17}\text{O}$ ， $\delta^{34}\text{O}_2 = \delta^{18}\text{O}$ 。实验中采用的氧同位素标准为硝酸盐的氧同位素国际标准 IAEA-NO-3， $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 为 23.6‰，并以国际标准 NBS-28 的 $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52\delta^{18}\text{O} = 0$ 为基准，分析结果以相对 V-SMOW 的 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值表示。 $\Delta^{17}\text{O}$ 根据下列方程计算： $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52\delta^{18}\text{O}$ 。虽然实验过程中硝酸盐中的氧只有二分之一以 O_2 形式释放出来，但这一过程属于质量分馏，对硝酸盐的 $\Delta^{17}\text{O}$ 没有影响，所以， $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_2) = \Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 。

表 2 列出的是工作标准 AgNO_3 试剂 $\Delta^{17}\text{O}$ 的条件实验结果。12 次平行实验得到的 $\Delta^{17}\text{O}$ 的分析精度（标准偏差）为 0.065‰。Michalski et al.（2002）得到的精度为 0.11‰。因此，本次工作所建立的 $\Delta^{17}\text{O}$ 测试精度达到国际同类实验室先进水平。

表 2 AgNO_3 试剂的 $\Delta^{17}\text{O}$ 分析结果

分析号	原编号	质量/mg	$\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$	$\Delta^{17}\text{O}/\text{‰}$
1	工作标准	29.90	10.651	20.441	0.022
2	工作标准	29.60	10.410	20.181	-0.084
3	工作标准	29.90	10.936	21.183	-0.079
4	工作标准	29.90	11.018	21.244	-0.029
5	工作标准	30.45	10.891	21.062	-0.061
6	工作标准	29.80	10.798	21.055	-0.151
7	工作标准	29.50	10.762	20.552	0.075
8	工作标准	30.50	10.478	20.212	-0.032

① $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$ 。

续表

分析号	原编号	质量/mg	$\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$	$\Delta^{17}\text{O}/\text{‰}$
9	工作标准	30.00	10.985	21.061	0.033
10	工作标准	29.45	10.839	20.908	-0.033
11	工作标准	29.15	10.651	20.441	0.022
12	工作标准	29.15	10.410	20.181	-0.084
平均					-0.034 ± 0.065

5 结论

研制的硝酸盐氧同位素分析制样装置, 线路清晰, 结构合理, 真空度高, 操作方便; 所建立的硝酸盐全氧同位素分析方法和硝酸盐氧同位素非质量分馏分析方法, 稳定性好, 分析结果可靠, 分析精密度高, 分别为 0.13 ‰ 和 0.065 ‰, 达到国际先进水平, 为开展硝酸盐的氧同位素研究提供了重要技术支撑。

参考文献

- 李延河, 丁梯平. 2002. 非质量同位素分馏效应及其应用. 地质论评, 48 (Supp.): 289 ~ 293
- 秦燕, 李延河, 刘锋等. 2008. 新疆吐 - 哈地区硝酸盐矿床的氧同位素非质量效应. 地球学报, 6 (29): 729 ~ 734
- 万德芳, 李延河. 2006. 硫酸盐的氧同位素测量方法. 高校地质学报, 12 (3): 378 ~ 383
- 杨琰, 蔡鹤生, 刘存福等. 2005. 地下水中硝酸盐中 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素测试新技术——密封石英管燃烧法. 水文地质工程地质, (2): 2 ~ 42
- 尹德忠, 肖应凯. 1999. 硝酸盐中氮和氧同位素比值的测定及其地质意义. 盐湖研究, 7 (1): 61 ~ 66
- 张翠云, 钟左, 沈照理. 2003. 地下水硝酸盐中氧同位素研究进展. 地学前缘, 10 (2): 287 ~ 291
- 郑淑蕙, 郑斯成, 莫志超. 1986. 稳定同位素地球化学分析. 北京: 北京大学出版社
- Amberger A, Schmidt H L. 1987. Natürliche isotopengehalte von nitrat als indikatoren fuer dessen herkunft. Geochim. Cosmochim. Acta, 51: 2699 ~ 2705
- Böhlke J K, Erickson G E, Revesz K. 1997. Stable isotope evidence for an atmospheric origin of desert nitrate deposits in northern Chile and southern California, U. S. A. Chemical Geology, 136: 135 ~ 152
- Li Yanhe, Qin Yan, Liu Feng, et al. 2010. The discovery of mass independent oxygen isotopic compositions in super-scale nitrate mineral deposits from Turpan - Hami Basin, Xinjiang, China and its significance. Acta Geologica Sinica, 84 (6): 1514 ~ 1519
- Michalski G, Böhlke J K, Thiemens M. 2004. Long term atmospheric deposition as the source of nitrate and other salts in the Atacama Desert, Chile: new evidence from mass-independent oxygen isotopic compositions. Geochim. Cosmochim. Acta, 68: 4023 ~ 38
- Michalski G, Böhlke J K, Kendall C, et al. 2005. Isotopic compositions of Antarctic dry-valley nitrate: implications for NO_x sources and cycling in Antarctica. Geophys. Res. Lett. 32: L13817
- Michalski G, Savarino J, Böhlke J K, et al. 2002. Determination of the total oxygen isotopic composition of nitrate and the calibration of $\Delta^{17}\text{O}$ nitrate reference material, Anal. Chem., 74: 4989 ~ 4993
- Silva S R, Kendall C, Wilkison D H. 2000. A new method for collection of nitrate from freshwater and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. Journal of Hydrology, 228: 22 ~ 36
- Wassenaar L I. 1995. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- . Applied Geochemistry, 10: 391 ~ 405

