

硫酸盐 ^{17}O 和 ^{18}O 同时测试新技术: CO_2 -激光氟化法

甘义群 周爱国 刘存富

中国地质大学环境学院, 湖北 武汉, 430074

摘 要 目前的发现指出, 硫酸盐的 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 特别是 $\Delta^{17}\text{O}$ 值 ($=\delta^{17}\text{O}-0.52\delta^{18}\text{O}$) 能够提供关于大气圈中和地表环境中硫酸盐的起源、混合和迁移的独特的信息, 仅仅使用 $\delta^{18}\text{O}$ 的测量结果不能圆满地解决相关问题。现有的分析硫酸盐的 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的方法极其辛苦, 而且要求高纯的 BrF_5 。文中报道了从重晶石 (BaSO_4) 中直接产生 O_2 供同位素比值质谱计 (IRMS) 同时分析 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的新方法。该方法使用了 CO_2 -激光氟化系统, 该系统也可用于从硅酸盐和氧化物中定量的产生 O_2 。对于样品大于 4 mg 来说, 可以获得部分的但是一致的来自 BaSO_4 的氧的产量。每个工作日用该系统可以处理 12 个以上的样品。 $\Delta^{17}\text{O}$ 的分析误差为 $\pm 0.05\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 的分析误差为 $\pm 0.8\text{‰}$ 。该方法可有效和准确地研究硫酸盐的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值。

关键词 CO_2 -激光氟化法 硫酸盐 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ $\Delta^{17}\text{O}$

The CO_2 -Laser Fluorination Method: A New Technique for Simultaneous Determination of ^{17}O and ^{18}O in Sulfates

GAN Yiqun ZHOU Aiguo LIU Cunfu

School of Environment Studies, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei, 430074

Abstract Recent findings indicate that $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of sulfates, especially the $\Delta^{17}\text{O}$ value ($=\delta^{17}\text{O}-0.52\delta^{18}\text{O}$), can provide independent information for tackling such problems as the origin, mixing and transformation of sulfates in the atmospheric and surface environments, which cannot be solved only by $\delta^{18}\text{O}$ measurements. The methods available for analyzing $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of sulfates are extremely laborious and demand high-purity BrF_5 . Here the authors present a new method which generates O_2 directly from barite (BaSO_4) for simultaneous analysis of $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ by isotope ratio mass spectrometry (IRMS). The method utilizes a CO_2 -Laser Fluorination system that can also be used to quantitatively generate O_2 from silicates and oxides. Partial but consistent oxygen yields from BaSO_4 are obtained for samples of >4 mg. The system may treat more than a dozen samples per working day, with the analytical error being $\pm 0.05\text{‰}$ and $\pm 0.8\text{‰}$ for $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$, respectively. With this new method, we can effectively and accurately study $\Delta^{17}\text{O}$ values of sulfates.

Key words CO_2 -laser fluorination method sulfate $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ $\Delta^{17}\text{O}$

1 引言

石墨还原法制备 CO_2 供质谱计测量硫酸盐中 $\delta^{18}\text{O}$ 值的方法出现于 1967 年。即在约 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下燃烧石墨与 BaSO_4 的混合物制备 CO_2 进行质谱测定。这种方法建立后被世界各国学者广泛采用。1982 年, 刘存富将这种方法介绍到国内, 但未进行实质性的研究工作。1986 年, 北京大学郑淑蕙教授在国内首次建立了石墨还原法制样流程, 并且研究了云南腾冲热水中硫酸盐的 ^{18}O 同位素。1997 年, Krouse 等对石墨还原法进行了重大改进, 实现

了自动化热解和用连续硫同位素比值质谱计 (IRMS) 测定小样品量的更加有效的测定硫酸盐中 ^{18}O 同位素的方法。但是, 由于制备的是 CO_2 供质谱测定, 这种方法只能用来测定硫酸盐中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 而不能测定 $\delta^{17}\text{O}$ 值。

