

文章编号: 0254 - 5357(2013)03 - 0392 - 06

稳定同位素质谱与同位素光谱结合的方法分析 氧同位素¹⁷O/¹⁶O

李立武¹, 王 广², 李中平¹, 杜 丽¹, 曹春辉¹

(1. 中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

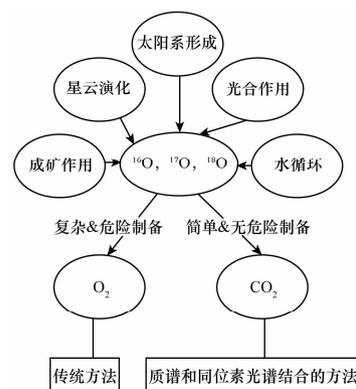
2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 传统的氧同位素分析方法一般将各种形式的氧转化为 CO₂, 再通过稳定同位素质谱测定其氧同位素组成, 由于二氧化碳中的¹⁷O和¹³C在质谱中有相同的质荷比 *m/z*, 这种方法不能测得¹⁷O同位素的丰度, 三氧同位素(¹⁶O、¹⁷O、¹⁸O)丰度分析的关键是¹⁷O同位素丰度的分析。为了测量¹⁷O同位素丰度, 一般需要先各种形式的氧转化为 O₂, 然后利用稳定同位素质谱进行分析, 转化过程复杂或者有危险。本文提出了一种新思路, 应用稳定同位素质谱与碳同位素光谱相结合的方法分析¹⁷O/¹⁶O。先采用传统方法将各种形式的氧转化为 CO₂, 再由多接收器稳定同位素质谱计测得 CO₂的质谱峰高比 45/44 (记为 *R*₄₅), 同位素光谱如光腔衰荡光谱测得¹³C/¹²C (定义为 *R*₁₃), 计算其同位素比值¹⁷O/¹⁶O = (*R*₄₅ - *R*₁₃)/2, 方法的分析精度好于 ±0.08‰ (1σ)。该方法是在传统方法的基础上, 增加一个 CO₂碳同位素光谱分析步骤, 通过简单的数据处理就可以获得¹⁷O同位素组成, 而无需将各种形式的氧转化为 O₂, ¹⁸O同位素样品制备方法成熟, 无危险性, 且分析精度优于或相当于其他测试方法。

关键词: 氧 17; 三氧同位素; 光腔衰荡光谱; 非质量分馏效应

中图分类号: O613.3; O628; O657.63 **文献标识码:** A

稳定氧同位素应用范围非常广泛, 在地球科学中广泛用于确定成岩成矿物质来源及成岩成矿温度^[1-6]。一般将固体、液体、气体中各种形式的氧, 转化为 CO₂, 再通过稳定同位素质谱测定其氧同位素组成^[7-8]。自氧同位素的非质量分馏效应发现以来, 三氧同位素(¹⁶O、¹⁷O和¹⁸O)丰度的研究已成为热点与前沿。而 CO₂的稳定同位素分析多数用于确定同位素比¹³C/¹²C和¹⁸O/¹⁶O^[9-11], 很少用于确定¹⁷O/¹⁶O, 其主要原因是 CO₂稳定同位素质谱测量用的是质荷比为 *m/z* 44、*m/z* 45 和 *m/z* 46 分子离子团, 通过这三个质荷比的离子流强度比计算出¹³C/¹²C和¹⁸O/¹⁶O^[11-12]。其中用于计算¹³C/¹²C的 *m/z* 45 分子离子团中含¹³C¹⁶O₂和¹²C¹⁷O¹⁶O, 在计



算¹³C/¹²C的过程中, 必须经过¹⁷O校正, 校正的方法基于一个假设, 即氧同位素的质量分馏效应。在这个假设下, ¹⁷O/¹⁶O与¹⁸O/¹⁶O有一个固定的关系式^[13]。但是, 实际情况下, 氧同位素的分馏并不限于质量分馏, 氧同位素的非质量依赖分馏研究是稳定同位素地球化学领域的重要组成部分, 是太阳系星云演化、早期大气圈演化及全球变化研究的一个无以替代的方式^[14-15]。氧同位素的非质量依赖分馏效应导致¹⁷O/¹⁶O与¹⁸O/¹⁶O的关系式发生了改变。另外, 氧同位素的质量分馏效应中, ¹⁷O/¹⁶O与¹⁸O/¹⁶O的关系式也有不同的说法^[11,16], 导致计算的¹³C/¹²C有不同的结果。正因为上述原因, ¹⁷O同位素丰度的分析成为三氧同位素丰度分析的关键,

