

硅酸盐氧同位素标样研制^①

刘 敬 秀^②

地质矿产部宜昌地质矿产研究所, 443003

摘要 本文介绍了硅酸盐氧同位素标准物质 (SH和 H) 的研制。均匀性检验证实该标准物质是均匀的。该标准物质采用直接比较测量法标定, 即直接与国际标准V-SMOW和SLAP 进行比较。

- ① 参加定值的单位有: 中国科学院地球化学研究所、陕西省地质科学研究所、南京大学地球科学系、地质矿产部矿床地质研究所、南京地质矿产研究所及宜昌地质矿产研究所。
- ② 张理刚为课题负责人, 参加本标准物质定值分析的主要人员还有: 丁悌平、万德芳、黄耀生、赖鸣远、赵连才、申佑林、陈忠民等。

国际标准水样采用 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡法制备 CO_2 ；石英标样采用 $\text{B}\cdot\text{F}_5$ 法制备 CO_2 。将六个定值实验室提供的数据统一处理后,获得SH和H的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{X/V-SMOW}}$ 值分别为 $11.11 \pm 0.06(\text{‰})$ 和 $-1.75 \pm 0.08(\text{‰})$ 。该标准物质于89年12月被国家技术监督局批准为国家一级标准物质,山阳石英标样(SH)统一编号为GBW 04409,许坑石英标样(H)为GBW 04410。

主题词 标准物质, 氧同位素, 硅酸盐

众所周知, 稳定同位素组成的测定需基于标准物质, 以便进行稳定同位素地质应用的研究。以往, 在硅酸盐氧同位素分析中, 我国没有自己统一的标准物质, 而向国际市场购买又有各方面的困难。为此, 由宜昌地质矿产研究所牵头进行了硅酸盐氧同位素标样的研制。

我们从8个石英样品中筛选出2个作为硅酸盐氧同位素标样的研制对象。其一是山东省昌邑县元古界粉子山岩群山张家岩组第三岩段中下部的山阳石英岩, 岩石呈半透明状; 其二是江西省安福县许坑钨矿晚期无矿乳白色石英脉。两者的石英含量均在98%以上。前者 $\delta^{18}\text{O}$ 值为中值, 后者为低值。

一、样品加工

挑选纯净的山东山阳石英岩20kg, 江西许坑脉石英10kg。分别进行破碎、过筛, 选取粒度为120—180目部分。在加工前和加工过程中注意防止污染。山阳石英标样(SH)和许坑石英标样(H)经过选纯、清洗等一系列处理后分别获得10.45kg和5.25kg纯净的样品, 其 SiO_2 含量分别为99.63%和99.52%(均为四次化学成分分析的平均值), 达到了设计要求。

二、样品分装

标样的分装在操作箱中进行。将经过加工处理的纯净的石英标样分装到经过预先清洗处理好的带双层塑料盖的玻璃瓶(容积为 25cm^3)内, 每瓶净重10g。分装过程中往操作箱中通 Ar 气。

三、均匀性检验

SH和H两个石英标样先后进行20mg和

10mg取样量的均匀性检验。根据国家一级标准物质研制技术规范的要求, 抽样数量按公式 $3 \times \sqrt{N}$ 抽取, 式中的 N 为总体单元数。因此采用随机抽样的方法对SH和H两个标样分别抽取31和24个单元(瓶)进行均匀性检验。对所抽取的样品采用常规的 BrF_5 法制备 CO_2 , 并在MAT-251型质谱计上进行氧同位素分析。每个单元作两次测定, SH和H两个标样分别获得62个和48个分析数据。在整个均匀性检验过程中, 实验人员、分析仪器及实验条件等均不改变, 以便降低外界条件对样品均匀性的影响。

将所获全部数据用方差分析法^[1]进行统计学检验。SH和H两个标样的 F 值均小于5%显著性水平下的 $F_{\text{临界值}}$ (表1)。故认为它们的均匀性良好。

表1 方差分析法统计结果

SH	$F = 1.225$ (20mg均检)	$F = 1.239$ (10mg均检)	$F_{\text{临界值}} = 1.830$ ($\alpha = 0.05, \nu_1 = 30, \nu_2 = 31$)
H	$F = 0.933$ (20mg均检)	$F = 0.700$ (10mg均检)	$F_{\text{临界值}} = 2.006$ ($\alpha = 0.05, \nu_1 = 23, \nu_2 = 24$)

