13X 分子筛活化及其对氧气转移时吸附/ 解吸过程中氧同位素分馏效应的研究

查向平,郑永飞,龚冰

中国科学院壳幔物质和环境科学重点实验室,中国科学技术大学地球和空间科学学院,合肥,230026

内容提要:在激光 BrF₅法分析硅酸盐和氧化物矿物的真空提取流程中,通常采用氧气作为工作气体来测定样品的氧同位素组成。这需要使用分子筛吸附并转移氧气到质谱进样系统,而分子筛的活化对于有效吸附和解吸氧气至关重要,否则会引起分析过程中的氧同位素分馏。通过采用13X分子筛进行多组实验分析,笔者发现用不同活化程度或中毒失活分子筛沸石转移时可能存在氧同位素分馏。在低温下分子筛是不能够活化的(或活化不完全),吸附能力很低,所测定的δ¹⁸O值是波动的。在200℃马弗炉中预加热24h,然后迅速转移到温度为100℃、真空度为10⁻³ Pa系统中加热12h的分子筛,对氧气吸附能力很强,氧同位素分析的绝对误差为±0.05‰(1σ),能够满足地球化学氧同位素分析的要求。如果分子筛受 BrF₅污染,其吸附能力大为降低,测定的δ¹⁸O值呈下降趋势,氧同位素分馏高达 0.7‰。如果分子筛受水汽污染,质谱接受电压不断地降低,存在解吸温度下的再吸附过程,测定δ¹⁸O值呈上升趋势。因此,分子筛在使用前要在适当条件下的活化,在发现污染或测量值发生波动变化时要及时更换,否则难以保证氧同位素分析数据的可靠性。

关键词:13X分子筛;氧同位素分馏;吸附/解吸;分子筛活化;再吸附

硅酸盐和氧化物矿物的稳定氧同位素在地球化 学研究中有非常重要的应用(郑永飞,陈江峰, 2000),因此对矿物氧同位素组成的精确分析就显得 尤为重要。在同位素气体质谱上,对氧同位素测试 分析使用的工作气体一般为 CO_2 和 O_2 。当使用 O_2 作为分析气体时,可以同时获得氧的两种同位素 (δ¹⁸O, δ¹⁷O)比值,这对陨石分析可以获得非常有价 值的信息(Karlsson, 2004)。同时,在样品量极低 时,还可以避免O2向CO2转化所引起的同位素分馏 (Mattey et al., 1993; 龚冰等, 2003)。但是, 将氧 气从制备系统转移到质谱进样系统,通常需要靠液 氮(-196℃)加分子筛的流程来进行,而不能像 CO₂ 那样,直接用液氮冷冻就可以转移了。当然,氧气也 可以在液氦温度下(-269℃)中进行浓缩。但是,在 低温液氮冷却情况下,分子筛沸石收集 O2 是快速 的、方便的和相对廉价的方法,因此在实践中广泛使 用。就分子筛沸石对 O₂的吸附和纯化而言,前人也 曾经做过大量的研究。Clayton 和 Mayeda(1983) 描述了在真空系统中分子筛沸石对氧气的浓缩吸 收,Heidenreich 和 Thiemens(1986)运用分子筛沸 石对臭氧的收集进行了研究, Miller 等(1999)使用 了 13X 分子筛冷阱来转移氧气到质谱进气系统, Wassenaar 和 Koehler(1999)利用连续流质谱进行 氧同位素分析时,利用 5A 分子筛纯化来自空气、土 壤和水中制取的 O_2 ,等等。

虽然前人使用分子筛对各种气体吸附、提高真 空性能、在野外收集气体、分离各种气体以及用作催 化剂等各方面做了应用研究,但对分子筛吸附气体 所引起的同位素分馏的研究还不充分。Barkan 和 Luz(2003)发现,在从分子筛沸石解吸过程期间, O_2/Ar 比值和氧同位素比值分别出现同位素和元 素分馏。Abe(2008)注意到不同分子筛对氧同位素 分馏的影响,发现13X分子筛比5A分子筛更好,后 者会使测定的同位素比值偏高。分子筛颗粒多的情况下 会使同位素比值的高低,分子筛颗粒多的情况下 会使同位素值变低。至今,分子筛使用前的活化条 件鲜有报道,同时分子筛中毒后的吸附/解吸过程是 否存在同位素分馏,尚没有研究。本文探讨了在富 BrF₅氛围中用激光制取 O_2 ,并用 13X 分子筛转移 O_2 的实验中分子筛活化实验条件,活化前后的吸附