1989 年, Bhattacharya 和 Thiemens 创立了 CO_2 -氟化法, 其中用石墨还原法获得 CO_2 , 在 Ni-管内于 800 $^{\circ}\text{C}$ 条件下氧化 45 h 可转化的 O_2 接近 100%, 然后以 O_2 作为进样气体进行质谱测定 (Thiemens, 2000)。这一技术可以同时测定硫酸盐中的 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 但是制样及其费时 (达到 45 h)。1992 年,

Kye等使用了Ni-管BaSO₄氟化法制备O₂供质谱测定,虽然可以同时测定 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值,但是氧气的产率仅50%左右(Yun等,2004)。

1996年,我国学者赵瑞等在国内首次建立了硫酸盐微量硫酸盐氧硫同位素的分析技术,但是只能测定 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$,不能测定 $\delta^{17}\text{O}$ 值。

2000年,美国学者Bao和Fhiemens建立了CO₂-激光氟化系统,用激光燃烧BaSO₄,并且进行氟化制备O₂,然后用质谱计同时测定 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值。这个方法的优点是大大缩短了制样时间,每个样品的制样时间仅仅需要0.5h,每个工作日可以制备12个样品,大大提高了工作效率,而且对研究 $\Delta^{17}\text{O}$ (= $\delta^{17}\text{O}-0.52\delta^{18}\text{O}$)值特别有效。此外,这一技术也可以用硅酸盐和氧化物定量的制备O₂供质谱测定。

在国家自然科学基金资助下,笔者正在建立硫酸盐¹⁷O和¹⁸O同时测试新技术——CO₂-激光氟化法,现将基本流程简述于下。

2 实验部分

2.1 CO₂-激光系统

CO₂-激光系统由6部分组成:30W的CO₂-激光器,反应室,BrF₅储存器,金属线路,BrF₅废物处理装置和玻璃真空线路(真空活塞、冷阱、真空规、机械泵、油扩散泵、样品管等)。

2.2 固体样品制备和装样

为了使固体样品BaSO₄(重晶石)与BrF₅充分反应,制备结晶的硫酸钡特别重要。扫描电子显微镜研究证明,重晶石晶体颗粒为0.2~5 μm 或针状形态,容易发生反应,而且是在激光加热时最好的工作方式,广大的表面面积可以促进反应过程。当重晶石颗粒较大时(4~10 μm),影响反应,产生的O₂较少。若重晶石颗粒过细(<0.2 μm) 在烘箱内处理时易形成团块,导致烘干不充分,剩余水可造成潜在的污染。根据Bao等(2000)的经验,把几滴BaCl₂溶液加入到硫酸盐溶液中,相对于BaSO₄这种溶液是超饱和的,然后把溶液放在加热板上加热约30min可得到适宜的反应晶体。

把制备好的BaSO₄固体晶体样品装到一个用不锈钢制成的支架上供一天分析。支架上的每一个样品洞装6~12mg重晶石。样品洞之间要留有足够的空间,以避免由于粉末的飞溅引起可能的交叉污染。

2.3 氧气制备程序

氧气基本制备程序是:

(1) 把25~30mmHg的BrF₅装到预抽真空的反应室内,激光初期加热。在开始加热重晶石粉末时要使用宽频的或未聚焦的激光束,逐渐地增加能量,以避免飞溅。在初期加热时会产生淡黄色的流体,然后会消失(反应期间反应室内的压力会上升,要注意监测)。

(2) 聚焦激光加热:一般来讲,在低能量未聚焦束内大部分反应是完全的,然后使用聚焦的激光加热,以便熔化所有剩余的白色粉末,使之形成珠状,并且对小珠进一步加热,对小珠的加热可引起升华现象,于是在BaF₂的窗口上和反应室壁上可凝结细粒的BaF₂粉末。所以,在分析30~50个样品后,要用光学抛光机来处理发雾的BaF₂窗口。经验证明,固体样品BaSO₄与BrF₅的反应通常需要2~5min。

