

盐湖卤水中锶的二次离子交换分离 及锶的同位素质谱法测定*

祁海平 王蕴慧 肖应凯

(中国科学院盐湖研究所, 西宁 810008)

提要 介绍了用国产树脂对盐湖卤水中锶的二次离子交换分离方法。从含有大量的 Na, Mg 及 Ca 的卤水体系中, 用该方法分离出的锶能够满足同位素质谱分析, 不产生同位素分馏效应。将本法用于盐湖卤水中锶同位素丰度比测定, 其结果是满意的。

关键词 离子交换 盐湖卤水 锶同位素质谱测定

传统的离子交换分离技术一直用于从各种地质样品中分离锶^[5, 6, 1], 所分离出的纯化锶足以满足同位素分析^[3, 4]。目前, 国外对盐卤中锶同位素研究的虽已有报道, 但分离技术很少有人做过或不系统^[4, 6, 7]。从含有大量的 Na, Mg 及 Ca 的盐湖卤水体系中分离出极微量的 Sr, 利用现有国产树脂, 仅采用一次离子交换分离是十分困难的。为满足当前高精度、高灵敏度及自动化程度高的质谱仪对盐湖卤水中 Sr 同位素测试工作的需要, 我们对 Ca-Sr 有效分离的方法进行了研究, 提出了二次离子交换分离法, 本法的建立对研究我国盐湖 Sr 同位素的变异及证明盐湖的物质来源提供了保证。

一、仪器与试剂

仪器, VG-354 表面热电离质谱计²⁾, 是一种单聚焦 90° 扇形磁场质谱计, 离子轨道半径为 27cm, 其色散相当于 54cm, 装有 5 个可调的法拉第接收器。整个过程在 HP 9845 B 计算机控制下进行。

将优级纯 HCl 用恒温蒸发方式制得高纯 HCl 溶液。

用电导率为 $5 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 高纯去离子水。

离子交换柱, 将用 4mol/L HCl 处理好的国产上海正一号 (80—100 目) 强酸型阳离子交换树脂^[1]注入 $\varnothing 0.8 \times 25 \text{ cm}$ 交换柱中, 用水洗至中性作为一次交换柱 (称柱 1) 待用。同样将处理好的同一树脂装入 $\varnothing 0.6 \times 18 \text{ cm}$ 的交换柱中, 先用水洗至中性, 再用 1 mol/L NH_4AC 将树脂转为 NH_4^+ 型 (称柱 2), 用水洗至中性, 供二次交换用。

* 张彭熹研究员对本项工作给予指导并提供了部分样品; 刘群柱同志参加了 Na, Mg, Ca 和 Sr 的原子吸收测定。

接受日期: 1991 年 3 月 15 日。

1) 赵溥云等, 1982, Dowex-50 \times 8 阳离子交换树脂对某些地质样品中锶、钡分离条件的选择, 第二届全国同位素地球化学学术讨论会论文集, 181—182。

2) 肖应凯、王蕴慧、祁海平, 1986, 锶同位素的精密测量, 第五次全国质谱学会议论文摘要集。

淋洗液, 1.8mol/L HCl, 3 mol/L HCl, 0.75mol/L NH_4AC 和 4mol/L NH_4AC 。
 锶标准, NBS-987, 含 Sr 200 $\mu\text{g/ml}$, 光谱纯 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 含 Sr 200 $\mu\text{g/ml}$ 。

二、分析步骤

1. 离子交换分离

(1) 一次交换 取 1—5ml 样品, 加入 2mol/L HCl 上柱 1, 弃去 100ml 1.8 mol/L 含有 Na, Mg 及大量 Ca 等杂质的 HCl 淋洗液, 继用 40ml 3mol/L HCl 液洗提 Sr 溶液。此时的分离曲线参见图 1a, 将收集液蒸干。

