

金贵善, 刘汉彬, 韩娟, 等. 镀镍碳为还原剂在线高温裂解法测定硫酸钡中氧同位素组成[J]. 岩矿测试, 2019, 38(4): 365 - 372.

JIN Gui-shan, LIU Han-bin, HAN Juan, et al. Determination of Oxygen Isotopic Composition in Barium Sulfate by Online Pyrolysis Method with Nickel-plated Carbon as Reductant[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(4): 365 - 372.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201809090103】

镀镍碳为还原剂在线高温裂解法测定硫酸钡中氧同位素组成

金贵善, 刘汉彬*, 韩娟, 李军杰, 张建锋, 张佳, 石晓
(核工业北京地质研究院, 北京 100029)

摘要: 测定矿物或水中硫酸根的氧同位素组成($\delta^{18}\text{O}$)能够识别物质来源及转化过程,常用的方法是将硫酸根转化为硫酸钡再用离线或在线法测试其 $\delta^{18}\text{O}$ 值。目前普遍采用1420℃在线测试硫酸钡的氧同位素组成,该方法极易缩短反应炉的寿命,通过添加还原剂碳可以降低反应温度,但是已有报道对于添加还原剂后的反应温度讨论较少。本文选择镀镍碳(Ni-C)作为还原剂,将样品经Ni-C高温处理后进行一系列条件实验,确认了采用元素分析仪-稳定同位素质谱仪(EA-IRMS)测定硫酸钡中氧同位素组成的分析的关键技术参数:硫酸钡在线反应温度为1350℃;Ni-C与硫酸钡样品量的质量比范围选择0.73~2.15;为了获得更加精确的数据,硫酸钡与Ni-C用量都控制在 $700 \pm 100 \mu\text{g}$ 。在以上实验条件下,EA/HT-IRMS测定硫酸钡 $\delta^{18}\text{O}$ 值的精密密度为 $\pm 0.12\% \sim \pm 0.26\%$,优于在线法已报道的精密密度 $\pm 0.20\% \sim \pm 0.50\%$ 。本方法在满足测试精密度的前提下,通过添加Ni-C降低了硫酸钡在线反应温度,延长了反应炉使用寿命。

关键词: 硫酸钡;元素分析-稳定同位素质谱法;氧同位素;镀镍碳;在线高温裂解

要点:

- (1) 选取硫酸钡进行硫酸根的氧同位素组成分析减少了氧同位素组成的干扰。
- (2) 添加镀镍碳可以降低在线测试硫酸钡氧同位素组成的反应温度。
- (3) EA-IRMS法分析硫酸钡氧同位素组成的准确度与本底、反应温度、镀镍碳添加比例、 BaSO_4 样品量有关。

中图分类号: O657.63; O613.3 文献标识码: A

硫酸盐广泛分布于自然界的岩石圈与水圈之中,硫酸盐矿物氧同位素组成可以提供其形成过程和条件的信息,常常被用于研究地下水的水质演化、河水溶解性硫酸盐来源和主要控制因素、硫酸溶洞的形成过程、污染源、古海洋的重建、微生物对硫酸盐的还原作用等^[1-6]。

目前,硫酸盐的氧同位素分析一般是将硫酸盐转化为硫酸银(Ag_2SO_4)或硫酸钡(BaSO_4)^[7],在形成沉淀的过程中,过量的 AgNO_3 容易被 Ag_2SO_4 沉淀包裹而影响硫酸根的氧同位素组成,因此,常用的方法是添加氯化钡(BaCl_2)将硫酸盐转化为 BaSO_4 ,

然后测定硫酸钡的氧同位素组成($\delta^{18}\text{O}$)^[8],主要分为离线法和在线连续流方法。离线法主要有氟化法和碳还原法^[9-11],其分析流程复杂,样品结果受人为操作干扰大,此外,氟化法所使用的五氟化溴、氟气等强氧化性气体危险性高,因而应用较少。在线连续流高温分解固体有机物的概念于1993年由Gygli^[12]提出,之后Werner等^[13]及Koziet^[14]改进了Gygli方法^[12],将元素分析仪(EA)与稳定同位素质谱仪(IRMS)联接,氦气作为载气,分别于1080℃及1300℃高温下用玻璃碳将有机物分解转化为CO,测定其氧同位素组成。方玲等^[15]应用高温裂解法

收稿日期: 2018-09-09; 修回日期: 2019-03-11; 接受日期: 2019-04-09

基金项目: 国家重点研发计划项目“华南热液型铀矿基地深部探测技术示范”(2017YFC0602600)

作者简介: 金贵善,高级工程师,主要从事同位素地球化学研究。E-mail: 16626162@qq.com。

通信作者: 刘汉彬,研究员,主要从事同位素地球化学研究。E-mail: hanbinliu@sina.com。

(HT)在1325℃下对高氯酸盐进行氧同位素测试,测试精密密度为 $\pm 0.3\text{‰}$ 。这些方法的发展,促使在线高温裂解法测定含氧无机盐类氧同位素的测试技术逐渐应用于BaSO₄氧同位素的在线测试。

