

刘君, 王莹, 苏媛娜, 等. 基于连续流同位素质谱的地下水无机物氯稳定同位素测试方法及影响因素研究[J]. 岩矿测试, 2022, 41(1): 80 - 89.

LIU Jun, WANG Ying, SU Ai-na, et al. Determination of Chlorine Stable Isotopes in Groundwater Inorganics by Continuous Flow Isotope Mass Spectrometry Method and Analysis of Influence Factors[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(1): 80 - 89.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202108090094】

基于连续流同位素质谱的地下水无机物氯稳定同位素测试方法及影响因素研究

刘君^{1,2}, 王莹^{1,2*}, 苏媛娜^{1,2}, 刘福亮^{1,2}, 张琳^{1,2}

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061;

2. 地下水科学与工程重点实验室, 自然资源部, 河北 石家庄 050061)

摘要: 氯稳定同位素作为示踪剂, 能指示水体演化和探索地质环境变化, 在地球科学领域具有广泛的应用前景。连续流同位素质谱法(CF-IRMS)具有样品用量少和灵敏度高的优点, 被广泛应用于氯等稳定同位素的测试。氯甲烷作为一种易挥发的气体, 在反应过程及测试管路中容易逸出, 造成样品损失。如何减少反应及测试过程中氯甲烷的流失, 实现氯甲烷的分离纯化一直以来是影响CF-IRMS法测试精度的关键。本文利用稳定同位素比例质谱仪(IRMS), 结合GC色谱分离技术, 以氯同位素的国际标准物质(ISL-354)为基准, 选择分析纯、标样、地下水样品三种类型的样品开展地下水无机物中氯稳定同位素CF-IRMS测试方法及影响因素的研究。通过采用GC手动进样和双路进参考气联合配置的进样方式, 减少了反应和测试过程中氯甲烷的流失, 保障了在线测试过程中氯甲烷的浓度, 获得较好的测试精度。结果表明: 本方法测定样品的³⁷Cl/³⁵Cl比值的标准偏差基本保持在±0.20‰范围内, 不同实验室间样品测量值对比结果的误差小于0.035‰, 满足地质样品再现性0.5‰的要求; 在实验测试过程中, 光、温度、硫酸盐的去除、持续的氦气流、分流比等是影响测试精度的关键参数, 应严格控制这些参数的影响, 以保障测试方法的精度。

关键词: 氯稳定同位素; 连续流同位素质谱法; 分离纯化; 地下水; 无机物

要点:

(1) 通过改变进样方式, 减少了样品挥发并解决了参考气压力低的问题。

(2) 确定了影响测试CF-IRMS精度的关键参数为光、温度、持续的氦气及分流比等。

(3) 开展了方法的重复性和稳定性检验, 精度满足±0.2‰的要求。

中图分类号: O628; O657.63

文献标识码: A

氯元素作为自然界各种水体及卤水沉积物中的一种富集元素, 是重要的水迁移元素与金属运矿剂。氯同位素在指示地球化学演化过程中能够提供碳、氢、氧等其他同位素不能指示的信息, 是探索地质环境变化和 水体演化的一种有效工具, 因此在地球科学相关领域的研究中具有广泛的应用前景。

氯有两种稳定同位素³⁵Cl和³⁷Cl, 其各自的天然丰度分别为75.77%和24.23%, 二者质量差为5.4%。相比碳、氢、氧等传统同位素而言, 氯稳定同位素测试技术的发展比较缓慢, 这主要是因为早期的测试技术的分析精度难以揭示氯同位素分馏效应的存在, 导致氯稳定同位素无法应用到实际的地质

收稿日期: 2021-08-09; 修回日期: 2021-09-27; 接受日期: 2021-11-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(41502250); 中国地质科学院基本科研业务费项目(YK201810)

第一作者: 刘君, 博士, 副研究员, 水文地质专业。E-mail: huilingjun69@163.com。

通信作者: 王莹, 博士, 高级工程师, 水文地质专业。E-mail: wy5966@163.com。

应用研究中。为了加快氯稳定同位素在地球科学领域中的应用,国内外学者对于氯同位素的分析方法及其地球化学行为非常关注,尝试开发了多种氯稳定同位素的测试方法。例如, Nier 和 Hanson (1936)^[1]开发的基于氯化氢的气体质谱法;由 Langvard (1954)^[2]研发, Hill 和 Fry (1962)^[3]、Taylor 和 Grimsrud (1969)^[4]、Kaufmann (1984)^[5]等改进的基于氯甲烷的气体质谱法;中国科学院青海盐湖研究所 Xiao 等(1992)^[6]建立的基于氯化铯的正热电离质谱法;Shouakar - Stash 等(2005)^[7]开发的氯稳定同位素的连续流同位素质谱法(CF - IRMS);Van Acker 等(2006)^[8]开发的多接收器电感耦合等离子体质谱法(MC - ICP - MS);Sakaguchi - Söder 等(2007)^[9]建立的色谱 - 四极杆质谱法等。在这些方法中,早期的测试方法由于受到分析水平和仪器精度的限制,测试精度较低,导致在此阶段氯稳定同位素的实际地质应用发展缓慢。从20世纪80年代开始,随着仪器设备的更新换代,测试分析技术快速发展,测试方法逐步向着高精度和精细化发展,氯稳定同位素测试方法也随之得到迅速发展,测试精度逐步提升,如 Kaufmann 等(1984)^[5]建立的基于氯甲烷的气体质谱法将氯稳定同位素的实验精度提高到 $\pm 0.21\%$,并首次发现了自然界中的氯同位素组成存在明显的差异。Xiao 等(1992)^[6]建立的基于测定氯化铯的正热电离质谱高精度测定氯同位素方法,对卤水和海水样品氯稳定同位素比值进行测试,将氯稳定同位素比值的测定精度提高到 $\pm 0.16\%$,实现了氯同位素组成测定的重大突破,在世界范围内获得广泛应用。之后,随着高精度测量方法的出现和在线测试技术的发展,氯稳定同位素测试所需样品量也向着微量级发展。如 Shouakar - Stash 等(2005)^[7]采用的连续流同位素质谱测试方法,结合了高效的色谱分离技术和高灵敏的质谱检测技术优势,对氯稳定同位素的测试精度能达到 $\pm 0.04\%$,样品量只需要 $0.2 \sim 3\text{mg}$ 。Van Acker 等(2006)^[8]将气相色谱仪(GC)与 MC - ICP - MS 联用对氯同位素组成进行测定,测试精度能达到 $\pm 0.12\%$,最低样品量也只需要约 $24\mu\text{g}$,大大扩展了测试范围,使得低含量氯样品中的氯稳定同位素测试成为可能,极大地推进了氯稳定同位素在地球科学领域中的应用,特别是在识别沉积盆地地下水中盐的来源、示踪卤水起源、分析成因、分析海水入侵、指示成矿作用、判明矿床成因、重建矿床演化史等方面获得广泛应用,取得丰富的研究成果^[10-22]。