注:本文为国家自然科学基金资助项目(编号 40921002)资助成果。

收稿日期:2009-09-15;改回日期:2010-04-12;责任编辑:章雨旭。

作者简介:查向平,男,1976年生。硕士研究生,地球化学专业。主要从事稳定同位素实验技术研究。通讯地址:230026,中国科学技术大 学地球和空间科学学院。Email: xpzha@ustc.edu.cn。

性质、吸附性能,对氧同位素分析的影响,以及分子 筛在污染失活后,吸附和解吸过程中的氧同位素分 馏。结果为及时地更换分子筛来提高氧同位素实验 数据的精度和准确度提供了依据,从而保证能够获 得可靠的氧同位素地球化学数据。另外,及时地更 换分子筛也可消除吸附在分子筛中的水蒸气和腐蚀 性的 BrF₅气体的释放来降低真空度和腐蚀离子源 灯丝的负面影响。因此,分子筛的活化条件及吸附 性能的研究有利于矿物氧同位素分析研究的开展。 同时,污染的分子筛及时更换又很好地解决了氧同 位素分析中出现的分馏问题。

1 实验部分

1.1 主要仪器和装置

激光器:为 CO₂ 激光源,美国 New Wave 公司 产品,型号为 MIR-10。

稳定气体同位素质谱仪:美国 Thermo Finnigan公司产品,配有双路进样器和 ISODAT NT 数据处理系统,型号为 Delta XP。

合成分子筛沸石:国产中硅型13X分子筛,1/8′ 直径,4mm,20 wt%的粘土胶合剂。实验装置如图 1所示。

1.2 主要材料和试剂

国际有证标准物质石榴子石 UWG-2:Valley et al. (1995)标定,其δ¹⁸O真值为 5.80 ±0.05‰,颗粒 为 140 目。

国内石英标准 GBW04409:宜昌地质矿产研究 所标定,其δ¹⁸O标准值为 11.11 ±0.06‰,粒度为 140~180 目。

实验室标准石榴子石 04BXL07:Gong et al. (2007)标定,其δ¹⁸O值为 3.76 ±0.05‰,颗粒为 200 目。

高纯度的工作参考气体 O_2 ,纯度为 99.999% (O 5.0),其标定的 δ^{18} O值为 64.48 ±0.02‰。所有 δ^{18} O值都是相对国际标准 VSMOW 来测定的。

氟化试剂 BrF5:武汉化工研究所提供。

1.3 实验方法

为了探讨不同活化程度分子筛的吸附性质和性 能以及在实验过程中一些外界因素(极性水分子、氟 化试剂 BrF₅等)对分子筛的影响,从而来研究分子 筛在吸附/解吸过程对氧同位素分馏的制约,我们进 行了以下三组实验。第一组实验是考察不同温度下 分子筛的活化条件及吸附/解吸性能。第二组实验 是氟化试剂和水蒸气对分子筛吸附阱 #1 污染后, 分子筛沸石吸附/解吸性能的降低和对氧同位素分 馏的影响。第三组目的是把握分子筛吸附阱 #2 受 到水蒸气/油蒸汽侵蚀后分子筛沸石的吸附/解吸性 能和同位素分馏效应。实验方法概括描述如下:

实验 1:在富 BrF₅氟化试剂氛围中,对实验室石 榴子石标准 04BXL07、国内石英标准 GBW04409 和 国际石榴子石标准 UWG-2,使用 CO₂激光器加热 氟化制取 O₂。对生成的 O₂分别使用以下 3 种活化



图 1 分子筛吸附和双路进样联线系统

Fig. 1 The diagram of on-line molecular sieve zeolites adsorption and dual-inlet system 图中管道用双线表示粗管道,单线表示细管道和毛细管

Double-lines and single-lines denote the thick pipes and thin pipes as well as capillaries, respectively

方式处理之后的其中一种分子筛吸附:①在真空度 约为10⁻³Pa、温度为100±2℃分子筛吸附阱中,加 热12h后的13X分子筛沸石;②在100℃马弗炉中 加热预处理24h,再迅速转移到温度为100±2℃、真 空度约为10⁻³Pa吸附阱中处理12h后的13X分子 筛沸石;③在200℃下马弗炉中加热预处理24h,再 迅速转移到温度为100±2℃、真空度约为10⁻³Pa 分子筛吸附阱中加热处理12h的13X分子筛。分 子筛吸附时采用的是双分子筛阱,分别称为分子筛 沸石吸附阱 #1和分子筛吸附阱 #2(图1)。吸附完 全后(通过指针量表来判断),在80℃下解吸氧气。 解吸时间一般为5min,并在双路进样的稳定气体同 位素质谱上进行氧同位素比值的分析。