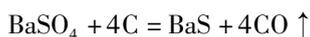
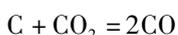
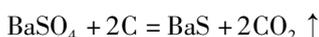
为了获得准确的BaSO₄氧同位素组成,需要更高的温度才能将BaSO₄完全分解。Kornexl等^[16]、Michalski等^[17]以及Sharp等^[18]将在线高温裂解BaSO₄的反应温度分别提高到1400℃、1425℃及1450℃,高温下分解产生的氧气或含氧化合物与玻璃碳粒还原反应生成CO,通过CO测试其氧同位素组成,测试精密密度分别为 $\pm 0.5\text{‰}$ 、 $\pm 0.2\text{‰}$ 及 $\pm 0.2\text{‰}$ 。但反应炉长时间维持1400℃以上的高温,这对于炉膛也是一个考验。为了降低BaSO₄的在线裂解温度,Böhke等^[19]将碳粉与BaSO₄样品混合装入银杯后在线进样,反应温度降低至1325℃,其 $\delta^{18}\text{O}$ 的重现性为 $\pm 0.2\text{‰} \sim \pm 0.3\text{‰}$ 。Morrison^[20]使用镀镍碳(Ni-C)与BaSO₄样品混合装入锡杯后通过EA进样,进一步将反应温度降低至1260℃。

从前人研究成果^[16-19]可以看出,在线高温裂解法测定BaSO₄氧同位素组成的测试精度一般优于 $\pm 0.5\text{‰}$,但是不添加还原剂直接在线高温裂解BaSO₄反应温度为1400~1450℃,长时间1400℃以上的高温工作极易缩短反应炉的寿命,并且背景值 $m/z=28, 29, 30$ 离子流强度较高,过高的背景值影响测试准确度。BaSO₄样品与碳粉或Ni-C混合后在线进样,可以降低反应温度,但对于碳粉或Ni-C是否有本底以及如何处理的方法未见报道。Morrison^[20]报道的反应温度可以低至1260℃,但只是在一篇应用简报中对此分析方法作简单描述,其测试精密密度没有给出。除了上述问题,关于在线高温裂解法测试BaSO₄氧同位素组成的关键技术参数与影响因素也缺乏系统性探讨。因此,本文添加Ni-C作为还原剂,与BaSO₄样品混合均匀后包裹于银杯进样,开展了本底、Ni-C、反应温度、样品质量等条件参数对EA/HT-IRMS系统测定BaSO₄氧同位素组成的准确度与精密度的影响研究,以拓展该同位素测试技术的应用范围。

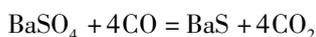
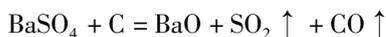
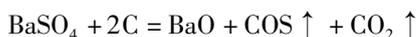
1 实验部分

1.1 实验主要原理

硫酸钡与碳在高温下可发生以下化学反应:



也可能存在如下的副反应:



上述化学反应中,BaSO₄中的O全部转化为CO,是氧同位素组成测试的关键因素。为了实现BaSO₄氧同位素组成的准确测定,设置离子源发射电流为1.5mA,Conflo IV的氦气载气压力为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$,EA/HT系统氦气载气流量为90mL/min,参考气Reference流量为225mL/min,色谱分离柱温度为70℃,反应管的填充方案与徐文等^[21]报道的相同。测试流程为:称取一定质量BaSO₄样品与Ni-C,装入银杯中用镊子压紧,样品经固体自动进样器送入反应管,BaSO₄样品与Ni-C在高温下发生还原反应生成CO,CO在高纯氦气载气的吹扫下通过水阱,进入柱温70℃的不锈钢色谱柱(1m×6mm×5mm,内填5Å分子筛),与N₂(图1)有效分离后的CO进入Conflo IV气体接口装置分流,最后导入气体稳定同位素比值质谱仪(IRMS)中测试 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值。

1.2 仪器装置和材料

本实验测试装置主要有气体同位素质谱仪(IRMS)、元素分析仪(EA/HT)、气体接口装置(Conflo IV),均为美国ThermoFisher公司产品。

反应管主要由陶瓷管、玻璃碳管以及内部填充的银丝、石英棉、玻璃碳粒、石墨坩埚、石墨管组成,均产自美国ThermoFisher公司。

包裹BaSO₄样品所用的银杯及还原剂镀镍碳为SANTIS Analytical AG公司产品。实验所用国际参考物质NBS-127、IAEA-SO-5以及条件试验样品STLS均为BaSO₄固体。

载气(氦气)及参考气(CO)气体纯度为99.999%,北京氦谱北分气体工业有限公司产品。

2 结果与讨论

2.1 本底的影响

BaSO₄氧同位素组成的在线测定方法中,本底主要有三个方面,其中氦气及仪器造成的CO本底主要影响峰形的基线,另外两个因素银杯及Ni-C可能含有氧,与BaSO₄中的氧产生混染。不消除这些因素都可能对实验结果产生影响,进而引起BaSO₄氧同位素组成测试偏差。

(1) 氦气及仪器

氦气及仪器造成的 CO 本底主要影响峰形的基线,必须严格控制 $m/z = 28$ 、29、30 离子流强度在 200mV 以内,并确保稳定。本底过高或者不稳定,在样品测试时均会对峰形造成影响,进而影响测试的准确度。实验发现,测试一定数量的样品之后,色谱柱可能会吸附杂质气体,导致背景值升高。因此,测试前需要对色谱柱进行 150℃ 的高温过夜烘烤,之后降温至 70℃。烘烤后发现,背景 $m/z = 28$ 、29、30 离子流强度显著下降。

