硼同位素的负热电离质谱测定及其进展

李世珍,肖应凯,魏海珍,张崇耿

(中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008)

摘 要:负热电离质谱法测定硼同位素组成,由于具有比正热法高的灵敏度和简单的样品制备过程,越来越 受到人们的重视,特别是在低硼含量样品的硼同位素测定中发挥了重要作用。但需要注意的是该方法精度 较低且易受 CNO⁻的同质异位素的干扰。作者对采用负热电离法测定硼同位素组成的原理、发射剂的选用、 同质异位素的干扰以及在硼同位素地球化学研究中的应用等问题进行了总结。

关键词,硼;同位素;负热电离质谱法

中图分类号:0611.7 文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2003)04-0013-07

硼有两种同位素:¹¹B 和¹⁰B,其同位素丰度 分别为80.22%和19.78%^[1]。由于硼的这两种 同位素之间存在着较大的质量差异,易于产生 同位素分馏,导致自然界中硼同位素组成发生 变化。硼同位素组成的测定主要有早期所采用 的气体质谱法、目前最流行的热电离质谱法和 新近发展起来的 ICP 质谱法等。其中热电离质 谱法有正热电离和负热电离两种,本文将对硼 同位素测定的负热电离质谱法进行总结。

1 负热离子发射原理

当原子或分子受热或撞击灼热的金属表面 时,在产生正离子的同时,一部分原子或分子会 得到电子而成为负离子,此过程称为负热电离。 电离效率或离子产额 ^β可用 Langmuir — Saha 方程表示^[2,3]。

$$\beta = \frac{N^{-}}{N_{0} + N_{-}} = \left(1 + \frac{g_{0}}{g_{-}} \times_{\exp} \frac{(W - E_{A})}{kT}\right)^{-1}$$
(1)
$$N_{-} = 某 - 时间飞离金属表面的负离子数;$$

N₀一同一时间飞离金属表面的原子数;

 g_{-} 一从金属表面飞出的离子状态粒子的统计权数;

 g_0 一从金属表面飞出的原子状态粒子的统计权数;

 E_A 一被测定离子的电子亲和势(eV);

W一金属带的功函数(eV);

k一波尔茨曼常数(8.61×10⁻⁵ eV/K);

T一绝对温度(K)。

脚注符号"一"表示负离子,"。"表示中性原 子或分子。

2 负热电离质谱测定条件的选择

负热电离质谱法作为一种较成熟的测定硼 同位素比值的方法,要获得准确的同位素比值, 除了制备好样品和采用正确的涂样方式外,检 测离子的种类、带材料的选择、发射剂的采用和 发射温度的控制等都会对测定结果产生影响。

2.1 检测离子和带材料

作者简介:李世珍(1977-),女,硕士研究生,从事分析化学研究工作.

收稿日期:2003-05-19

⁽C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

根据公式(1)要获得高产额的负热离子,被 测定的原子或化合物的电子亲合势要高,所用 电离带材料的功函数要低。不同硼氧化物具有 不同的电子亲合势, $B0_2$ 、BO和B的电子亲合势 分别为3.56eV、3.12eV和0.30eV, $B0_2^-$ 的电子 亲和势最高,最适合用来进行硼同位素组成的 测定^[3,4]。

在热电离质谱法中,通常被用作带材料的物质有 Pt、Re、W和 Ta等,它们的物理特性如

表1所示。W和Ta具有较低的功函数,应该更适合于硼同位素的负热电离质谱法测定,但是以二者为带材料,B02⁻的离子流强度很小,而Pt和Re则有较好的发射效果,B02⁻离子流强度很大。这是因为发射剂的存在对它们功函数的降低有所不同,覆盖了LaO的Pt带的功函数要比W带和Re的功函数还要小^[5]。因此Pt的发射效果较好,但是由于它昂贵,所以在负热电离质谱中多选择发射效果较好且价格适中的Re带。

表1 带材料的选择^[2]

Table 1 Selection of the band material				
带材料	$B0_2^-$ 强度($10^{-11}A$)	熔点(℃)	功函数(eV)	价格
Pt	8.1	1769	5.6-5.8	最贵
Re	7.5	3180	5.0	贵
W	0.5	3410	4.5	最便宜
Та	0.3	1769	4.3	便宜

(0.044 天然硼同位素组成的 H₃BO₃, 加 5 nmol La(NO₃), 带温 1000℃: MAT261 热电离质谱计)

