

用金属铬法分析微量水和有机质氢同位素组成

万德芳 樊天义 田世洪

中国地质科学院矿产资源研究所 北京 100037

摘 要 本文介绍一种用金属铬作还原剂分析微量水和有机分子中氢同位素组成的技术方法。该分析方法是利用金属铬在高温条件下的还原性,将微量水和有机分子中的氢转变成 H_2 气的分析技术。金属铬还原法的流程简单、安全可靠、操作便捷,其分析精密度可达 $\pm 2\text{‰}$ 。

关键词 氢同位素 金属铬法 微量水 技术方法

The Chromium Analytical Technique for Hydrogen Isotopes

WAN Defang FAN Tianyi TIAN Shihong

Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing, 100037

Abstract The chromium reduction technique is an extremely simple and quantitative method for converting H in micro-water and in a variety of organic molecules into H_2 . The metal chromium has an advantage over U and Zn in that the hydrogen in micro-water samples and many hydrogen-bearing compounds can be reduced to H_2 . In this paper an analytical technique using chromium as a reducing matter is presented for the determination of the hydrogen isotope composition in micro-water samples and hydrogen-bearing compounds. The technological process of the chromium reduction method is simple, accurate (precision $\pm 2\text{‰}$), and rapid (10 minutes for each micro-water sample) for hydrogen isotope composition in micro-water samples and organic molecules. It can therefore be used in a wide variety of analytical fields, including hydrogen isotope analyses of micro-water samples and hydrogen-bearing organic molecules.

Key words hydrogen isotope metal chromium micro-water analytical technique

稳定同位素方法在研究资源和环境等重大问题上,有着不可替代的作用。随着对氢同位素在自然界中的分馏大,变化明显,应用非常广泛。在矿产资源研究方面,氢同位素是探讨矿物生成物化条件、成矿流体来源、流体性质及其演化的重要示踪剂;在生态环境研究方面,一些学者则鉴于水循环过程中氢的分馏作用以及大气降水中的 D/H 值所呈现出的差异,试图用氢稳定同位素重塑古气候环境 (Longinelli, 1984; Leone, 1989; D'Angela, 1993) 并与现代环境对比后研究环境治理问题。

氢同位素分析方法,国内外同位素实验室普遍采用的是利用一些活泼金属元素作还原剂,把水转化为氢气的金属法:

金属 + 水 = 金属氧化物 + 氢气

然后将反应产生的氢气用气体质谱计进行同位素分析。目前,各国同位素实验室中应用较多的是金属锌和铀法(郑淑慧等, 1986)。金属锌还原法首

先由 Friedman (1953) 建立,嗣后, Craig (1961) 又建立了铀还原法。尽管铀还原法的反应速度快、精密度较高、分析数据准确,但金属铀的放射性以及实验中产生的放射性废物处理等都对工作和生态环境有影响,因此许多实验室一直沿用金属锌法。20 世纪末, Gehre 等 (1996) 首先用金属铬作还原剂,对水、含醇类(如乙醇、丁醇、辛醇)、烷类(丁烷)以及溶解在水中的葡萄糖等有机饮料进行了氢同位素分析。Gehre 等 (1996) 的研究结果表明,采用铬金属还原法,将微量水和含氢化合物中的氢还原成 H_2 气的分析精密度高、重复性好,比用锌法、铀法等金属作还原剂有着更大的优势。Brand (1996) 随后又将转换系统与质谱计联机分析,获得理想的分析效果。矿产资源所在前人研究基础上,用金属铬作还原剂对微量水样进行了氢同位素分析的实验,并对国际标样(V-SMOW)和 6 种国内水标准物质作了对比分析,获得了高精密度的分析结果。

