

沉淀法采集天然水中 ^{14}C 样品的试验研究*

叶祥清 陈铁成 冷达明 金 力

(中国科学院地理研究所 ^{14}C 实验室)

提 要

本文叙述了沉淀法采集天然水中 ^{14}C 样品的方法。

^{14}C 测定天然水年龄的工作, 由于水样预处理的困难而影响进展。笔者等应用沉淀法采集天然水 ^{14}C 样品的试验确定了沉淀的最佳PH值, 沉淀剂的种类及最佳过量数。本方法的优点是取样量少、预处理简便、成本较低、便于推广。

一、水样的浓缩处理

天然水中碳的含量较低, 因而采集一个 ^{14}C 样品的需水量很大(数十升至数百升)。有必要在野外采样时进行沉淀浓缩处理。

实现沉淀浓缩必须满足三个条件: 1. 要使天然水中各种形式的无机碳全部转化成 CO_3^{2-} , 因为只有 CO_3^{2-} 才能与沉淀剂生成难溶的碳酸盐沉淀物; 2. 选择一种高效而易得到的沉淀剂; 3. 设计加工一个较好的沉淀装置(容器), 使得生成的沉淀物能尽可能完全地收集到手。

1. 文献报道^[1]只有当 $\text{PH} \geq 12$ 时, 水中的无机碳才全部以 CO_3^{2-} 离子形式存在, 这时加入足量的沉淀剂, 碳的沉淀析出率才最高。用加入氢氧化钠溶液的方法调节水样的PH值。

图1清楚地表明了在不同PH值时水中各种形式无机碳的比例关系^[2]。取自来水为样品水, 以 SrCl_2 作沉淀剂, 选择沉淀时最佳PH值的实验结果列于表1。

试验结果与文献分析的总趋势是一致的。因此, 我们选定 $\text{PH} = 12$ 作为碳酸盐沉淀法采集水中 ^{14}C 样品的最佳PH值。

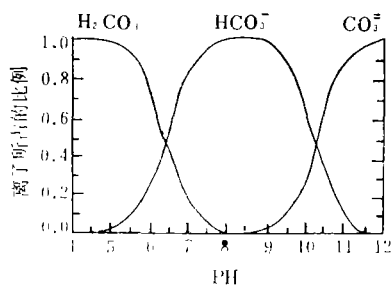


图1. 无机碳在水中的形态与PH值的关系

The relationship between the form of inorganic carbon in water and PH

本文1984年5月8日收到, 8月2日收到修改稿。

* 本试验得到陈治平、龚国元同志的支持; 中国社会科学院考古研究所 ^{14}C 实验室仇士华、秦莲珍, 北京大学 ^{14}C 实验室原思训, 本所未林华等同志对本文提出过宝贵意见; 国家地震局地质研究所 ^{14}C 实验室陈以健同志提供过宝贵资料, 在此一并深表感谢。

表 1. 沉淀时最佳PH值的选择试验结果

The experiment result of collecting the optimum PH in precipitating

样品号	水样体积(升)	PH 值	加入沉淀剂 SrCl ₂ 数量 (克)	所得SrCO ₃ 沉淀 物重量 (克)	从每升水中提取 SrCO ₃ 重量 (毫克/升)	从每升水中提取的 CO ₃ ²⁻ 量 (毫米/升)	对水中碳的提取率* (%)
A	4	9	7.045	1.141	285	115	35.5
B	4	10	7.045	1.888	472	191	58.4
C	4	11	7.045	3.018	754	292	89.3
D	4	12	7.045	3.448	862	322	98.5

* 水中碳的提取率 = 每升水中提取的碳量/每升水中实际含碳量。本试验样品水实含CO₃²⁻为327毫克/升 (康立文同志提供分析数据, 在此致谢)

2. 选择沉淀剂的条件为: 1) 沉淀剂与水样中的CO₃²⁻离子须能生成难溶的碳酸盐沉淀物, 而同时要求加入这种沉淀剂后生成的氢氧化物的溶度积(K_{sp})必须大于碳酸盐的溶度积; 2) 沉淀剂要易溶于水, 这样才能利用“同离子效应”最大限度提取水中的碳; 3) 这种沉淀剂容易得到。钙、锶和钡的氯化物都符合这些条件。这三种氯化物的某些化学性质列于表2。显然氯化锶的沉淀效果最好。国际原子能机构(AEAI)实验室采用氯化钡作沉淀剂^[4], 而氯化钡是剧毒物质, 沉淀后的废液中还残留着大量的氯化钡会造成环境污染。

表 2. 可用作CO₃²⁻沉淀剂的三种氯化物的某些化学性质Some chemical properties of three kinds of chloride used as precipitant of CO₃²⁻