2.2 **发射剂的选择**

合适的发射剂有助于产生强而稳定的离子 流,常用的发射剂有 La(NO_3)₃、而使用 MgCl₂+ NaOH 为发射剂,测定的硼同位素比值较高。 NaNO₃、Ca(NO_3)₂、CaCl₂、BaCl₂、MgCl₂+Ba(OH)₂、 Ba(OH)₂、MgCl₂+NaOH 和去硼海水^[2:3,4,6,7,9,10], 它们的共同特点就是能降低带材料的功函数。 不同的发射剂对硼同位素比值的测定影响不同,如表²。从表²可以看出使用硝酸盐和去硼 海水为发射剂,测定的硼同位素比值较低。

表 2 采用不同发射剂测定的 NBS-951 硼同位素比值(43/42)

 Table 2
 NBS — 951 boron isotopic ratios determined

by	using	different	loading	reagents

. 0	Ū	0
	43/42	文献
$Ba(OH)_2$	4.00690	[8]
$Ca(N_{0_3})_2$	4.00582	[10]
去硼海水	4.01239	[10]
$MgCl_2$	4.02891	[10]
MgCl ₂ +NaOH	4.03443	[10]

早使用的一种发射剂,它的加入能使 $B_{0_2}^{-}$ 的离 子流强度增加 $10^3 \sim 10^4$ 倍,最佳带温从 1 900 °C 下降到 1 000 °C 左右,而且 La(N_{0_3})₃ 的发射效果 较 Ca(NO_3)₂ 和 NaNO₃ 好,硝酸盐的使用除了可 以降低带功函数,还可以简化 B_{0_2} 的生成步骤, 有利于 BO_2^{-} 的产生^[2,3,4],发射机理如下^[3]

 $La(NO_3)_3 \longrightarrow La_2O_3 \quad 700^{\circ}C$ (2)

 $La_2O_3 + B_2O_3 \longrightarrow LaBO_3$ (3)

 $LaBO_3 \longrightarrow LaO + BO_2 \longrightarrow LaO + BO_2^{-} (4)$

硝酸盐作为发射剂, NO_3^- 会带来同质异位 素的干扰, 对 43 峰(CNO⁻离子)进行检测发现, 有很强的离子流($0.2 \times 10^{-12} \sim 0.5 \times 10^{-12}$ A), 因 此用它作发射剂测定的硼同位素起始比值和平 均值都较低, 并且测定比值和涂样量之间有一 定的依存关系^[2,10,11]。

氯化物是一种较好的发射剂,Liu 等^[10] 对 MgCl₂ 进行了 43 峰的扫描,发现离子流强度很 弱小($0.013 \times 10^{-12} \sim 0.015 \times 10^{-12}$ A),表明氯化 物本身不会带来同质异位素的干扰。Welcher 等^[12]认为以CaCl₂利BaCl₂为发射剂,质谱测定 时在带上形成非离子型的Ca(BO₂)₂和 Ba(BO₂)₂化合物,有助于BO₂ 的形成。总体来

(C硝酸盐是负热电离质谱法测定硼同位素较nic 说,氯化物作为发射剂,虽然有轻微的同位素分ww.

馏,但是由于同位素比值基本稳定^[9,10],仍然不 失为一种很好的发射剂。

Eisenhut 等^[8]发现 Ba(OH)² 作为发射剂, 硼 同位素比值不受涂样量的影响,并且很少量的 MgCl² 的加入就能提高离子流强度, 同位素比值 相当稳定, 精度也有所提高^[8]。Liu 等^[10]也发现 以 MgCl²+NaOH 为发射剂同位素比值稳定, 有 很好的发射效果, 他们认为虽然发射剂较复杂, 但是 MgCl²+NaOH、MgCl²+Ba(OH)² 是目前负 热电离中采用的较好发射剂。

去硼海水是一种组成较复杂的发射剂,能 够获得稳定的同位素比值^[9]。但是对去硼海水 的 ⁴³ 峰(CNO⁻)进行扫描,有很强的离子流,并 且测定的硼同位素起始比值和平均比值相对较 低^[10]。Hemming 等^[13]认为这是由于有机杂质引 起的同质异位素的干扰,因此富含有有机质的 海水不是很好的发射剂。