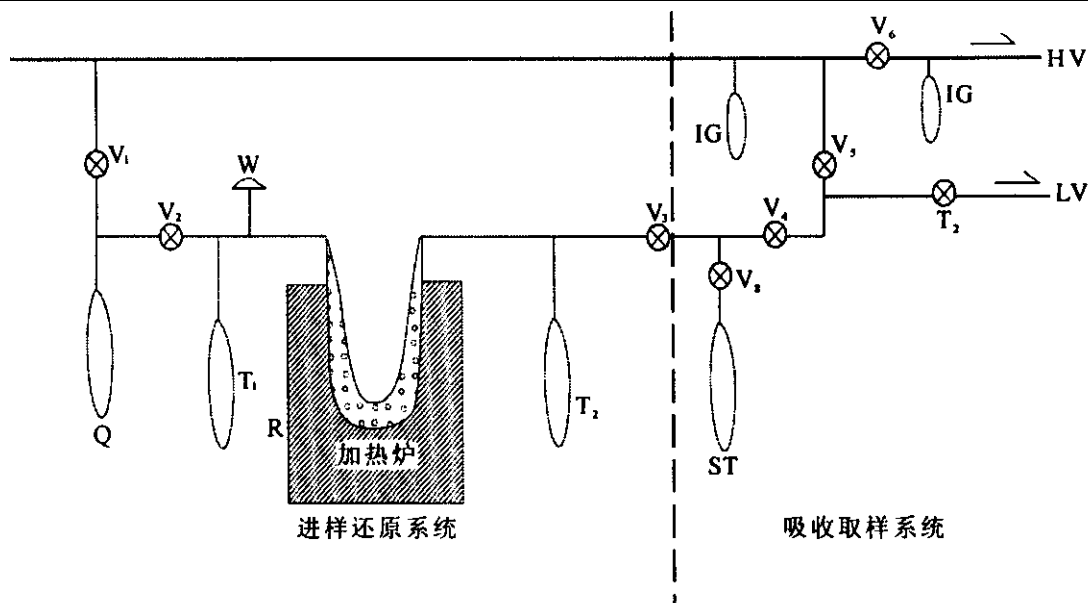


图1 微量水制备氢气的装置图

Fig.1 A preparation line of hydrogen from micro-water samples
R—反应器; V1-V8—活塞; T1—T2—冷指; IG—电离规管; Q—石英管; ST—样品管;
W—微量水进样器; HV—通高真空; LV—通低真空

1 实验装置

实验装置如图1所示,图左侧为进样还原系统。图右侧为吸收取样系统。

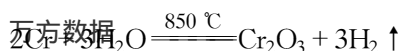
整个制样过程均在高真空状态下完成。该系统的低真空用旋片式机械泵获得,高真空则采用以机械泵为前级的玻璃油扩散泵获得。全系统的动态真空为 2.0×10^{-3} Pa,停止抽气 24 h 后,系统静态真空保持在 2.0~4.0 Pa 之间。

2 实验方法

2.1 采用金属铬法

铬(Cr)是元素周期表上第 IV 周期第六副族元素,原子序数 24,原子量 51.9961。铬元素于 19 世纪被发现,其在地壳中的含量为 0.1%,居元素丰度的第 17 位。铬在常温下呈钢灰色、具强耐腐蚀性,高温条件下,金属铬则具有相当强的还原能力(刘英俊等,1980)。600~700 °C 时,铬与硫蒸气、硫化氢反应形成硫化物,也能与二氧化硫反应。800~850 °C 时,不仅能与氮形成氮化物、与氧化氮形成氧化铬和氮化铬,还能与水蒸气和氮气反应。

鉴于金属铬的热稳定性好、还原性强,在高温(>800 °C)下能与水样进行快速反应,本次研究中笔者采用了金属铬还原法。水样与金属铬的还原反应生成 H_2 气的化学反应式为:



2.2 实验样品

研究中为了检验金属铬法分析的准确性,将国际和国内标准水样作为未知样品进行分析,故选用以下标准水样。

国际标准水样(V-SMOW)

国内标准水样:北大 GBW(E)04401,北大 GBW(E)04402,中国地质科学院矿产资源研究所 QYTB、GBW(E)070016、GBW(E)070017 和中国科学院地质研究所 ST-2。

2.3 氢气的制备与提取

首先将制样系统抽低真空,待大气抽完后,将铬反应炉加热并逐渐升温达到 850 °C。待低真空抽好后,再抽高真空,使系统真空达 2.0×10^{-3} Pa 时便可以制备样品。

