

张东, 李玉红, 张鸿禹, 等. 应用改进 DDARP 方法纯化天然水体样品中硫酸钡固体的效果评价[J]. 岩矿测试, 2019, 38(1): 77 - 84.

ZHANG Dong, LI Yu-hong, ZHANG Hong-yu, et al. Application of Modified DDARP Method for Purification of Barite in Natural Water Samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(1): 77 - 84. 【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 201804100040】

# 应用改进 DDARP 方法纯化天然水体样品中硫酸钡固体的效果评价

张东, 李玉红, 张鸿禹, 郝伟博, 晏文荣, 杨伟, 贾保军  
(河南理工大学资源环境学院, 河南 焦作 454000)

**摘要:** 二乙酸三胺五乙酸(DTPA)溶解再沉淀方法(DDARP)可去除硫酸钡沉淀过程中引入的硝酸盐杂质, 但该方法对不同类型水体样品硫酸钡沉淀处理效果报道不多, 特别是对有机质含量高的水体样品沉淀的硫酸钡固体是否有纯化作用尚未明确。本文选择硫酸钡高纯试剂以及水体样品沉淀的硫酸钡固体作为研究对象, 采用改进 DDARP 方法纯化后, 借助元素分析仪和稳定同位素质谱仪测定纯化前后硫酸钡固体的氧同位素值, 对比分析该方法的纯化效果。结果表明: ①改进 DDARP 方法主要内容为 20mg 硫酸钡沉淀溶于 30mL DTPA - 氢氧化钠混合溶液, 再沉淀后超纯水洗涤 2 次, 硫酸钡高纯试剂纯化前后氧同位素值没有明显变化, 说明其杂质少, 可直接作为实验室标准使用, 而黄河水硫酸钡沉淀纯化前后氧同位素差异均值为 0.8‰, 说明其杂质较多, 需要纯化。②六种不同类型水体硫酸钡沉淀纯化前后氧同位素差异值范围为 -0.4‰ ~ +1.9‰, 其中溶解性洗衣粉、地下水、河水、生活污水、溶解性化学肥料以及雨水的差异均值分别为 0.7‰、0.2‰、0.3‰、-0.3‰、0.1‰和 1.4‰。③雨水硫酸钡沉淀纯化前后氧同位素差异值较大( +0.5‰ ~ +1.9‰), 与雨水中较高 NO<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub> 摩尔比值(0.2 ~ 1.9, 均值 0.7)有关。污水纯化前后氧同位素差异值为负值( -0.2‰ ~ 0.4‰), 说明纯化方法可以去除有机物干扰。研究认为: 改进 DDARP 方法有效降低了硝酸盐和有机质干扰, 有利于获得更准确的硫酸盐样品氧同位素组成, 可以作为水体硫酸盐氧同位素标准纯化方法。

**关键词:** 水体硫酸盐; 氧同位素; 改进 DDARP 方法; 硝酸盐; 有机物

- 要点:**
- (1) 改进 DDARP 方法主要内容为 20mg 硫酸钡沉淀溶于 30mL DTPA - 氢氧化钠混合溶液, 再沉淀后超纯水洗涤 2 次。
  - (2) 硫酸钡高纯试剂不需要纯化, 可直接作为硫酸盐氧同位素测试实验室标准。
  - (3) 改进 DDARP 方法对天然水体样品硫酸钡沉淀中硝酸盐杂质有去除作用, 对有机物杂质也有去除效果。

**中图分类号:** X826      **文献标识码:** A

硫酸盐硫和氧同位素组成是研究陆地环境以及外太空环境中硫酸盐迁移和转化的关键示踪剂<sup>[1]</sup>, 不但可以示踪硫酸盐(如海水、蒸发盐岩、硫化物矿物以及光化学反应物等)来源<sup>[2]</sup>, 而且可以指示硫酸盐在自然界中反应过程(如生物吸收、硫酸盐还原等)<sup>[2-10]</sup>, 对于理解现在和过去地质历史时期硫酸盐的释放、迁移和沉降等过程十分重要<sup>[1]</sup>, 而精确测定硫酸盐中硫和氧同位素值是解决上述科学问题的重要前提。硫酸盐同位素测定主要借助硫酸钡固体, 溶解态硫酸盐与氯化钡反应生成硫酸钡沉淀,

但是硫酸钡沉淀过程存在的主要问题包括:①过滤后的水体含有碳酸盐,如果不提前酸化( $\text{pH} < 2$ )直接加入氯化钡,会同时生成硫酸钡和碳酸钡沉淀;②水样过滤酸化后,加入氯化钡生成硫酸钡沉淀过程中会包裹部分水体硝酸盐<sup>[2-3,11-12]</sup>和有机物<sup>[3]</sup>。不少研究者对自然水体硫酸盐硫和氧同位素前处理过程及影响因素进行了讨论,如 Kang 等(2012)<sup>[3]</sup>对比分析了离子交换树脂法和野外直接沉淀法对硫酸盐硫和氧同位素测定结果的影响,其中现场树脂富集直接淋洗并沉淀出的硫酸钡(M2)与现场直接过滤并沉淀出硫酸钡(M3)得出的氧同位素值差异不大( $+0.3\text{‰}$ ),说明野外直接过滤沉淀与树脂富集淋洗沉淀同样适用于水体硫酸盐前处理,同时溶解性有机碳(DOC)对直接沉淀法产生的硫酸钡氧同位素干扰不明显,可能与 DOC 含量低有关。Hannon 等<sup>[2]</sup>以及 Michalski 等<sup>[12]</sup>对硫酸钡沉淀过程杂质对氧同位素的影响进行了研究,发现处理过程中  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_3^-$  的混入影响硫酸钡产物的氧同位素组成, $\text{NO}_3^-$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的比例大于 2 时对硫酸钡氧同位素影响最大。