(2) 银杯

银杯在空气中放置一段时间后可能发生氧化变成黄色,形成 Ag_2O 。被氧化的银杯在高温下与 C 反应生成 CO,与 $BaSO_4$ 产生的 CO 形成混染,对测试结果产生干扰。因此,需要挑选洁净的银杯进行本底实验。实验结果表明,洁净空银杯基本不产生 CO 离子流,不会影响 $BaSO_4$ 样品测试。

(3) Ni - C

Ni - C 具有催化还原性能,可以有效改善 $BaSO_4$ 的反应进程,既能降低 $BaSO_4$ 的高温分解温度,又能促进 CO 的生成。但 Ni - C 作为还原剂, Ni - C 可能会发生氧化或者吸附含氧物质,在高温下与 C 反应生成 CO,影响测试结果。

称取 2000 μg 没有经过高温处理的 Ni - C 进行实验,如图 1 中 1 所指的实线部分, $m/z = 28$ 离子流强度大约 100mV,推测为镍氧化或者吸附水产生的本底。为了除掉 Ni - C 中的氧,在 1350℃ 高温氦气流下进行 2h 以上的灼烧,通过质谱仪可以明显地监测到 $m/z = 28$ 离子流强度开始升高,最高可达数千 mV,之后逐渐降低至正常水平。降温后再次称取 2000 μg 的 Ni - C 进行实验,2000 μg 的 Ni - C 形成的峰形如图 1 中 2 所指虚线部分,CO 形成小突起,其离子流强度小于 50mV,对于离子流强度高达 10000mV 的样品峰来说,小于 50mV 对样品测试的影响可以忽略^[16]。

综上所述,将氦气及仪器形成 CO 离子的背景值控制在 200mV 以内,挑选洁净银杯,对 Ni - C 高温处理后装入银杯进样,形成的本底小于 50mV,满足以上条件,方可添加 Ni - C 进行 $BaSO_4$ 样品高温裂解实验。

2.2 反应温度的影响

在不添加还原剂的情况下,为保证较好的测试精密性及 $BaSO_4$ 瞬间完全分解,需要 1420℃ 以上的高温^[15-17],但是,一个序列分析样品一般在 50 个以上,通常将样品加入自动进样器过夜测试,长时间在

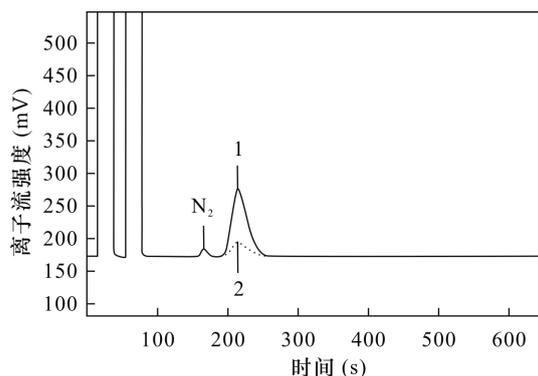


图 1 Ni - C 产生 CO 峰形示意图

Fig. 1 Schematic diagram of CO peak shape of Ni - C

1420℃ 以上的高温下工作,加热炉的使用寿命会受到极大影响。为了降低反应温度,出现了将碳粉或者 Ni - C 与 $BaSO_4$ 样品混合后进样的在线分析方法。Böhlke 等^[19]将碳粉与 $BaSO_4$ 样品混合后在线进样,反应温度降低至 1325℃,但是该文中绝大部分篇幅在讨论硝酸盐的氧同位素组成测试,对于 $BaSO_4$ 样品测试只是简单描述,仅仅给出 1325℃ 下的测试数据,没有进行温度序列的细致分析。Morrison^[20]使用 Ni - C 与 $BaSO_4$ 样品混合装入锡杯后进样,将反应温度降低至 1260℃,对于测试过程并没有进行详细报道,另外,虽然温度降低了,但是锡杯容易升华并凝固于反应管内壁,造成反应管的清理难度增加。

为了获得详细的实验数据以及最佳的 $BaSO_4$ 高温裂解温度,本实验使用 $m/z = 28$ 离子流强度/质量 (mV/ μg) 代表 $BaSO_4$ 分解的完全程度。该值越高,反应越充分。温度逐渐升高,若该值稳定在一定范围,认为反应完全。不添加 Ni - C,进行了 1150 ~ 1450℃ 共 10 个温度点的 $BaSO_4$ 高温裂解试验,反应温度从 1150℃ 升高到 1325 ~ 1400℃ 区间, $m/z = 28$ 的离子流强度与 $BaSO_4$ 质量比值从 8.4mV/ μg 升高到 15.8mV/ μg 左右,反应不完全;随着温度升高到 1425 ~ 1450℃ 区间时,该比值继续增加到 16.6 mV/ μg 左右后趋于稳定(图 2a),该温度范围与国外学者^[16-18]研究成果基本吻合。由图 2b 可以看出,当温度在 1425℃ 以上时,两个 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 $8.57\% \pm 0.07\%$,更接近其离线定值。因此,可以确定 $m/z = 28$ 的离子流强度/ $BaSO_4$ 质量比值达到 16.6 mV/ μg 作为 $BaSO_4$ 反应完全的参数指标。