收稿日期: 2012 - 12 - 03; 接受日期: 2013 - 02 - 20

基金资助: 中国地质大调查项目(1212011120276, 12120113015100)

作者简介: 李立武, 博士, 研究员, 主要从事气体地球化学分析测试与研究。E-mail: llwu@lzb.ac.cn。

随着分析测试技术水平的提高,三氧同位素丰度的研究必将获得更广泛的应用。

1 氧同位素制备和分析方法现状

为了准确测定¹⁷O/¹⁶O,前人建立了一些实验方法,有氟化法、BrF₅法、CoF₃法、热分解法、氧气直接测量法等等^[17-24]。这些方法多数是要将各种形式的氧转化为O₂,这种转化过程比较繁琐,也可能引起同位素分馏。氟化法或激光氟化法^[17,21]使用F₂气体作为反应试剂;BrF₅法^[18]使用BrF₅作为反应试剂,从样品中置换出氧气。F₂和BrF₅具有强氧化性和腐蚀性,使用中存在安全问题。CoF₃法^[19-20]精度较高(±0.07‰),但主要用于水的氧同位素分析,将水直接转化为氧气,转化过程也较复杂,且没有将氧完全转化为O₂。Ag₂SO₄热解法^[22]也不能将氧完全转化为O₂。氧气直接测量法^[24]可以直接分析空气中的¹⁷O同位素,对于已经是氧气形式的氧,不需要再转化为CO₂,其测量精度主要取决于仪器,通常好于±0.05‰。用上述实验方法将各种形式的氧转化为O₂后,再用稳定同位素质谱计测量¹⁶O¹⁶O、¹⁷O¹⁶O和¹⁸O¹⁶O分子的相对含量,分析其¹⁷O/¹⁶O和¹⁸O/¹⁶O。离子探针法和同位素光谱法不需要将各种形式的氧转化为氧气,也可以用于¹⁷O同位素的测量,但没有见到用于分析地质样品¹⁷O/¹⁶O方面的报道,且精度会较差,本文对此将予以讨论。

将岩石矿物中的氧转化为CO₂,并测量其¹⁸O/¹⁶O,方法很多^[7-9]。如水的氧同位素,可以通过CO₂-H₂O同位素交换^[23]将水中的氧交换到CO₂气体中;空气中的CO₂,只需要经过冷冻分离富集,就可以得到纯CO₂^[10];碳酸盐可以通过与磷酸反应或高温分解制取CO₂;石墨法^[8]可以将硫酸盐中的氧制备成CO₂。各种方法将岩石矿物中的氧转化为CO₂后,由稳定同位素质谱计测量其氧同位素组成。这些方法样品制备过程比较简单而且安全,除同位素交换法外都可以将各种形式的氧全部转化为CO₂。因此,如果能够直接测量CO₂中的¹⁷O/¹⁶O,就可以解决岩石矿物中的氧的¹⁷O/¹⁶O的安全测量问题,也可以简化样品制备流程。而且,凡是能够将氧转化为CO₂,并测量其¹⁸O/¹⁶O的情况,都可以测量¹⁷O/¹⁶O。利用多接收器的稳定同位素质谱计,同时测量CO₂的*m/z* = 44、45、46、47、48、49质谱峰并进行数据解析的方法^[11],是一种可行的方法,但*m/z* = 47、48、49质谱峰的强度很低,它们是由稀有同位