如何去除水体硫酸钡沉淀过程中引入的硝酸盐和有机物,对于准确测定硫酸盐氧同位素值十分必要。虽然 Michalski 等<sup>[12]</sup>给出了校正公式来消除这些因素对硫酸盐氧同位素的影响,但并没有从根本上消除这些干扰物质。Bao(2006)<sup>[11]</sup>在实验室内采用 DDARP 方法处理硫酸钡固体中包裹的硝酸盐,经二次提纯后,硫酸钡沉淀中几乎没有硝酸盐,从而消除了硝酸盐对硫酸盐氧同位素的干扰,但是这一处理方法所采用的自然样品为  $\Delta^{17}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值异常的矿石和土壤,而没有对自然水体沉淀出的硫酸钡样品处理效果进行研究,也没有针对性讨论 DDARP 方法对有机物干扰的处理效果。Xie 等(2016)<sup>[13]</sup>对有机物干扰硫酸盐氧同位素进行了研究,选择高温烘烤硫酸钡沉淀的方式去除有机物,但是实验过程也未对真实水体样品展开研究,同时也未采用 DDARP 来尝试去除有机物的干扰。因此,有必要开展 DDARP 法对天然水体硫酸盐沉淀产生的硫酸钡固体纯化效果方面的研究,重点明确这种纯化方法对不同类型水体样品的处理效果以及硫酸盐氧同位素的干扰因素的具体影响。

鉴于此,本文采用改进的 DDARP 方法,对硫酸钡高纯试剂以及自然水体沉淀出的硫酸钡固体进行纯化,借助元素分析仪和稳定同位素质谱仪测定纯化前后硫酸钡固体的氧同位素值,对比分析该纯化

方法对不同类型水体样品沉淀的硫酸钡固体的纯化效果及可能影响因素,拟建立自然水体样品沉淀生成的硫酸钡固体纯化程序,为准确获取水体硫酸盐氧同位素值奠定基础。

## 1 纯化试验方法

### 1.1 改进的 DDARP 方法

Bao(2006)<sup>[11]</sup>给出的 DDARP 纯化方法,实际配比是 30mg 硫酸钡溶于 15mL DTPA 溶液中,然后将二次沉淀出来的硫酸钡经过三次洗涤后,烘干备用。目前硫酸盐 $^{34}\text{S}$ 同位素测定需要约 1.0mg 硫酸钡, $^{17}\text{O}$ 同位素测定需要约 10mg 硫酸钡即可满足要求,因此,本实验称取约 20mg 硫酸钡固体进行纯化,纯化后的硫酸钡固体质量可以满足后续硫和氧同位素的测定要求。

DTPA(0.05mol/L) - 氢氧化钠(1mol/L)混合溶液的配制<sup>[11]</sup>:DTPA 为分析纯试剂(99%,CAS 编号 67-43-6,阿拉丁试剂),NaOH 为优级纯试剂(99.9%,CAS 编号 1310-73-2,阿拉丁试剂)。该混合溶液现用现配。

将称好的硫酸钡固体置于塑料离心管(聚丙烯 PP 材质,规格 50mL,美国 ThermoFisher 公司)内,加入一定体积 DTPA 和氢氧化钠混合溶液,置于离心管振荡器(KB-5010,其林贝尔仪器公司)上振荡过夜。待硫酸钡固体溶解后,经聚醚砜滤头(PES,孔径 0.22 $\mu\text{m}$ ,直径 25mm,天津津腾实验设备有限公司)过滤后,再加入 5mL 优级纯盐酸(36%~38%,北京化学试剂厂),置于通风橱内敞口放置约 30min。加入预先酸化过的饱和氯化钡溶液(高纯氯化钡,99.99%,CAS 编号 10326-27-9,阿拉丁试剂)5mL,静置过夜。对离心管内溶液进行固液离心(TDL-40C 离心机,上海安亭科学仪器厂)分离,转速设定为 4000r/min,时间 8min,再用超纯水洗涤沉淀至  $\text{Cl}^-$  未检出。最后置于烘箱内于 50℃ 烘干硫酸钡沉淀,用于下一步硫酸盐氧同位素测定。

### 1.2 水体样品硫酸钡沉淀纯化最佳程序的确定

选择高纯硫酸钡试剂(99.99%,CAS 编号 7727-43-7,阿拉丁试剂,代号 A, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = 9.0\text{‰}$ )、美国路易斯安那州立大学实验室硫酸钡标准物质(LSU-BaSO<sub>4</sub>,代号 B, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = 12.9\text{‰}$ )以及实际黄河河水硫酸钡样品(代号 C, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = 6.7\text{‰}$ )作为实验样品,上述样品  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值测试过程如下 1.4 节所述。使用万分之一天平(Quintix224-3CN,德国

