

氯同位素质谱法测定进展

孙爱德,肖应凯

(中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008)

摘要: 主要总结了测定氯同位素比值的四种质谱法: 由电子轰击产生的基于 HCl^+ 离子的气体质谱法、基于 CH_3Cl^+ 离子的气体质谱法、基于 Cl^- 离子负热电离质谱法 (NTIMS) 和基于 Cs_2Cl^+ 离子正热电离质谱法 (PTIMS)。并分析了使用这四种方法测定氯同位素时处理含氯样品和使用仪器测定样品氯同位素的方法及其优缺点, 对测定结果的精度进行了比较, 最后对测定氯同位素发展前景进行了展望。

关键词: 氯同位素; 样品处理; 质谱测定; 进展

分类号: P597.2 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2002)03-0044-06

引言

自然界中, 氯元素存在两种稳定同位素: ^{35}Cl 和 ^{37}Cl ^[1], 他们的相对含量分别为 ^{35}Cl 75.53% 和 ^{37}Cl 24.47%^[2]。由于 ^{37}Cl 和 ^{35}Cl 有较大的相对质量差 (5.4%), 使得自然界中的氯同位素存在较大的同位素分馏特性^[3]。早期氯同位素的研究中, 由于同位素测定方法的精度不高, 导致研究者认为自然界中的氯不存在同位素分馏的研究结果。近期, 各种高精度测量方法的出现, 使得氯同位素广泛应用到对蒸发盐^[4]、地下水^[5]、热液矿床^[6,7] 以及盐湖卤水^[8,9,10] 等方面的研究。

自从 1919 年 Aston 开始对氯同位素进行研究以来, 至今已有近百年的历史^[11]。就氯同位素测定的方法来说, 较为成功的方法主要有: 基于 HCl 气体的质谱法^[12,13], 基于 CH_3Cl^+ 离子的气体质谱法^[14,15], 基于 Cl^- 离子的负热离子质谱法 (NTIMS)^[16] 和基于 Cs_2Cl^+ 离子的正热离子质谱法 (PTIMS)^[17,18]。自然界稳定氯同位素 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值于 1919 年就已经被报道, 此后

许多测定方法的研究都集中在氯元素原子量的测定上。随着新方法的出现, 并得到改进, 使得氯同位素比值的测定精度越来越高, 主要在氯原子量测定精度的提高方面得到了体现。

1 氯样品的处理方法

在各种含有氯的固体或液体样品中, 相对于其他的盐类来说, 氯的含量比较大, 但是必须对氯进行提纯, 除去其他的杂质离子, 以免造成在氯同位素测定过程中对氯的干扰, 影响测定的准确度和精度。

1.1 由电子轰击产生 HCl 进样的气体质谱法

这种方法自从创立以来, 被作为测定氯同位素比值的最优质谱方法, 一直持续到 20 世纪 60 年代, 直到更高精度的基于 CH_3Cl^+ 离子的气体质谱法和负热离子质谱法的出现。

这种方法的关键在于样品中氯的提纯。由于 HCl 为气体, 很容易制备, 但是也很容易散失、挥发, 并且 HCl 极易溶于水, 很有可能引起同位素的分馏, 因此在制备 HCl 时, 要十分小心。

在制备 HCl 气体时,将矿石或其他盐类等样品溶解后,过滤,向过滤液中加入 AgNO₃ 溶液,在隔绝光的情况下,保存一段时间,使 Cl⁻ 离子尽可能的与 Ag⁺ 离子反应,完全转化成 AgCl 沉淀,称量 AgCl 沉淀的质量,可以计算出 Cl⁻ 离子的总量。用 NH₃·H₂O 溶液将 AgCl 溶解后,向其中加入过量的金属 Mg 还原,待 Mg 完全取代了 Ag 以后,过滤。滤液在隔绝空气(主要是防止 CO₂ 的干扰)的情况下蒸干,得到 NH₄Cl 晶体。在真空条件下,用浓缩的 H₂SO₄ 溶液淋洗 NH₄Cl,使之转化成 HCl。HCl 用 P₂O₅ 干燥,除去其中的水分。在液氮存在的情况下,冷却 HCl 气体成液态,然后转入试剂瓶,密封,待用^[13]。