地下水中的氯化物包括有机氯化物 and 无机氯化物。目前,对于有机氯化物的研究主要是利用氯同位素识别污染、研究污染机制以及含氯有机物在环境中的降解和转化过程。国内外对于有机物中氯稳定同位素的测试方法主要是尝试利用在线分析方法,有气相色谱 - 电感耦合等离子体质谱(GC - ICP - MS)、气相色谱 - 连续流同位素比值质谱(GC - CF - IRMS)以及气相色谱 - 四极杆质谱(GC - qMS)等。无机氯化物的研究主要集中在地下水体的演化、海水入侵、示踪卤水来源及演化过程发生的水文地球化学作用、研究成矿流体作用等。用于测定无机氯稳定同位素的方法主要有两种:一种是基于 Cs_2Cl^+ 的正热电离质谱法(TIMs);另一种是以氯甲烷为测试对象的同位素比值质谱法(IRMS)。其中第二种方法中发展较快的是可以实现在线测试的连续流同位素比值质谱法(CF - IRMS),该方法结合了高效的色谱分离技术和高灵敏的质谱检测技术优势,降低了样品用量,缩短了分析时间,提高了仪器运行效率,具有灵敏、高效以及实用性强等优点^[23-25],成为近十年来发展较快并得到快速应用的一种氯稳定同位素测试方法。

随着人们对卤代有机污染物危害环境认识的逐步加深,为正确评估其环境危害,近十年来中国学者对有机氯稳定同位素测试方法的关注越来越多^[26-29],但对无机氯稳定同位素的测试方法仍然主要是采用 Xiao 等学者(1992)^[6]研发的基于氯化铯的正热电离质谱法,而对于目前发展较快的连续流同位素比值质谱法的开展尚处在探索阶段,这主要是由于连续流同位素质谱法在测试过程中是以氯甲烷为分析物,而鉴于氯甲烷自身的化学性质,此方法尚存在一些技术难点有待改进。如:①由于氯甲烷易挥发的特性,反应和测试过程中的样品及产物的保存及转化率的问题;②鉴于氯甲烷在常温常压状态下为液态,参考气压力低,无法出现在线测试的质谱峰问题等。关于地下水中氯稳定同位素的连续流同位素质谱测试方法,中国地质大学(武汉)相关学者曾开展了此方面的相关研究^[30-32],但该单位目前并不对外接样,全国测试能力尚不能满足快速发展的氯稳定同位素的实际地质应用要求。基于此背景,本文拟开展地下水无机物中氯稳定同位素的连续流同位素质谱测试方法研究,利用本实验室已有的稳定同位素比例质谱仪(IRMS)分析系统,在总结前人测试经验的基础上,以氯同位素的国际标准物质(ISL - 354)为基准,分别选用不同类型的样品开

展地下水中无机物氯稳定同位素连续流同位素比值质谱测试技术的研发,并开展不同实验室间的对比测试,以期获得较好的测试精度,满足相关研究的测试需求。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

仪器:气体稳定同位素比值质谱仪(MAT253,美国 ThermoFisher 公司),配套设备 Trace GC,双路进样器,高灵敏度电子轰击离子源;质荷比为 50/52 法拉第杯;10kV 离子束传入系统。

前处理过程所需试剂及材料:超纯硝酸、硝酸钾、无水磷酸氢二钠、柠檬酸一水合物、硝酸银、碘甲烷,超纯氦气(纯度大于 99.999%),安瓿螺纹瓶(20mL)、螺纹口瓶盖(色谱专用),聚四氟乙烯/硅胶隔垫。

质谱测试所需试剂:参考气为超纯氯甲烷(纯度大于 99.9%)。

1.2 样品的选取

1.2.1 标准样品

标准样品选择国际原子能机构(IAEA)的氯同位素标准物质(ISL-354)。ISL-354 由 Xiao 等(2002)^[33]提出,Wei 等(2012)^[34]对该参照物的³⁷Cl/³⁵Cl 比值进行了精细测量,是国际上广泛使用的氯同位素标准物质。本次实验中所取的标准样品(BY)按照同一批次和不同批次命名,具体编号见表 1。

1.2.2 分析纯样品

本次实验所选择的样品分别为分析纯(AR)样品(500g,天津市百世化工有限公司)。实验中所取的分析纯样品(FXC)按照同一批次和不同批次命名,具体编号见表 2。

1.2.3 地下水样品

由于所选标准样品目前被广泛地用于湖盆卤水等陆地流体的示踪^[35]。为了提高样品的匹配度和测试精度,结合前期项目组的工作范围,本文选择了内蒙古西山咀地区的地下盐卤水样品开展氯稳定同位素测试。实验中所选取的地下水样品(GW1 和 GW2)按照同一批次和不同批次命名,具体编号见表 2。