四、标样定值

SH和H两个标样的定值均采用多实验室定值的方法。有六个稳定同位素实验室参加定值。

1. 定值方案

各实验室均按照统一的定值方案进行定值分析, 即(1)固定技术熟练的、有经验的实验人员, 并用固定的仪器设备和试验条件来完成定值测试任务。氧同位素的分析要

求采用MAT-251、MAT-250或MM-903质谱计；(2)石英标样的定值用V-SMOW和SLAP两个国际标准水进行双标准标定,并用美国国家标准局的石英标样NBS-28作为监控物质；(3)实验方法:石英标样用 BrF_5 法制备 CO_2 ,水标样用 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡法制备 CO_2 ,其在 25°C 的分馏系数统一采用1.0412。

2. 实验条件

BrF_5 法和 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡法是氧同位素分析中比较成熟可靠的方法,各实验室的分析流程和实验条件基本一致。石英标样的取样量为12—17mg,反应温度为 $500\text{—}550^\circ\text{C}$,

反应时间为12h。水标样的取样量为2—4ml,平衡温度为 25°C ,平衡时间3h以上。其它条件见表2。各定值实验室在进行石英标样和国际标准水样的氧同位素分析时,所采用的参考气和质谱计的工作条件始终一致。

3. 定值分析结果及计算方法

由六个定值实验室提供的石英标样的定值结果及误差列于表3和表4。表中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值全部经过统一的计算方法处理,是相对于国际标准水V-SMOW的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。其主要计算步骤如下:

(1) 根据各实验室的质谱计型号和质

表 2 V-SMOW 和 SLAP的分析条件

实 验 室 号	1	2	3	4	5	6
平衡法取样量	2ml	2ml	2ml	4ml	2ml	4ml
平衡温度($^\circ\text{C}$)	25	24	25	25	25	25
ρ 值	200	200	125.4	258	200	311
平衡时间(h)	3	12	4	4	12	4
平衡前 CO_2 $\delta^{18}\text{O}\text{-smow}(\text{‰})$	30.34	32.20	23.50	30.35	32.20	-8.58
参考气 CO_2 $\delta^{18}\text{O}\text{-smow}(\text{‰})$	30.34	22.23	8.70	30.35	35.69	21.03
参考气 CO_2 $\delta^{13}\text{C}\text{-PDB}(\text{‰})$	-23.31	-19.97	-27.65	-22.90	2.62	-7.89
质谱计型号	MM-903	MAT-251	MM-903D	MAT-251	MAT-251	MAT-251

谱工作标准的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值求出质谱校正公式^[2];

(2) 通过质谱校正公式把质谱分析结果 $\delta^{46}\text{m}$ 换算成相对于质谱工作标准的 $\delta^{18}\text{O}$ 值;

(3) 利用下式^[3,4]:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}/\text{W}} = \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\rho} \right) \delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2/\text{W}} - \frac{1}{\rho} \delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2/\text{W}} + \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

计算出国际标准水V-SMOW和SLAP相对于质谱工作标准的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,其计算结果和标准

偏差见表5;

式(1)中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为待测水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值; $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}^{\text{i}}$ 为平衡前 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值; $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}^{\text{f}}$ 为平衡后 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值;W代表质谱工作标准。

(4) 采用双标准计算公式^[5]:

$$\delta_{\text{X}/\text{S}_1}^{\text{O}} = \frac{\delta_{\text{X}/\text{W}} - \delta_{\text{S}_1/\text{W}}}{\delta_{\text{S}_2/\text{W}} - \delta_{\text{S}_1/\text{W}}} \times \delta_{\text{S}_2/\text{S}_1}^{\text{O}} \quad (2)$$