实验 2: 对实验室标准 04BXL07 和国际标准 UWG-2 石榴子石,采用以上相同的实验方法生成 的 O_2 ,使用实验 1 中经第③种方式处理的分子筛吸 附,但分子筛沸石吸附阱 # 1 受到氟化试剂 BrF₅和 水蒸气的污染,而分子筛沸石吸附阱 # 2 经实验验 证吸附和解吸过程是完全正常的。在 80℃下解吸 O_2 ,解吸时间为 5min,后导入双路进样的稳定气体 同位素质谱上进行氧同位素比值的分析。

实验 3:用实验 1 中第③种方式活化分子筛吸 附参考气 O₂,但分子筛吸附阱 ♯ 2 受到水蒸气和/ 或油蒸汽的污染和未污染的情况下,在 80℃下解 吸,解吸时间从 5~11min 不等,然后分别导入双路 进样的稳定气体同位素质谱上进行氧同位素比值的 分析。

为了更清晰地表述,一些具体的实验测量条件 都在相关的图注中给出。

2 结果和讨论

2.1 同位素分析

所有的实验都是保证其他的实验条件良好的情况下,通过改变分子筛的状况来进行同位素比值测定的,因此同位素比值的变化都是由分子筛的状况 变化所引起的。在装样前,样品在 100℃电烘箱中 保持 12h 以上。在同位素比值分析之始,进行了同 位素质谱的线性测定,在电压范围为 1500 ~ 2500 mV,内部分析精度为±0.02‰(1σ)。这样,在气体 进样时,电压尽可能地保持在此范围。此外,还做了 工作参考气体的零富集检验。在双路进样中,通常 保持参考气和样品气两边的接受电压相等(龚冰等, 2003),这也提高精度和准确度。在实验结束后和实 验进行前,要启动加热器加热离子源、分析器、进气 口及阀门,这一方面去除残留的被测气体和可能的 水汽,另一方面也是为了去除其他的质子化试剂。 Karlsson(2004)认为,在室温或适度的加热(<200℃)被吸收的气体,在几分钟的解吸时间内是不 可能发生很大程度的同位素交换。因此,在实验过 程中,所有氧气的解吸都是在 80℃下恒温解吸的。 这样才能保证同位素分析的结果是可靠的。所有测 定的样品δ¹⁸O值都是相对于 VSMOW 标准来报道。

2.2 结果及讨论

2.2.1 分子筛活化条件的确定

实验1的结果如图2b、c、d所示。具体的实验 条件在图注中给出。

图 2b 中,生成的 O₂ 经第①种活化处理过的分 子筛吸附时,国内石英标准 GBW04409 测量值比真 值(推荐值)都要低,而实验室标准 04BXL07 和国际 标准 UWG-2 的δ¹⁸O测量值围绕着真值上下波动, 且起始测定的值都高于真值。这可能是由于在分子 筛没有完全活化的情况下,大气氧和极性 H₂O 占据 了分子筛孔道,分子筛吸附的大气氧(动力学直径 0.35 nm)和/或水蒸气(动力学直径 0.26 nm)中逐 步释放的氧与部分样品 O2发生氧同位素交换反应/ 混染或分子筛吸附和解吸过程的不完全引起的。随 着大气氧的逐步释放和氧同位素的交换过程的完 成,样品氧气同位素比值逐渐趋向稳定。但对石英 标准 GBW04419 的影响是一致的,即测量值都低于 真值。这是因为石英标准的δ¹⁸O值较高(δ¹⁸O= 11.11±0.06‰),大气氧/水分子氧对其影响有限, 而国际标准 UWG-2 和实验室内部标准 04BXL07 的同位素比值相对较低,故受大气氧/水分子氧的影 响较大。同时,由于每次 O2 量有差异,释放的速度 可能有差异,氧同位素在数值上表现为有高有低。

图 2c中,国际标准 UWG-2 石榴子石除了一个 点在真值参考线之上,其余各测量值都小于真值; 04BXL07 石榴子石的测量值都位于真值参考线之 下。与图 2b 相比,所测量的标准受大气氧的影响可 能是很小或没有的,但由于未完全活化的分子筛受 水汽分子的阻塞孔洞而吸附或/和解吸氧气不完全。 Abe(2008)也曾指出,在恒定的内压吸附中,重同位 素分子与轻同位素分子相比保存在分子筛中时间更 长(解吸慢),较大量的气体需要容纳在更大量的分 子筛中,结果在吸附/解吸过程时,可能较重氧同位 素分子没有完全吸附/解吸出来。