素¹³C、¹⁷O、¹⁸O中的两者或三者组成的分子离子,为了获得准确可靠的数据,可能要经过多次反复测量,以减少误差。

本文提出了质谱和同位素光谱相结合分析CO₂中的¹⁷O同位素组成的新方法思路,对该方法的原理和可行性进行了论证。即利用前人成熟的样品制备技术,将各种形式的氧转化为CO₂,并利用成熟的稳定同位素质谱和同位素光谱测量技术,获得*m/z* 45/44和¹³C/¹²C数据,通过简单的计算,得到¹⁷O/¹⁶O比值。

2 同位素质谱和同位素光谱结合分析¹⁷O同位素

2.1 方法思路

在本文中,提出一种新的CO₂中¹⁷O/¹⁶O的分析方法,这种方法结合多接收器稳定同位素质谱计测得CO₂的*m/z* = 44、45、46质谱峰高比数据和波长扫描光腔衰荡光谱(Ws-CRDS)^[25-27]测得CO₂的碳同位素组成数据进行分析,就可以获得CO₂中的¹⁷O同位素组成。其中同位素质谱计测得的*m/z* = 44、45、46质谱峰高比数据是计算样品的δ¹³C和δ¹⁸O的基础。

利用波长扫描光腔衰荡光谱直接测量CO₂的¹³C¹⁶O₂的特征谱线,其碳同位素组成测量不会受¹⁷O同位素的干扰,从其测量结果可直接得出¹³C/¹²C(定义为*R*₁₃)。对于CO₂,质谱测量CO₂的质谱峰高比45/44(定义为*R*₄₅)和质谱峰高比46/44(定义为*R*₄₆),45质谱峰中包含¹³C¹⁶O₂和¹²C¹⁷O¹⁶O,因此得到式(1)^[11]:

$$R_{45} = \frac{{}^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2 + 2\text{}^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}}{12\text{}^{16}\text{O}_2} = \frac{{}^{13}\text{C}}{12\text{}^{12}\text{C}} + 2\frac{{}^{17}\text{O}}{16\text{}^{16}\text{O}} = R_{13} + 2R_{17} \quad (1)$$

在碳同位素组成的分析中,通过假定¹⁷O/¹⁶O与¹⁸O/¹⁶O有一个固定的关系式计算出*R*₁₇^[11],进而计算出*R*₁₃和δ¹³C。但是,本文的目的是分析¹⁷O/¹⁶O,即式(1)中的*R*₁₇,由于*R*₁₃可以由波长扫描光腔衰荡光谱直接测定,*R*₄₅可以由稳定同位素质谱计直接测定,从式(1)即可以得到:

$$R_{17} = \frac{{}^{17}\text{O}}{16\text{}^{16}\text{O}} = \frac{R_{45} - R_{13}}{2}$$

因此,在常规的CO₂稳定碳氧同位素组成(δ¹³C和δ¹⁸O)测定的基础上,利用其CO₂的*m/z* = 44、45、46质谱峰高比原始数据,计算*R*₄₅,再对其CO₂利用

波长扫描光腔衰荡光谱进行碳同位素测定,得到 R_{13} , 通过数据处理, 就可以计算出 CO_2 的 $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 。利用稳定同位素 δ 值计算式, 即可确定其 $\delta^{17}\text{O}$ 。图 1 是上述分析方法的流程图。对于空气或组成简单的含有 CO_2 的气体, 如温泉气和水溶气等仅含 CO_2 、 N_2 、 O_2 、 Ar 、 H_2 、 He 或微量 CH_4 的气体, 可以直接进行碳同位素光谱分析, 无需冷冻富集或纯化。