总之,一种良好的发射剂,除了能有助于产 生强的离子流、获得稳定的同位素比值外,还应 尽量避免造成同质异位素的干扰。

2.3 **温度的控制**

热电离质谱法中带温明显地影响 B02 离 子流的强度, Heumann 等^[2]研究发现以硝酸盐 为发射剂时,B0⁻ 离子在 900~950℃开始发射, 随着温度的增加离子流强度逐渐增加,在1250 ~1260℃之间离子流强度达到最大值,继续增 加带温则离子流强度开始衰减,1300℃以上就 观测不到离子流的存在,如果随之降温,离子流 强度也不会出现和升温时一样的曲线变化(见 图1)。用正热电离质谱法测定,温度高于 1300[°]C时,发现有很强的 LaO⁺离子流,因此 Henmann 等^[2]认为在高温下由于发射剂的消耗 阻碍了离子的发射,其次高温下电子的发射、金 属带表面的吸附现象、非平衡状态和样品的蒸 发等也带来一些负效应。例如在温度高于 1150℃,带表面电子的发射明显地影响待测离 子的发射,而在950~1000℃之间,既能获得强 而稳定的发射(几小时),同时也避免了一些负 效应的影响。因此他们认为热离子质谱测定时 带温一般选择在950~1000℃之间。



图 1 离子流强度 BO₂⁻ 和温度的关系
 Fig·1 Correlation of the BO₂⁻ ionic current intensity and temperature

2.4 样品 pH 值的选择。

在溶液中硼有两种存在形式: $B(OH)_3$ 和 B (OH)₄,当 pH 值小于 7.8,以 B(OH)₃形式存 在,pH 值大于 9.5,以 B(OH)₄形式存在^[5]。二 者之间的同位素平衡用公式(5)表示: ¹¹B(OH)₃+¹⁰B(OH)₄

 $= B(OH)_{3} + {}^{11}B(OH)^{-4[8]} (5)$

在 25[°]C 时该公式的平衡常数是 0.981, 这意 味着¹⁰B 优先存在于 B(OH)⁴₄ 中^[8]。如果涂样 溶液 pH 值在 7.8~9.5 之间, 则, B(OH)³ 和 B (OH)⁴₄ 同时存在, 此时受盐盆(salt pan)的影 响, 在带外侧是相对轻的同位素¹⁰B(OH)⁴₄, 而 带中心主要是重的同位素¹¹B(OH)³ 的沉积^[9]。 因此随着时间的增加, 不同的化合物形式在带 上蒸发, 从而引起 BO²₂ 的发射温度也不同, 导 致 43/42 的比值不稳定^[9]。Hemming 等^[9]建议 在涂样时, 样品的 pH 值应该小于 5, 这样只有 B(OH)³存在于带上, 能获得精度较高的同位素 测定比值。

2.5 **负热电离质谱法测定的** NBS⁻⁹⁵¹ 样品的 **硼同位素比值**

负热电离质谱法(NTIMS)通过检测¹¹B¹⁶O₂⁻ (m/e 43)和¹⁰B¹⁶O₂⁻(m/e 42),而获得 43/42 比 值;正热电离质谱法(PTIMS)测定的是 ¹³³Cs²¹B¹⁶O₂⁺(m/e 309)和¹³³Cs²¹⁰B¹⁶O₂⁺(m/e Publishing Flouse. All rights reserved. http://www 308),得到 309/308 比值,由于负热法检测的两 种同位素之间具有相对大的质量差,所以质量 歧视效应明显,测定的同位素比值较低。如表 3。

表³ NBS⁻⁹⁵¹样品(绝对¹¹B/¹⁰B 值 =4.04362±0.00137)^[16]的¹¹B/¹⁰B 值测定结果

Table 3 Determined ${}^{11}B/{}^{10}B$ values of the NBS -951 samples

NTIMS	文献	PTIMS	文献
$0.3.970 \pm 0.00243$	[4]	4.05037 ± 0.00014	[12]
4.0014 ± 0.0027	[9]	04.0513 ± 0.0004	[13]
4.0069 ± 0.0059	[8]	4.05339 ± 0.0004	[14]
4.0344 ± 0.0017	[10]	4.05044 ± 0.00014	[15]