使用这种方法测定氯同位素比值或氯的原子量时,作为工作物质的 HCl 气体可以从少量的样品中定量制备,但是 HCl 作为一种腐蚀性气体,容易腐蚀仪器。现在这种方法基本停止使用。

1.2 基于 CH₃Cl⁺ 离子的气体质谱法

使用这种方法处理样品时,首先是要制备纯净的 AgCl 固体^[14,15]。在处理样品以前,先用 Hg(NO₃)₂ 滴定法初步计算出样品中氯的含量^[14]。对岩石固体样品处理时,先用酸溶法(使用 HNO₃ 和 HClO₄ 的混合溶液)溶解样品,用浓 HNO₃ 调节 pH<2,加热溶液至微沸几分钟,用来除去 CO₂ 气体。然后向溶液中加入适量的 AgNO₃ 溶液,整个体系避光保存 2 小时,保证在 Cl⁻ 离子完全沉淀的情况下,抽滤溶液。常压下,用 NH₃·H₂O 洗涤固体物质,然后再抽滤。滤液用 NH₃·H₂O 调节 pH>10,加入 Ba(NO₃)₂ 溶液后,静置一夜,然后过滤。滤液用浓 HNO₃ 调节 pH 为 2,然后过滤。将固体转移到一个洁净的烧杯中,在 40℃ 的温度下,干燥。得到的 AgCl 固体要密闭保存。

然后采用 CH₃I 和 AgCl 反应制备 CH₃Cl。



为了保证 AgCl 完全转化为 CH₃Cl,CH₃I 的量应该达到 AgCl 量的 8 倍。在反应前,首先减

压蒸馏纯化 CH₃I,除去溶解在其中的 I₂。纯净的 CH₃I 保存在液氮冷阱中。要在真空中,并且有液氮存在的情况下,制取 CH₃Cl。将反应物 CH₃I 和 AgCl 混合密封在一个细玻璃管中,用铝铂包裹,在 110℃~120℃ 的温度下,放置两天,保证反应进行完全。

在这种情况下,要保证 CH₃I 和 CH₃Cl 的分离,采用气相色谱除去 CH₃I,纯化 CH₃Cl^[18]。

使用这种方法,样品在处理时,过程相当烦琐,处理的周期长,很容易引进杂质。

1.3 基于 Cl⁻ 离子的负热电离质谱法

使用这种方法测定氯同位素比值时,要先对样品进行处理,主要是样品中氯的提纯。把含氯样品处理成溶液,浓缩蒸发至适量,向溶液中加入适量的浓 HNO₃,加热回流 2 小时,用来除去 Br⁻ 和 I⁻ 等杂质离子。回流后,向体系中加入适量的汞,保温若干小时,然后过滤。得到的滤渣即是 HgCl₂,用 Na₂CO₃·NH₃·H₂O 和 H₂O₂ 的混合溶液溶解,然后过滤。得到的固体物质 NaCl 转移到一铂坩埚中,在 600℃ 加热 2 小时,除去残余的氨和汞以及在晶体中包夹的水。将 NaCl 转化成 AgCl^[6,19]。

使用负热电离质谱法(NTMS),对样品的前处理比较简单,在某些情况下,样品可以不经处理而直接涂样测定^[20],并且处理过程引入的杂质很少,但是在测定的过程中,很容易引起氯同位素的质量歧视效应。

1.4 基于 Cs₂Cl⁺ 离子的正热电离质谱法

样品的处理过程:将样品转化成溶液,依次流经 Ba 型、H 型、Cs 型树脂,这样就可以把样品中的氯化物转化成 CsCl 的形式,可以直接用于涂样。样品处理时,使用 Ba 型树脂,除去样品中的 SO₄²⁻ 离子,消除 SO₄²⁻ 离子对氯同位素测定比值的影响^[22,23]。在天然样品如盐湖卤水、海水等样品中的 NO₃⁻ 离子对氯同位素比值的测定结果影响较大^[22,23],但是由于其含量很小,不足以对测定结果造成干扰。在以前,样品向 CsCl 形式的转化是将样品溶液通过 Ba 型、H

型树脂后, 处理 HCl 溶液的形式, 在采用 C_2CO_3 溶液或 CaOH 溶液调节盐酸的 pH 值, 范围在 3~5 之间^[17, 18], 即可涂样测定。处理氯含量很低的样品时, 这种方法还有待进一步的改进。