赛多利斯公司)准确称取约 20mg 硫酸钡样品,平行置于 50mL 塑料离心管(聚丙烯 PP 材质,美国 ThermoFisher 公司)内,加入的 DTPA - 氢氧化钠混合溶液体积分别为 10mL、20mL 和 30mL,洗涤次数设定为 2 次和 3 次。对比分析不同处理方式得到的硫酸钡氧同位素值与处理前硫酸钡氧同位素值的差异,确定最佳纯化程序。

1.3 最佳纯化方法对含硝酸盐和有机物的水体样品处理效果

根据确定的最佳纯化程序,选择 6 种类型自然样品,分别是洗衣粉( $n=2$ )、地下水( $n=5$ )、河水( $n=6$ )、生活污水( $n=3$ )、化学肥料( $n=3$ )以及雨水( $n=6$ ),对上述样品预处理得到的硫酸钡固体进行纯化,对比分析水体样品纯化前后氧同位素变化趋势及差异原因。

地下水、河水、生活污水和雨水预处理过程:各取水样 1L,经混合纤维滤膜(孔径 0.22 $\mu$ m,直径 50mm,天津津腾实验设备有限公司)过滤后,加入 2mL 优级纯浓盐酸(36% ~ 38%,北京化学试剂厂),混合均匀后确保水体 pH < 2。加入 5mL 饱和氯化钡溶液(高纯氯化钡,99.99%,CAS 编号 10326 - 27 - 9,阿拉丁试剂),静置过夜。硫酸钡浑浊液经聚醚砜滤膜(PES,孔径 0.22 $\mu$ m,直径 50mm,天津津腾实验设备有限公司)过滤后置于坩埚内,在马弗炉于 850 $^{\circ}$ C 烘干 2h<sup>[8,14-16]</sup>,最后得到硫酸钡固体样品。

洗衣粉和化学肥料处理过程<sup>[16-17]</sup>:各取约 1g 的洗衣粉和化学肥料样品,置于塑料瓶内,加入 1L 超纯水(电阻率 18.2M $\Omega$  · cm,美国 Millipore 公司)混合均匀,硫酸钡的预处理方法与上述 4 种水样相同。

1.4 水体样品硫酸钡固体纯化前后氧同位素值( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ )测定

水体样品纯化前后硫酸钡固体的氧同位素测定过程相同,用百万分之一天平(XPS - 6,瑞士梅特勒 - 托利多公司)准确称取硫酸钡固体样品 400  $\pm$  25 $\mu$ g,置于小号银杯(3.3mm  $\times$  5mm,德国元素公司)中,赶净空气后包裹起来,置于固体自动进样器(MAS - 200R,美国 ThermoFisher 公司)内。设置元素分析仪(Flash 2000 HT,美国 ThermoFisher 公司)工作条件(炉温 1380 $^{\circ}$ C,色谱柱温度 85 $^{\circ}$ C),硫酸钡固体样品经玻璃碳还原为 CO 气体,色谱柱分离后通过连续流样品制备专用接口(ConFloIV)导入稳定同位素质谱仪(MAT253)测定氧同位素组成。选择国际标准 NBS127( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}=8.6\text{‰}$ ,VMSOW)<sup>[2,18]</sup>校准待测样品,测试精度优于  $\pm 0.5\text{‰}$ 。

2 结果与讨论

2.1 改进 DDARP 方法对硫酸钡高纯试剂和实际水体样品硫酸钡沉淀的纯化效果

2.1.1 硫酸钡高纯试剂的纯化效果

根据前述实验设计要求,在 A、B 和 C 硫酸钡样品中分别加入 10mL、20mL 和 30mL 的 DTPA - 氢氧化钠混合溶液,并分别用纯水洗涤 2 次和 3 次,测定干燥后硫酸钡的氧同位素值,并与未经纯化处理的硫酸钡氧同位素值进行比较,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,高纯试剂硫酸钡(A 和 B)经不同体积 DTPA - 氢氧化钠混合溶液处理并洗涤后,其  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值与原样品  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值差异不明显,均落在原样品  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值误差范围内,说明硫酸钡标准品 A 和 B 中的硝酸盐等杂质含量很低,处理过程对其  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值影响不大,可以直接作为实验室标准物质使用。

2.1.2 实际水体样品硫酸钡沉淀的纯化效果

实际水体样品硫酸钡固体 C 在纯化处理前后  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值差异明显,处理后样品的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值(均值 + 5.9 $\text{‰}$ ,  $n=5$ )普遍低于处理前  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值(+ 6.7 $\text{‰}$ ),说明直接从水体中沉淀的硫酸钡固体中含有较多硝酸盐等 $^{18}\text{O}$  同位素值较高的杂质,纯化过程对样品中杂质有明显去除效果。