(3) 冻结可凝结的气体 and 剩余的BrF₅。通常要使用3个液氮(LN₂)冷阱,冷冻5~10min。

(4) 收集氧气(O₂):通过3个液氮(LN₂)冷阱纯化以后,把纯净的氧气(O₂)收集在一个浸没于液氮(LN₂)冷阱中的样品管内,其中装有5A或13X分子筛。在收集氧气以前,样品管中的分子筛要在抽真空的情况下,于200℃条件下烘烤净化10min以上,初次净化时要烘烤净化24h以上。

2.4 质谱分析

用氧气(O₂)作为进样气体在Finnigan MAT251同位素比值质谱计(IRMS)上测定 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 。如果条件许可,在Finnigan DELTA Plus XP或MAT253同位素比值质谱计上进行在线分析,可取得更精确的测试结果。

3 结果与讨论

3.1 产量和重现性

该方法的特点是BaSO₄中的氧不能100%被释放出来。实验结果证明,当样品量大于4mg时,氧气(O₂)的产量变化从17.5%~38.5%,平均产量为(28.6 $\pm$ 4.2)% (Bao等,2000)。关于相同样品重现性,对于 $\delta^{18}\text{O}$ 来说优于 $\pm 0.8\text{‰}$,对于 $\Delta^{17}\text{O}$ 来说优于 $\pm 0.05\text{‰}$ 。

3.2 校正

已知传统的石墨还原法可以使硫酸盐中的氧将近100%的转化为CO₂,而目前的CO₂-激光氟化法是非定量的放出氧气(O₂)的,测定的 $\delta^{18}\text{O}$ 值比用石墨还原法得到的 $\delta^{18}\text{O}$ 值系统的低(9.4 $\pm$ 0.8)‰。这个校正值是用NBS127和海水硫酸盐的测定结果得到的,它可用来校正用CO₂-激光氟化法测定的样品量大于4mg的结果(Bao等,2000)。

3.3 与其他实验方法对比

3.3.1 与 Ni-管重晶石氟化法对比 原则上讲, CO_2 -激光氟化法与 Ni-管氟化法很相似, 都是制备氧气(O_2)供质谱测定。但是, CO_2 -激光氟化法比 Ni-管氟化法的优点: ① 用样量少, 前者要求样品量大于 4 mg, 而后者则是要求大于 15 mg; ② 前者的重现性比后者更好, 给出的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值更加有效和可靠。

3.3.2 与石墨还原法和 CO_2 -氟化法比较 与石墨还原法和 CO_2 -氟化法相比较, CO_2 -激光氟化法最明显的优点是省时间、速度快。从一个样品中提取氧气(O_2)少于 25 min, 每天可以制备 10~15 个样。然而, 石墨还原法和 CO_2 -氟化法在提取过程中则要求相当长的时间。 CO_2 -激光氟化法的缺点则是减少了 $\delta^{18}\text{O}$ 值的精度 ($\pm 0.8\text{‰}$), 不过对于硫酸盐的 $\Delta^{17}\text{O}$ 的精度来说却是合适的 ($\pm 0.05\text{‰}$)。

参考文献

- 刘存富, 王恒纯. 1984. 环境同位素水文地质学基础 (选修教材). 武汉: 武汉地质学院出版社, 157~160.
- 郑淑蕙, 郑斯成, 莫志超. 1986. 稳定同位素地球化学分析. 北京: 北京大学出版社.
- 赵瑞, 沈延安, 储雪蕾等. 1996. 碳酸盐岩中微量硫酸盐的氧同位素分析. 地质科学, 31(3): 308~311.
- Bao Huiming, Thiemens M H. 2000. Generation of O_2 from BaSO_4 using a CO_2 —Laser fluorination system for simultaneous analysis of $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$. Anal. Chem., 72: 4029~4032.
- Thiemens M H. 2000. Mass independent isotope effects in planetary atmospheres and the early solar system. Science, 283: 341~345.
- Yun Misuk, Wadleigh Moire A, Pye Alison. 2004. Direct measurement of sulphur isotopic composition in lichens by continuous flow-isotope ratio mass spectrometry. Chemical Geology, 204: 369~376.