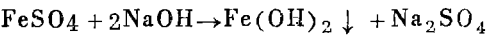
名 称	分 子 式	溶 解 度 (20°C水)	与 CO ₃ ²⁻ 反应生成的碳酸盐		与 OH ⁻ 反应生成的氢氧化物	
			分 子 式	溶度积 K _{sp}	分 子 式	溶度积 K _{sp}
氯化钙	CaCl ₂ ·6H ₂ O	74.5	CaCO ₃	3.8 × 10 ⁻⁹	Ca(OH) ₂	5.5 × 10 ⁻⁶
氯化锶	SrCl ₂ ·6H ₂ O	52.9	SrCO ₃	9.3 × 10 ⁻¹⁰	Sr(OH) ₂	易 溶
氯化钡	BaCl ₂ ·2H ₂ O	35.7	BaCO ₃	4.9 × 10 ⁻⁹	Ba(OH) ₂	易 溶

据常文保等, 简明分析化学手册, 1981年, 北京大学出版社。

根据难溶化合物SrCO₃的溶度积及“同离子效应”原理, 对于含量分别为20毫克/升和200毫克/升的水样加入不同数量的氯化锶所得沉淀物进行了计算, 结果列于表3。结果表明, 对于CO₃²⁻含量为200毫克/升的水样加入等当量的沉淀剂时, 沉淀析出率达99.09%; 如果加入二倍于等当量的沉淀剂, 析出率提高到99.99%; 如果过量数再增加, 则所起作用甚微。要是水样来源充足, 还不如用过量部分的沉淀剂对新的原始水样进行沉淀, 这样要经济得多。对于CO₃²⁻含量为20毫克/升的水样, 沉淀剂过量数为一至二倍于等当量数则够。

加入载体是为了加速碳酸盐沉淀物的沉降, 节省采样时间, 提高回收率。考虑到1) 载

体的颗粒要大、溶解度要小；2) 它对碳酸盐沉淀物没有干扰和污染影响；3) 它对碳酸盐沉淀物具有很大的吸附挟带作用。本试验选用Fe(OH)₂作SrCO₃的载体。在加入沉淀剂之前，先向水样中加入一定数量的FeSO₄溶液，然后再加入NaOH溶液将水样的PH值调至12，这时发生下列反应：



该反应生成了难溶(K_{sp} = 8 × 10⁻¹⁶) 的絮状沉淀物Fe(OH)₂是较理想的载体。

3. 沉淀装置为一容积55升的塑料容器(图2)。由5毫米厚的聚氯乙烯硬塑料制成，上半部呈圆柱形，下半部圆锥形。容器下口用活动式连接法连接一个容积为500毫升的沉淀物收集瓶，瓶壁上设置透明的观察窗。容器上口有一开启式顶盖。配有一个船桨式手动搅拌器。并配有一付装卸式三脚支架。便于携带，适用于无电源的野外作业。

4. 确定一个¹⁴C样品的需水量，按下列步骤进行：

- (1) 确定一个¹⁴C样品的需碳量A(折成CO₃²⁻计，毫克)，
- (2) 预先测定每升样品水中无机碳的含量B(折成CO₃²⁻计，毫克/升)，
- (3) 按公式 $V = \frac{A}{B}$ 计算出采集一个¹⁴C

样品的需水量V(升)，

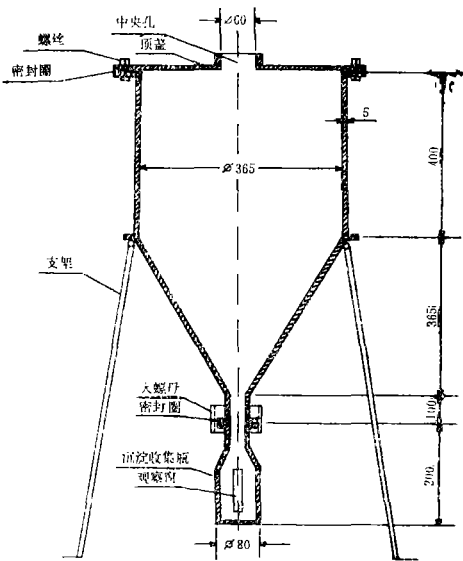


图 2 沉淀用塑料容器
The composition of plaslic container
used in precipitation

表 3 沉淀剂的过量数与SrCO₃沉淀物产率的关系

The relationship between the quantities of precipitant over-used and the production rate of precipitate