在图 2d 中, UWG-2 和 04BXL07 石榴子石的测 量值都在真值以上, 而且其重现性和精度都非常高



图 2 实验 1 中分子筛吸附/解吸过程中 d¹⁸ O和测量样品数(n)关系

Fig. 2 The relationship of δ^{18} O and the numbers of sample during absorption/desorption in the experiment 1 (a) 未经过分子筛沸石吸附/解吸,工作参考气测定的结果;(b)使用在真空度约为 10⁻³Pa,温度为 100±2℃分子筛吸附阱中,加热 12h 后的 13X 分子筛沸石吸附 O₂测量的同位素结果;(c)在 100℃马弗炉中加热预处理 24h,再迅速转移到温度为 100±2℃、真空度约为 10⁻³Pa 吸附阱中处理 12h 后的双分子筛沸石吸附 O₂测量的同位素结果;(d)在 200℃下马弗炉中加热预处理 24h,再迅速转移到温度为 100±2℃、真空度约为 10⁻³Pa 分子筛吸附阱中加热处理 12h 的 13X 分子筛吸附 O₂测量的同位素结果。图中的实线为标准物质的真值参考线, 图中各个测量点的解吸平衡时间都是 5min。吸附平衡时间通过指针真空量表控制

(a) the measured results of working gas which is not absorbed/desorbed by 13X molecular sieves; (b) the measured oxygen isotope compositions of O_2 absorbed by 13X molecular sieves which are treated at the temperature of $100 \pm 2^{\circ}C$ for 12 h in 10^{-3} Pa vacuum;(c) the oxygen isotope compositions of O_2 absorbed by 13X molecular sieves which are pretreated for 24 h at $100^{\circ}C$, then transferred quickly into absorption trap of the 10^{-3} Pa vacuum at the $100 \pm 2^{\circ}C$ temperature; (d) the oxygen isotope compositions of O_2 absorbed by 13X molecular sieves which are pretreated for 24 h at $20^{\circ}C$, then transferred quickly into absorption trap of the 10^{-3} Pa vacuum at the $100 \pm 2^{\circ}C$ temperature; (d) the oxygen isotope compositions of O_2 absorbed by 13X molecular sieves which are pretreated for 24 h at $20^{\circ}C$, then transferred quickly into absorption trap of the 10^{-3} Pa vacuum at the $100 \pm 2^{\circ}C$ temperature. The accepted values for the standard materials are denoted by solid line, and the balance time of desorption for all measurement points is 5 minutes and the adsorption time is controlled by a vacuum indicator

 $(UWG-2, 1\sigma = 0.02\%; 04BXL07, 1\sigma = 0.05\%), 这$ $与工作参考气(1\sigma = 0.02\%)测量结果都是一致的,$ 即测量值比真值要高(图 2a)。这些结果的正向漂移表明,工作参考气在长时间使用后,由于轻同位素分子(¹⁶O₂)运移(扩散)速度快而重同位素分子(¹⁶O¹⁸O)相对速度慢,轻重同位素分子之间发生分馏, $使<math>\delta^{18}$ O值向较大的值漂移。因此,工作参考气在使 用一段时间后要及时更换,或参考值需要修正。这 些结果与未经过分子筛吸附/解吸过程所测量工作 参考气的结果是一致的。因此,实验1中第③种方 式处理的分子筛是可以满足日常实验条件下对氧气 的转移,且在这种条件下氧同位素的分馏可忽略不 计的。

2.2.2 吸附阱 #1 中分子筛中毒后氧同位素分 馏效应

龚冰等(2003)曾提出了分子筛在吸附一段时间 后,由于分子筛遭受 BrF₅的污染,吸附能力降低,会 引起氧同位素分馏。实验2就是分子筛吸附阱 #1 受 BrF₅和/或水蒸气、油蒸汽污染后的测量同位素 结果,如图3所示。

在图 3a、b 中,测量的结果都比真值低,且分散 度很大。分子筛动态吸附能力的降低可能是导致氧 同位素分馏的根本原因。Karlsson(2004)曾指出, 分子筛孔道中存在的分子会影响分子筛的吸附性 能:当极性分子存在时,分子筛吸附性能急剧降低, 且这些极性分子被强烈吸附而不能被非极性分子氧 取代。分子筛在吸附过程中,还存在质量歧视效应, 轻同位素分子优先吸附,重同位素分子吸附的速度 较慢;在解吸过程中,轻同位素分子优先释放,重同 位素分子同样释放较慢,两者的综合结果也会使测 量的同位素比值降低。另外,吸附/解吸时间又决定 了同位素比值的分散程度。