1.3 样品前处理

1.3.1 生成氯化银沉淀

选取待测的分析纯、标样和地下水样品,首先测定待测样品中氯的含量或浓度,根据测定的样品中

的氯浓度对溶液进行稀释或浓缩(如果浓度较高则先用超纯水稀释,或如果浓度较低则先对待测样品溶液缓缓蒸发)以使溶液达到所需浓度(0.01 mol/L),再用超纯硝酸将配好的样品溶液酸化并加热 5~10min 以除去溶液中的 CO₂;然后向装有样品的烧杯中加入 0.4mol 硝酸银溶液有助于形成氯化银小晶体,之后向烧杯中加入无水磷酸氢二钠和柠檬酸一水合物以缓冲 pH 值为 2,以除去沉淀物中包含的硫化物、磷酸盐和碳酸盐等;之后再向装有样品的烧杯中加入 0.2mol 硝酸银溶液以沉淀氯化银,再将含有氯化银沉淀的烧杯存放在黑暗的地方过夜,使溶液中的沉淀完全;待沉淀完全后,将生成的沉淀物转移到琥珀色小瓶中静置,然后用 5% 硝酸漂洗 3~5 次,然后将样品放入烘箱中烘干,烘干后的样品储存在暗室直至制备氯甲烷。

1.3.2 氯化银沉淀转化成氯甲烷

将纯化和烘干后的氯化银装入棕色小瓶中,并与碘甲烷一起放入与超纯氦气罐连接的充气手套箱内,打开氦气罐,通过管子使氦气充气手套箱几次,然后稍微打开,迫使氦气冲出手套箱中的空气,最后将手套箱的进口打开,出口关小,保持微量流出,全程将保持氦气的流入。然后在手套箱中,将装有氯化银沉淀的棕色小瓶倾斜一个角度,并用低流量的氦气轻轻冲洗,以避免样品丢失。之后将碘甲烷加入到样品中,然后密封小瓶,直至将同一批次所有的样品处理完毕。然后将密封好的棕色小瓶置于烘箱中加热,使样品转化为氯甲烷。

1.4 实验条件

实验结果的精度和准确度取决于实验前处理过程中每一个细节的处理,因此,需要确定合适的实验条件,保证测试结果的准确度和精度。

(1) 反应条件

样品量:5~10mg 氯化银沉淀;试剂用量:相应于 8 倍氯化银沉淀量浓度的碘甲烷试剂;反应温度 80℃,反应时间 48h。

(2) GC 分离条件

将 GC 的流速设定为 1.2mL/min,并在运行过程中保持恒定,注射口温度设定为 270℃,压力 180kPa,炉温设定为 250℃以分离氯甲烷和碘甲烷气体,分流比例设置为 10:1。

1.5 质谱测试

按上述分离条件设置合适的温度及分流比后,将反应完成后的样品过 Trace GC 分离,然后进入气体稳定同位素比值质谱仪(MAT253)完成氯稳定同

位素样品的质谱测试。在测试过程中,IRMS 的真空度为 2.0×10^{-6} mbar,加速电压设置为 9.45kV,具体测试流程如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 样品的氯稳定同位素比值

由于所购置的氯甲烷的参考气没有氯稳定同位素值,因此,本实验选择已知氯稳定同位素值的分析纯样品、待测地下水样品及标样分别对参考气测量的方式,来反推参考气的氯稳定同位素值,再经过计算获得相应样品的氯稳定同位素比值。

2.1.1 标准样品的氯稳定同位素比值

称取合适质量的分析纯样品、标样和地下水样品,按照前面所述的前处理方法开展前处理实验,并按照前面所述的参数设定相应的色谱程序,开展样品的质谱测试。在同一批次的样品测试中,同一个样品分别称取 4 组质量相近的氯化银沉淀进行反应生成氯甲烷气体进入 MAT253 开展测试,每一组样品共开展 3 批次样品的测试。在测试过程中采用待测样品、标样分别对参考气进行测量,首先获得标样的测试值,测试结果见表 1。

2.1.2 分析纯和地下水样品的氯稳定同位素比值

在分析标样测试值的基础上,利用每一批次获得的标样的测量值推测出参考气的值,再换算成同一批次不同待测样品对工作标准的 δ 值,经过校正最终获得分析纯样品和地下水样品 $\delta^{37}\text{Cl}$ 测试值。在实验过程中,选择同一样品作为质控样品,分别设计两个批次测定该样品的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值,测试结果见表 2。

表 1 标样的氯稳定同位素测试结果

Table 1 Measurement results of chlorine stable isotope of standard samples

| 样品编号 | $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰) | 样品编号 | $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰) | 样品编号 | $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰) |
|----------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|----------------------------|
| BY-1-1 | 0.292 | BY-1-2 | 0.250 | BY-1-3 | 0.536 |
| BY-2-1 | 0.315 | BY-2-2 | 0.655 | BY-2-3 | 0.479 |
| BY-3-1 | 0.658 | BY-3-2 | 0.255 | BY-3-3 | 0.381 |
| BY-4-1 | 0.738 | BY-4-2 | 0.514 | BY-4-2 | 0.524 |
| 平均值 | 0.501 | 平均值 | 0.419 | 平均值 | 0.480 |
| 同一批次标准偏差 | 0.2303 | 同一批次标准偏差 | 0.2001 | 同一批次标准偏差 | 0.0704 |
| 三次测试标准偏差 | | | 0.0426 | | |

2.2 测试方法的检验

测试方法的检验通常包括样品的平行性和重现性检验,本文设计了同一样品同一反应条件一次多组、同一样品同一反应条件多次多组、同一样品不同实验室间对比测试等多种方式来进行测试方法的重复性和稳定性检验,以保证测试方法的准确性和精度。