样品号	CO ₃ ²⁻ 在水样中的含量(毫克/升)	每50升水样所含CO ₃ ²⁻ 数量(毫克)	一次沉淀使用沉淀剂Sr ⁺⁺ 的数量(克)	沉淀物中CO ₃ ²⁻ 的数量(毫克)	沉淀物中CO ₃ ²⁻ 占水中CO ₃ ²⁻ 总含量的百分数	沉淀后水中CO ₃ ²⁻ 的残留量(毫克)	用过量部分的沉淀剂Sr ⁺⁺ 去沉淀新水样所得CO ₃ ²⁻ 数量(毫克)
A ₁	200	10000	14.630(等当量)	9909.00	99.090	91.00	
A ₂			14.630 × 2 (过量一倍)	9999.46	99.995	0.54	9909 × 1
A ₃			14.630 × 3 (过量二倍)	9999.97	99.999	0.03	9909 × 2
B ₁	20	1000	1.463(等当量)	909.00	90.90	91.00	
B ₂			1.463 × 2 (过量一倍)	994.60	99.46	5.4	909 × 1
B ₃			1.463 × 3 (过量二倍)	999.70	99.97	0.3	909 × 2

二、药品配制和操作步骤

(一) 药品配制

1. 硫酸亚铁溶液 (一次沉淀用量) 称取 5 克 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 放入盛有 50 毫克新煮沸的蒸馏水的烧杯内, 搅拌使之溶解后装入试剂瓶内盖紧备用。

2. 氢氧化钠溶液 称取 20 毫克 NaOH 颗粒, 小心放入盛有 50 毫升新煮沸的蒸馏水的烧杯内, 搅拌使之溶解后再加入少许 SrCl_2 , 以除去可能存在的 CO_3^{2-} 离子和 CO_2 , 静置后取用上层清液。

3. 氯化锶溶液 (一次沉淀用量) 称取 100 克 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 缓缓加入盛有 200 毫升新煮沸的蒸馏水的平底烧瓶内, 边加热边搅拌使之溶解完全, 封口静置过夜, 次日取清液用之。

(二) 操作步骤

1. 用样品水清洗干净塑料容器、顶盖和沉淀收集瓶等用具。

2. 选择一块平整坚实的地面, 架好三脚支架, 安装好塑料容器, 将沉淀收集瓶连接在容器下口、接口处不得有漏水现象。

3. 将样品水注满容器 (要留出加入试剂的空间), 垫好密封胶圈紧固好顶盖。

4. 将 50 毫升硫酸亚铁溶液从顶盖中央孔加入到容器内, 用搅拌器搅拌均匀。

5. 向容器内加入氢氧化钠溶液。边加入边搅拌并用 PH 试纸 (用 9-14 的 PH 试纸) 检测水样的 PH 值, 调节至 12 为止。

6. 将 200 毫升氯化锶溶液加入到容器内, 拌搅 3 ~ 5 分钟后补加样品水至满, 用胶塞塞紧顶盖中央孔, 静置 4 小时左右。

7. 用胶皮管小心抽出 (虹吸法) 容器内的清液、直到液面离下口约 15 厘米处停抽, 以防将底部沉淀物抽出。

8. 拧开连接螺母, 取下沉淀收集瓶、拧紧并封好瓶盖 (瓶内必须注满水样, 以将空气赶出)。贴上标签, 写明采样地点、日期和样品号。

三、结果与讨论

碳酸锶沉淀物带回实验室后, 倾弃上层清液, 将沉淀物全部转移到表面皿或烧杯中, 放入温度已升到 115°C 的烘箱中烘 6-8 小时 (烘箱预先升温可以使湿的沉淀物进入烘箱后迅速处于热气蒸腾状态、空气中的 CO_2 不易进入样品造成污染)。然后就可按固体碳酸盐样品的制样方法进行化学制样: 用磷酸分解沉淀物制取 CO_2 —— CO_2 与 Li 合成 Li_2C_2 —— 水解 Li_2C_2 制取乙炔 (C_2H_2) —— 在催化剂作用下乙炔合成苯 (C_6H_6)。

根据酸解碳酸盐制取 CO_2 时所用沉淀物的数量及酸解后放出 CO_2 的数量求算沉淀物中 SrCO_3 的百分含量 (表 4); 根据每个样品水的体积数 (升) 求算沉淀法对水中无机碳的提取率 (回收率)。试验的部分结果列于表 5, 并讨论如下:

表 4 用酸分解沉淀物制取CO₂所得结果

The results obtained by preparing CO₂ using acid to discomposite the precipitate

样 品 号	干沉淀物用量 (克)	酸解时放出CO ₂ 数量		沉 淀 物 实 含 SrCO ₃	
		(升)	(克)	重 量 (克)	(%)
8204	110	11.20	22.00	73.81	67.1
82010	100	11.24	22.07	74.00	74.0
82011	120	13.79	27.09	90.84	75.7
82012	141	17.00	33.39	112.15	79.5
8307	120	18.00	35.00	117.00	58.7