2.1.3 改进的 DDARP 方法纯化程序的确定

Bao(2006)<sup>[11]</sup>选择 15mL DTPA 混合溶液处理 30mg 硫酸钡固体,据前述内容,本项目组选择 20mg 硫酸钡固体作为处理对象,从图 1a 中可以看出,对于硫酸钡高纯试剂以及实际水体硫酸钡固体,经 30mL DTPA - 氢氧化钠混合溶液处理后,洗涤 2 次和 3 次,二者差异性不大,稳定性好,因此选择 30mL DTPA - 氢氧化钠混合溶液。同时从图 1b 可以看出,洗涤 2 次后硫酸钡回收率普遍较高,可能原因是洗涤次数越多,硫酸钡被倾倒入的可能性越大,因此确定洗涤次数为 2 次。所以本实验对实际样品采用的纯化程序确定为:30mL DTPA - 氢氧化钠混合溶液,洗涤 2 次。

2.2 改进 DDARP 方法对不同类型水体样品硫酸钡的纯化效果

采用上述确定的最佳纯化程序,对不同类型水体样品处理后得到的硫酸钡固体进行纯化,对比处理前后硫酸钡  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值变化情况。如图 2 所示,洗衣粉样品处理前后硫酸钡的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值差异范围为 0.3 $\text{‰}$  ~ 1.0 $\text{‰}$ ,均值 0.7 $\text{‰}$ ( $n=2$ );地下水样品处理

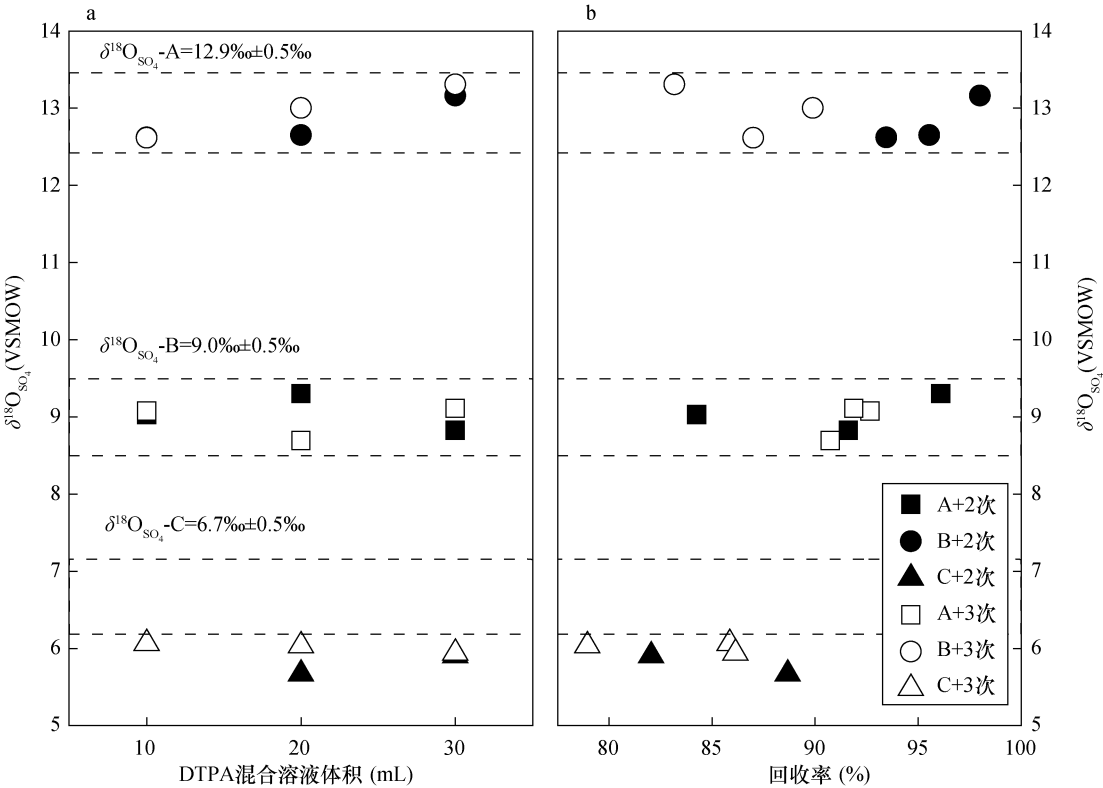


图 1 DTPA - 氢氧化钠混合溶液体积和洗涤次数与  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  关系图

Fig. 1 Relationship between the volume of DTPA - NaOH solution and different washing times with  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  values

前后硫酸钡的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值差异范围为  $-0.4\text{‰} \sim 0.5\text{‰}$ , 均值  $0.2\text{‰}$  ( $n=5$ ); 河水样品处理前后硫酸钡的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值差异范围为  $0.1\text{‰} \sim 0.5\text{‰}$ , 均值  $0.3\text{‰}$  ( $n=6$ ); 污水样品处理前后硫酸钡的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值差异范围为  $-0.2\text{‰} \sim -0.3\text{‰}$ , 均值  $-0.3\text{‰}$  ( $n=3$ ); 化学肥料样品处理前后硫酸钡的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值差异范围为  $-0.2\text{‰} \sim 0.4\text{‰}$ , 均值  $0.1\text{‰}$  ( $n=3$ ); 雨水样品处理前后硫酸钡的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值差异范围为  $0.5\text{‰} \sim 1.9\text{‰}$ , 均值  $1.4\text{‰}$  ( $n=6$ )。