就分子筛失活的原因,前人也做过相关的研究。 由于分子筛结焦或长期高温高压水蒸气(郎雪梅, 1998)和极性分子的伤害(阮元新,1998)或分子筛吸 人某些物质,晶体结构缓慢遭到破坏,吸附容量降 低,直至永久性失活。德国学者 Seidel 和 Staudte (1993)解释了分子筛永久性失活的原因,他们认为 水蒸气的作用使分子筛晶体表面层结构破坏而形成 表面阻挡层,从而降低了其动态吸附能力。Karger 等(1986)用 Al-27 核磁共振测试经水蒸汽处理后的 5A 分子筛,发现随硅一铝框架的脱铝而失活,沸 石晶格分解出的铝以 Al(OH)₃的形式均匀分布在 表面上,使吸附剂空气通道闭塞引起不可逆失活 (娄勇华等,1998;胡景泉,2008)。

在激光制氧实验中的分子筛失活主要原因可能 有两点:① 气体压力过高会将没有"冻结"的 BrF。 分子带到分子筛上,由于 BrF。的特殊的分子结构 (八面体的一条化学键被孤对电子占据,剩下的五条 键的形状即是四方锥形),具有很强的极性,与非极 性的氧气相比,分子筛对其有较强的亲和力,具有很 强的选择性。另外,BrF。极强的氧化性几乎与各种 元素反应,使分子筛永久性中毒而失活。还有在氟 化反应中生成的 HF 等有害杂质,也具有强极性,使 分子筛失活;② 实验系统污染或真空度降低。一方



图 3 分子筛 1 受 BrF₅污染后标准石榴子石 04BXL07 和 UWG-2 的结果

Fig. 3 The results of standard garnets 04BXL07 and UWG-2 in the situation of molecular sieves1 polluted by BrF₅ 图中的每个测量值在分子筛吸附阱 #1上吸附过程都是通过指针压力表监测的,在其上的解吸平衡时间为 8min。实线表示真值参考线, 虚线表示 δ¹⁸O分散范围

The absorption procession in Trap # 1 is controlled and monitored by a vacuum indicator. The desorption and balance time is kept for 8 min every point. The accepted values for standard materials are denoted by a solid line, and the dispersed degree of δ^{18} O is represented by the range between a dotted line and a solid line



图 4 分子筛 2 受水蒸气/油蒸气污染后工作参考气测定结果

Fig. 4 The results of the working reference gas after water/oil vapor pollution to molecular sieves2 [g_{4a} 曲线(1)表示分子筛吸附阱 #2 在液氮温度下仅吸附参考气一次,每次测量完成后质谱气囊1(图 1)中的气体不抽走,再次和分子筛 吸附阱 #2 中的气体再平衡,反复进行了7 次测定,平衡时间依次分别为5,6,…,11min。曲线(2)表示将管道中氧气通过分子筛吸附阱 #2 吸附后,再次解吸平衡后,反复进行了5 次吸附/解吸过程后测定的,解吸平衡时间分别为5,6,…,9min;曲线(3)的过程和曲线(2)的过 程是一样的,但是两次吸附参考气,每个测量点解吸平衡时间都是依次增加 1min;图 4b 曲线(1)和(2)是两次吸附参考气。其中曲线(1)和(2)中各个点是每次测量后气囊中气体再次和管道以及分子筛 2 中一起吸附,再次解吸平衡(瞬时的)测定的结果。直线表示参考气的 真值参考线,折线表示测量值的波动

Fig. 4a Curve line (1) represents seven measured values for molecular sieve trap #2 absorbing working gas for one time at the temperature of liquid nitrogen. After measured each time, the working gas not being extracted from the bellow 1 (Fig. 1) and that of molecular sieve trap #2 is rebalanced for 5, 6,..., 11min. Curve line (2) represents five measured values for molecular sieve trap #2 absorbing the working gas from the pipe, re-balancing for 5, 6,..., 9min after desorption for 5 times. The process of Curve line (3) is similar to that of Curve line (2), but they are two different times for the working gas absorption. Fig. 4b Curve line (1) and (2) represent absorption of the working gas for two different times. The results of instantaneous re-balance of the gas from bellow and pipe, as well as molecular sieve trap #2 absorbed after the working gas was measured in the Curve line (1) and (2). Solid lines and curve lines indicate the accepted values and fluctuation, respectively