2.2.1 测试准确度与精确度

测试样品的标准偏差和精确度可以根据公式(1)和(2)计算得出:

$$\text{标准偏差} = \frac{\left\{ \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}}{(n-1)^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

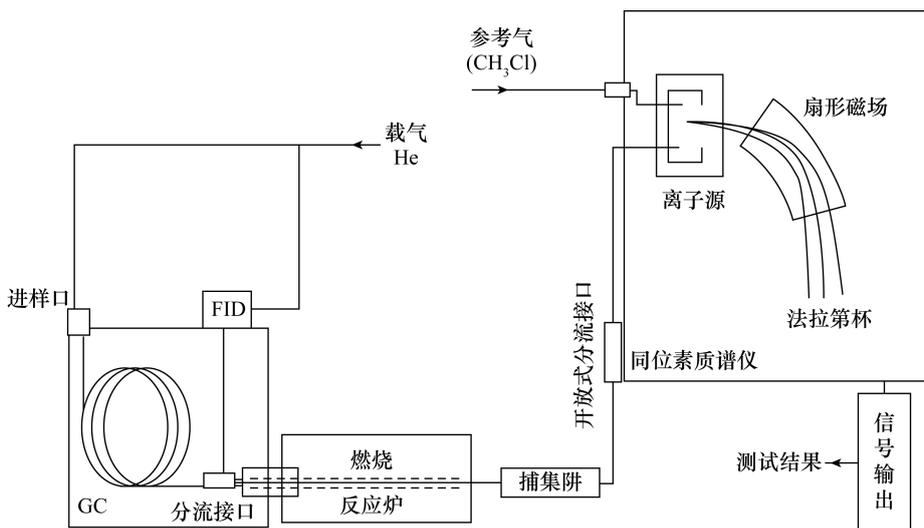


图 1 GC-CF-IRMS 氯同位素测试流程示意图

Fig. 1 Procedure diagram of chlorine isotope testing determined by GC-CF-IRMS

表2 样品的氯稳定同位素质谱测试结果

Table 2 Results of chlorine stable isotope of samples

| 样品编号 (分析纯) | $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰) | 样品编号 (地下水) | $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰) | 样品编号 (地下水) | $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰) |
|---------------|-------------------------------|---------------|-------------------------------|---------------|-------------------------------|
| FXC-1-1 | -0.142 | GW1-1-1 | 0.726 | GW2-1-1 | 0.601 |
| FXC-2-1 | 0.167 | GW1-2-1 | 0.827 | GW2-2-1 | 0.402 |
| FXC-3-1 | 0.386 | GW1-3-1 | -0.031 | GW2-3-1 | 0.594 |
| FXC-4-1 | 0.369 | GW1-4-1 | 0.634 | GW2-4-1 | 0.431 |
| 平均值 | 0.195 | 平均值 | 0.539 | 平均值 | 0.507 |
| 同一批次 标准偏差 | 0.2457 | 同一批次 标准偏差 | 0.3881 | 同一批次 标准偏差 | 0.1052 |

| 样品编号 (分析纯) | $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰) | 样品编号 (地下水) | $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰) | 样品编号 (地下水) | $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰) |
|---------------|-------------------------------|---------------|-------------------------------|---------------|-------------------------------|
| FXC-1-2 | -0.085 | GW1-1-2 | 0.723 | GW2-1-2 | 0.695 |
| FXC-2-2 | -0.388 | GW1-2-2 | 0.234 | GW2-2-2 | 0.622 |
| FXC-3-2 | 0.555 | GW1-3-2 | 0.512 | GW2-3-2 | 0.359 |
| FXC-4-2 | 0.813 | GW1-4-2 | 0.542 | GW2-4-2 | 0.473 |
| 平均值 | 0.224 | 平均值 | 0.503 | 平均值 | 0.537 |
| 同一批次 标准偏差 | 0.5557 | 同一批次 标准偏差 | 0.1634 | 同一批次 标准偏差 | 0.1505 |
| 两次测试 标准偏差 | 0.0205 | 两次测试 标准偏差 | 0.0255 | 两次测试 标准偏差 | 0.0212 |

$$\text{方法精确度} = \frac{\left\{ \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}}{\left\{ n \times (n - 1) \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

将2.1节中两批次的分析纯样品和地下水样品氯稳定同位素的质谱测试结果代入以上公式(1)和(2),计算本次质谱测试样品氯稳定同位素的精度和准确度见表3。从测试结果来看,分析纯和地下水样品的测试结果的标准偏差基本在0.0250‰以内,方法的精确度在0.0498‰以内,相对误差在0.0510‰以内,符合目前CF-IRMS分析测试精度(约±0.2‰)^[35],验证了测试方法的准确度。

表3 样品氯稳定同位素测试结果的精确度和准确度

Table 3 Precision and accuracy of chlorine stable isotope of samples

| 样品名称 | 标准偏差 (‰) | 方法精确度 (‰) | 相对误差 (‰) |
|------------|-------------|--------------|-------------|
| 分析纯样品(FXC) | 0.0205 | 0.0498 | 0.0095 |
| 地下水(GW1) | 0.0250 | 0.0358 | 0.0510 |
| 地下水(GW2) | 0.0180 | 0.0152 | 0.0180 |

2.2.2 方法重复性与稳定性

从表2中样品的测试结果可以看出,本方法同一批次一样品的多次测试结果的偏差在0.1052‰~0.5557‰的范围内;两批次一样品 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值测定