将 Ni - C 与 $BaSO_4$ 样品 STLS 混合均匀后进样,由图 2c 可以看出,反应温度从 1150℃ 升高时, $m/z = 28$ 的离子流强度/ $BaSO_4$ 质量比值从 11.5mV/ μg 逐

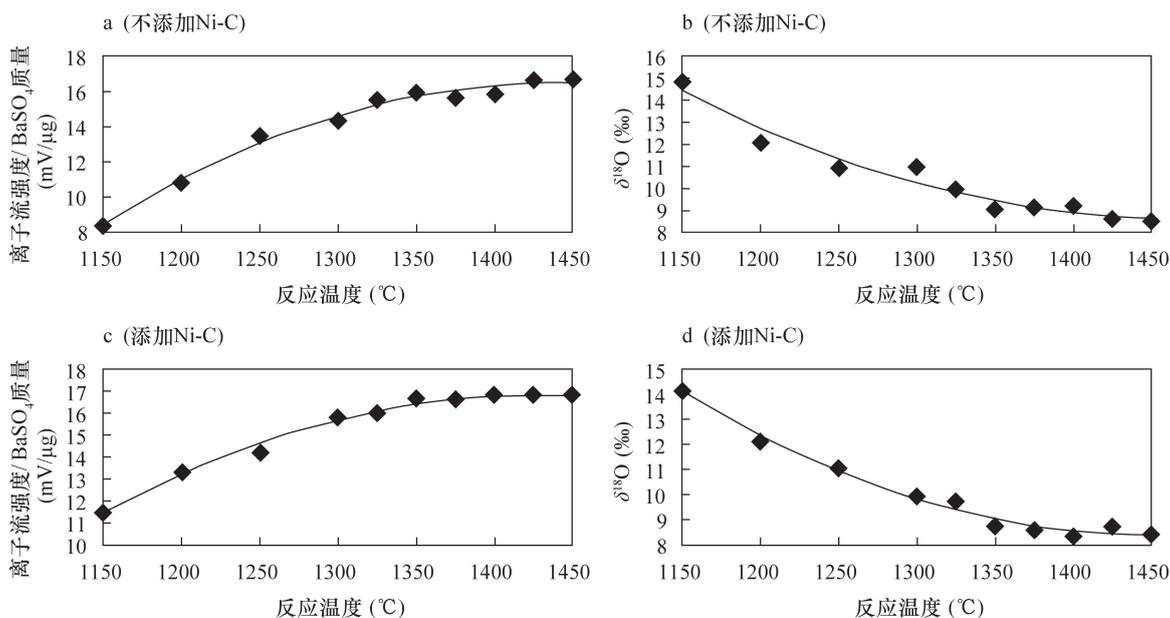


图2 反应温度与离子强度/质量和 $\delta^{18}\text{O}$ 关系图

Fig. 2 Correlation between the reaction temperature and ratio of the signal intensity to mass and $\delta^{18}\text{O}$

渐增大,当达到 1350°C 以上时,与上述 1425°C 以上的离子流强度/ BaSO_4 质量比值一致,稳定在 16.6 $\text{mV}/\mu\text{g}$ 左右,表明 BaSO_4 反应完全。该趋势与 BaSO_4 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化(图 2d)极为吻合,当温度处于 1350°C 以上时, $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $8.56\text{‰} \pm 0.19\text{‰}$,趋于稳定,且与 BrF_5 离线制样测得的 $\delta^{18}\text{O}$ 值 $8.49\text{‰} \pm 0.22\text{‰}$ 在误差范围内。

在不添加 Ni - C 以及添加 Ni - C 两种情况下,在 1150 ~ 1450°C 共 10 个温度点分别运用在线高温裂解法对 BaSO_4 氧同位素组成进行了测试研究,认为添加 Ni - C 作为还原剂,可以将 BaSO_4 裂解温度降低至 1350°C, $\delta^{18}\text{O}$ 测试精密度为 $\pm 0.20\text{‰}$,优于在 1420°C 以上测试获得的精密度 ($\pm 0.20\text{‰} \sim \pm 0.50\text{‰}$)^[16-18],既保证了精密度满足要求,也达到降低反应温度的目的。

2.3 Ni - C 与 BaSO_4 质量比的影响

Ni - C 与 BaSO_4 质量比影响 BaSO_4 瞬间反应程度,按照化学方程式计算 C 与 BaSO_4 全部生成 CO 的摩尔比值为 4,换算成质量比值大约为 0.25, Ni - C 中的 C 含量大约 70%,使用 Ni - C 与 BaSO_4 完全反应的质量比值为 0.36。实际测试过程中,为了保证反应完全,需要加入过量的还原剂 Ni - C。万德芳等^[9]采用离线制样使用石墨粉与硫酸钡的质量比为 2; Böhle 等^[19]通过在线高温裂解法,将 500 μg 石墨粉与 750 μg 硫酸钡混合后装入银杯进样,质量比例约为 0.67; Fourel 等^[22]使用 Ni - C 与 Ag_2SO_4