计算待测样品相对于国际标准V-SMOW的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。

式(2)中X、 S_1 、 S_2 、W分别表示待测样品、1号标准、2号标准和工作标准,上标“O”代表真值。

表 3 SH 和 H 标样的标定结果

标样名称	标样瓶号	$\delta^{18}\text{O}_{\text{x/v-SMOW}} (\text{‰})$				s	σ^2	定值单位及代号
		1	2	3	平 均			
山 阳 石 英 (SH)	0675	11.12	11.00	10.84	11.02	± 0.10	0.0363	宜昌地矿所 (1)
	0700	11.07	10.95	11.04				
	0725	11.16	10.95	11.10				
	0375	11.35	11.06	11.10	11.20	± 0.14	0.0774	矿床地质所 (2)
	0475	11.37	11.21	11.21				
	0675	11.34	10.95	11.19				
	0300	10.78	11.12	10.98	11.04	± 0.16	0.0393	陕西省地科所 (3)
	0400	11.02	10.98	11.33				
	0500	10.89	11.18	11.06				
	0525	11.05	11.22	10.79	11.06	± 0.15	0.0646	南京大学 (4)
	0500	11.28	10.88	11.16				
	0300	11.10	10.97	11.07				
	0525	11.32	11.07	11.14	11.21	± 0.12	0.0262	南京地矿所 (5)
	0525	11.30						
	0600	11.01	11.36	11.01	11.18	± 0.17	0.0341	贵阳地化所 (6)
	0725	11.36	11.36	11.14				
	0325	11.34	11.11	10.95				
许 坑 石 英 (H)	154	-1.90	-1.94	-1.78	-1.88	± 0.08	0.0233	宜昌地矿所 (1)
	198	-1.80	-1.90	-2.00				
	308	-1.81	-2.01	-1.82				
	132	-1.65	-1.89	-2.12	-1.93	± 0.20	0.0793	矿床地质所 (2)
	308	-1.70	-1.75	-1.97				
	440	-1.97	-1.97	-2.32				
	242	-1.68	-1.84	-1.36	-1.60	± 0.16	0.0338	陕西省地科所 (3)
	374	-1.85	-1.45	-1.55				
	440	-1.51	-1.61	-1.59				
	198	-1.91	-2.08	-1.59	-1.79	± 0.19	0.0646	南京大学 (4)
	220	-1.81	-1.53	-1.73				
	242	-1.78	-2.05	-1.62				
	176	-1.60	-1.64	-1.64	-1.63	± 0.02	0.0070	南京地矿所 (5)
	176	-1.47*						
	154	-1.61	-1.66		-1.52	± 0.18	0.0360	贵阳地化所 (6)
	264	-1.24	-1.37					
	352	-1.72	-1.54					

表中带 * 号数据为离群值, 未参加该实验室平均值计算。

表 3 中 S 为单次测量标准偏差, 其计算

$$\text{公式为 } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}; \sigma^2 \text{ 是根据国}$$

际原子能机构 (IAEA) 给出的计算待测样品测量值方差的公式计算的, 其计算公式如下:

表 4 美国石英标样 (NBS-28) 标定结果

定值单位 及代号	$\delta^{18}\text{O}_{\text{X/V-SMOW}} (\%)$				s	σ^2
	1	2	3	平均		
宜昌地矿所 (1)	9.68	9.67	9.55			
	9.57	9.34	9.19	9.47	± 0.16	0.0514
	9.34	9.45	9.45			
矿床地质所 (2)	9.63	9.84	9.80			
	9.36	9.38	9.50	9.58	± 0.20	0.0967
陕西省地科所 (3)	9.55	9.45	9.95			
	9.46	9.65	9.96	9.73	± 0.20	0.0531
	9.80	9.92	9.80			
南京大学 (4)	9.43	9.69	9.56			
	9.54	9.33	9.62	9.59	± 0.19	0.0773
	9.95					
南京地矿所 (5)	9.54	9.91	9.66			
	9.71	9.94	9.81	9.75	± 0.13	0.0284
	9.71					
贵阳地化所 (6)	9.90	10.02*	9.90			
	9.94	9.92	9.94	9.92	± 0.02	0.0035

表中带 * 号者为离群值, 未参加该实验室平均值计算。

表 5 V-SMOW 和 SLAP 的分析结果

实验室号	V-SMOW		SLAP	
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}/\text{W}}$	s	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}/\text{W}}$	s
1	-29.65 (4)	± 0.13	-83.82 (4)	± 0.09
2	-21.68 (4)	± 0.19	-75.16 (4)	± 0.06
3	-8.53 (5)	± 0.09	-63.60 (5)	± 0.19
4	-29.39 (5)	± 0.16	-82.92 (5)	± 0.14
5	-34.28 (6)	± 0.08	-87.42 (5)	± 0.09
6	-20.61 (4)	± 0.04	-74.50 (3)	± 0.15