结果的平均值的偏差在0.0205‰~0.0255‰范围内,满足当前CF-IRMS分析测试精度(约±0.2‰)的要求^[35],验证了方法测试结果的稳定性。

2.2.3 实验室间测量结果比对

为验证本方法测试结果的准确度和合理性,将本次测试的样品分别送往中国科学院青海盐湖研究所和加拿大滑铁卢大学开展氯稳定同位素对比测试,其中盐湖所采用热电离质谱法,加拿大滑铁卢大学采用连续流同位素比值质谱法。采用本方法与上述两个单位开展样品对比测试的测试结果见表4。从对比结果来看,本方法的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 测试值与青海盐湖所和加拿大滑铁卢大学的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 测试值相接近,标准偏差在0.016‰~0.035‰的范围内。

表4 不同实验室间测试结果对比

Table 4 Comparison of test results of chloride stable isotope determined by different laboratories

| 样品编号 | $\delta^{37}\text{Cl}$ 测试值(‰) | | | | 实验室间 对比偏差 |
|------|-------------------------------|-------------|-------|-------|--------------|
| | 本实验室 测试1 | 本实验室 测试2 | 青海盐湖所 | 滑铁卢大学 | |
| FXC | 0.195 | 0.224 | 0.20 | - | 0.016 |
| GW1 | 0.503 | 0.539 | 0.47 | - | 0.035 |
| GW2 | 0.507 | 0.537 | - | 0.540 | 0.018 |

Rosenbaum等(2000)^[36]和Godon等(2004)^[37]曾开展了氯稳定同位素比值的连续流同位素比值质谱法和热电离质谱法两种方法测试结果的实验室间比对校正工作。研究结果显示:如果样品的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值在-4.4‰~+6.0‰之间,这两种方法的测试结果具有较好的一致性,对于 $\delta^{37}\text{Cl} \leq \pm 10‰$ 的样品,两种方法获得的数据也以±0.3‰的再现性吻合^[35],这与本次测试结果的相对偏差0.016‰~0.035‰的范围相吻合,上述测试结果都满足地质样品再现性0.5‰的要求^[38],再一次佐证了本文测试方法的合理性。

2.3 影响因素分析

2.3.1 前处理过程化学反应条件的确定

确定合适的实验条件对于测试结果的准确度和精度的保证具有重要意义。样品的前处理过程包括取样、溶液配制、化学反应、漂洗等多个步骤,基于样品和试剂自身的化学性质,每一个样品前处理环节的每一个步骤都需要经过多次条件实验的对比分析,找到合适的反应条件才能获得较好的测试数据。本实

验基于反应产物自身的化学性质(如氯化银易光解和氯甲烷易挥发等),通过多次条件实验的对比分析发现,前处理过程中的影响因素主要有光、温度、硫酸盐的去除、氦气等,其中硫酸盐的去除和持续的氦气流对测试结果稳定性的影响最为显著。

(1) 硫酸盐的去除

在样品配制过程中,由于沉淀物中会包含硫化物、磷酸盐和碳酸盐等,这些物质的存在会明显降低将氯化银转化为氯甲烷的量,特别是对于含有过量硫酸盐的卤水^[30],需要进行氯化银的二次沉淀,以保证样品中的氯充分转化为氯化银。

(2) 氦气的影响

在前处理过程中,在装有氯化银沉淀的样品瓶中加入碘甲烷的过程中需要在充满氦气的环境下操作,并且在加入试剂过程中需要全程通入氦气,并且整个操作过程在一个有进出口的手套箱内完成。实验测试中发现,如果在加入试剂过程中手套箱内未充满氦气或是氦气流不稳定的情况下,同一批次同一样品的测试结果偏差较大。因此,在此过程中氦气需要全程匀速充入操作箱内,保持持续的氦气流以保证测试精度。

(3) 温度的影响

反应温度对样品的反应程度和密封性有很大影响,查阅资料^[7,30]发现氯化银和碘甲烷发生反应的适宜的反应温度范围为80~110℃。本实验分别设定反应温度为80℃和110℃两组样品进行加热反应,48h之后发现样品瓶在反应温度为110℃的条件下,样品瓶中间的密封垫出现了鼓出的状态,导致样品瓶密封性受到破坏,由于生成物氯甲烷易挥发的性质,所以选择80℃作为前处理化学反应过程的反应温度,以保证生成物的含量不受挥发影响。

(4) 光的影响

由于生成物氯化银易被光分解的性质,因此在样品前处理实验过程中从生成沉淀开始的每一个步骤都需要遮光处理,否则会影响数据的准确性。本次实验从取样、称量到加入试剂,都采用了遮光处理,全程在暗室中进行以保证生成的氯化银沉淀的纯度。

(5) 漂洗的影响

在样品配制过程中的漂洗环节,需要用5%硝酸对生成的氯化银沉淀漂洗3~5次,在此过程中因为需要对样品转移,容易造成氯化银沉淀的丢失,因此要把握好漂洗过程中氯化银沉淀的转移,以保证生成的氯化银沉淀的含量。

基于以上分析,表明在氯稳定同位素测试过程

中,氯甲烷气体能否产出及其产出的量是保证氯稳定同位素测试精度的关键。通过设计多组实验,对多次实验的测试结果进行对比分析发现,在氯稳定同位素前处理过程中影响反应程度的关键因素主要有:①在氯化银沉淀的生成过程中,遮光处理和漂洗的控制以及如何有效地分离硫酸盐是保证氯化银纯度的关键;②在氯化银经过化学反应生成氯甲烷的步骤中,如何控制好氯化银和碘甲烷用量的比例是氯甲烷能否成功检出的关键;③在前处理过程中,氦气的持续输入是保证数据稳定的关键。