质量比值大约 1。以上离线及在线制样获得的 $\delta^{18}\text{O}$ 测量精密度为 $\pm 0.20\text{‰}$ 。而在实际称样时,由于样品量是 μg 级,准确称量比较困难,因此考虑确定一个大概的 Ni - C/ BaSO_4 质量比值范围,对于样品分析人员更加具有实用性。

针对上述问题,配制不同质量比的 Ni - C 与 BaSO_4 混合后进样,在 1350°C 下进样 6 次, $\delta^{18}\text{O}$ 测试结果列于表 1。当 Ni - C/ BaSO_4 质量比值为 0.35 时,该比值略小于 Ni - C 与 BaSO_4 完全反应的质量比值 0.36,离子流强度/ BaSO_4 质量比值为 16.13,峰形出现拖尾现象,进一步证明了瞬间反应不完全;当 Ni - C/ BaSO_4 质量比值为 0.73 ~ 3.34 时,反应较为完全,质量比值为 3.34 时的 $\delta^{18}\text{O}$ 值出现异常,推测为过量的 Ni - C 干扰了 BaSO_4 分解反应,其影响机制尚不清楚。除掉第 1 次及第 6 次的测定值,

表 1 不同 Ni - C/ BaSO_4 质量比值测试数据

Table 1 Measurement results for different ratio of Ni - C/ BaSO_4

参数	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次
BaSO_4 质量 (μg)	791	778	793	725	738	708
Ni - C 质量 (μg)	279	570	931	1182	1588	2362
Ni - C/ BaSO_4 质量比值	0.35	0.73	1.17	1.63	2.15	3.34
离子流强度 (mV)	12759	12943	13108	12132	12318	11845
离子流强度/ BaSO_4 质量比值 ($\text{mV}/\mu\text{g}$)	16.13	16.64	16.53	16.73	16.69	16.73
$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	8.48	8.52	8.59	8.69	8.39	7.97

Ni - C/BaSO₄质量比值范围为 0.73 ~ 2.15 时, $\delta^{18}\text{O}$ 四次测试平均值为 $8.55\% \pm 0.13\%$ 。相对于其他研究成果^[19,22], 本实验中 C 与 BaSO₄ 的质量比值范围更加宽泛, 更加有利于样品的称量; 另外, $\delta^{18}\text{O}$ 精密密度优于 $\pm 0.20\%$, 与他人研究^[19-20]一致。

2.4 样品质量的影响

样品质量对于同位素测试结果的影响可以用线性来考量, 仪器的线性主要由参考气来测试。查向平等^[23]研究发现, 实际分析测试过程中, 样品⁴⁴CO₂ 离子强度在 2000 ~ 6000mV 能够获得相对稳定和高精度的同位素比值, 此时 $\delta^{18}\text{O}$ 值与离子流强度的线性小于 $0.1\%/V$; 韩娟等^[24]对不同质量的硫化银样品进行测试后认为, 需要严格控制样品量在 $420 \pm 50\mu\text{g}$, 才能满足 $\delta^{34}\text{S}$ 的测试精密密度优于 $\pm 0.2\%$ 的要求。借鉴上述研究成果, 本实验称取不同质量的 BaSO₄ 样品来测试其线性, 并且控制 BaSO₄ 在一定的质量范围内, 满足线性指标小于 $0.1\%/V$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 测试精密密度优于 $\pm 0.2\%$ 的要求, 这对于实际操作更加具有指导意义。

称取 305 ~ 1052 μg 范围内共 9 个不同质量的 BaSO₄ 样品 STLS, 同时称取大约等量的 Ni - C, 混合后分别进行试验, 测试结果列于表 2。可见 BaSO₄ 样品质量与 m/z 28 离子流强度 (V) 的线性关系为 $y = 59.72x + 6.716$, 即每 60 μg 的 BaSO₄ 样品产生约 1V 的 m/z 28 离子流强度; $\delta^{18}\text{O}$ 值与 m/z 28 离子流强度 (V) 的线性关系为 $y = -0.079x + 9.605$, 表明 m/z 28 离子流强度每变化 1V, 对 $\delta^{18}\text{O}$ 值的影响为 0.08% ; BaSO₄ 样品质量与 $\delta^{18}\text{O}$ 的线性关系为 $y = -0.001x + 9.614$, 表示 1 μg 的 BaSO₄ 样品质量变化引起 $\delta^{18}\text{O}$ 的测试偏差为 0.001% 。由以上关系式可以计算出 BaSO₄ 中 $\delta^{18}\text{O}$ 的精密密度达到 $\pm 0.2\%$, 需要控制 BaSO₄ 样品质量差在 200 μg 以内。选取 636 ~ 822 μg 共 4 个样品计算其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值为 $8.65\% \pm 0.06\%$, 测试结果稳定且与离线定值在误差范围内。

表 2 BaSO₄ 不同样品量测试数据

Table 2 Measurement results for different amounts of BaSO₄ sample

参数	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	第 7 次	第 8 次	第 9 次
BaSO ₄ 质量 (μg)	305	392	519	636	703	802	822	939	1052
Ni - C 质量 (μg)	292	376	505	739	766	1279	675	946	1105
m/z 28 离子流强度 (V)	4.88	6.40	8.73	10.63	11.72	13.30	13.59	15.61	17.44
$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ ($\%$)	8.99	9.33	8.92	8.72	8.67	8.58	8.63	8.33	8.14