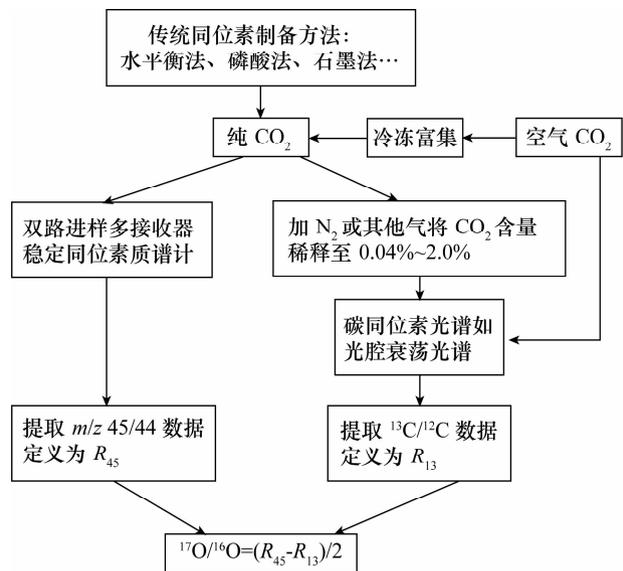


图 1 ^{17}O 同位素分析流程图

Fig. 1 Flow chart of ^{17}O isotope analysis

2.2 方法的可行性

虽然波长扫描光腔衰荡光谱可以直接观测 CO_2 的 $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ 的特征谱线^[28], 但由于 ^{17}O 丰度较低 ($^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$ 约为 0.19), 这种测量的精度可能很差, 作者没有见到 WS-CRDS 对 ^{17}O 测量精度的报道。 ^{17}O 光谱观测仪器主要用于宇宙科学探索, 目前不可能广泛使用在地质科学研究中。所以, 高精度的 ^{17}O 同位素光谱分析尚需时日。而测量 CO_2 的碳同位素组成的仪器应用范围非常广泛, 多接收器稳定同位素质谱计和波长扫描光腔衰荡光谱仪也被经常使用^[7-10, 25-28]。因此, 将二者结合起来, 开展 ^{17}O 同位素应用研究, 将更为便利和有效。

Pri-eco 公司提供的波长扫描光腔衰荡光谱测量 CO_2 的碳同位素组成 R_{13} 的典型精度为 $\pm 0.15\text{‰}$ (1σ), 用 S_{13} 表示; Elementar 公司提供的多接收稳定同位素质谱计 R_{45} 的精度好于 $\pm 0.05\text{‰}$, 用 S_{45} 表示。通过不确定度合成, 二者结合起来, 分析 ^{17}O 同位素, 其 $^{17}\text{O}/^{16}\text{O} = (R_{45} - R_{13})/2$ 的分析精度 S_{17} 将好于

$\pm 0.08\text{‰}$ (1σ)。 S_{17} 的计算公式见式(2)。

$$S_{17} = \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 S_{13}^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 S_{45}^2} = \pm 0.08\text{‰} \quad (2)$$

对于 ^{17}O 同位素非质量分馏大于 0.16‰ (2σ) 以上的情况, 可以很好地分辨开来。通常情况下, 稳定同位素质谱计的精度可以更高, 甚至达到 0.01‰ , 所以 ^{17}O 同位素精度取决于波长扫描光腔衰荡光谱的精度。氟化法氧同位素分析中很少提及 ^{17}O 的测量精度, 其 ^{18}O 的测量精度一般在 $\pm 0.1\text{‰}$ 左右。万德芳等^[18] 认为国外 ^{18}O 的测量精度为 $\pm 0.15\text{‰} \sim 0.29\text{‰}$ (1σ), 而他们的实验方法中 ^{18}O 的测量精度为 $\pm 0.13\text{‰}$ (1σ)。离子探针测量 ^{18}O 同位素的精度在 $\pm 0.1\text{‰} \sim 0.6\text{‰}$ ^[29], 由于 ^{17}O 含量低, 其测量精度将会比 ^{18}O 的测量精度差。因此, 通过氟化法或离子探针测量 ^{17}O 同位素的精度将不会好于本方法的精度。周爱国等^[22] 采用热解法获得的 $\delta^{17}\text{O}$ 精度为 $\pm 0.5\text{‰}$, 也不会好于本方法的精度。Kawagucci 等^[30] 用已知同位素质量分馏的 ^{17}O 置换待测样品的 ^{17}O , 并对其 45/44 和 46/44 质谱峰高比进行分析, 获得 ^{17}O 非质量分馏精度为 $\pm 0.35\text{‰}$, 也不好于本文所提出的方法, 且比本方法多一个氧同位素交换反应步骤。 CoF_3 法^[19-20] 精度较高 ($\pm 0.07\text{‰}$), 但主要用于水的氧同位素分析, 且不能将氧完全转化为氧气。当然, 上述传统方法包含了样品制备产生的误差, 而本方法没有考虑这一部分, 不过, 对于纯 CO_2 不需要样品制备, 可以达到好于 $\pm 0.08\text{‰}$ (1σ) 的精度。空气中的 CO_2 , 也只需要经过简单的冷冻分离富集步骤, 就可以进行高精度的质谱分析, 而 WS-CRDS 可以直接测量空气 CO_2 的碳同位素组成。对于其他形式的氧, 还应当考虑将样品制备成 CO_2 产生的误差。