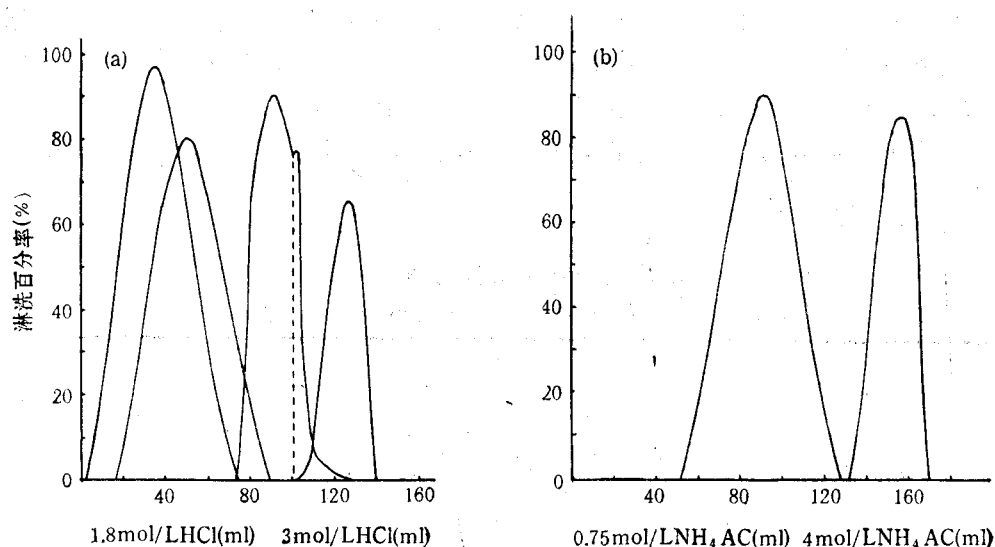


图 1 一次 (a) 和二次 (b) 离子交换淋洗曲线

Fig. 1 Single (a) and double (b) ion-exchange-eluate curve

(2) 二次交换 将所蒸干的含有 Ca, Sr 的一次交换收集液用 1ml 稀 HNO_3 溶解上柱 2, 用 130ml 0.75 mol/L NH_4AC 淋洗 Ca^{2+} (文中所用树脂为 Dowex 50-8, 选择淋洗液浓度为 1mol/L NH_4AC)。继以 30ml 4 mol/L NH_4AC 洗提 Sr (见图 1b), 将其蒸干后用 0.5ml 稀 HNO_3 转化为 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 供质谱测定。整个过程的淋洗速度均为 0.8ml/min。此外, 实验过程中 Na, Mg, Ca 及 Sr 量均用原子吸收光谱仪测定。

2. 质谱测定¹⁾

将制备好的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 逐滴涂于钽带上, 再加 $1\mu\text{l}$ 10% H_3PO_4 (超纯), 蒸干后增大加热电流赶走过量 H_3PO_4 , 并加热至暗红 2—3s, 装入质谱计。16 个样品同时装入质谱计后, 待离子源真空达 $2 \times 10^{-7}\text{mbar}$ 时, 在 15min 内加样品带电流至 2.5A。采集数据时离子流强度为 $2.0 \times 10^{-11}\text{A}$ 。用单接收峰跳扫法 (GPJ), 重复进行 6 组测量, 每组取 10 个比值, 一次涂样共收集 60 个比值, 进行平均值及标准偏差计算。

三、结果与讨论

1. 对 4 种国产阳离子交换树脂进行了选择比较, 只有上海正一号树脂对 Ca-Sr 的分

1) 参见本文 550 页脚注 2)。

离效果最好。

2. 树脂柱不够高时,出现 Ca, Sr 重叠部分过大,分离效果不好;树脂柱过高时,增大淋洗体积,选柱 1 为 $\varnothing 0.8 \times 25\text{cm}$, 柱 2 为 $\varnothing 0.6 \times 18\text{cm}$ 最为合适。

3. 一次交换上柱液分别为中性、微酸性直至 1.4mol/L HCl 溶液时,对 Na, Mg, Ca 跟 Sr 的分离效果无重大影响,但大于 1.5mol/L HCl 时,则影响显著。

4. 根据经验,在 Sr 的质谱测定中, Ca/Sr 比高达 15/1 时对测定无明显影响^[7],因此上柱样品中 Na, Mg 和 Ca 总量在 100mg 以内,而 Sr 含量在 $20\mu\text{g}$ 以上,仅经过一次交换就能满足质谱测定要求。表 1 给出了一次交换分离某些样品的测定结果。当上柱样品中 Na, Mg, Ca 总量超过 100mg 时,则需进行二次交换分离。同时,也可根据观察来决定是否经过二次交换分离:第一次交换后将其样品转化为 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 然后蒸干,放至冷却,若 Ca 被分离得很好,此时样品是干燥的白色结晶;若样品中含有太多 Ca 时,看上去很潮湿(由于 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 具有吸水性,而 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 没有吸水性),此时需经二次交换分离。