3 负热电离质谱法测定中的影响 因素

正确地认识硼的负热电离质谱法测定中所 存在的影响因素,并采取有效的措施来消除负 面影响,有助于获得更精确的硼同位素测定比 值。

3.1 高温下金属带表面发射的电子的影响及 消除

对带温的控制可以减轻电子对质谱测定的 干扰^[2],但不能完全消除。实际上由于电子束 对 B⁰2⁻离子束聚集的影响限制了质谱测定内 精度的提高。例如对 NBS⁻⁹⁵¹测定结果表明, 如果离子束的聚集程度受影响改变 50%,43/42 比值就改变了 1‰^[2,9]。因此离子束聚集程度直 接地影响了硼同位素测定比值,必须选择一个 最佳的 B⁰2⁻聚集条件,消除电子的影响。Hemming 等^[9]发现在离子源附近装一个小磁石,可 以减少所测离子束和电子之间的相互干扰,电 子的干扰问题就可以得到很大的缓减。

3.2 **某些杂质的干扰**

Milliman 等^[17]发现,来自 Cross Sea 的一种 含有铁高的红珊瑚样品(Errina flssurata Gray)的 硼同位素测定离子流信号很低($\leq 1 \text{mV/ng}$),他 们在 SRM 951 中添加铁溶液的测定结果也是同 样的;而大部分普通红珊瑚样品都有很大的离 子流信号($\geq 1 \text{V/ng}, 10^{-11} \Omega$ 输入电阻)_{mal} 这说明 Fe 对离子的发射有一定的抑制作用,实验证明 硅胶和石墨也有利铁同样的抑制离子发射的效 果^[9]。

3.3 **同质异位素的干扰**

3.3.1 ¹⁷0 的干扰及其校正

自然界中氧有三种同位素:¹⁶ O、¹⁷ O、¹⁸ O, ¹⁰ B¹⁷ O¹⁶ O⁻ 和¹¹ B¹⁶ O¹⁶ O⁻ 的质量数都是 43,因此 ¹⁰ B¹⁷ O¹⁶ O⁻ 对¹¹ B¹⁶ O¹⁶ O⁻ 形成叠加干扰,影响质 谱的测定比值。为了获得更精确的同位素比 值,必须对氧同位素进行校正。假设样品中的 氧同位素组成和自然界的氧同位素组成是一致 的^{[8,9)},则校正公式为:

 $({}^{11}\mathbf{B}/{}^{10}\mathbf{B})_{\&E} = ({}^{11}\mathbf{B}/{}^{10}\mathbf{B})_{测c} = 0.00076^{[8]}(6)$ 3.3.2 同质异位数 CNO⁻ 的干扰

 CNO^{-} 的干扰是影响热离子质谱测定中硼 同位素精度的一个主要因素,丰度较大的干扰 离子峰¹² C¹⁴ N¹⁶ O⁻ 对¹⁰ B¹⁶ O⁻ 的离子峰有贡 献,导致硼同位素测量比值比实际比值低。Xiao 等^[18]研究发现,NO₃⁻可导致硼同位素测定比 值偏低,并且随着 NO₃⁻ 含量的增加,NIST - 951 平均值明显下降(见表 4),NIST - 951 中添加 CN⁻结果发现 43/42 比值比正常值低 0.05^[9], 说明 CNO⁻干扰了硼的同位素测定,而 NO₃⁻确 实是产生同质异位素干扰的一个来源。

表4 NO₃⁻对 NBS-951 硼

同位素测定比值的影响^[18]

detemined
2

NBS⁻⁹⁵¹ boron isotopic ratio

样品号	$N_{0_3}^{0_3}$ 含量(μ_g)	NBS-951	
		硼同位素测定比值	
1	0	4.05516	
2	0.1	4.05382	
3	1.0	4.04586	
4	5.7	4.00177	

Hemming 等^[9]研究发现含有机物质样品和 经过硼特效树脂的标准物质,42峰的干扰都很 大,对他们进行扫描,也发现了26峰的存在,测 定的硼同位素比值均较低。由于没有26峰的 存在并不代表没有同质异位数的干扰,因此很、 难用扫描²⁶峰的方法实现对CNO⁻离子的示踪 和对同位素比值的校正。