该质量范围与 Böhlke 等^[19] 的样品用量吻合。因此, 考虑将 Ni - C 及 BaSO₄ 样品量控制在 $700 \pm 100\mu\text{g}$, 测试 BaSO₄ 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值精密密度可以达到 $\pm 0.2\%$ 左右。

2.5 方法准确度和精密密度

在以上实验的基础上, 为了验证 EA/HT - IRMS 法测定 BaSO₄ 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值的有效性, 选用 BaSO₄ 标准物质进行验证。查向平等^[25] 认为标准物质应该与分析的样品具有相同或类似的化学组分, 最好的方案是基于线性回归的两点或多点标准化方法。由于储存及同位素稳定性方面等原因, 目前 BaSO₄ 给出 $\delta^{18}\text{O}$ 参考值的只有 NBS - 127。国外部分学者^[16,19,26-27] 对于 BaSO₄ 标准物质 IAEA - SO - 5 ($\delta^{34}\text{S}$ 有参考值, $\delta^{18}\text{O}$ 没有参考值) 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值进行了测试并给出了测定值。本实验考虑采用单标准 NBS - 127 定值来验证 IAEA - SO - 5 的准确度与精密密度^[28]。

设置反应炉温度 1350 $^{\circ}\text{C}$, 分别控制 Ni - C 及 BaSO₄ 样品量为 $700 \pm 100\mu\text{g}$, 在线高温裂解法测试 NBS - 127 共 5 次的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 校正结果为 $9.30\% \pm 0.26\%$, 使用该值对 IAEA - SO - 5 进行单标准定值计算, 其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值为 $12.04\% \pm 0.12\%$, 准确度及精密密度均优于 $\pm 0.26\%$, 等同于表 3 所示国外学者的结果。

表 3 国外学者及本次实验 IAEA - SO - 5 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值

Table 3 Measured $\delta^{18}\text{O}$ values of IAEA - SO - 5 obtained by foreigners and the author

研究出处	$\delta^{18}\text{O}$ 测试值 ($\%$)
Kornelx 等 ^[16]	12.0 ± 0.2
Böhlke 等 ^[19]	11.99 ± 0.18
Geilmann 等 ^[26]	12.00
Halas 等 ^[27]	12.20 ± 0.07
本实验	12.04 ± 0.12

3 结论

相对于传统离线法,在线高温裂解法分析 BaSO_4 的氧同位素组成具有效率高、样品用量少等优点,该方法的条件参数和标准物质的选择都可能影响 $\delta^{18}\text{O}$ 测试的准确度与精密度。为延长反应炉的使用寿命,降低实验成本,本研究添加 Ni - C 作为还原剂,开展了 Ni - C 及相关条件参数对于 EA/HT - IRMS 法测试 BaSO_4 的 $\delta^{18}\text{O}$ 准确度与精密度影响的系统性研究,主要获得以下结论:①添加 Ni - C 能降低反应温度,但 Ni - C 可能引入本底,对 Ni - C 进行高温灼烧可消除其本底影响。②测试 BaSO_4 的 $\delta^{18}\text{O}$ 精密度受反应温度的影响显著,在保证测试精密度以及延长反应炉使用寿命的前提下,确定了 1350°C 为最佳反应温度。③Ni - C 与 BaSO_4 的添加比例既要考虑反应完全,也要考虑不能过大,确定两者的质量比为 $0.73 \sim 2.15$,大大提高了称量的可操作性。④ BaSO_4 样品质量对其 $\delta^{18}\text{O}$ 值的测试影响可以通过 $\delta^{18}\text{O}$ 值与 BaSO_4 样品量的线性指标来考量,本实验的线性指标为 $0.001\%/\mu\text{g}$,为了保证样品测试的精密度优于 $\pm 0.20\%$,推荐的样品量为 $700 \pm 100\mu\text{g}$ 。⑤样品测试结果的准确度是检验分析测试方法的重要指标。采用单一标准 NBS - 127 校正法标定 IAEA - SO - 5 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,准确度与国外学者一致;采用本文 EA/HT - IRMS 法测试 BaSO_4 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,精密度为 $\pm 0.12\% \sim \pm 0.26\%$,优于国外学者的在线法。

此外,对于其他天然的硫酸盐矿物,如石膏,直接使用 EA/HT - IRMS 法测定则需要进行部分条件参数的调整,这需要进行更多的研究拓展该方法的应用范围,为硫酸盐矿物 $\delta^{18}\text{O}$ 值的准确测定提供科学依据。

4 参考文献

[1] 李小倩,周爱国,刘存富,等. 河北平原地下水硫酸盐 ^{34}S 和 ^{18}O 同位素演化特征[J]. 地球学报,2008,29(6):745 - 751.
Li X Q, Zhou A G, Liu C F, et al. ^{34}S and ^{18}O isotopic evolution of residual sulfate in groundwater of the Hebei Plain [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2008, 29(6): 745 - 751.

[2] 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]. Advances in Water Science, 2013, 24(3): 418 - 426.

[3] Antler G, Alexandra V, Rennie V, et al. Coupled sulfur and oxygen isotope insight into bacterial sulfate reduction in the natural environment [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 118: 98 - 117.

