

# 微量碳酸盐同位素样品制备与质谱测试方法的初步研究

李海军 张保珍 钱桂敏 徐黎明

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

**摘要** 利用美国 Finnigan 公司出品的微量碳酸盐同位素样品处理仪与 MST-251 型质谱仪联用, 首次建立了微量碳酸盐样品中  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  的分析测试方法, 并运用该方法对青海古气候环境的恢复作了尝试性的研究。该方法具有速度快、自动化程度高、精度高等优点。

**关键词** 同位素 碳酸盐 质谱分析

**分类号** P597.2 O657.6

## 0 前言

稳定同位素地球化学分析技术的改进与发展, 是稳定同位素地球化学学科发展的一个重要前提。近年来, 随着对湖泊和海洋环境研究的深入, 迫切需要对微量碳酸盐样品(如介形虫)进行稳定同位素分析, 中科院青海盐湖研究所 1990 年向美国 Finnigan 公司购置了一台微量碳酸盐同位素样品处理仪, 利用它同 MAT-251 型气体同位素质谱仪联用。我们在实验室建立了一套微量碳酸盐样品的分析测试方法, 用该方法对青海湖中介形虫进行同位素分析, 得到了良好效果。

## 1 样品制备

### 1.1 样品预处理

将样品在蒸馏水中浸泡一小时后, 放入大于 100 目而小于 200 目的标准筛中, 用蒸馏水冲洗粗选。在  $100^\circ\text{C}$  温度条件下烘干, 再用  $\text{CCl}_4$  溶液浮选净化, 置于玻璃抽气瓶内, 在  $475^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  温度下抽气 60 分钟, 用以除去附着的有机质, 供分析测试用。

### 1.2 磷酸试剂的配制与保存

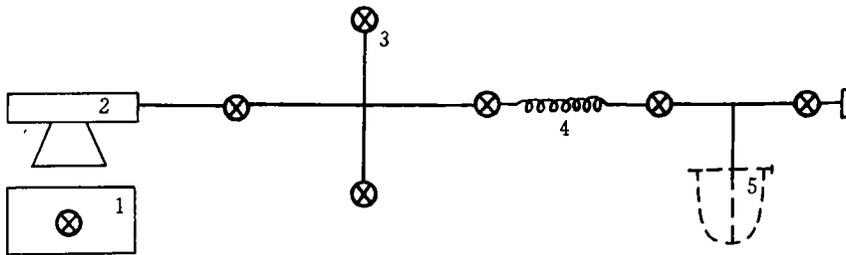
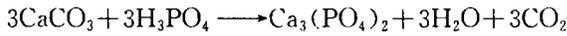
将 85% 的市售磷酸(分析纯, 密度为 1.55)放入烧瓶中加热至  $150^\circ\text{C}$  ( $<180^\circ\text{C}$ ), 在真空状态下(加冷井)抽气 2 天左右, 待密度达  $1.92 \pm 0.01$  后取出, 供分析测试使用。制备好的磷酸须在干燥皿内保存。

收稿日期: 1999 年 1 月 6 日

## 2 实验方法

### 2.1 原理

本实验方法基于 Shackleton<sup>[2]</sup>提出的微量碳酸盐磷酸分解法,即用磷酸分解碳酸盐样品,测定析出二氧化碳的同位素组成,进行碳酸盐中碳氧同位素分析。其反应方程式如下:



1. 反应瓶 2. 样品池 3. 真空阀门 4. 冷井 5. 冷指

图1 处理仪工作示意图

### 2.2 制样步骤

将制备好的样品和磷酸分别置于样品池中和反应瓶内(4ml),在处理系统各项工作指标达到标准后,关掉 VAC 阀门,按动 ADVANCE 键,样品便落入反应瓶内。待反应完全后(15—20 分钟),打开冷指阀门,捕集反应生成的  $\text{CO}_2$  (7—10 分钟),然后加热冷指(25℃)将捕集到的  $\text{CO}_2$  送入质谱仪器中测试。

## 3 仪器及实验室工作条件

微量碳酸盐样品处理仪与 MAT-251 型气体质谱仪联用,其工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

$\text{H}_3\text{PO}_4$ 浓度	100% $\text{H}_3\text{PO}_4$
水浴温度	$90 \pm 1^\circ\text{C}$
冷井温度	$-72^\circ\text{C}$
制样真空度	$< 3\text{Pa}$
测样真空度	$< 2 \times 10^{-6}\text{Pa}$
发射电流	1.3mA