面,可能由于夜晚液氮的消耗,真空系统中长期高速 运行的机械泵,在高温情况下返油蒸汽而被分子筛 吸收,使得分子筛结焦失效,从分子筛表面来看会附 着一层暗色的着色层。另一方面,可能机械泵在较 大湿度情况下运行,水蒸气较多,在排气时被快速压 缩很容易凝结并与泵油混合,留在泵内随油一起循 环,当凝结物不断增加,泵油污染,严重时泵油乳化, 使泵油的密封、润滑效果差,从而水汽抽取不净,在 加热棒加热下与分子筛反应,使分子筛中毒失活。 这两点的证据主要在于:在液氮温度条件下,BrFs 在管道冷阱中冷冻时间越长,分子筛使用寿命越长; 在实验结束后液氮未消耗完之前,关上与机械泵相 联的阀门后,分子筛的使用寿命从一个星期提高到 一个月以上。

2.2.3 吸附阱 # 2 中分子筛失活后 的氧同位素分馏效应

吸附阱 # 2 中的分子筛常因质谱系统的直联泵高温 连续运转,抽取能力降低,特别是较大湿度情况下运 行,水汽抽取不净,在加热棒加热下与分子筛反应, 使分子筛中毒失活。图 4 是分子筛 # 2 失活后,对 参考气氧同位素分析结果,其实验条件见图 4 注释 部分。

吸附阱 # 2 中的分子筛失活后,为了考察吸附 过程是否存在氧同位素分馏,笔者也设计了分子筛 吸附阱 # 2 单次吸附过程(曲线 1)或多次(曲线 2、 曲线 3)吸附过程(图 4a)。从图 4a 中曲线(1)、(2) 和(3)的第一个测量值来看,显然分子筛吸附阱 # 2 吸附过程是存在分馏的(因为解吸时间都为 5min)。 图 4a 中曲线(3)的过程和曲线(2)的过程是一样的, 但可能由于分子筛失活后初始从气囊1中吸附/解 吸 O2时就可能存在同位素分馏,故曲线(2)和(3)有 少许差别。曲线(2)和(3)除了第2次,第3次测量 中有所下降外(可能是分子筛吸附过程加剧了 ¹⁸O¹⁶O和¹⁶O₂的分馏),其后的测量值都是不断增大 的。从图 4a 中,还可以看出,曲线(1)整体上成上升 趋势,且前3个测量值都在真值参考线之下,可能为 分子筛的解吸速度非常缓慢,¹⁸O¹⁶O同位素分子大 部分没有释放出来。第4个测量值可能是¹⁸O¹⁶O和 ¹⁶O₂完全释放平衡点的值。后面的测量值逐渐升高 可能是平衡又被打破了。在实验过程中,我们发现 O2的接受电压(mV)一直在快速地降低,这说明在 分子筛第一次解吸平衡后,分子筛在解吸温度 (80℃)下一直有平衡再吸附过程,其测量值在上升, 可能解释为¹⁸O¹⁶O分子在缓慢释放完后,又缓慢吸 附,而¹⁶O₂在完全解吸后,又快速地再次吸附(分子 備的质量歧视效应),两者共同的结果使δ¹⁸O上升。

图 4b 与图 4a 中曲线(2)和(3)分子筛吸附过程 略有不同,即分子筛 2 将气囊 1 中的氧气和管道中 的氧气一起吸附到分子筛中,后再次解吸。由于接 受电压降低,采取了瞬时平衡的方法(即接受电压略 有下降时)来测定的。图 4b 中曲线(1)的两个测量 值在真值参考线以下,其余值都大于真值;曲线(2) 测量值都大于真值,这进一步证明了失活的分子筛 吸附初始参考气时就会有氧同位素分馏。图 4b 中 曲线(1)、(2)测量值上升幅度相似且与图 4a 曲线 (2)、(3)相比要小。这可能是由于气囊中 O₂对管道 和分子筛中 O₂的缓冲,使δ¹⁸O上升的速度降低,或 者由于是瞬时的解吸平衡,再次吸附过程时间较短, 这样也会使δ¹⁸O上升较慢。

综合图 4a、b 的结果,可以得出被水蒸气/油蒸 汽污染的分子筛在吸附时就会使氧同位素分馏。在 解吸完成后,解吸温度下存在再吸附且¹⁸O¹⁶O再次 吸附速度比¹⁶O2慢,因此测量的ô¹⁸O值有上升趋势。

为了证明测量中所观察到的接受电压的降低是 由于分子筛的再次吸附引起的,笔者重新更换了吸 附阱 # 2 中的分子筛,这种分子筛是经过实验 1 中 第(3)种方式活化处理的,实验结果如图 5 所示,实 验条件见图 5 的注释部分。从曲线(1)和(2)来看, 其值 波 动 是 很 小 的,δ¹⁸O 值 范 围 在 61.52‰ ~ 61.65‰之间,两种曲线各个测量值的精度分别为 0.02‰和 0.04‰。从质谱的接受电压(mV)来看, 一般每次测定完成后进行下次测定接受电压仅降低 了 10 ~ 20mV,这完全是质谱离子源的正常消耗。