[4] Temovski M, Futó I, Túri M, et al. Sulfur and oxygen isotopes in the gypsum deposits of the Provalata sulfuric acid cave (Macedonia) [J]. Geomorphology, 2017, doi: 10.1016/j.geomorph.2018.05.010.

[5] Sun J, Kobayashi T, Strosnider W, et al. Stable sulfur and oxygen isotopes as geochemical tracers of sulfate in karst waters [J]. Journal of Hydrology, 2017, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.06.006.

[6] Gomes M, Johnston D. Oxygen and sulfur isotopes in sulfate in modern euxinic systems with implications for evaluating the extent of euxinia in ancient oceans [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2017.02.020.

[7] 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 D, Li Y H, Zhang H Y, 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.

[8] Killingsworth B, Bao H, Kohl I, et al. Assessing pyrite - derived sulfate in the Mississippi River with four years of sulfur and triple - oxygen isotope data [J]. Environmental Science & Technology, 2018, DOI: 10.1021/acs.est.7b05792.

[9] 万德芳,李延河,秦燕. 碳还原法分析硫酸盐的氧同位素组成[J]. 矿床地质,2011,30(4):749 - 753.
Wan D F, Li Y H, Qin Y. Carbon reduction method for oxygen isotope composition of sulfates [J]. Mineral Deposits, 2011, 30(4): 749 - 753.

[10] 赵瑞,沈延安,谢奕汉,等. 硫酸钡的氧硫同位素分析方法及有关数据的地质应用实例[J]. 岩石学报,1995,11(3):320 - 324.
Zhao R, Shen Y A, Xie Y H, et al. An analytical method of oxygen and sulfur isotope compositions of BaSO_4 and their practical application to geology research [J]. Acta Petrological Sinica, 1995, 11(3): 320 - 324.

[11] 万德芳,李延河,秦燕. 硫酸盐的氧同位素测量方法[J]. 高校地质学报,2006,12(3):378 - 383.
Wan D F, Li Y H, Qin Y. Analytical method of oxygen isotope compositions in sulphates [J]. Geological Journal of China Universities, 2006, 12(3): 378 - 383.

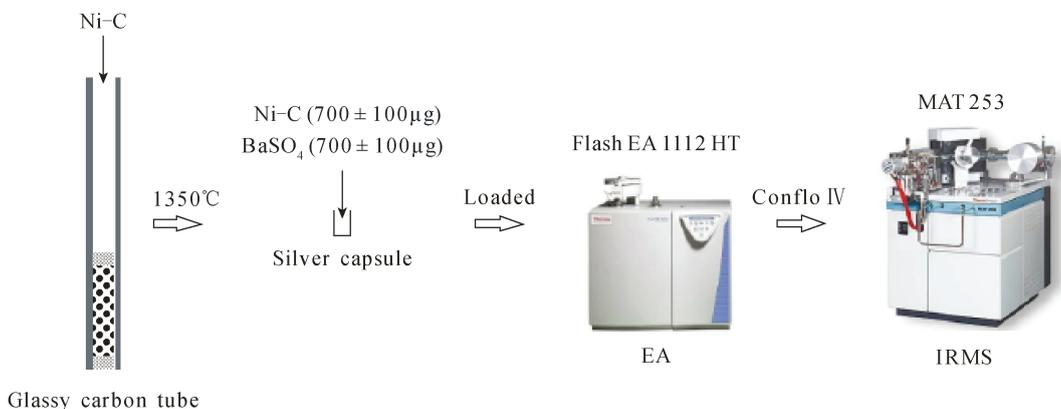
- [12] Gygli A. Microdetermination of oxygen in organic compounds using a glassy carbon pyrolysis tube and nondispersive infrared detection[J]. *Mikrochimica Acta*, 1993, 111: 37–43.
- [13] Werner R, Kornexl B, Rossmann A, et al. On-line determination of $\delta^{18}\text{O}$ values of organic substances[J]. *Analytical Chimica Acta*, 1996, 319: 159–164.
- [14] Koziat J. Isotope ratio mass spectrometric method for the on-line determination of oxygen-18 in organic matter[J]. *Mass Spectrometry*, 1997, 32(1): 103–108.
- [15] 方玲, 周爱国, 李小倩, 等. 高温裂解在线测试高氯酸盐氧同位素方法研究[J]. *地质学报*, 2015, 89(10): 1832–1840.
- Fang L, Zhou A G, Li X Q, et al. High temperature conversion online measurement of oxygen isotopic composition of perchlorate[J]. *Acta Geological Sinica*, 2015, 89(10): 1832–1840.
- [16] Kornexl B, Gehre M, Höfling R, et al. On-line $\delta^{18}\text{O}$ measurements of organic and inorganic substances[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1999, 13(16): 1685–1693.
- [17] Michalski G, Kasem M, Jason 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: 2971–2976.
- [18] Sharp Z, Atudorei V, Durakiewicz T. A rapid method for the determination of hydrogen and oxygen isotope ratios of water from water and solid hydrous substances[J]. *Chemical Geology*, 2001, 178(1–4): 197–210.
- [19] Böhlke J, Mroczkowski S, Coplen T. Oxygen isotopes in nitrate: New reference materials for $^{18}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{16}\text{O}$ measurements and observations on nitrate water equilibration[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2003, 17(16): 1835–1846.
- [20] Morrison J. A New High Temperature EA – Pyrolysis – IRMS Solution to $\delta^{18}\text{O}$ Analysis of Inorganic Samples[R]. *Micromass; Application Brief*, 1999.
- [21] 徐文, 刘存富, 甘义群, 等. 地下水硝酸盐 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素在线测试技术研究[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(2): 453–467.
- Xu W, Liu C F, Gan Y Q, et al. Online measurement technique on ^{15}N and ^{18}O isotopes of nitrate in groundwater[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(2): 453–467.
- [22] Fourel F, Martineau F, Lécuyer C, et al. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio measurements of inorganic and organic materials by elemental analysis pyrolysis isotope ratio mass spectrometry continuous flow techniques[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25: 2691–2696.
- [23] 查向平, 龚冰, 郑永飞. 高灵敏度元素分析仪 – 连续流同位素质谱法对硅酸盐岩中碳及碳同位素组成的精确测定[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(4): 327–339.
- Zha X P, Gong B, Zheng Y F. Silicate rocks by a high sensitivity elemental analyzer coupled with a continuous flow isotope mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(4): 327–339.
- [24] 韩娟, 刘汉彬, 金贵善, 等. 样品质量对 EA – IRMS 法测量硫同位素组成的影响[J]. *铀矿地质*, 2018, 34(3): 166–173.
- Han J, Liu H B, Jin G S, et al. Sample mass influence on the measurement of sulfur isotopic composition by EA – IRMS method[J]. *Uranium Geology*, 2018, 34(3): 166–173.
- [25] 查向平, 龚冰, 郑永飞. 低质量数元素同位素在线连续流同位素比值质谱分析的质量控制和数据标准化[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(4): 453–467.
- Zha X P, Gong B, Zheng Y F. Data normalization and quality control of light element stable isotope analyses by means of continuous flow isotope ratio mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(4): 453–467.
- [26] Geilmann H, Richter J M, Rothe M, et al. Standardization of $\delta^{18}\text{O}$ Measurements Using on-line High-temperature Carbon Reduction: A New Series of Standard Reference Materials (SRMs)[C]//Proceedings of GASIR 29. 2006.
- [27] Halas S, Szaran J, Czarnacki M, et al. Refinements in BaSO_4 to CO_2 preparation and $\delta^{18}\text{O}$ calibration of the sulfate reference materials NBS – 127, IAEA – SO – 5 and IAEA – SO – 6[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2007, 31(1): 61–68.
- [28] 金贵善, 刘汉彬, 张建锋, 等. 硫化物中硫同位素组成的 EA – IRMS 分析方法[J]. *铀矿地质*, 2014, 30(3): 187–192.
- Jin G S, Liu H B, Zhang J F, et al. EA – IRMS system measurement of stable sulfur isotope in sulphide[J]. *Uranium Geology*, 2014, 30(3): 187–192.