硝酸盐中氮同位素测试方法

秦 燕¹ 李延河¹ 刘 锋¹ 张 成² 万德芳¹

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037; 2. 中国地质大学, 北京 100037)

摘 要 硝酸盐中氮同位素是示踪氮来源和研究氮循环的重要手段。本文介绍了铜还原法测量硝酸盐中氮同位素组成的实验装置、分析流程及测量结果。对氮同位素国际标准样品 IAEA-NO-3 (KNO_3) 和实验室工作标准 AgNO_3 化学试剂进行了多次重复测量, 得到的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$ 的测量精度 (标准偏差) 分别为 0.02‰ 和 0.18‰ (1σ), 该分析精度远高于国内水平, 接近国外 0.08‰ (1σ) 的水平。

关键词 硝酸盐 氮同位素 样品提纯 测量技术

氮是地球大气中丰度最高的元素, 含量占 78% 以上。氮也是一种重要的生命元素, 广泛存在于植物、动物和其他有机物之中, 在整个生态系统起着重要的作用。氮同位素在自然界中的变化范围很大, 不同成因和来源的氮, 其同位素组成明显不同。目前氮同位素已广泛应用到地质、环境、生物、农业等各个领域, 成为示踪土壤、地表水、地下水、大气和矿床中氮来源, 研究大气光化学污染的形成机制、生物固氮机制, 揭示氮循环和地球表面各圈层相互作用的重要途径和手段。

氮在自然界以氮气、有机氮、氧化氮 NO_x (NO , NO_2 等)、氨氮 (NH_3 , NH_4^+) 和硝酸盐氮 (NO_3^-) 等多种形式存在, 在一定条件下可以相互转化。氮气和硝酸盐是氮的最稳定存在形式, 以其他形式存在的氮, 经过氧化和还原作用, 最终都转化为氮气或硝酸盐。因此, 硝酸盐中氮同位素的研究对于指示硝酸盐的物质来源和循环演化具有重要意义。

氮同位素测试技术是开展硝酸盐中氮同位素研究工作的关键。目前, 硝酸盐中的氮同位素分析, 主要是以 N_2 为测定对象进行质谱分析。传统的预处理方法是通过 Kjeldahl 反应将硝酸盐转化为铵盐 (硫酸铵), 然后铵盐与次溴酸盐反应生成 N_2 , 或者硫酸铵与 Cu 、 CuO 、 CaO 在密封真空管中燃烧得到 N_2 。这类方法存在很大的缺陷, 如样品采集后需要进行纯化浓缩富集, 需要大量的操作时间, 蒸馏过程会导致同位素分馏和交叉污染, 并且当样品中 NO_3^- 含量较低时, 需要的样品量也较大 (郑淑蕙等, 1986)。随后 Kendall 和 Grim (1990) 提出 CaO 焊封管燃烧法, 将 CaO 加入燃烧管中与样品、 CuO 及铜粒一起燃烧, 由于 CaO 可以吸收燃烧产生的 H_2O 、 CO_2 和其他产物, 可以不用进行纯化而直接上质谱分析。该技术比传统的低温纯化方法测得的 $\delta^{15}\text{N}$ 值要更加精确, 但该测试需要对所用到的 CaO 进行严格的纯化 (Kendall et al., 1990)。近来, Silva 等 (2000) 建立了一种新的水样中硝酸盐预处理方法, 采用阴离子交换树脂使样品中硝酸盐富集。用 HCl 洗脱树脂上