其中, 雨水样品纯化前后硫酸钡的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值差异最大, 说明纯化过程去除了雨水样品硫酸钡沉淀中  $\delta^{18}\text{O}$  值较高的杂质, 如硝酸盐<sup>[11-12]</sup>。污水样品的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  差异值为负值, 处理后硫酸钡  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值有所增大, 说明纯化过程去除了污水样品硫酸钡沉淀中  $\delta^{18}\text{O}$  值较低的杂质, 如有机物<sup>[3,13]</sup>。地下水、河水和化学肥料样品处理前后硫酸钡的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值变化在误差允许范围内 ( $\pm 0.5\text{‰}$ ), 说明这三类样品中的硝酸盐和有机物等物质的含量低, 对硫酸钡沉淀的干扰不大。洗衣粉处理后硫酸钡的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值有较大降低, 说明洗衣粉处理得到的硫酸钡固体中硝酸盐含量不容忽视。

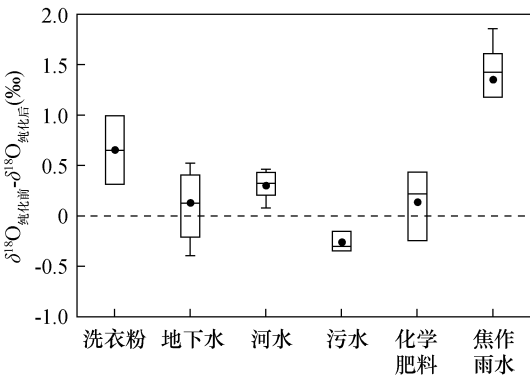


图 2 不同类型天然水体样品硫酸钡固体纯化前后  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值变化图

Fig. 2 Variations of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  value of original and treated barite in different natural water samples

2.3 影响水体样品硫酸钡的氧同位素值的潜在因素

影响水体样品硫酸钡固体的氧同位素值的潜在因素, 主要包括硫酸钡沉淀过程中包裹的硝酸盐以及有机物<sup>[2-3,12-13]</sup>。Hannon 等<sup>[2]</sup> 以及 Michalski 等<sup>[12]</sup> 认为硫酸钡沉淀过程中包裹的硝酸盐对硫酸

盐氧同位素值( $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{17}\text{O}$ )影响较大,当 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  摩尔比值超过 2 时,硝酸盐对氧同位素值的最大贡献接近 7%。本文的研究对象之一雨水样品的  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  摩尔比值范围为 0.2 ~ 1.9 (图 3),雨水中硝酸盐的氧同位素值( $\delta^{18}\text{O}$ )较大(约 50‰ ~ 90‰)<sup>[12]</sup>,少量的硝酸盐会导致硫酸钡固体的氧同位素值增大<sup>[12]</sup>,因此本研究进一步佐证了雨水中硝酸盐对雨水硫酸盐氧同位素的干扰。相比而言,地下水以及河水样品中硝酸盐对硫酸钡固体的氧同位素值影响程度则没有这么明显,其原因之一是这些样品的  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  摩尔比值低(图 3),还可能与硝酸盐的氧同位素值(约 0‰ ~ 20‰)较雨水中硝酸盐的氧同位素值低有关<sup>[19-20]</sup>。

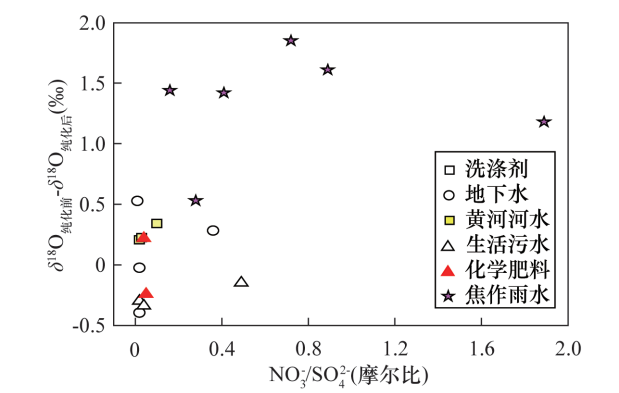


图 3 不同类型天然水体样品硫酸钡固体纯化前后  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值与样品  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  摩尔比值关系

Fig. 3 Relationship between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  value of original and treated barite and molar ratio of  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  in different natural water samples

除了水体中的硝酸盐,其中的有机物也可能对水体样品硫酸盐的氧同位素值产生干扰。污水样品中  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  摩尔比值较低(图 3),纯化前后的氧同位素差异值范围为 -0.2‰ ~ -0.4‰,均值 -0.3‰,说明污水样品硫酸钡沉淀过程中包裹了部分有机物<sup>[13]</sup>。本研究中污水样品中的硫酸钡经 850℃ 烘烤 2 h,温度稍高于 Xie 等(2016)<sup>[13]</sup> 设定最佳温度(800℃),但其中有机物对硫酸钡氧同位素值的影响仍然存在,说明天然样品中的溶解性有机物来源复杂,虽然经过高温处理,但对硫酸钡沉淀仍有一定影响,经过采用改进 DTPA + DDARP 方法处理,有机物有所降低,说明了该方法对硫酸钡沉淀中包裹的有机物也有去除作用。