* 表中括号内的数字为分析次数。

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{X/V-SMOW}}^2 &= (\delta_{\text{SLAP/V-SMOW}}^0)^2 \\ &\cdot \left[\frac{(S_{\text{X/W}})^2}{(\delta_{\text{SLAP/W}} - \delta_{\text{V-SMOW/W}})^2} \right. \\ &+ \frac{(\delta_{\text{X/W}} - \delta_{\text{SLAP/W}})^2 (S_{\text{V-SMOW/W}})^2}{(\delta_{\text{SLAP/W}} - \delta_{\text{V-SMOW/W}})^4} \\ &\left. + \frac{(\delta_{\text{X/W}} - \delta_{\text{V-SMOW/W}})^2 (S_{\text{SLAP/W}})^2}{(\delta_{\text{SLAP/W}} - \delta_{\text{V-SMOW/W}})^4} \right] \end{aligned} \quad (3)$$

式 (3) 中 $\delta_{\text{SLAP/V-SMOW}}^0$ 代表 SLAP 相对于 V-SMOW 的标准值, 即 -55.5; S 为单次测量标准偏差; W 代表工作标准。

4. 标准值和置信范围的确定

(1) 标准值的确定: 对各定值实验室提供的分析数据用 Dixon 检验准则和 Grubbs 检验准则进行实验室内部数据离群值检验, 除 5 号实验室 H 数据中 -1.47 为该实验室的内部离群值外, 其余全部为界内值。用 Dixon 准则对实验室间平均值进行离群值检验, 其结果全部为界内值。因此, 除 -1.47 这个数据外, 全部数据参加定值计算。

经夏皮罗-威尔克法检验, 两个石英标样的分析数据均呈正态分布, 用 Cochran 法检验, 证实了各实验室的测量精密度相同。均匀性检验表明样品是均匀的, 但各实验室的测定次数不尽相同, 因此, 采用下式^[6]:

$$\bar{x} = \frac{n_1 \bar{x}_1 + n_2 \bar{x}_2 + \dots + n_n \bar{x}_n}{n_1 + n_2 + \dots + n_n} \quad (4)$$

统计两个石英标样的总平均值, 并以此作为该标样的标准值。计算结果, $\delta^{18}\text{O}_{\text{X/V-SMOW}} (\%)$ 分别是: SH 为 11.11, H 为 -1.75。

(2) 置信范围的确定: 平均值的置信范围与测定次数 n , 标准偏差 s 和所要求的置信水平有关。其计算公式^[7]是:

$$\bar{x} \pm ts/\sqrt{n} \quad (5)$$

式 (5) 中 t 的数值与所要求的置信水平和估计 s 的自由度 ν 有关。此处 $\bar{x}$ 为参与定值计算的数据的总平均值; 标准偏差 s 包括了石英标样的分析误差、国际标准水样

V-SMOW和SLAP的分析误差,同时也包括了实验室内部和实验室间的分析误差; n 为定值分析次数。有关计算SH和H平均值的置信范围的参数及其结果列于表6。

表 6 SH、H平均值的置信范围

标样	$\bar{x}$	α	ν	t	s	n	置信范围
SH	11.11	0.05	48	2.013	0.22	49	11.11 ± 0.06
H	-1.75	0.05	44	2.017	0.25	45	-1.75 ± 0.08

为了进行对比,曾采用单标准标定的方法计算SH和H的平均值,即以NBS-28为9.6‰来计算。结果SH和H的 $\delta^{18}\text{O}$ 值和标准偏差分别为 11.02 ± 0.14 (‰)和 -1.74 ± 0.06 (‰)。由此看来,虽然标定方法不同,但它们的标定结果比较一致,表明其标准值是可信的。

此外,SH和H两个石英标样曾分别送日本地质调查所、美国PURDUE大学和Case Western Reserve大学以及加拿大Mcmaster大学等实验室测试,其平均值分别为11.17和-1.91,此数值与国内实验室的定值是比较一致的。但由于国外实验室测试次数太少,个别数据偏差较大,而且分析条件和计算方法不尽相同,所以这些数据只作为本标样定值的参考资料,而不作为定值统计的数据。

五、与国外同类标准物质对比

目前国外同类标准物质只有美国国家标准局的NBS-28,且尚未正式定值。本标样在定值分析过程中,以NBS-28作监控物质,在相同条件下同时测定NBS-28、SH和H三个标样。从实验室内部分析精度来看,SH最佳,而H与NBS-28相当(参见表3)。从实验室间的分析精度来看也是如此,SH的标准偏差为 $\pm 0.09\%$,H和NBS-28的标准偏差均为 $\pm 0.16\%$,这表明本标样的均匀性至少相当于NBS-28的水平。