表 1 盐湖水中锶同位素丰度比

Tab. 1 Sr isotope abundance ratio in brine water in China

样 品	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$		
	单次测定值	$(\bar{R} \pm \sigma_{\text{内}})$	平均值 $(\bar{R} \pm \sigma_{\text{外}})$
4#, 北缘喀斯特区卤水 (I)	0.711254 ± 0.00003	0.711351 ± 0.00006	0.711378 ± 0.000081
	0.711349 ± 0.00002	0.711353 ± 0.00003	
	0.711427 ± 0.00004	0.711433 ± 0.00003	
	0.711291 ± 0.00006	0.711541 ± 0.00005	
	0.711459 ± 0.00003	0.711349 ± 0.00002	
	0.711353 ± 0.00003		
61#, 西达布逊湖北岸湖水 (I)	0.711426 ± 0.00003 0.711328 ± 0.00004	0.711487 ± 0.00002	0.711414 ± 0.000080
24#, 北部铁路东溶洞区卤水 (I)	0.711784 ± 0.00003 0.711757 ± 0.00003	0.711872 ± 0.00004	0.711804 ± 0.000058
达布逊北岸湖水 (II)	0.711345 ± 0.00004 0.711432 ± 0.00003	0.711422 ± 0.00002 0.711611 ± 0.00006	0.711452 ± 0.000112
66#, 北缘沙丘下水 (I)	0.711392 ± 0.00004 0.711547 ± 0.00003	0.711420 ± 0.00004 0.711549 ± 0.00003	0.711477 ± 0.000083
68#, 北部铁路东承压水 (I)	0.711898 ± 0.00003 0.711781 ± 0.00003	0.711786 ± 0.00004 0.711603 ± 0.00005	0.711767 ± 0.000121
8#, 察尔汗北部晶间水 (II)	0.711526 ± 0.00005 0.711521 ± 0.00007	0.711540 ± 0.00002	0.711529 ± 0.000006
35#, 察尔汗晶间水(近达布逊湖北岸) (II)	0.711375 ± 0.00004 0.711635 ± 0.00007	0.711541 ± 0.00002	0.711517 ± 0.000131

(I) 示一次交换; (II) 示二次交换。

5. 本法无同位素分馏效应。我们对 NBS-987 及光谱纯 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 进行了一、二次交换对比实验,其结果列于表 2 中。

表 2 一、二次离子交换测定 Sr 同位素丰度比的比较

Tab. 2 Comparison Sr isotope abundance ratios between single and double ion-exchange

条 件		$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(R \pm \sigma_{\text{内}})$		$\bar{R} \pm \sigma_{\text{外}}$
分离前	NBS-987	0.710218 \pm 0.00004 0.710245 \pm 0.00002 0.710199 \pm 0.00004	0.710195 \pm 0.00002 0.710269 \pm 0.00004 0.710219 \pm 0.00004	0.710224 \pm 0.000027
	光谱纯 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.708415 \pm 0.00003 0.708359 \pm 0.00003 0.708385 \pm 0.00004	0.708431 \pm 0.00003 0.708356 \pm 0.00002 0.708343 \pm 0.00004	0.708382 \pm 0.000034
一次交换	NBS-987	0.710236 \pm 0.00003 0.710243 \pm 0.00003 0.710207 \pm 0.00006 0.710215 \pm 0.00003	0.710237 \pm 0.00003 0.710179 \pm 0.00004 0.710224 \pm 0.00003	0.710220 \pm 0.000022
	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.708358 \pm 0.00002 0.708370 \pm 0.00003 0.708390 \pm 0.00003	0.708413 \pm 0.00004 0.708384 \pm 0.00003 0.708476 \pm 0.00002	0.708399 \pm 0.000043
二次交换	NBS-987	0.710294 \pm 0.00002 0.710173 \pm 0.00002 0.710142 \pm 0.00002	0.710255 \pm 0.00002 0.710282 \pm 0.00002 0.710185 \pm 0.00002	0.710222 \pm 0.000063
	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.708423 \pm 0.00003 0.708354 \pm 0.00005	0.708468 \pm 0.00004 0.708381 \pm 0.00005	0.708406 \pm 0.000050