为了消除 CNO⁻ 的干扰, Hemming 和 Hanson^[9]在样品制备过程中提出以下几点建 议。

1)对含有有机物的样品,在制备时用 H₂O₂ 浸泡。但是对于一些贝壳类的样品很难除去有 机物的干扰。

2)对含有有机物的样品进行高温烘烤,但 是碳的存在严重地抑制了离子的发射。另外, 高温烘烤硼也容易发生分馏和损失。

3)将样品涂于带表面后,在测量以前,先控 制带温到1200℃,使CNO⁻在采样以前就蒸发 完。但是该方法作为一种测定的手段很难被接 受,因为在这样的条件下硼极其容易发生分馏, 导致很高的硼同位素测定比值。

4)用超滤筛子对样品进行过滤,这样可以 除去一些可见的有机物,但是对于一些粒度很 小的有机物则不起作用。

在热离子质谱测定中消除同质异位数干扰,对于精度的提高至关重要,需要我们发现更 好的分离技术、涂样方法以及发射剂。

4 负热电离硼同位素测定的应用

在自然界中,由于硼的分馏现象显著,并且 受 pH 和温度等因素的影响,因此硼同位素组成 的测定成为研究地幔地质学、矿物地质学、古海 洋、古环境学和水化学等领域的一个有用的地 球化学工具。由于负热电离质谱测定硼同位素 时灵敏度高,它在以上研究领域已获得广泛应 用。

4.1 判别沉积环境和物质来源

由于海相和非海相蒸发岩具有完全不同的 $\delta^{11}B$ 值,因此硼同位素成为判别沉积环境的十 分有用的地球化学示踪剂。Vengosh等^[20]的研 究表明,澳大利亚 Broken Hill 的超大型 Pb-Zn -Ag 矿床地质,该矿底盘岩石中可能发育一套 古蒸发岩系,并对成矿有重大影响。硼同位素 研究证实了这一推断,较低的 $\delta^{11}B(-27\% \sim -$ 17%)还明确表明它们来自非海相蒸发硼酸岩。 Vengosh 等^[21] 对地中海地区 DSDP 钻孔溶液的 硼同位素比值、硼含量以及溴含量、锂含量和 Br/Cl 进行了测定,研究发现 Ionian 海和地中海 西部的 Balearic 盆地的钻孔溶液来源于 Messinian 时期的海水蒸发。Vengosh 等^[22] 根据以色列 Rift Valley 热泉水硼同位素及相关数据的测定 来判断它们的可能来源。

4.2 地下水的污染判别

地下水的硼同位素分析已被有效地应用于 环境地球化学研究中,成为判别地下水污染源 的一个十分有效的指示剂。各种家用洗衣粉和 工业用清洁剂中均富含硼酸盐组分,它们随污 水排入环境中,即使这些污水经过污水厂处理, 其中的硼组分仍然没有被处理掉,因此造成了 对地下水的硼污染^[8]。

Eisenhut 等^[8]分析了欧美各主要厂家生产 的洗衣粉,它们的 δ¹¹B 值变化为-2.9%~+ 3.1%。, 硼浓度变化为 2.7~25.3mg/g, 由于它 们的 δ¹¹B 变化很小,因此可以用对硼同位素比 值的测定研究人类对自然环境带来的影响。没 有污染的地下水氯含量为27~107g/1, 硼含量为 5~30µg/l, δ¹¹B 值为+27.7‰~+32.4‰; 被污 染的地下水的氯含量和硼含量增加, δ^{11} B 值也 增加,轻度污染的地下水的测量数据则居于污 染和没有污染的地下水之间。因此可以说硼氯 含量也可以粗略地预测地下水的受污染程度, 但是在有些情况下,例如未被污染的天然地下 盐水有高的氯和硼含量,如果只以含量来计算, 则属于被污染的地下水,就不能正确的判断,而 硼的同位素比值才能较准确判断环境的污染程 度。Vengosh 等^[23]分析了以色列 Tel Avlv 南部 未处理过的和处理过的污水, d¹¹B 为+5.3‰~ +12.9‰,这一变化与当地所用非海相硼酸盐 显不同于当地未受污染的地下水(^{δ¹¹}B= +27.7‰~+32.4‰)和海水(+39‰)

4.3 古海洋和古气候研究

海洋生物碳酸盐的硼同位素组成主要受海水的 pH 值控制,其碳酸盐的组成和大气中的 CO2的分压有一定的关系,因此可以通过分析 这些碳酸盐的 δ^{11} B 值, 进而估算与海水平衡的 大气 CO₂ 含量, 从而推测古气候的变化。 B(OH)₄⁻和B(OH)₃的分配比例是 pH 值的函 数, 如下式^[24]