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 方法^[31] 也可以测量 CO_2 的碳同位素组成, 其测量也不会受 ^{17}O 同位素的干扰, 其测量精度 $\pm 0.1\text{‰}$, 可以代替本文中提到的波长扫描光腔衰荡光谱法, 将获得更高的测量精度。

2.3 方法实施的说明

前面已经介绍, 将固体、液体或气体中的氧制备成 CO_2 , 有许多成熟的方法, 其操作方法可以参考相关文献。稳定同位素质谱和波长扫描光腔衰荡光谱测量 CO_2 的碳氧同位素组成, 是这些仪器正常使用时应当具有的功能, 其操作方法步骤及方法参数等可以参考相关仪器使用说明书。这里不再赘述。

该方法实际上是一种数据处理方法,将成熟的样品制备方法和两种不同类型通用仪器的测量数据合并处理,获得一个新的数据。即通过稳定同位素质谱计测得的 R_{45} 和同位素光谱测得的 R_{13} , 计算氧同位素组成 $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 。测量的准确性取决于样品制备、仪器测量精度和标准样品的准确性,由于可以通过增加有效数字的方法来获得更高的数据处理精度,所以与数据处理方法关系甚微。对于纯 CO_2 , 上述稳定同位素质谱和波长扫描光腔衰荡光谱的测量精度只是该仪器正常使用时应当达到的精度,在仪器设备正常工作的情况下,其精度可以更高。其测量准确性仅仅取决于仪器的测量精度和标准物质本身定值的准确性。受样品制备精度的影响,某些样品 $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 最终分析精度可能达不到 $\pm 0.08\%$ (1σ)。

目前,在国内利用波长扫描光腔衰荡光谱测量 CO_2 的碳同位素组成,还存在困难。因此,实测样品并利用该方法分析和处理数据的工作,将在后续研究中开展。

3 结语

本文提出了一种应用多接收杯稳定同位素质谱与碳同位素光谱相结合的方法分析 ^{17}O 同位素的新思路。通过讨论说明方法可行,不考虑样品制备的分析精度可以达到好于 $\pm 0.08\%$ (1σ), 优于或相当于其他分析方法。传统的 ^{18}O 同位素组成分析方法首先将固体、液体或气体中的氧制备成 CO_2 , 然后利用质谱分析 CO_2 的氧同位素 ^{18}O , 本文方法在此基础上,增加一个 CO_2 碳同位素光谱分析步骤,通过简单的数据处理,就可以获得其 ^{17}O 同位素组成,而无需将各种形式的氧转化为 O_2 , ^{18}O 同位素样品制备方法成熟,无危险性,且分析精度优于或相当于其他测试方法。因此,可以非常方便地获得应用。

空气或组成简单的含 CO_2 气(如仅含 CO_2 、 N_2 、 O_2 、 Ar 、 H_2 、 He 或微量 CH_4 的气体),其 CO_2 的 ^{17}O 同位素分析只需要经过简单的处理就可以完成,可以广泛应用于大气 CO_2 的三氧同位素研究中。遗憾的是,本文只是提出并论证了该方法,未实测样品。实测样品分析和应用研究工作将在后续研究中开展。随着三氧同位素研究向着更广和更深的领域扩展,该方法有望得到广泛的应用。