## 4 质谱测试方法

由于微量碳酸盐样品所产生的  $\text{CO}_2$  量少,在送入质谱仪测试时有别于常量的测试方法,为了达到所要求的精度,必须对质谱仪的有关参数进行调整。

### 4.1 小冷指贮样器的使用

MAT-251 型气体同位素质谱仪对  $\text{CO}_2$  的碳氧同位素分析,采取双路共消耗进样、三法拉第杯收集器同时接收  $\text{CO}_2$  的 44、45、46 三束离子流的强度,由计算机算出其中任意比值(我们用 44、45、46/44),最后给出样品参考气的相对偏差  $\delta$  值。在测量过程中,样品与参考气是交替进样并以相同的速率被消耗掉的,若按仪器原规定量需要满足  $0.25 \times 10^{-5}$  paul/min 才能达到标定的测量精度<sup>[3]</sup>。按照这个指标计算,100 $\mu\text{g}$  以下的样量,若按常规方法操作,就满足不了这个流量,也就不可能达到我们所需要的精确度。因此,在对 100 $\mu\text{g}$  以下样量的样品进行分析时,必须利用小冷指贮样器。其方法是:将贮样器内的样品冷冻后转移至小冷指贮样器内,关闭阀门 18,38<sup>[3]</sup>,然后将小冷指贮样器加热至正常温度,送入质增仪器进行测试。

### 4.2 离子流强度及毛细管的调整:

由于微量碳酸盐仪所产生的  $\text{CO}_2$  量少,为了提高仪器分析灵敏度,离子源灯丝发射电流要比常规测试时大,一般设定在 1.3mA 为宜。为此,毛细管流量要尽量大,以每毫克样量能接收到 800~1000mV 的离子流强度为宜。但值得注意的是,在调整毛细管流量时,一定要尽量使参考气与样品的流量一致,否则由于通道不对称性会引起系统误差。

### 4.3 参样气进样的调整及 ST、SA 两路峰值的确定

考虑到双路进样系统间压力差对测量精度的影响,尤其在微样量情况下,离子流强度输出信号小,对测量精度的影响更大。若按常规方法进参样气,一次进样量太多,必须放掉一部分,这样就会引起同位素分馏效应,因此,参样气瓶内以每次进样能产生 0.15~0.07V 的输出信号为宜(该量大小主要依据被分析样品的量而定)。按照 Finnigan 公司仪器说明书<sup>[3]</sup>,当离子流峰值为 3V 时,测量精度为 0.03%;当离子流峰值为 2V 时,测量精度为 0.06%,所以峰值的选择最好大于 3V,且 ST、SA 两路峰值<sup>[3]</sup>相差要小,一般以小于 10%为宜。但设定的峰值最好不要使贮样器压缩比最大,否则会引起 0.1%的误差,因而我们一般设定在 1:5 左右。

表 2 各种标准样品测试数据

标准样品	TTB-1		ANU-M2		ANU-P3	
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
相对 PDB 值	0.606	-8.526	3.077	-7.266	2.678	-0.196
平均标准偏差	0.005	0.026	0.010	0.048	0.038	0.024
报道值	0.580	-8.490	2.81	-7.34	2.24	-0.30

数据测试精度:100 $\mu\text{g}$  以上样量:<0.03%  
100 $\mu\text{g}$  以下样量:<0.1%

## 5 实验结果

用标准样品来测试系统及分析方法的准确度。我们选用标准样品 TTb-1、ANU-M2、ANU-P3, 标准样品称量从  $50\mu\text{g}$ ~ $500\mu\text{g}$  不等, 测试时工作参考气用本实验室工作标准钢瓶  $\text{CO}_2$ 。测试结果见表 2。

## 6 结论

本文就分析测试微量级碳酸盐样的稳定同位素进行了讨论, 对几十微克级的样采用小体积测样, 以及微量碳酸盐样品测试时质谱仪器有关参数的调整。几十微克样量测量精度可达  $0.06\sim 0.08\%$ 。用标准样品对准确度进行考核, 产生的相对偏差均在测量精度范围内。

该方法可进行常量与微量夹杂样品的分析测试工作, 具有简便、实用的优点, 在测量极限与精度上也接近了国际水平。

## 参 考 文 献

- [1] 郑淑蕙, 稳定同位素地球化学分析, 北京大学出版社, 1986.  
 [2] Tongiorgi, E., Spoleto, Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures, 1965.  
 [3] Finnigon 公司技术资料及仪器操作手册.

## Preliminary Discussion on preparation of Minor Carbonate Isotope Samples and Mass Spectron Measurement Method

Li Haijun Qian Guiming Xu Liming Zhang Baozhen Zhang Pengxi  
 (Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

### Abstract

Based on the combination of minor carbonate isotope samples treatment machine and MAT-251 mass spectrometer manufactured by Finnigon Company, this paper presents a series of methods for analysis and measuring of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  existed in minor carbonate samples. Attempts have been made to study the recovery of the paleoclimate and paleoenvironment of the Qinghai Lake. The method is excellent for its rapidness, high automation and accurate label.

**Keywords** Isotope, Carbonate, Mass-spectron analysis.