Determination of Oxygen Isotopic Composition in Barium Sulfate by Online Pyrolysis Method with Nickel – plated Carbon as Reductant

JIN Gui – shan, LIU Han – bin*, HAN Juan, LI Jun – jie, ZHANG Jian – feng, ZHANG Jia, SHI Xiao
(Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Barium sulfate was selected for the oxygen isotopic composition analysis of sulfate radical in order to reduce the interference of oxygen isotope.
- (2) Ni – C was added to reduce the reaction temperature during online measurement of oxygen isotope composition of barium sulfate.
- (3) The accuracy of oxygen isotope composition in barium sulfate by EA – IRMS was related to background, reaction temperature, sample size ratio between Ni – C and BaSO₄, and sample amount of BaSO₄.



ABSTRACT

BACKGROUND: The oxygen isotopic composition of sulfate radical in mineral or water can be used to identify the source and transformation process. At present, the common method is to convert sulfate radical into barium sulfate and the oxygen isotopic composition determined offline or online. It is possible to shorten the working life of the furnace when $\delta^{18}\text{O}$ of barium sulfate is measured online under 1420°C. The reaction temperature can be reduced by adding reductant carbon, but there is less discussion about the reaction temperature reported.

OBJECTIVES: To confirm the key technical parameters during determination of oxygen isotope composition in barium sulfate online.

METHODS: Nickel – plated carbon was added in a series of conditional experiments during determination of oxygen isotope composition of barium sulfate by elemental analysis/isotope ratio mass spectrometry (EA – IRMS).

RESULTS: 1350°C was chosen as the online pyrolysis temperature of barium sulfate by adding Ni – C. The sample size ratio between Ni – C and BaSO₄ was set as 0.73 – 2.15. The sample weight of Ni – C and BaSO₄ was 700 ± 100 μg, respectively. Under the above conditions, the precision of $\delta^{18}\text{O}$ of BaSO₄ measured by EA/HT – IRMS was ±0.12‰ – ±0.26‰, better than the reported results of ±0.20‰ – ±0.50‰.

CONCLUSIONS: On the premise of better precision, the online pyrolysis temperature of barium sulfate can be reduced to 1350°C and the lifetime of the reactor can be improved by adding Ni – C.

KEY WORDS: barium sulfate; elemental analysis – isotope ratio mass spectrometry; oxygen isotope; nickel – plated carbon; online pyrolysis method