1. 经过理论分析和条件试验，确定了PH = 12为沉淀法提取水中¹⁴C样品的最佳PH值。在PH = 12时，使用二倍于等当量的氯化铯作沉淀剂进行沉淀采集天然水中¹⁴C样品，对水中无机碳的提取率平均达到95.4%，最高达到97%，表明沉淀法适用于天然水中¹⁴C样品的采集。

2. 计算得出，沉淀剂过量数的多少，视水中无机碳含量高低而定。含量越高，沉淀剂过量数可以越少，甚至不必过量；含量越低，沉淀剂过量数要相应加大。

表 5 沉淀法采集天然水中¹⁴C样品的试验结果

The experiment result of collecting the ¹⁴C samples in natural water by precipitation method

样品号	沉淀	水样用量 (升)	沉淀物干	沉淀物含 SrCO ₃		从每升水中提 取 CO ₃ 数 量 (毫克/升)	每升水中实含 CO ₃ 数量* (毫克/升)	沉淀法对水中 碳的提取率 (%)
	次数		重 (克)	(%)	重 量 (克)			
8204	5	275	207.0	67.1	138.897	205	214	95.8
82010	5	275	195.8	74.0	144.892	215		
82011	5	275	205.7	75.7	155.714	229	245	93.5
82012	5	275	198.0	79.5	158.259	234		
8307	5	275	220.0	58.7	129.000	190	196	96.9

* 本栏内分析数据分别由本院地质研究所张寿越同志和本所林钧枢同志提供，在此致谢。

3. 烘干的沉淀物中SrCO₃的含量为58.7%—79.5%，其余的杂质成分包括：天然水中的悬浮体、“共沉淀”产物如氢氧化物、载体和少量的水分等。沉淀析出率（产率）高达99%以上，而回收率在96%左右。其余的3%左右的沉淀物主要是附着在容器下部锥体内壁上未能收集而被损失，如对这部分沉淀物重新沉降回近、回收率即可再次提高。

4. 氯化钙的价格（500克/3.32元）仅为氯化铯（500克/26元）的1/8。钙的原子量又比

铯原子量小一半多, 选用氯化钙作沉淀剂用量要比氯化铯少将近一半, 即使用氯化钙作沉淀剂成本仅为用氯化铯的十分之一, 沉淀效果对比试验结果列于表 6。用氯化钙作沉淀剂对水中碳的提取率仅比用氯化铯作沉淀剂约低 2.5%, 因此, 当水样来源充分时, 选用氯化钙作沉淀剂更为经济。

表 6 两种沉淀剂的沉淀效果对比试验结果

The result of contrast experiments in the precipitation effects of two precipitants

样品号	水样用量 (升)	沉 淀 剂		所得沉淀物重量 (克)	从每升水中提取的沉淀物重量 (毫克/升)	从每升水中提取的 CO_3 数量 (毫克/升)	C 组和 D 组提取的 CO_3 的平均值
		分子式	用 量* (克)				
C ₁	4	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.913	2.340	585	351	358
C ₂	4	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.913	2.435	608	356	
D ₁	4	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12.810	3.586	896	364	367
D ₂	4	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12.810	3.645	911	370	

* 沉淀剂用量为 2 倍于等当量数

参 考 文 献

- (1) 中国科学院地质研究所岩溶组: 中国岩溶研究, 科学出版社, 1979年。
- (2) Garrels R.M. and C.L. Christ: Solutions, Minerals and Equilibria, 1965.
- (3) 杭州大学化学系分析化学教研室: 分析化学手册, 第二分册, 化学工业出版社, 1982年。
- (4) IAEA Isotope Hydrology Laboratory, Sampling Of Water For ^{14}C Analysis, 1981.

AN EXPERIMENTAL STUDY ON COLLECTING ^{14}C SAMPLES IN NATURAL WATER BY PRECIPITATION METHOD

Ye Xiangqing Chen Tiecheng Leng Daming Jin Li

(Laboratory of ^{14}C , Institute of Geogrpahy, Acaemia Sinica)

Abstract

The method of collecting ^{14}C samples in natural water by precipitating was dealt with in this paper. Through experiment the best conditions for precipitating were determined. They are the pH Value of 12 and by adcling precipitants two times as much as the equal equivalent, the rate of seperating out of inorganic carbon in this work is 99%, and the recovery rate is 97%. The authors suggest that SrCl_2 should be replaced as precipitants by CaCl_2 , then the cost of collecting samples could be reduced.