图 5 分子筛 2 未受污染条件下工作参考气测定结果 Fig. 5 The results of the working reference gas for molecular sieves without contamination

曲线(1)是分子筛吸附阱 #2 在液氮温度下仅吸附参考气一次, 每次测量完成后质谱气囊 1(图 1)中的 O₂不抽走,再次和分子 筛吸附阱 #2 中的气体再平衡,依次进行了 7 次测定,每次平衡 时间为 5min;曲线(2)表示将管道中 O₂通过分子筛吸附阱 #2 吸附后,再次解吸平衡后,依次进行了 7 次测定,解吸平衡时间 为 5min

Curve line (1) represents seven measured values by molecular sieve trap # 2 absorbing working reference gas for one time at -196°C. After measured every time, the working gas not being extracted from the bellow 1 (Fig. 1) with that of molecular sieve trap # 2 is re-balanced for 5min. Curve line (2) represents seven measured values by the molecular sieve trap # 2 re-absorbing the working gas from the pipe for seven times, rebalancing for 5min every time after the working gas is measured

因此,对比图 4 和图 5,可以认为分子筛 2 在受 水蒸气/油蒸汽污染后,解吸平衡时会有一个再次吸 附的过程。所测量的 8¹⁸ O值可以解释为在分子筛不 同结构孔道上的氧气的吸附/解析的一个动态的过 程的综合结果,而且,在平衡时间足够长时,测量值 是正向漂移的。

3 结论

在富 BrF₅氛围中,激光加热提取矿物中的 O₂, 用 13X 分子筛转移时可能出现氧同位素分馏,这个 分馏可能存在于吸附/解吸过程中。分子筛使用前 的活化是非常必要和极度重要的。因为极性分子的 水、HF 等与分子筛中阳离子结合,会堵塞分子筛的 亚纳米级的孔道。在低温下加热是不能去除与分子 筛结合的极性分子的。实验研究发现,分子筛在 200℃马弗炉中加热 24h 后,再迅速转移到 100℃真 空下加热 12h 后,其中极性分子 H₂O 等能够去除, 用来吸收氧气测量的同位素精度能够达到±0.05‰ (1σ),这样能够满足氧同位素的分析要求。

分子筛吸附阱 # 1 在使用过程中,由于 BrF₅的 强氧化性和机械泵中油蒸汽和雾化的水蒸气的污 染,吸附/解吸速度变得很缓慢,使氧在吸附/解吸过 程中产生分馏。整体上,其 δ^{18} O比值有降低的趋势, 长期的实验表明最大分馏可达 0.7‰。分子筛吸附 阱 # 2 在污染情况下,不仅在吸附/解吸过程存在氧 同位素,而且工作参考气体 O₂在解吸完成瞬时达到 平衡后,分子筛存在解吸温度下再吸附, δ^{18} O值有上 升的趋势。因此,可以根据标准物质的 δ^{18} O来判断 是分子筛吸附阱 # 1 或 # 2 受到污染,从而及时地更 换分子筛沸石。

总之,在日常实验中分子筛使用前要在高温高 真空度下进行适当的活化处理。分子筛使用一段时 间后,测定的氧同位素比值会发生正向或负向漂移, 这需要考察是分子筛污染还是其他方面的原因引起 的。只有这样,分子筛的吸附/解析中分馏及其分馏 值的大小和实验中系统误差才能得到合理地校正, 从而保证氧同位素数据测定的准确性,从而能够用 来解释一些地质现象和过程。

致谢:实验过程中得到丁本朝的帮助,论文得到 匿名审稿人和章雨旭研究员的宝贵意见,在此一并 致谢。

参考文献 / References

- 龚冰,郑永飞. 2003. 硅酸盐矿物氧同位素组成得激光分析. 地学前 缘,10 (2):279 ~ 286.
- 胡景泉. 2008. 影响分子筛吸附效率的因素. 一重技术, 12(1):70~71.
- 郎雪梅,娄勇华,叶菊招. 1998.失活分子筛再生效果评价.石油化 工,27(8):570~574.
- 娄勇华,叶菊招,郎雪梅. 1998. 实验室模拟进口分子筛的失活再 生.石油化工,27(10):727~731.
- 阮元新. 1998. 分子筛失活的原因. 制冷, 64(3): 28 ~ 30.
- 郑永飞,陈江峰. 2000.稳定同位素地球化学.北京:科学出版社,143

 \sim 145.