采用基于 C_2Cl^+ 离子的正热电离质谱法 (PTIMS), 样品的处理过程十分简单, 适用于快速测定。

2 氯同位素测定的方法

自从基于由电子轰击产生的 HCl 气体质谱法的建立, 直到现在基于 Cs_2Cl^+ 离子的高精度正热电离质谱法的出现, 从上述样品的处理方法、测定的步骤、测定结果的准确度和精确度来看, 氯同位素测定方法逐步走向成熟, 逐渐完善。

2.1 由电子轰击产生 HCl 进样的气体质谱法

A. O. Nier^[12] 于 1936 年创建了使用基于由电子轰击产生的 HCl 气体质谱法。1960 年, T. C. Hoering^[13] 在所使用的工作物质 Cl_2 、 CH_3Cl 和 HCl 中, 选择 HCl 作为工作物质, 是因为在含氯量少的样品中, 能够定量制备 HCl, 并且使用 HCl 能够得到比使用 CH_3Cl 更简单的质谱峰, 使用这种方法检测了 81 个天然样品的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值, 没有发现比值之间有任何的不同, 因此得出结论: 自然界中的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值处处相等, 这一结论在那以后很长时间内为大多数人所接受。

将处理好的干燥 HCl 样品导入离子源以前, 离子源要在 400°C 的温度下烘烤几天, 但是还有残留的水蒸气 and CO_2 气体。同时由于真空系统的器壁容易和 HCl 反应, 也容易吸附 HCl 气体, 因此必须尽可能的减少氯同位素的记忆效应。本实验使用 Ne 气作为校正气体, 真空放大器检测到最典型的质谱峰为 HCl^+ 离子的峰, 一系列的离子峰所对应阳离子的荷质比为 38 ($^1\text{H}^{37}\text{Cl}^+$), 37 ($^{37}\text{Cl}^+$), 36 ($^1\text{H}^{35}\text{Cl}^+$) 和 35 ($^{35}\text{Cl}^+$)^[12, 13]。在测定过程中, 要对 H 元素的同位素进行校正, 使用相同的溶液进行反应, 因此所制备的 HCl 样品中 DCl 的含量是相同的, 同时

由于 D/H 比值非常小, 因此由氘引起的误差可以忽略^[13]。使用最高峰 H^{35}Cl 和 H^{37}Cl 的比值, 计算得到的氯同位素比值 $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ 为 3.07 ± 0.03 , 测定精度为 0.1% ^[12]。

从上面的测定过程来看, 由于 HCl 结构简单, 在氯同位素比值测定的过程中其碎片带来的峰叠加程度小, 所以误差小^[12, 13], 但是由于 HCl 气体的质量轻, 质量歧视效应严重, 难以获得较高的精度, 其精度仅在 $0.3\% \sim 0.9\%$ ^[14] 的范围内, 并且 HCl 气体在测定过程中导致非常严重的“记忆效应”。同时这种方法测定步骤烦琐, 测定周期长。许多测定需要校正, 带来的误差更大, 不可能得到绝对的氯同位素比值。

2.2 基于 CH_3Cl^+ 离子的气体质谱法

基于 CH_3Cl^+ 离子的气体质谱法是 H. R. Owen 在 1954 年创立的, 1984 年, R. Kaufmann 采用这种方法首次发现了自然界中的氯同位素存在分馏现象^[15]。使用同样的方法, Marina Stiller 对死海海水的研究也得到了类似的结论^[16]。

这种方法, 采用 CH_3Cl 作为工作物质来测定氯同位素, 是在基于由电子轰击产生的 HCl 气体质谱法的基础上发展起来的。测定过程中扫描的荷质比的范围在 47~52 之间, 扫描的离子为 CH_3Cl^+ 离子^[14]。由于在离子源中存在少量的空气, 会对氯同位素测定比值造成很大的偏差, A. Long^[19] 在测定之前使用 H_2 清理离子源, 尽可能减少氯同位素的记忆效应。由于使用仪器比较精密, 直接检测到离子的质/荷比为 50 和 52, 但是不能排除质/荷比为 49 和 51 峰的干扰, 需要校正 C 和 H 的同位素干扰。Owen 在研究氯同位素的分馏时, 使用相同的 CH_3Cl^+ 离子形式, 测定过程中监测比值 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 和 D/H, 发现两个比值基本没有变化, 因此可以认为不存在 C、H 同位素的干扰问题^[14]。在质/荷比为 50 的峰中, 由于存在 $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{37}\text{Cl}^+$ 离子的干扰, 需要对离子 $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{37}\text{Cl}^+$ 校正, 在实验误差为 0.2% 的范围内, 没有发现氯同位素比值 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 的变化^[19], 测得的氯同位素绝对比值 50/52 ($^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{35}\text{Cl}^+ / ^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{37}\text{Cl}^+$) 为 3.13 ± 0.03 ^[14]。Kaufmann 把这种方法的测定精度提高到了 0.024% 。