## 2.4 改进 DDARP 方法对天然水体样品硫酸钡氧同位素处理效果

借助改进 DDARP 方法,分析不同天然水体样品(大气降水、河水、地下水、污水)纯化前后硫酸钡  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值之间的线性关系如下:

大气降水:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4 \text{ 纯化后}} = 0.91 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4 \text{ 纯化前}} - 0.30$   
( $r^2 = 0.95$ )

河水:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4 \text{ 纯化后}} = 0.99 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4 \text{ 纯化前}} - 0.28$   
( $r^2 = 0.99$ )

地下水:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4 \text{ 纯化后}} = 1.02 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4 \text{ 纯化前}} - 0.37$   
( $r^2 = 0.98$ )

污水:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4 \text{ 纯化后}} = 1.08 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4 \text{ 纯化前}} - 0.24$   
( $r^2 = 0.99$ )

如图 4 所示:①除雨水外,其余样品纯化前后硫酸钡的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值有很好的正相关关系(落在 1:1 直线附近);②雨水样品纯化前后硫酸钡的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值相关性稍差( $r^2 = 0.954$ ),与雨水样品处理前硫酸钡样品中的硝酸盐影响有关。③除污水样品外,其余天然水体样品纯化前后硫酸钡的氧同位素值多数有所降低,说明该方法可以有效去除天然水体样品硫酸钡沉淀过程中包裹的硝酸盐以及有机物,对于准确测定水体溶解性硫酸盐氧同位素值( $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{17}\text{O}$ )具有重要的现实意义。

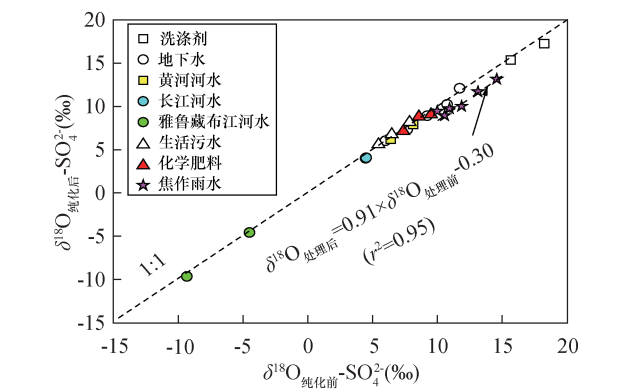


图 4 不同类型天然水体样品硫酸钡固体处理前后  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值关系图

Fig. 4 Relationship between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  of original and treated barites in different natural water samples

## 3 结论

本文针对天然水体样品硫酸盐处理过程中引入的硝酸盐和有机物等杂质干扰硫酸盐氧同位素测定

的问题,采用改进的 DDARP 方法纯化硫酸钡样品,探讨最佳处理程序和潜在影响因素,主要得出以下结论:①天然水体样品硫酸钡沉淀最佳纯化程序为:20mg 硫酸钡溶于 30mL DTPA - 氢氧化钠混合溶液中,溶解完毕,过滤后加入 5mL 盐酸,用超纯水洗涤重新生成的硫酸钡沉淀 2 次,于 50℃ 烘箱中烘干备用。②高纯硫酸钡试剂不需要纯化,可以作为实验室硫酸盐氧同位素标准直接使用。③干扰天然水体样品硫酸盐氧同位素值的最大因素是硝酸盐和有机物,其中硝酸盐对雨水硫酸盐的氧同位素值干扰最大,经纯化后硫酸盐氧同位素值平均降低 1.4‰;有机物对污水硫酸盐的氧同位素值干扰最大,经纯化后硫酸盐的氧同位素值升高约 0.3‰。