4 参考文献

- [1] Qin Y, Li Y H, Liu F, Hou K J, Wan D F, Zhang C. N and O isotopes and the ore-forming mechanism of nitrate deposits in the Turpan-Hami Basin, Xinjiang, China [J]. *Science China (Earth Sciences)*, 2012, 42 (2): 45–52.
- [2] 李波,陈江峰,郑永飞,赵子福,钱卉. 安徽月山石英闪长岩氧同位素分馏、Rb–Sr 等时线定年与矿物蚀变之间的关系[J]. *岩石学报*, 2004, 20(5): 199–206.
- [3] 王峥嵘,郑永飞. 矿物氧同位素模式温度计算[J]. *岩石学报*, 2000, 16(1): 68–83.
- [4] 郭春影,张文钊,葛良胜,高帮飞,夏锐. 氢氧同位素体系成矿流体示踪若干问题[J]. *矿物岩石*, 2011, 31 (3): 43–49.
- [5] 于际民,蒋少涌,潘家永,倪培,凌洪飞. 滇西云龙锡矿成矿流体演化的氢、氧同位素证据[J]. *地质论评*, 2002, 48(Z1): 257–262.
- [6] 丁悌平,刘玉山,万德芳,刘志坚,李金城,张桂兰. 石英–钨铁矿氧同位素地质温度计及其地质应用研究[J]. *地质学报*, 1992, 66(1): 50–60.
- [7] SY/T 5238—2008, 有机物和碳酸盐岩碳、氧同位素分析方法[S].
- [8] 郑淑蕙,郑斯成,莫志超. 稳定同位素地球化学分析[M]. 北京:北京大学出版社,1986: 163–291.
- [9] 曹亚澄,周克瑜,孙国庆. 蜂蜜和蜂蜜蛋白中碳同位素的质谱分析法[J]. *食品科学*, 1993, 16(3): 70–73.
- [10] 张柳明,徐永昌. 中国西北地区大气 CO_2 浓度及其碳、氧同位素组成特征[J]. *科学通报*, 1992, 37(5): 441–444.
- [11] Kaiser J. Reformulated ^{17}O correction of mass spectrometric stable isotope measurements in carbon dioxide and a critical appraisal of historic ‘absolute’ carbon and oxygen isotope ratios [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 72: 1312–1334.
- [12] Eiler J M, Schauble E. $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ in Earth’ atmosphere [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(23): 4767–4777.
- [13] Craig H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1957, 12: 133–149.
- [14] LI Y H, Qin Y, Liu F, Hou K J, Wan D F. Discovery of mass independent oxygen isotopic compositions in superscale nitrate mineral deposits from Turpan-Hami basin, Xinjiang, China and its significance [J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2010, 84 (6): 1514–1519.