这种方法是迄今为止测定氯同位素比值精度最高的方法, A. Long 的报道, 精度可达到 $0.009\%^{13}$ 。目前在国外采用这种方法来测定氯同位素的较多。但是由于 CH_3Cl 形成的质谱峰比较复杂, C、H 元素均有同位素, 因此在测定的过程中容易引起峰的叠加, 并且需要 C、H 同位素的校正, 对结果的精确度造成负面影响。严格来说, 这种方法不可能获得绝对的氯同位素 $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ 比值。

2.3 基于 Cl^- 离子的负热电离质谱法

与基于 CH_3Cl^+ 离子的气体质谱法测定氯同位素同时出现的方法, 是 W. R. Shields 于 1961 年创立负热电离质谱法 (NTIMS), 使用这种测定方法测得的氯同位素比值结果的精度达到 $0.26\%^{16}$ 。

这种方法, 以氯化物直接作为工作物质, 直接测量高温下电离出的 Cl^- 离子, 测定出 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值。W. R. Shields^[16] 在本实验中测定的样品为氯同位素样品 Na^{35}Cl 和 Na^{37}Cl 。测定时, 需要努力消除由于氯同位素样品造成的记忆效应, 这样会影响到氯同位素测定比值。为避免样品之间的相互干扰, 实验时要非常的小心。样品带处理干净后, 涂样后直接放入离子源。测定比值时, 直到氯同位素样品消耗尽。最后测定氯同位素比值的精度达到 $<0.2\%$, 得到的氯同位素氯同位素的绝对比值 $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ 为 $3.1272^{+0.0079}_{-0.0082}$, 同时给出了氯元素的原子量为 $35.45273^{+0.00092}_{-0.00097}$ 。

这种方法用来直接测定 Cl^- 离子, 由于 Cl 的相对质量较小, 质量歧视效应非常严重, 所以导致测定精度不高, 因此这些限制了负热离子质谱法 (NTIMS) 的推广。

2.4 基于 Cs_2Cl^+ 离子的正热电离质谱法

1992 年, Xiao^[17, 18] 等首次采用 CsCl 作为工作物质, 利用石墨的非还原特性, 建立了测定氯同位素的高精度正热电离质谱法 (PTIMS)。现在这种方法被很多专家和学者使用测定氯同位素。

这种方法使用的仪器为单聚焦固体同位素质谱仪, 使用石墨和 CsCl 溶液共同涂样, 涂在

真空、高温条件下处理好的钼带上。装入离子源后, 在低温 (约 $200\sim 400^\circ\text{C}$)、高真空 ($2\times 10^{-7}\sim 3\times 10^{-7}\text{Torr}$) 的条件下, CsCl 被电离成 Cs_2Cl^+ 离子, 加速进入磁场, 检测系统采用峰跳扫的方式, 交替测量 $301(^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+)$ 和 $303(^{133}\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+)$ 的峰, 从而给出 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 的比值。

由于 Cs 的质量数较大 (133), 所以在测定 $301(^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+)$ 和 $303(^{133}\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+)$ 峰时, 造成的质量歧视效应较小, 测量精度很高, 根据 Xiao 的报道, 这种方法的测定精度可达到 $0.009\%^{17}$ 。并且 Cs 为单一核素, 所测得的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值是真实的比值, 不存在同位素的相互干扰问题, 不需要结果的校正。