2.3.2 进样方式的选择

鉴于产物氯甲烷易挥发的性质和常温常压下为液态的特点,要保障氯稳定同位素测试比值的精度,样品进样方式的选择尤为关键。

氯甲烷在常温常压下为液态,这将导致氯甲烷参考气的压力在室温条件下比较低,如果从气路直接进参考气,在线测试时的参考气的质谱峰很难出现。而如果选择双路进样,由于双路系统中进样管在加热条件下管中的密封性变差会发生漏气,而产物氯甲烷气体自身的挥发性会导致制样过程中氯甲烷的流失,同时由于双路系统进样的要求必须是纯净的氯甲烷气体才会得出较好的测试结果,而在本实验室目前的设备条件下,很难将双路管中的氯甲烷和碘甲烷精确分离开,因此无法获得较准确的测试值。基于此,本项目组的成员经过多次试验,对仪器的进样方式进行改进,最终选择从GC手动进样(目前本实验室不存在相应的自动进样器)和双路进参考气联合配置的方式进行氯稳定同位素质谱测试,即采用气体进样针从GC进样口进样,而参考气从双路进样口进气的方式(图2)来实现氯稳定同位素质谱测试,最终获得比较稳定的质谱峰,取得较好的测试效果。

2.3.3 质谱测试条件的确定

利用连续流同位素质谱法对氯稳定同位素进行测试的过程中信号会随含量发生变化,与双路进样系统不同,能始终保持样品气与参考气在相同条件下测试,即使同一气体在不同进样量时,测试的同位素比值有较明显差别。为尽可能缩小这种差别,必须在相互制约的质谱参数中寻找最佳配合。因此,确定合适的测试条件对于测试结果的准确度和精度的保证具有重要意义。经过参考相关文献和多次上机测试,通过对比分析发现在本实验室目前的仪器和测试条件下,能获得质谱峰形较好的测试参数的配置是:GC流速设定为1.2mL/min,并在整个运行

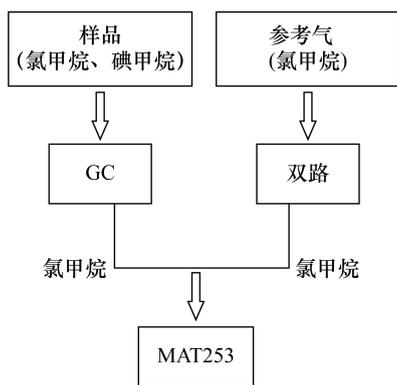


图2 改进后样品的进样方式

Fig. 2 Plot of the improved sample injection method

过程中保持恒定,注射口温度设定为 270°C ,压力设定为 180kPa ,炉温设定为 250°C 以分离氯甲烷和碘甲烷气体,分流比例设置为 $10:1$ 。然后通过GC分离后的氯甲烷气体进入气体稳定同位素比值质谱仪(MAT253)完成质谱测试,其中IRMS的真空度设定为 $2.0\text{e}^{-6}\text{mbar}$,加速电压设定为 9.45kV 。

3 结论

本文开展了地下水无机物中氯稳定同位素的连续流同位素质谱测试方法的研究,通过同一样品同一反应条件一次多组、同一样品同一反应条件多次多组、同一样品不同实验室间对比测试的方式,获得较高的检测精度和数据稳定性,即同一实验室间两批次测定结果的偏差平均值在 $0.0205\text{‰} \sim 0.0255\text{‰}$ 范围内,满足当前CF-IRMS分析测试精度(约 $\pm 0.2\text{‰}$)的要求;不同实验室间测试结果的标准偏差在 $0.016\text{‰} \sim 0.035\text{‰}$ 范围内,满足地质样品再现性 0.5‰ 的要求。

本方法针对氯甲烷易挥发的特性和常温常压下为液态的难点问题,通过改变进样方式,解决了在氯稳定同位素质谱测试过程中氯甲烷易挥发特点导致的转化率不高以及在线测试时氯甲烷的参考气峰无法出现的技术难点。样品前处理流程相对简单,同一批次可以开展多组样品测试,缩短了测试周期,提高了测试效率。同时,基于前处理实验产物氯化银和氯甲烷自身的化学性质,针对前处理到测试过程的各个环节,对影响地下水中氯稳定同位素质谱测试结果准确性的主要因素进行了分析,获得氯稳定同位素质谱测试前处理及质谱测试过程中影响实验精度和稳定性的关键条件参数,即为光、温度、硫酸盐的去除、持续的氦气流、分流比等。

4 参考文献

- [1] Nier O, Hanson E E. A mass - spectrographic analysis of the ions produced in HCl under electron impact [J]. Physical Review, 1936, 50: 722 - 726.
- [2] Langvad T. Separation of chlorine isotope by ion - exchange chromatography [J]. Acta Chemica Scandinavica, 1954, 8(3): 526 - 527.
- [3] Hill J W, Fry A. Chlorine isotope effects in the reactions of benzyl and substituted benzyl chlorides with various nucleophiles [J]. Journal of the American Chemical Society, 1962, 84.
- [4] Taylor J W, Grimsrud E P. Chlorine isotopic ratios by negative ion mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 1969, 41(6): 805 - 810.
- [5] Kaufman R S, Long A, Bentley H, et al. Natural chlorine isotope variations [J]. Nature, 1984, 309: 338 - 340.
- [6] Xiao Y K, Zhang C G. High precision isotopic measurement of chlorine by thermal ionization mass spectrometry of the Cs_2Cl^+ ion [J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1992, 116: 183 - 192.
- [7] Shouakar - Stash O, Drimmie R J, Frapce S K. Determination of inorganic chlorine stable isotopes by continuous flow isotope ratio mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2005, 19(2): 121 - 127.
- [8] Van Acker M R M D, Shahar A, Young E D, et al. GC/multiple collector - ICPMS method for chlorine stable isotope analysis of chlorinated aliphatic hydrocarbons [J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(13): 4663 - 4667.
- [9] Sakaguchi - Söder K, Jager J, Grund H, et al. Monitoring and evaluation of de - chlorination processes using compound - specific chlorine isotope analysis [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2007, 21(18): 3077 - 3084.
- [10] Eastoe C J, Long A, Land L S, et al. Stable chlorine isotopes in halite and brine from the Gulf Coast Basin; Brine genesis and evolution [J]. Chemical Geology, 2001, 176(1 - 4): 343 - 360.
- [11] Eggenkamp H G M, Louvat P, Agrinier P, et al. The bromine and chlorine isotope composition of primary halite deposits and their significance for the secular isotope composition of seawater [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, 264: 13 - 29.
- [12] Pinti D L, Shouakar - Stash O, Castro M C, et al. The bromine and chlorine isotopic composition of the mantle revealed by deep geothermal fluids [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 276: 14 - 30.