关闭 V2、V3 玻璃活塞,用微量注射器取 1 mL 水样直接注入铬反应炉进行反应。关闭 V4 玻璃活塞,用液氮冷冻装有活性炭粒的样品管 ST。5 min 后,用液氮冷冻冷指 T,3 min 后打开 V3 玻璃活塞,将制备的氢气转移到装有活性炭粒的样品管中后,吸收 3~5 min,关闭 V8 玻璃活塞,取下样品管送质谱仪测试。

2.4 质谱测量

制备好的 H_2 气体在中国科学院地质与地球物理研究所的 MAT-252 质谱计上进行同位素分析,测定其 D/H 比值。

测量时使用质谱参考气为中国科学院地质与地

球物理研究所的钢瓶氢气。质谱计的测量精度为 0.1‰。

3 δD 值的计算

通过质谱计分别测定从水样和标准水样所制备的氢气的 D/H 比值(相对于任意氢气参考气),然后按下列公式换算出水样相对于 SMOW 的 δD 值(刘裕庆等,1992):

$$\delta D_{\text{样-标}} = \frac{\delta_{\text{样-参}} - \delta_{\text{标-参}}}{1 + (\delta_{\text{标-参}}/1000)}$$
$$\delta D_{\text{样-SMOW}} = \delta_{\text{样-标}} - \delta_{\text{标-SMOW}} + \delta_{\text{样-标}} \times \delta_{\text{标-SMOW}} \times 10^{-3}$$

4 实验结果及讨论

本次研究中,用金属铬法对国际标样(V-SMOW)和 6 种国内水标准物质(ST-2、GBW、

QTYB)进行了氢同位素组成的对比分析,并将获得的分析数据列入表 1。表 1 中的数据是 3 次不同时间内完成制样、分 3 次在质谱计上测试的结果,并用

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}}$$
对标准水样的氢同位素组成(δD_{V-SMOW})进行了标准偏差(σ)的计算(中国科学院数学研究所,1973),式中,σ 为标准偏差;n 为试验次数;X_i 为测量值, $\bar{X}$ 为平均值,其计算结果亦列入表 2 内。

为了对比,还将国际标样和 6 种国内水标准物质的氢同位素定值数据一并列入表 2。表 2 的分析数据表明,用金属铬法对 7 种标准水样 δD_{V-SMOW} 的测量值与各家权威实验室的定值完全一致。

不论表 1 内列出的原始分析结果,还是表 2 的分析对比结果,实质上都是通过对 7 种(V-SMOW、ST-2、QTYB 及 4 个 GBW)标准水样的分析,对金属

表 1 氢同位素分析结果
Table 1 Analyses of hydrogen isotopes

标准水样					δD _{V-SMOW} /‰
分析号	标样单位	标样编号	名称	水量/μL	
I-1	中国科学院地质所	ST-2	标准水	1	-53.395
I-2	中国科学院地质所	ST-2	标准水	1	-55.769
I-3	资源所	QTYB	标准水	1	-60.009
I-4	资源所	QTYB	标准水	1	-61.781
I-5	资源所	QTYB	标准水	1	-61.544
I-6	北京大学	GBW(E)04402	标准水	1	-62.367
I-7	北京大学	GBW(E)04402	标准水	1	-64.237
I-8	北京大学	GBW(E)04401	标准水	1	0.551
I-9	北京大学	GBW(E)04401	标准水	1	1.959
I-10	北京大学	GBW(E)04401	标准水	1	-1.473
I-11	北京大学	GBW(E)04401	标准水	1	0.172
I-12	国际标样	V-SMOW	标准水	1	1.668
I-13	国际标样	V-SMOW	标准水	1	1.606
I-14	中国科学院地质所	ST-2	标准水	1	-54.478
II-1	国际标样	V-SMOW	标准水	1	-1.330
II-2	国际标样	V-SMOW	标准水	1	-0.773
II-3	国际标样	V-SMOW	标准水	1	1.642
II-4	北京大学	GBW(E)04401	标准水	1	0.058
II-5	北京大学	GBW(E)04402	标准水	1	-65.173
II-6	资源所	QTYB	标准水	1	-63.474
III-1	资源所	QTYB	标准水	1	-62.438
III-2	资源所	QTYB	标准水	1	-63.763
III-3	资源所	QTYB	标准水	1	-63.082
III-4	资源所	GBW(E)070016	标准水	1	-5.277
III-5	资源所	GBW(E)070016	标准水	1	-2.783
III-6	资源所	GBW(E)070016	标准水	1	-4.174
III-7	资源所	GBW(E)070017	标准水	1	-156.076
III-8	资源所	GBW(E)070017	标准水	1	-157.523
III-9	资源所	GBW(E)070017	标准水	1	-156.031
III-10	资源所	GBW(E)070017	标准水	1	-156.136