- Abe O. 2008. Isotope fractionation of molecular oxygen during adsorption/desorption by molecular sieve zeolite. Rapid Commun. Mass Spectrom., 22:2510 ~ 2514.
- Barkan E, Luz B. 2003. High-precision measurements of $^{17}\rm{O}/^{16}\rm{O}$ and $^{18}\rm{O}/^{16}\rm{O}$ of O₂ and O₂/Ar ratio in air. Rapid Commun. Mass Spectrom. , 17:2809 \sim 2814.
- Clayton R N, Mayeda T K. 1983. Oxgen isotopes in eucrites, shergottites, nakhlites, and chassignites. Earth Planet. Sci. Lett., 62:1 ~ 6.
- Gong Bing, Zheng Yongfei, Chen Renxu. 2007. TC/EA-MS online determination of hydrogen isotope composition and water concentration in eclogitic garnet. Phys. Chem. Mineral, 34: 687~698.
- Heidenreich J E III, Thiemens M H. 1986. A non-mass-dependent oxygen isotope effect in the production of ozone from molecular oxygen: The role of molecular symmetry in isotope chemistry.
 J. Chem. Phys., 84:2129 ~ 2136.
- Karlsson H R. 2004. The use of molecular sieves in stable isotope analysis. In: de Groot P A. ed. Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques (vol. 1). Oxford : Elsevier B. V., 805 ~ 819.
- Karger J, Bulow M, Millward G R, Thomas J M. 1986. A phenomenological study of surface barriers in zeolites. Zeolites, $6(3):146 \sim 150$.
- Mattey D, Macpherson C. 1993. High-precession oxygen isotope microanalysis of ferromagnesian minerals by laser-fluorination . Chem. Geol., 105:305 ~ 318.
- Miller M F, Franchi I A, Sexton A S, Pillinger C T. 1999. High precision δ¹⁷ O isotope measurements of oxygen from silicates and other oxides: Method and applications. Rapid Commun. Mass Spectrom., 13:1211 ~ 1217.
- Seidel R, Staudte B. 1993. Deterioration of CaNaA-type zeolites by hydrothermal teatment and under the conditions of hydrocarbon separation processes. Zeolites, 13 (5):348 ~ 356.
- Valley J W, Kitchen N, Kohn M J, Niendorf C R, Spicuzza M J. 1995. UWG-2, a garnet standard for oxygen isotope ratio: strategies for high precision and accuracy with laser heating. Geochim. Cosmochim. Acta, 59:5223~5231.
- Wassenaar and Koehler. 1999. An on-line technique for the determination of the δ^{18} O and δ^{17} O of gaseous and dissolved oxygen. Anal. Chem., 71:4965 ~ 4968.

Activation of 13X Molecular Sieves and Its Effect on Oxygen Isotope Fractionation during Absorption/Desorption in Transferring Oxygen Gas

ZHA Xiangping, ZHENG Yongfei, GONG Bing

Key Laboratory of Crust—Mantle Materials and Environments of Chinese Academy of Sciences, School of Earth and Space Science, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

Abstract: For the laser fluorination analysis of oxygen isotopes in silicate and oxide minerals, oxygen gas is commonly used as working gas and molecular sieves are used to absorb and transfer the oxygen gas into the inlet system of IRMS. In doing so, activation of molecular sieves has the influence on the

efficiency of gas absorption/desorption and thus on oxygen isotope fractionation in vacuum extraction procedures. A series of experiments were carried out by means of 13X molecular sieves to test the influences. The results show that oxygen isotope fractionation could occur during adsorption and desorption of oxygen gas if the molecular sieves have different degrees of activation. At lower temperatures the molecular sieves are not able to be activated or only incomplete activation. As a result, the absorption capacity of molecular sieves is poor and measured δ^{18} O values are fluctuated. Nevertheless, if the molecular sieves were heated at 200°C meffle furnace for 24 hrs and then timely transferred to the vacuum system and heated at 100°C and in 10⁻³ Pa for 12 hrs, their absorption is much enhanced relative to those untreated and slightly done at the lower temperatures. This leads to an external precision of $\pm 0.05\%$ (1 σ) for oxygen isotope analysis. If molecular sieves were contaminated by BrF₅, their absorption capacity is awfully reduced to cause measured δ^{18} O values to be lower than the expected ones with the largest fractionation is up to 0.7‰. If molecular sieves were polluted by water vapor, there is re-absorption at the desorption temperature to cause measured δ^{18} O values to increase with time. Hence, the molecular sieves have to be activated before the vacuum extraction and renewed timely when finding either pollution or the fluctuated δ^{18} O values.

Key words: 13X molecular sieves; oxygen isotope fractionation; adsorption/desorption; molecular sieves activation; re-absorption