6. 用本法对不同浓度的盐湖卤水进行了同位素丰度比测定,均取得了较好的结果(见表1)。测定实际样品时,相对标准偏差可保证在0.00018以内变化。而测 NBS987 及光谱纯 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 时,相对标准偏差可在0.00009以内。

参 考 文 献

- [1] 肖应凯等, 1982, 盐湖水中锶同位素丰度比值的质谱测定, 质谱, 2: 40—45。
- [2] 高桥武雄著, 1980, 吴景学等译, 1983, 水中超微量成分分析, 中国建筑工业出版社, 50。
- [3] Hayatsu, A. and Farquhar, R. M., 1967, Mass-spectrometry dual collector for precise strontium isotope abundance ratio measurements, *J. Scient. Instrum.*, 44(2): 144—145.
- [4] Hofmann, R. and Baumann, A., 1986, Strontium isotopic composition of brine from West German thermal springs, *Neues. Jahrl. Geol. Palaeontol. Monatsh.*, 10: 591—598.
- [5] Holzapfel, H. and Tischer, W., 1965, Separation of alkaline earth ions by cation exchange, *Chem.*, 27 (1—2): 91—98.
- [6] Kesler, S. E et al., 1988, Strontium isotopic geochemistry of Mississippi valley-type deposits, East Tennessee: Implication for age and source of mineralizing brines, *Geological Society of America Bulletin*, 100 (8): 1300—1307.
- [7] Otto, J. B. et al., 1988, A nitrate precipitation technique for preparing strontium, *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)*, 72: 173—179.
- [8] Thind, P. S. et al., 1979, Stannic vanadate—A new inorganic ion exchanger, Synthesis ion-exchange properties and application, *Chem. Anal.*, 24(1): 65—77.

SEPARATION OF STRONTIUM BY DOUBLE ION-EXCHANGE AND THE DETERMINATION OF ISOTOPIC COMPOSITION OF STRONTIUM IN BRINE WATER SAMPLES BY MASS SPECTROMETRY

Qi Haiping, Wang Yunhui and Xiao Yingkai

(*Institute of Salt Lake, Academia Sinica, Xining 810008*)

ABSTRACT

A double ion-exchange procedure is used to separate Sr in brine water in China. The separated Sr can be prepared for isotopic analysis with good results by mass spectrometry.

Traditional, ion-exchange technique has been successfully used to separate Sr in geologic samples. The objective is to separate and purify enough Sr for several isotopic analysis. However using only single ion-exchange to prepare Sr for isotopic analysis in some sample with a great quantity of Na, Mg and Ca such as brine water is perhaps the most difficult task.

A double ion-exchange procedure is described here. First, strong acid-resins (form H^+ , Shanghai No.1) were packed in quartz tube (0.8×25 cm) for the first ion-exchange column, some in quartz tube (0.6×18 cm), then changed into NH_4^+ form by passing 1mol/L NH_4AC through the second ion-exchange column. Second, 1—5ml sample was allowed to pass through the first column, all of the Na, Mg and most of the Ca can be separated in 100ml with 1.8mol/L HCl eluant at a flow rate of 0.8ml/min. Then 40ml 3mol/L HCl eluant containing some Ca and all Sr was collected, the eluant was dried to evaporate any trace of HCl. Third, 1ml 1:1 HNO_3 was added to dissolve the residue, then let it pass through the second column, the Ca can be separated completely in 130 ml with 0.75mol/L NH_4AC eluant, then use 4mol/L NH_4AC 40ml to eluate all Sr, dry it again, and add 0.5ml 1:1 NHO_3 to dissolve the sample. This step is to ensure routine mass spectrometry runs.

In our experience, mass spectrometry runs can be made for samples with Ca/Sr ratios as high as 15:1 without adversely affecting instrumental performance. The single ion-exchange has worked successfully when the total size of Ca, Na, Mg is below 100mg and Sr content reaches 20 μ g in the samples. From the results we concluded that there is no isotopic fractionation after double ion-exchange procedure. Using this method a very good Sr isotopic results in brine water is obtained on VG-354 mass spectrometry.

Key words Ion-exchange, Brine, Sr isotope, Mass-spectrometry.