所吸附的硝酸根离子，并用 AgO 中和含硝酸根的洗脱液，过滤 AgCl 沉淀，冷冻干燥得到纯净 AgNO₃。经燃烧法制得 N₂，该法制得的 N₂ 不需要进一步纯化，可以直接在质谱上进行¹⁵N 测定。另外，有研究者用细菌反硝化作为硝酸盐氮同位素测定的方法。它的基本原理是：将缺乏 N₂O 活性酶的反硝化细菌加入天然浓度的硝酸盐水样中，反硝化细菌将水中硝酸盐全部转化成 N₂O 气体，然后将分离出来的 N₂O 气体纯化后直接送入气体同位素质谱仪测试氮同位素组成（Sigma et al. , 2001；Caaciotti et al. , 2002）。

作者采用铜还原法将硝酸盐中的氮全部转化成氮气，然后对氮气的氮同位素进行测定。实验中对传统的测定氮同位素的实验流程及装置做了改进，使得操作更为便捷，分析精度也有了一定的提高。

1 制样装置

制样装置如图 1 所示，图 1 左侧为石英反应管及铜炉系硝酸盐与还原剂的反应装置，右侧的玻璃系统主要包括玻璃冷阱、薄膜压力计及真空表等。

整个制样过程均是在高真空状态下完成的。该系统低真空用旋片式机械泵获得，高真空由以机械泵为前级的玻璃油扩散泵获得。所用阀门为超高真空无油玻璃阀门。全系统的动态真空为 10⁻³ Pa。

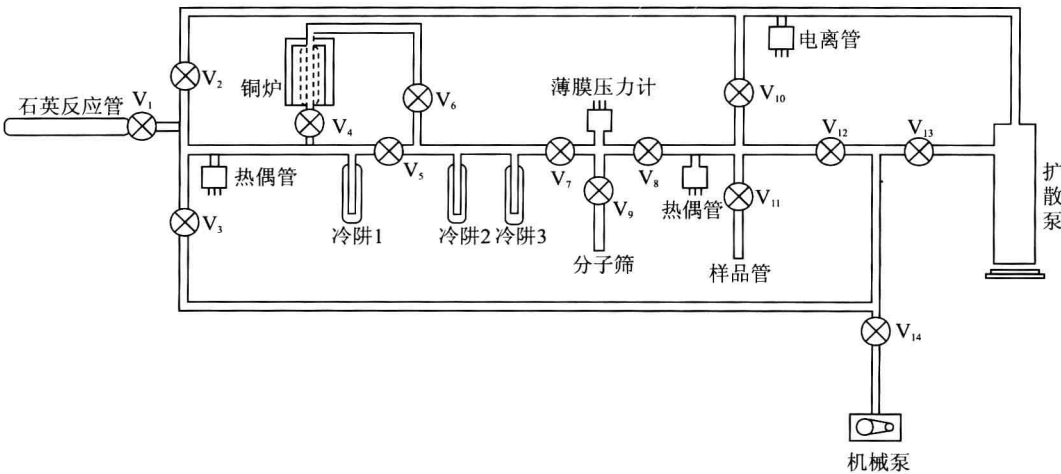


图 1 氮气制样装置

2 实验方法

2.1 硝酸盐的分离提纯方法

2.1.1 阳离子交换树脂的处理

所用阳离子树脂为氢型 Bio – Rad AG50W – X8 (100 ~ 200 目)。交换容量 1.2 meq/mL。首先取部分树脂放入玻璃烧杯中，用去离子水浸泡，倒掉表面不沉淀部分，清洗两遍。用移液器取湿的树脂 15 mL 装入空柱中，加水使其完全饱水。加盖密封，室温下保存备用。