六、石英标样的稳定性

在自然界中,石英是一种性质非常稳定的矿物,因此以石英作为硅酸盐氧同位素分析的标准物质,其性质也不会随时间变化而变化。现将86年5月至89年1月各个时期的分析结果列于表7。从表7的数据可以看出,尽管分析时间不同,仪器不同,标定物质和计算方法也不尽一致,但所获得的结果均在允许误差范围内。这表明了山阳石英标样和浒坑石英标样的性质是稳定的。

表 7 石英标样的稳定性

标样	分析日期	分析号及取值	$\delta^{18}\text{O}$ -SMOW (‰)	标定物质
山阳石英 (SH)	86.5.7,草测	B86005	11.14	钢瓶CO ₂
	86.10-11月 (20mg均检)	平均值	11.02	钢瓶CO ₂
	87.5月 (10mg均检)	平均值	11.02	钢瓶CO ₂
	88.1-10月	6个实验室平均值	11.11	国际标准 V-SMOW和SLAP
	88.7月,生产性检验	平均值	11.07	宜昌所工作标准 B22
	89.1月4-13日稳定性检查	6个数据平均值	11.12	美国标准局石英标样 NBS-28
浒坑石英 (H)	86.5.7草测	B86002	-1.67	钢瓶CO ₂
	86.11月 (20mg均检)	平均值	-1.58	钢瓶CO ₂
	87.6月 (10mg均检)	平均值	-1.74	钢瓶CO ₂
	88.1月16,18日	T88015 T88017	-1.78 -1.77	钢瓶CO ₂
	88.1-10月定值分析	6个实验室平均值	-1.75	国际标准 V-SMOW和SLAP
	89.1月6,9日稳定性检验	5个数据平均值	-1.78	美国标准局石英标样 NBS-28

七、结语

本硅酸盐氧同位素标样的研制工作已于89年4月结束,并通过了部级评审。89年12月通过了国家级标准物质专业委员会的评审,认为该标准物质的均匀性、稳定性良

好, 定值数据准确可靠, 符合国家一级标准物质技术要求。国家技术监督局已批准其为国家一级标准物质, 山阳石英标样的编号为 GBW 04409, 浒坑石英标样的编号为 GBW 04410。

本标样用于硅酸盐氧同位素分析中的质量控制和校准分析仪器及标定未知样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。山阳石英标样 (GBW 04409) 的标准值为 11.11‰ (相对于 V-SMOW), 尤其适合于标定 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 +5—+20‰ 之间的样品; 浒坑石英标样 (GBW 04410) 的标准值为 -1.75‰ (相对于 V-SMOW), 尤其适合于标定 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -10—+5‰ 之间的样品。

致谢: 本标样研制过程中, 得到了各级领导和同志们的支持, 还得到了叶伯丹研究员、刘观亮、韩友科和张国炳副研究员及刘

主、曾广村、陈振胜、张汉申、田绍竹、罗可文、穆桂香、王彩虹及山东地质四队等的帮助。

参 考 文 献

- [1] 韩永志, 《地质实验室》, 2(3), P.183—186, 1986。
- [2] 郑淑惠等, 《稳定同位素地球化学分析》, 北京大学出版社, P.343—345, 1986。
- [3] 同[2], P.164。
- [4] 韩友科, 《第三届全国同位素地球化学学术讨论会论文(摘要)汇编》, P.321—322, 1986, 宜昌。
- [5] 莫志超, 《岩石矿物及测试》, 2(2), P.101, 1983。
- [6] 蒋子刚, 毛镇道译, 《标准参考物质使用手册》, 上海科学技术出版社, P.105, 1987。
- [7] 同[6], P.101。

(收稿日期: 1990年6月1日)

Preparation of Reference Materials for Oxygen Isotope Determination in Silicates

Liu Jingxiu

(Yichang Institute of Geology and Mineral Resources, CAGS, 443003)

Two quartz reference samples (SH and H) for oxygen isotope determination have been prepared. The homogeneity test proved satisfactory. The values were certified by direct comparison with the international standards V-SMOW and SLAP. For the preparation of CO_2 for the samples, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ equilibration method were applied for V-SMOW and SLAP, and BrF_5 method for the quartz samples. The results provided by six laboratories were submitted to data treatment, and the standard values of $\delta^{18}\text{O}$ obtained, versus V-SMOW, are $11.11 \pm 0.06\text{‰}$ and $-1.75 \pm 0.08\text{‰}$ for the samples SH and H respectively. These two samples were approved as national first-grade certified reference material in 1989 by the State Bureau of Technical Supervision.

Key words: reference material, oxygen isotope, silicate