研究表明,改进的 DDARP 方法有效减少了样品中的硝酸盐和有机物杂质对硫酸盐氧同位素测定的干扰,适用于天然水体样品硫酸盐氧同位素纯化过程。

#### 4 参考文献

- [1] Le Gendre E, Martin E, Villemant B, et al. A simple and reliable anion-exchange resin method for sulfate extraction and purification suitable for multiple O- and S-isotope measurements [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2017, 31(1): 137 - 144.
- [2] Hannon J E, Boehlke J K, Mroczkowski S J. Effects of nitrate and water on the oxygen isotopic analysis of barium sulfate precipitated from water samples [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2008, 22(24): 4109 - 4120.
- [3] Kang P G, Mayer B, Mitchell M J. Comparison of sample preparation methods for stable isotope analysis of dissolved sulphate in forested watersheds [J]. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2012, 48(3): 410 - 420.
- [4] Li X, Gan Y, Zhou A, et al. Hydrological controls on the sources of dissolved sulfate in the Heihe River, a large inland river in the arid northwestern China, inferred from S and O isotopes [J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 35: 99 - 109.
- [5] Li X, Gan Y, Zhou A, et al. Relationship between water discharge and sulfate sources of the Yangtze River inferred from seasonal variations of sulfur and oxygen isotopic compositions [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 153: 30 - 39.
- [6] Li X, Zhou A, Gan Y, et al. Controls on the  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of dissolved sulfate in the Quaternary aquifers of the North China Plain [J]. *Journal of Hydrology*, 2011, 400(3-4): 312 - 322.
- [7] 李小倩, 刘运德, 周爱国, 等. 长江干流丰水期河水硫酸盐同位素组成特征及其来源解析 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2014, 39(11): 1647 - 1654.  
Li X Q, Liu Y D, Zhou A G, et al. Sulfur and oxygen isotope compositions of dissolved sulfate in the Yangtze River during high water period and its sulfate source tracing [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geoscience*, 2014, 39(11): 1647 - 1654.
- [8] 张东, 黄兴宇, 李成杰. 硫和氧同位素示踪黄河及支流河水硫酸盐来源 [J]. *水科学进展*, 2013, 24(3): 418 - 426.  
Zhang D, Huang X Y, Li C J. Sources of riverine sulfate in Yellow River and its tributaries determined by sulfur and oxygen isotopes [J]. *Advance in Water Science*, 2013, 24(3): 418 - 426.
- [9] 魏英, 郭照冰, 葛鑫, 等. 硫氧同位素示踪南京北郊大气 PM<sub>2.5</sub> 中硫酸盐来源 [J]. *环境科学*, 2015, 36(4): 1182 - 1186.  
Wei Y, Guo Z B, Ge X, et al. Tracing sources of sulfate aerosol in Nanjing northern suburb using sulfur and oxygen isotopes [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(4): 1182 - 1186.
- [10] 郭照冰, 吴梦龙, 刘凤玲, 等. 北京大气气溶胶中硫氧稳定同位素组成研究 [J]. *中国科学(地球科学)*, 2014, 44(7): 1556 - 1560.  
Guo Z B, Wu M L, Liu F L, et al. Multiple sulfur and oxygen isotopes in Beijing aerosol [J]. *Science China (Earth Sciences)*, 2014, 44(7): 1556 - 1560.
- [11] Bao H. Purifying barite for oxygen isotope measurement by dissolution and reprecipitation in a chelating solution [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(1): 304 - 309.
- [12] Michalski G, Kasem M, Rech J A, et al. Uncertainties in the oxygen isotopic composition of barium sulfate induced by coprecipitation of nitrate [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2008, 22(19): 2971 - 2976.
- [13] Xie L, Spiro B, Wei G. Purification of BaSO<sub>4</sub> precipitate contaminated with organic matter for oxygen isotope measurements ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\Delta^{17}\text{O}$ ) [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2016, 30(14): 1727 - 1733.
- [14] 李干蓉, 刘从强, 陈稼, 等. 丰水期乌江上游干流水库 - 河流体系硫同位素组成 [J]. *长江流域资源与环境*, 2009, 18(4): 350 - 355.  
Li G R, Liu C Q, Chen C, et al. Sulfur isotope composition of river channel and reservoir water in upper

reaches of Wujiang River in high flow season [ J ].  
Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2009,  
18(4) :350 – 355.

[ 15 ] 张东,刘松韬,张永领,等. 黄河水沙调控过程中河水  
溶解性硫酸盐硫和氧同位素组成特征[ J ]. 生态学杂  
志, 2018, 37(3) :723 – 733.

Zhang D, Liu S T, Zhang Y L, et al. Characteristics of  
sulfur and oxygen isotopes of dissolved sulfate in  
reponse to water-sediment controlling in the Yellow  
River[ J ]. Chinese Journal of Ecology, 2018, 37 ( 3 ) :  
723 – 733.

[ 16 ] Zhang D, Li X D, Zhao Z Q, et al. Using dual isotopic  
data to track the sources and behaviors of dissolved  
sulfate in the Western North China Plain [ J ]. Applied  
Geochemistry, 2015, 52 :43 – 56.

[ 17 ] Hosono T, Wang C H, Umezawa Y, et al. Multiple isotope  
( H, O, N, S and Sr ) approach elucidates complex  
pollution causes in the shallow groundwaters of the Taipei  
urban area[ J ]. Journal of Hydrology, 2011, 397( 1 – 2 ) :  
23 – 36.

[ 18 ] Torres M A, West A J, Li G. Sulphide oxidation and  
carbonate dissolution as a source of CO<sub>2</sub> over geological  
timescales[ J ]. Nature, 2014, 507 :346 – 349.

[ 19 ] Kaown D, Koh D C, Mayer B, et al. Identification of  
nitrate and sulfate sources in groundwater using dual  
stable isotope approaches for an agricultural area with  
different land use ( Chuncheon, Mid-Eastern Korea ) [ J ].  
Agriculture Ecosystems & Environment, 2009, 132 ( 3 –  
4 ) :223 – 231.

[ 20 ] Bardhan P, Naqvi S W A, Karapurkar S G, et al. Isotopic  
composition of nitrate and particulate organic matter in a  
pristine dam reservoir of Western India : Implications for  
biogeochemical processes [ J ]. Biogeosciences, 2017, 14  
( 4 ) :767 – 779.