- [15] 曹晓斌,张继习,唐茂,刘耘. 氧同位素质量依赖分馏线的精确确定[J]. 地球化学,2011,40(2): 41-49.
- [16] Sergey S A, Carl A M B. On the ^{17}O correction for CO_2 mass spectrometric isotopic analysis [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2003, 17: 1007-1016.
- [17] Carl A M B, Thomas R. A rapid method for the preparation of O_2 from CO_2 for mass spectrometric measurement of $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1998, 12(8): 479-483.
- [18] 万德芳,李延河. 硫酸盐的氧同位素测量方法[J]. 高校地质学报,2006,12(3): 378-383.
- [19] 余婷婷,甘义群,刘存富,李小倩,刘运德,蔡鹤生,周爱国,周建伟. 微量水 $\delta(^{17}\text{O})$ 和 $\delta(^{18}\text{O})$ CoF_3 法线外同时测试新技术[J]. 地质科技情报,2010,29(1): 121-125.
- [20] Barkan E, Luz B. High precision measurements of $\text{O}^{17}/\text{O}^{16}$ and $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ of O_2 in H_2O [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2005, 19: 3737-3742.
- [21] Bao H, Thiemens M H. Generation of O_2 from BaSO_4 using a CO_2 -laser fluorination system for simultaneous analysis of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ [J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72: 4029-4032.
- [22] 周爱国,刘存富,蔡鹤生,甘义群,李小倩,余婷婷,刘运德. 硫酸盐三氧同位素测试制样新技术—— Ag_2SO_4 热解法[J]. 地球学报,2008,29(6): 673-676.
- [23] Li W J, Ni B, Jin D, Chang T L. Measurement of the absolute abundance of oxygen-17 in V-SMOW [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1988, 33(19): 1610-1613.
- [24] Barkan E, Luz B. High-precision measurements of $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ of O_2 and O_2/Ar ratio in air [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2003, 17(24): 2809-2814.
- [25] Campargue A, Song K F, Mouton N, Perevalov V I, Kassi S. High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of five $^{13}\text{CO}_2$ isotopologues of carbon dioxide in the 1.26-1.44 μm region (I): Line positions [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2010, 111: 659-674.
- [26] Niels C M, Chris M W, Michael I B. Continuous analysis of $\delta^{18}\text{O}$ and δD values of water by diffusion sampling cavity ring-down spectrometry: A novel sampling device for unattended field monitoring of precipitation, ground and surface waters [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25(24): 3706-3712.
- [27] Krevor S, Perrin J C, Esposito A, Rella C, Benson S. Rapid detection and characterization of surface CO_2 leakage through the real-time measurement of $\delta^{13}\text{C}$ signatures in CO_2 flux from the ground [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4: 811-815.
- [28] Long D A, Havey D K, Yu S S, Okumura M, Miller C E, Hodges J T. O_2 A-band line parameters to support atmospheric remote sensing. Part II: The rare isotopologues [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2011, 112: 2527-2541.
- [29] 陈道公,Deloule E,程昊,夏群科,吴元保. 大别-苏鲁变质岩锆石微区氧同位素特征初探:离子探针原位分析[J]. 科学通报,2003,48(16): 1732-1739.
- [30] Kawagucci S, Tsunogai U, Kudo S, Nakagawa F, Honda H, Aoki S, Nakazawa T, Gamo T. An analytical system for determining $\delta^{17}\text{O}$ in CO_2 using continuous flow-isotope ratio MS [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(14): 4509-4514.
- [31] Esler M B, Griffith D W T, Wilson S R, Steele L P. Precision trace gas analysis by FT-IR spectroscopy. 2. The $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratio of CO_2 [J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(1): 216-221.

A Method for Combining a Stable Isotope Mass Spectrometer with an Isotopic Spectroscopy to Analyze the $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$

LI Li-wu¹, WANG Guang², LI Zhong-ping¹, DU Li¹, CAO Chun-hui¹

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: Since the discovery of mass-independent isotope effects, the study of triple oxygen isotope abundance has become a focus and frontier. In traditional oxygen isotopic ratio analysis methods, multiform oxygen is converted to CO_2 and the oxygen isotopic ratios of CO_2 are measured by Stable Isotope Mass Spectrometer. However, this method cannot be used to measure ^{17}O isotopic abundance because ^{17}O and ^{13}C in carbon dioxide have the same m/z . The key for the triple oxygen isotope abundance analysis is to analyze the ^{17}O isotopic abundance. To measure the ^{17}O isotopic abundance multiform oxygen to O_2 is usually converted and then analyzed by Stable Isotope Mass Spectrometer, although the conversion process is complicated and/or dangerous. In this paper a new way to measure $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ by Stable Isotope Mass Spectrometer and Isotopic Spectroscopy is presented. The traditional method to convert multiform oxygen to CO_2 is adopted. The CO_2 was then analyzed by Stable Isotope Mass Spectrometer to obtain m/z 45/44 (defined as R_{45}), and by isotopic spectroscopy such as cavity ring down spectroscopy (CRDS) to obtain $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (defined as R_{13}). The $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ was calculated by $^{17}\text{O}/^{16}\text{O} = (R_{45} - R_{13})/2$. This method has an analytical precision which is better than $\pm 0.08\%$ (1σ). The new method is based on the traditional method with the addition of an analysis step of the carbon isotopic spectroscopy for CO_2 . With simple data processing, the ^{17}O isotope composition was obtained without conversion of the multiform oxygen to O_2 . Moreover, there is no risk in sample preparation for ^{18}O isotopic analysis, and the precision is better than, or equal to, other methods.

Key words: oxygen 17; triple oxygen isotopes; cavity ring down spectroscopy; mass-independent isotope fractionation