前面所述的 3 种氯同位素的测定方法, 无论是 HCl 气体质谱法, 负热电离质谱法 (NTIMS), 还是 CH_3Cl^+ 气体质谱法, 离子的发射时间都很短, 离子流强度较低, 而且不太稳定, 这些都严重的限制了测定精度的提高。Xiao 等采用的石墨涂样技术, 特定石墨的非还原性促进了热离子 Cs_2Cl^+ 的离子发射。石墨的存在大大增强了 Cs_2Cl^+ 离子流的强度, 发射离子的离子流强度可达到 $1\times 10^{-11}\text{A}$, 并且离子的发射时间也大大延长了, 离子可发射数小时以上, 在一定的时间内, 离子流能够持续稳定发射^[17, 18]。

对使用 CH_3Cl^+ 离子的气体质谱法和使用 Cs_2Cl^+ 离子的正热电离质谱法来测定氯同位素比值时, Rosenbaum 发现, 两者没有什么明显的变化, 但是基于 CH_3Cl^+ 离子的气体质谱法用来测定氯的含量 ($>300\mu\text{g}$) 较大的样品时, 得到的结果要好, 重现性为 $\leq 0.1\%$ (2σ)。而 Cs_2Cl^+ 离子的正热电离质谱法测定氯含量较少的样品 ($1\sim 50\mu\text{g}$) 得到的结果更好, 重现性为 $\leq 0.2\%$ (2σ), 并且测定氯同位素的比值对氯的涂样量依赖性很强^[21]。相对来说, 从样品的处理方法的简单易行、处理过程时间的长短, 还是从对氯同位素比值测定的离子流强度、发射的时间的长短、测定结果的精度等各个方面来看, 基于 Cs_2Cl^+ 离子的正热电离质谱法 (PTIMS) 在目前来说是测定氯同位素比值的最流行的方法。

2.5 同位素测定比值的精度比较

使用这 4 种方法测定氯同位素比值, 得到的比值结果如表 1 所示:

表 1 不同测定方法测定的氯同位素比值

Table 1 Isotopic reties of chlonine detemined by different detection methods				
测定形式	作者	年代	测定精度/ %	氯同位素比值 ³⁵ Cl/ ³⁷ Cl
HCl	A. O. Nier	1936	0.1	3.07±0.03
CH ₃ Cl ⁺	H. R. Owen	1954	0.009(2σ)	3.13±0.03
Cl ⁻	W. R. Shield	1962	0.26	3.1272 ^{+0.0079} _{-0.0082}
Cs ₂ Cl ⁺	Y. K. Xiao	1992	0.009(2σ)	0.318929±0.000028(1σ) ^[23] *

*: 氯同位素比值为³⁷Cl/³⁵Cl, 标准物质为 NIST SRM 975

NIST 在 60 年代采用负热电离质谱法, 测定国际一级标准物质 NaCl SRM 975 得到的结果, 精度非常低, 因此需要重新校正。根据 Xiao 所创建的高精度正热电离质谱法, 可以用这种新的测定氯同位素比值的方法, 来测定氯的原子量。

处理方法: 首先, 使用重结晶的方法纯化氯的两种同位素样品 Na³⁵Cl 和 Na³⁷Cl, 样品在 600℃ 的温度下干燥除去水分直至恒重。然后用称量精度为百万分之一的天平称量其质量, 配置氯同位素样品溶液所需超纯水的量, 采用称量的方法。用高精度库仑滴定法测定氯同位素样品中的 Cl⁻ 离子的浓度, 同时配制校正溶液, 使用正热电离质谱法测定, 计算出校正因子的数值, 给出一种更高精度的氯的原子量的数值。

国际使用的氯化钠标准物质名为 SRM 975, 是一种商品物质, 不再供应。目前大多采用海水中的氯作为同位素标准, 但是没有一个统一的国际标准。Xiao 采集远洋无污染的海水, 从中提取出氯, 制备高纯的氯化钠, 命名为 ISL 354。Xiao 测定的二级标准物质 NaCl ISL354 中氯同位素的比值³⁵Cl/³⁷Cl 0.319035±0.00038^[24], 得到世界范围内许多同行专家和学者的承认, 将作为一种新的国际标准物质, 供国际同行专家和学者使用。

参考文献:

[1] 韩凤清, 刘卫国. 稳定氯同位素在地球科学研究中的进

3 氯同位素测定应用前景

目前采用的氯的原子量为 35.4527, 是

展[J]. 盐湖研究, 1996, 4(1): 46—50.

[2] Isotec Inc. Stable isotope (explore new horizons in research) [M]. Mamiburg: A Matheson USA Company, 1997—1998. 154.