2.1.2 低含量硝酸盐样品的处理

对于固体样品,首先测定样品中的 NO_3^- 含量,并根据 NO_3^- 含量确定取样量(一般需要 $300\mu\text{mol}$ 的 NO_3^-)。加少量去离子水溶解。为了减少氯化物、硫酸盐和有机质等杂质组分的溶解,加入的去离子水尽可能少,只要确保样品中硝酸盐全部溶出即可。去掉不溶物,将溶液转移至另一烧杯中。用 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜过滤。加水将溶液稀释至 40mL 。根据样品中 SO_4^{2-} 离子含量计算出所需 BaCl_2 量,以过量 3 倍的量向洗脱液中加入 0.5mol/L BaCl_2 溶液,使溶液中硫酸盐和碳酸盐等以 BaSO_4 和 BaCO_3 等形式沉淀下来。静置过夜,使沉淀物充分结晶,溶液澄清。用 $0.2\mu\text{m}$ 的尼龙过滤膜过滤,滤液通过阴离子交换柱 Bio-Rad AG1-X8,硝酸根被全部吸附在树脂上。溶液中的大量 Cl^- 等阴离子会对离子交换柱的交换吸附能力产生影响,因此如果样品中的硝酸盐含量太低,而可溶盐的浓度过高,则需要采用蒸发浓缩结晶的方法去除溶液中的部分盐类。具体步骤详见下文。

对于溶液样品,不需要溶样,其他步骤同上。根据样品中硝酸盐含量取一定量的水样过滤,滤液直接通过阴离子交换柱。处理完毕后,密封离子交换柱,放在冷藏箱内保存,待进一步处理。

根据利用纯净样品确定的硝酸盐的洗脱率曲线得知: 3mol/L HCl 溶液,每次 5mL ,5 次可以把吸附到阴离子交换柱上的 NO_3^- 全部洗脱下来,并转化为硝酸。根据 NO_3^- 洗脱标准曲线确定的淋洗液的浓度和洗脱次数,按照上述方法对吸附在阴离子交换柱上的 NO_3^- 进行淋洗。将得到的含 HNO_3 的洗脱液集中到一个烧杯中备用。

将含有 HNO_3 的洗脱液通过 15mL 氢型阳离子交换树脂 Bio-Rad AG50W-X8,将 Na、Ba 等阳离子去除,同时转化为 HNO_3 。

2.1.3 高含量硝酸盐样品的处理

首先根据已测定硝酸根离子的含量称取一定量的样品放入烧杯中,加少量离子水溶解,尽量减少氯化物和硫酸盐的溶解量。用 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜过滤,滤掉颗粒物。若样品中氯离子含量较高,溶液中大量的 Cl^- 会对离子交换柱吸附能力产生影响,可采用重结晶的方法先将溶液中的氯化钠部分去除。具体步骤如下:将滤掉颗粒物以后的溶液置于电热板上加热,加热过程中会出现大量 NaCl 等盐类结晶析出,根据硝酸盐和氯化物溶解度的计算结果,在保证溶液中含有足够量的硝酸盐的情况下,待溶液蒸发至剩余 2mL 溶液时进行过滤,滤掉氯化钠结晶体,得到初步纯化后的硝酸盐溶液。将溶液定容到 20mL ,根据样品中 SO_4^{2-} 离子含量计算出所需 BaCl_2 量,以过量 3 倍的量向洗脱液中加入 0.5mol/L BaCl_2 溶液,使溶液中硫酸盐以 BaSO_4 的形式沉淀下来。静置过夜,使沉淀物充分形成,溶液澄清。用 $0.2\mu\text{m}$ 的尼龙过滤膜过滤,滤液通过氢型阳离子交换树脂 Bio-Rad AG50W-X8,将过量的 Ba 等阳离子去除。同时硝酸盐转化为 HNO_3 。

2.2 制备无水 AgNO_3

用 Ag_2O 中和洗脱液,制备无水 AgNO_3 。把盛有洗脱液的烧杯放在冷水中,向洗脱液中逐次加入 Ag_2O ,每次加入 Ag_2O 后用玻璃棒把反应生成的硬壳捣碎,以免硬壳包裹了未反应的硝酸。用 pH 试纸检验中和反应进行程度,最后 pH 值应在 $5.5\sim 6$ 之间。