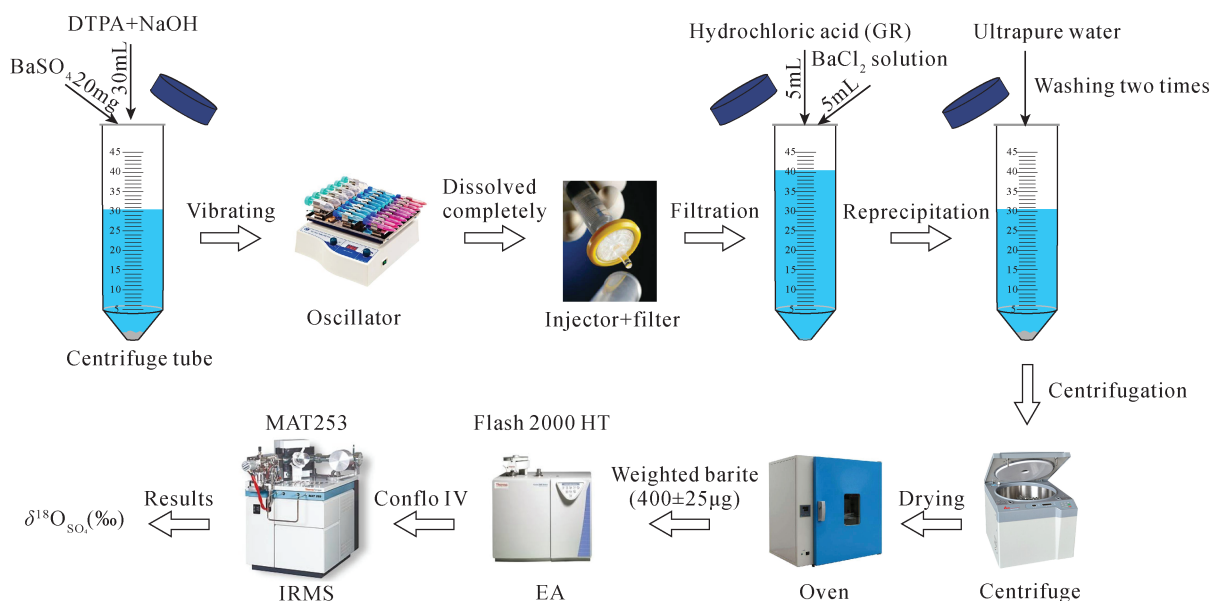
# Application of Modified DDARP Method for Purification of Barite in Natural Water Samples

ZHANG Dong, LI Yu-hong, ZHANG Hong-yu, HAO Wei-bo, YAN Wen-rong, YANG Wei, JIA Bao-jun  
( School of Resources & Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China )

## HIGHLIGHTS

- ( 1 ) The procedure of modified DDARP method was that 20mg barite was dissolved in 30mL DTPA-NaOH solution, and washed 2 times with ultrapure water after reprecipitation.
- ( 2 ) High grade barite reagent was not necessary to be purified and could be directly used as laboratory standard material for determination of sulfate oxygen isotope values.
- ( 3 ) The modified DDARP method was useful for eliminating nitrate and organic matter encapsulated in barite precipitated from natural water samples.





## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) dissolution and reprecipitation (DDARP) method is used frequently to eliminate encapsulated nitrate during barite precipitation. However, the effect of DDARP on barite precipitated from different kinds of natural water is rarely reported, particularly it is not clear whether the DDARP method plays a role in eliminating the effect of organic matter on barite from organic-rich water samples.

**OBJECTIVES:** To obtain more accurate sulfate oxygen isotope values, using the modified DDARP method and identify the factors affecting the oxygen isotope values of barite from natural water samples.

**METHODS:** Element Analyzer (EA) coupled with Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS) was used to determine the oxygen isotope values of original and purified barite.

**RESULTS:** After purification, oxygen isotope values of high grade barite reagent show little variations, indicating that purification of high grade barite reagent is not needed and it can be directly used as the laboratory standard. However, oxygen isotope values of barite from Yellow River water have large variations from 0.6 to 1.0 with an average of 0.8‰, indicating that it is necessary to purify natural water barite. The differences in oxygen isotope values between original and purified barite from natural water samples vary from -0.4‰ to +1.9‰, and the average differences of oxygen isotope values are 0.7‰, 0.2‰, 0.3‰, -0.3‰, 0.1‰ and 1.4‰ for dissolved detergent, groundwater, river water, sewage, dissolved fertilizer, and rainwater, respectively. The large positive differences of oxygen isotope values (from +0.5‰ to +1.9‰) between original and purified barite is found in rainwater samples due to nitrate encapsulated in barite, which is related to the high molar ratio of nitrate to sulfate in rainwater (from 0.2 to 1.9 with an average of 0.7). The negative differences of oxygen isotope values (from -0.2‰ to 0.4‰) are observed in sewage with respect to the organic matter encapsulated in barite from organic-rich sewage, suggesting that the purification method can remove organic interference.

**CONCLUSIONS:** The modified DDARP method works well in eliminating nitrate and organic matter encapsulated in barite. It can be used to purify barite to obtain more accurate oxygen isotope values of sulfate in natural water samples. The proposed method can be used as a standard purification method for water body sulfate oxygen isotope determination.

**KEY WORDS:** dissolved sulfate; oxygen isotope; modified DDARP method; nitrate; organic matter