 $\begin{array}{l} pH = pKa - lg \{ (\delta^{11}B_{\sharp \sharp \sharp} - \delta^{11}B_{\sharp \sharp \star}) / \\ & \left\lceil (\alpha^{-1} \delta^{11}B_{\sharp \sharp \sharp} - \delta^{11}B_{\sharp \sharp \star} + 10^3 (\alpha^{-1} - 1)) \rceil \} \end{array}$

式中 pKa 是硼酸的经验电离常数(8.90), α 是硼同位素分馏系数(0.981)。Spivack 等^[25]研 究了采自 ODP 钻孔中代表了近 $^{20}M\alpha$ 的有孔虫 样品的 $\delta^{11}B$ 值, 发现 $^{21}M\alpha$ 以前, 海洋表面的 pH 值为 $^{7.4\pm0.2}$, 到 $^{7.5}M\alpha$ 以前 pH 值增加到 $^{8.2}$ ±0.2 (接近于现代值)。

4.4 成矿作用和矿床成因研究

硼同位素在研究块状硫化物矿床的成矿作 用和成因方面应用较广泛^[26],对于块状硫化物 矿床电气石的δ¹¹B值变化范围均较大,控制硼 同位素组成的主要因素是硼源,其中水/岩比 值、温度、电气石形成期次、瑞利分馏的影响、海 水混染作用和后期热液蚀变和区域变质作用等 均对电气石的δ¹¹B值有一定的影响。

Jiang 等^[27]对辽东地区后仙峪硼镁石—— 遂安石型硼矿床开展了详细的硼同位素研究, 发现产生于底盘花岗岩中电气石 δ¹¹ B 值为 +3.9‰-+4.5‰和+6.7‰~+9.7‰。矿体 中硼酸盐矿物(硼镁石、遂安石、和硼镁铁矿)的 δ¹¹ B 值为+9.6‰~+11.1‰。研究认为辽东硼 矿的形成与岩浆活动没有成因关系,而是一产 生于裂谷环境中,在裂谷发育早期形成的古蒸 发岩矿床。而以往的研究观点认为这些矿床是 与岩浆热液作用有关的夕卡岩或混合岩化矿 床^[28]。

参考文献:

- [1] 王刚,肖应凯.岩石中的硼的提取及同位素组成的测定
 [J].岩石测矿,2000,3(19):169-172.
- [2] Heumann K. G. Zeininger H.Boron trace determination in metals and alloys by isotope dilution mass spectrometry with negative thermal ionization[J].Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 1985, 67,237-252.

- [4] Klotzli U·S·· Negative thermal ionization mass spectrometry: A new approach to boron geochemistry [J]. Chemical Geology, 1992, 101:111-122.
- [5] Gmelin Handbuch der Anoganischen Chemie, Part CL [M]. Berlin:Springer-Verlag, 1974.149.
- [6] Duchateau N·L·· Bievre·P·D·· Boron isotopic measurements by thermal ionization mass spectrometry using the negative BO₂⁻ ion [J]·Int·J· Mass Spetrom·Ion·Phys., 1983, 54:289-297.
- [7] Vengosh A., Chivas A. R., Mcculloch M. T.. Direct determination of boron and chlorine isotopic compositions in geological materials by negative thermal—ionization mass spectrometry [J]. Chem. Geol, 1989, 79:333—343.
- [8] Eisenhut S., Heumann K.G., Vengosh A.. Determination of boron isotopic variations in aquatic systems with negative thermal ionization mass spectrometry as tracer for anthropogenic influences[J]. Anal. Chem., 1996, 354:903-909.
- [9] Hemming N. G., Hanson G. N. A procedure for the isotopic analysis of boron by negative thermal ionization mass spectrometry [J]. Chemical geology, 1994, 114:147-156.
- [10] Liu W. G., Peng Z. C., Xiao Y. K. Measurement of boron isotope by negative thermalionization mass spetrometry [J]. Nuclear science and techniques, 2000, 1:79-84.
- [11] Musashi M., Ossaka T., Kakihana H., Extraction of boron from GSJ rock reference sample and determination of their boron ratios [J]. Anal. Chim. Acta, 1990, 231:147-150.
- [12] Welcher F.J. Industrial and natural products and non—instrumental methods, Standardmethods of Chemical Analysis, Part A: Specific and selective precipitants [M].London:1990.137.
- [13] Hemming N.G., Hanson G. N., Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, 56:537-543.
- [14] Leeman W. P., Vocke Jr. R. D., Beary E.S., Paulse P.J.. Precise boron isotope analysis of aqueous samples: Ion exchange extraction and mass spectrometry [J]. Geochim. Cosmochim. Acta. 1992, 55,3901-3907.
- [15] 肖应凯, Vocke B.D.,魏海珍.甘露醇对石墨存在下 Cs₂BO₂⁺离子热电离质谱法测定硼同位素的影响[J].盐 湖研究,2000,8(3):14-20.
- [16] Catanzaro E. J., Champin C. E., Garner E. L., Marinenko G., Sappenfield K. M., Shields W. R. Boric acid, isotopic and assay standard reference materials(U.S)[J]. Natl. Bur. Stand: Special Publication, 1970, 17(260); 1-60.
- [17] Milliman J.D. Marine carbonates [M] Berlin: Springer, 1974. 375.
- [18] Xiao, Y·K·, Wang L·Effect of NO₃⁻ on the isotopic measurement of boron [J] · Int· J· Mass Spectrom · Ion Proc., 1998, 178,213-220.