注 编号Ⅰ(1~14)测试时间为 2004/05/29 编号Ⅱ(1~6)测试时间为 2004/05/31 编号Ⅲ(1~10)测试时间为 2004/06/04。

表 2 标准水样的氢同位素分析结果

Table 2 Analyses of hydrogen isotopes in standard water samples

标 准 水 样						$\delta D_{V-SMOW}/\text{‰}$		
顺序号	标样编号	标样单位	名 称	水量/ μL	实验次数	定值※	平均值※※ ($\bar{X}_i$)	标准偏差※※ (σ)
1	GBW(E)4401	北京大学	标准水	1	5	-0.4	0.253	1.227
2	GBW(E)4402	北京大学	标准水	1	3	-64.8	-63.926	1.428
3	QYTB	资源所	标准水	1	7	-61.9	-62.299	1.306
4	GBW(E)70016	资源所	标准水	1	3	-4.8	-4.078	1.250
5	GBW(E)70017	资源所	标准水	1	4	-157.6	-156.437	0.712
6	ST-2	中科院	标准水	1	3	-54.1	-54.547	1.189
7	V-SMOW	国际标样	标准水	1	5	0.0	0.563	1.487

注 ※国际和国内标准水样的报道值,※※为本次的测定值。

铬法的微量水样制备、分析精密度和分析重现性进行的检验。从表 1 和表 2 可以看出,用金属铬法分析的微量水样中的氢同位素组成精密度高,重现性好。就精密度而言,表 1 中测量值均系连续测定的结果,没有剔除任何样品,所有样品的 δD_{V-SMOW} 值测量精密度均优于 2‰。

从上述研究结果不难看出,金属铬还原分析方法是一种将微量水样中的氢转变成 H_2 气的分析技术。该分析方法不仅在微量水样的氢同位素分析技术中具有相当明显的优势,而且还能用来分析含醇类(如乙醇、丁醇、辛醇)、烷类(丁烷)以及溶解在水中的葡萄糖等有机饮料中的氢同位素组成(Gehre 等,1996)。金属铬还原分析还可容易地与气体质谱仪联机,具有精密度高($\pm 2\text{‰}$)、快捷(每个样品只要 10 min)等优点,能广泛地用于各类微量水和有机分子的氢同位素分析。

参考文献

刘英俊等. 1980. 元素地球化学. 北京:科学出版社,65~76.
中国科学院数学研究所. 1973. 常用数理统计方法. 北京:科学出版社,19~32.

郑淑慧等. 1986. 稳定同位素地球化学分析. 北京:北京大学出版社,132~149.
刘裕庆,樊天义. 1992. 多元素稳定同位素综合分析装置及其实验方法研究. 稳定同位素分析方法研究进展. 北京:科学技术出版社,44~66.
Brand W et al. 1996. New methods for fully automated isotope ratio determination from hydrogen at the natural abundance level. *Isotopes Environ. Health Stud.*, 32: 263~273.
D'Angela D, Longinelli A. 1993. Oxygen isotopic composition of fossil Mammal bones of Holocene age: paleoclimatological considerations. *Chem. Geol.(Isot. Geosci. Seci.)*, 103: 171~179.
Friedman I. 1953. Deuterium content of natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4: 89.
Gehre M et al. 1996. Sample preparation device for quantitative hydrogen isotope analysis using chromium metal. *Analytical Chemistry*, 68: 4414~4417.
Graig H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133: 1702.
Leone G. 1989. Paleoclimatology of the Casa del Rincom Villafranchian series(Spain) from stable isotope data. *Palaeogeogr Papaeoclimatol. Palaeocol.*, 49: 61~77.
Longinelli A. 1994. Oxygen isotopic in mammal bone phosphate: a new tool for paleohydrological and paleoclimatological research? *Geochim. Cosmochim. Acta*, 18: 81~93.