- [13] Yu H T, Ma T, Du Y, et al. Genesis of formation water in the northern sedimentary basin of South China Sea: Clues from hydrochemistry and stable isotopes (D , ^{18}O , ^{37}Cl and ^{81}Br) [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2019, 196: 57–65.
- [14] Eggenkamp H G M, Louvat P, Griffioen J, et al. Chlorine and bromine isotope evolution within a fully developed Upper Permian natural salt sequence [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 245: 316–326.
- [15] Du Y, Ma T, Chen L Z, et al. Chlorine isotopic constraint on contrastive genesis of representative coastal and inland shallow brine in China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 170: 21–29.
- [16] Eastoe C J. Stable chlorine isotopes in arid non-marine basins: Instances and possible fractionation mechanisms [J]. *Applied Geochemistry*, 2016, 74: 1–12.
- [17] He Z K, Ma C M, Zhou A G, et al. Using hydrochemical and stable isotopic (δ^2H , $\delta^{18}O$, $\delta^{11}B$, and $\delta^{37}Cl$) data to understand groundwater evolution in an unconsolidated aquifer system in the southern coastal area of Laizhou Bay, China [J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 90: 129–141.
- [18] Chen L Z, Ma T, Du Y, et al. Hydrochemical and isotopic (2H , ^{18}O and ^{37}Cl) constraints on evolution of geothermal water in coastal plain of southwestern Guangdong Province, China [J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2016, 318: 45–54.
- [19] Liu X, Wei H Z, Williams-Jones A E, et al. Chlorine isotope fractionation during serpentinization and hydrothermal mineralization: A density functional theory study [J]. *Chemical Geology*, 2021, 581: 120406.
- [20] Alekseeva L P, Alekseev S V. Geochemistry of ground ice, saline groundwater, and brines in the Cryoartesian Basins of the northeastern Siberian platform [J]. *Russian Geology and Geophysics*, 2018, 59: 144–156.
- [21] Hasegawa T, Nakata K, Mahara Y, et al. Characterization of a diffusion-dominant system using chloride and chlorine isotopes (^{36}Cl , ^{37}Cl) for the confining layer of the Great Artesian Basin, Australia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 192: 279–294.
- [22] Szocs T, Frapet S, Gwynne R, et al. Chlorine stable isotope and helium isotope studies contributing to the understanding of the hydro-geochemical characteristics of old groundwater [J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2017, 17: 877–880.
- [23] 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.
- [24] 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. Precise measurement of carbon concentration and isotopic ratios in 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.
- [25] 高建飞, 徐衍明, 范昌福, 等. 元素分析仪-气体同位素质谱法分析硫酸钙样品的硫同位素组成 [J]. *岩矿测试*, 2020, 39(1): 53–58.
- Gao J F, Xu Y M, Fan C F, et al. Analysis of sulfur isotope composition of gypsum samples by elemental analyzer-isotope mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(1): 53–58.
- [26] 周爱国, 李小倩, 刘存富, 等. 氯代挥发性有机物 (VOCs) 氯同位素测试技术及其在地下水污染中的应用研究进展 [J]. *地球科学进展*, 2008, 23(4): 342–349.
- Zhou A G, Li X Q, Liu C F, et al. Review of analytical methods for chlorine isotopes in chlorinated volatile organic compounds and application in groundwater contamination [J]. *Advances in Earth Science*, 2008, 23(4): 342–349.
- [27] 张原, 祁士华. 稳定氯同位素分析技术及其在有机氯污染物研究中的应用 [J]. *化学进展*, 2012, 24(12): 2384–2390.
- Zhang Y, Qi S H. Techniques of stable chlorine isotope analysis and relevant applications in research of organochlorine pollutants [J]. *Progress in Chemistry*, 2012, 24(12): 2384–2390.
- [28] 甘义群, 于凯, 周爱国, 等. 基于 GasBench-IRMS 的挥发性氯代烃碳氯同位素指纹特征分析 [J]. *地质科技情报*, 2013, 32(6): 110–115.
- Gan Y Q, Yu K, Zhou A G, et al. Isotopic fingerprint analysis of carbon and chlorine of volatile chlorinated hydrocarbons based on GasBench-IRMS [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2013, 32(6): 110–115.
- [29] 桂建业, 张晶, 张辰凌, 等. 反应电离质谱法测定有机单体氯同位素的研究 [J]. *分析化学*, 2019, 47(2): 237–243.
- Gui J Y, Zhang J, Zhang C L, et al. Approach to