18

(J. Mass Spectrom - Ion Phys. 1983, 48, 377-380. (C) 1994-2022 China A cademic Journal Electronic Fullishing House. All rights reserved. http://www.cnl [J]. Pure Appl. Chem., 1991, 63, 991-1002.

- [20] John F. S., Martin R. P., Brian P. J. S. Boron isotope evidence for the involvement of non-marine evaporates in the origin of the Broken Hill ore deposits [J]. Nature, 1989, 342 (6252):913-916.
- [21] Vengosh A., Giesres J., Mahn C. New evidence for the origin of hypersaline pore fluids in the Mediterranean basin [J]. Chem. Geol., 2000, 163:287-298.
- [22] Vengosh A., Starinsky A., Kolodny Y., Chivas A. R. Boron isotope geochemistry of thermal springs from the northerm Rift Valley [J]. Isael, Journal of Hydrology, 1994, 162,155 -169.
- [23] Vengosh A., Heumann K. G., Juraske S., Kasher R. Boron isotopic application for tracing sources of contamination in groundwater[J]. Environment Science and Technology, 1994, 28:1968-1974.
- [24] 刘卫国,彭子成,肖应凯,王兆荣,聂宝符,安芷生,南海

珊瑚礁硼同位素组成及其环境意义[J].地球化学,1999, 6(28):533-541.

- [25] Spivack A.J., You C.F., Smith H.J., Foraminifer boron isotope ratios as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr [J]. Nature, 1993, 13(363), 149-151.
- [26] Jiang S·Y·, Martin R·P·, John F·S·. Boron isotope systematic of tournaline formation in the Sullivan Pb-Zn-Ag deposit, British Columbia, Canada [J]. Chem. Geol., 1999, 158, 131 -144.
- [27] Jiang S·Y·, Palmer M·R··Peng Q·M·, Yang J·H·· Chemical and stable isotope composition of Proterozoic metamorphosed evaporates and associated tournalines from the Houxianyu borate deposit, eastern Liaoning [J]·China, Chem·Geol., 1997, 135,189-211.
- [28] 张秋生,辽宁半岛早期地壳与成矿[M].北京:地质出版 社,1986.574.

The Determination of Boron Isotope by Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry and Its Development

LI Shi zhen, XIAO Ying kai, WEI Hai zhen, ZHANG Chong geng

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: NTIMS has been widely used due to its higher sensitivity and the simplicity of the sample preparation procedure compared with PTIMS. But its precision is easily affected by isobaric interference (CNO^{-}) . This article summarizes the followings: the principle of NTIMS, the choice of loading reagents, the isobaric interference ence and the application of boron as a geochemical tracing tool.

Key words: Boron; Isotope; NTIMS

(上接12页)

Parameters of Pitzer Model for the Salt Lake Brine System and their Applications II.

Prediction of solubilities in the system Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}/Cl^- , $SO_4^{2-}-H_2O$

SONG Peng-sheng, YAO Yan

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract Prediction of solubilities in the system Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}/Cl^- , $SO_4^{2-}-H_2O$ at 25°C by using parameterized model of Pitzer is introduced briefly in this paper.

Keywords: The salt lake brine system; Parameters of Pitzer model; Prediction of solubilities