- compound – specific isotope analysis of chlorine with reaction mass spectrometry and its exploration [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47 (2) : 237 – 243.
- [30] 刘存富,王佩仪,周炼.高精度测定稳定氯同位素的制样方法[J].地质科技情报,1995,14(1):94–98.
Liu C F, Wang P Y, Zhou L. Preparative method of high – precision measurement of chlorine stable isotope [J]. Geological Science and Technology Information, 1995, 14 (1) : 94 – 98.
- [31] Liu Y D, Zhou A G, Gan Y Q, et al. An online method to determine chlorine stable isotope composition by continuous flow isotope ratio mass spectrometry (CF – IRMS) coupled with a GasBench II [J]. Journal of Central South University, 2013, 20 (1) : 193 – 198.
- [32] 李小倩,方玲,刘运德,等.高氯酸盐稳定氯、氧同位素测试新技术 [J]. 地质科技情报, 2015, 34 (4) : 200 – 204.
Li X Q, Fang L, Liu Y D, et al. New measurement technique for stable chlorine and oxygen isotopic compositions of perchlorate [J]. Geological Science and Technology Information, 2015, 34 (4) : 200 – 204.
- [33] Xiao Y K, Zhou Y M, Wang Q Z, et al. A secondary isotopic reference material of chlorine from selected seawater [J]. Chemical Geology, 2002, 182 (2 – 4) : 655 – 661.
- [34] Wei H Z, Jiang S Y, Xiao Y K, et al. Precise determination of the absolute isotopic abundance ratio and the atomic weight of chlorine in three international reference materials by positive thermal ionization mass spectrometer $Cs_2 Cl^+$ – graphite method [J]. Analytical Chemistry, 2012, 84 (23) : 10350 – 10358.
- [35] 周秋石,王瑞.氯同位素地球化学研究进展[J].地学前缘,2020,27(3):42–67.
Zhou Q S, Wang R. Advances in chlorine isotope geochemistry [J]. Earth Sciences Frontiers, 2020, 27 (3) : 42 – 67.
- [36] Rosenbaum J M, Cliff R A, Coleman M L. Chlorine stable isotopes: A comparison of dual inlet and thermal ionization mass spectrometric measurement [J]. Analytical Chemistry, 2000, 72 (10) : 2261 – 2264.
- [37] Godon A, Jendrzewski N, Eggenkamp H G M, et al. A cross – calibration of chlorine isotopic measurements and suitability of seawater as the international reference material [J]. Chemical Geology, 2004, 207 (1/2) : 1 – 12.
- [38] 张媛媛,贺行良,孙书文,等.元素分析仪 – 同位素比值质谱仪测定海洋沉积物有机碳稳定同位素方法初探[J].岩矿测试,2012,31(4):627–631.
Zhang Y Y, He X L, Sun S W, et al. A preliminary study on the determination of organic carbon stable isotope of marine sediment by element analyzer – isotope ratio mass spectrometer [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31 (4) : 627 – 631.

Determination of Chlorine Stable Isotopes in Groundwater Inorganics by Continuous Flow Isotope Mass Spectrometry Method and Analysis of Influence Factors

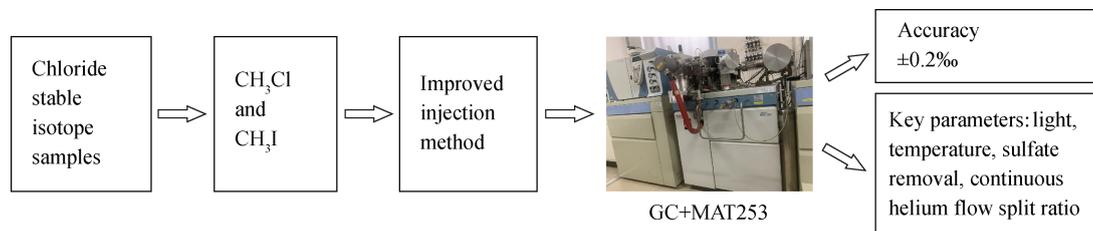
LIU Jun^{1,2}, WANG Ying^{1,2*}, SU Ai-na^{1,2}, LIU Fu-liang^{1,2}, ZHANG Lin^{1,2}

(1. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China;

2. Key Laboratory of Groundwater Science and Engineering, Ministry of Natural Resources, Shijiazhuang 050061, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The injection method was improved in the experiment, which can reduce the sample volatilization and solve the low pressure problem of reference gas.
- (2) The key parameters affecting the accuracy were light, temperature, continuous helium gas, and split ratio.
- (3) The repeatability and stability test of the method was carried out, and the accuracy of the method satisfied the requirement of $\pm 0.2\%$.



ABSTRACT

BACKGROUND: Stable chlorine isotope, as an effective tracer, can indicate the water evolution and explore the changes of the geological environment. It has a wide application prospect in earth science. The continuous flow isotope ratio mass spectrometry (CF-IRMS) method has been widely used in the determination of stable isotopes due to the advantages of smaller sample size and higher sensitivity. As a volatile gas, methyl chloride easily escapes during the reaction and the test pipeline, causing sample loss. How to achieve the separation and purification of CH_3Cl and improve the conversion rate of CH_3Cl of the samples in the reaction and analysis is the key to successful determination of stable chlorine isotopes by CF-IRMS.

OBJECTIVES: To understand the influencing factors for the determination of CH_3Cl by CF-IRMS.

METHODS: The international standard material of chlorine isotope (ISL-354) was chosen as the standard material. The determination method of chlorine stable isotope content in groundwater was studied by using stable isotope ratio mass spectrometer (IRMS) analysis system combined with gas chromatography (GC) separation technology. Three types of samples from analytical pure, standard, and groundwater were chosen.

RESULTS: By adopting the combined sampling method of GC manual injection and dual-channel reference gas injection, the loss of methyl chloride during the reaction and testing process was reduced, the concentration of methyl chloride during the online analysis was guaranteed, and better test accuracy was obtained. The results showed that the standard deviation of the $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ratio of the samples determined by this method was within the range of 0.20% . The error of the results from different laboratories was less than 0.035% , which satisfied the requirement of 0.5% reproducibility of geological samples. Parameters such as light, temperature, sulfate removal, continuous helium flow and split ratio were the major factors affecting the test accuracy in the experiment. The influence of these parameters should be strictly controlled in the experiment to ensure the accuracy of this method.

CONCLUSIONS: This method has the advantages of simple pretreatment, small sample consumption, large number of test samples and short test period, which can improve the efficiency of the analytical methods of the chlorine stable isotope of groundwater inorganics.

KEY WORDS: chlorine stable isotope; continuous flow isotope mass spectrometry; separation and purification; groundwater; inorganics