[3] 刘卫国, 肖应凯, 彭子成. 柴达木盆地盐湖卤水硼、氯同位素的水化学特性探讨[J]. 盐湖研究, 1999, 7(3): 8—12.

[4] H. G. M. Eggenkamp, R. Kreulen, Koster Van Groos A. F. . Chlorine stable isotope fractionation in evaporites[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, (59): 5169—5175.

[5] D. E. Desaulniers, R. S. Kaufmann, J. A. Cheny, H. W. Bentley. ³⁵Cl—³⁷Cl variations in a diffusion—controlled groundwater system[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1986, (50): 1757—1764.

[6] C. J. Eastoe, J. M. Guilbert. Stable chlorine isotopes in hydrothermal precesses [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, (56): 4247—4255.

[7] C. J. Eastoe, J. M. Guilbert, R. S. Kaufmann. Preliminary evidence for fractionation of stable chlorine isotopes in hydrothermal systems[J]. Geo logy, 1989, (17): 285—288.

[8] W. G. Liu, Y. K. Xiao, H. P. Qi, Y. H. Wang, Y. M. Zhou, P. V. Shirodkar. [J]. Chem. Geol. , 1997, (136): 271—279.

[9] M. Stiller and A. Nissenbaum. Cl—37 in the Dead Sea system—preliminary results[J]. Appl. Geochem. , 1998, 13 (8): 953—960.

[10] Y. K. Xiao, W. G. Liu, Y. M. Zhou, Y. H. Wang[J]. Chin. J. Oceanol Limnol. , 2000, 18(2): 169—177.

[11] F. W. Aston[J]. Nature, 1921, 107: 334—338.

[12] A. O. Nier, E. E. Hanson. A mass—spectrographic analysis of the ions produced in HCl underelectron impact[J]. Phys. Rev. , 1936, 5Q: 722—726.

[13] T. C. Hoering and P. L. Parker. The geochemistry of the stable isotopes of chlorine[J]. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1961, 23: 186—199.

[14] H. R. Owen, O. A. Schaeffer. The isotope abundances of chlo-

rine from various sources[J] . J. the Am. Chem. Soc. , 1954; 898— 899.

[15] R. Kaufmann, A. Long, H. Bentley, S. Davis. Natural chlorine isotope variations[J] . Nature, 1984, 309: 338— 340.

[16] W. R. Shields, T. J. Murphy, E. L. Gamer, V. H. Dibeler. Absolute isotopic abundance ratio and the atomic weight of chlorine[J] . J. the Am. Chem. Soc. , 1962, 84: 1519— 1522.

[17] Y. K. Xiao, C. G. Zhang. High precision isotopic measurement of chlorine by thermal ionization[J] . Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. , 1992, 116: 183— 192.

[18] 肖应凯. 石墨的非还原热离子发射特性[J] . 质谱学报, 1991, 16(1): 18— 23.

[19] A. Long, C. J. Eastoe, R. S. Kaufmann, J. G. Martin, L. Wirt, J. B. Finley. High— precision measurement of chlorine stable isotope ratios[J] . Geochim. Cosmochim. Acta, 1993, 57: 2907— 2912.

[20] A. Vengosh, A. R. Chivas, M. T. McCulloch. Direct determination of boron and chlorine isotopic compositions in geological materials by negative thermal— ionization mass spectrometry[J] . Chem. Geol. , 1989, 79: 333— 343.

[21] Y. K. Xiao, H. Z. Wei, W. G. Liu, Q. Z. Wang, Y. M. Zhou, Y. H. Wang and H. Lu. The emission of M_2X^+ cluster ion in thermal ionization mass spectrometry by loading graphite[J] . Fresenius J. Anal. Chem. 2001, 371(8): 1098— 1103.

[22] 遂海, 肖应凯. NO_3^- 和 SO_4^{2-} 对氯同位素组成测定的干扰及其消除[J] . 盐湖研究, 2001, 9(2): 7— 12.

[23] Y. K. Xiao, H. Lu, C. G. Zhang, Q. Z. Wang, H. Z. Wei, A. D. Sun, W. G. Liu. Major factors affecting the isotope measurement of chlorine based on the Cs_2Cl^+ ion by thermal ionization mass spectrometry[J] . Anal. Chem. , 2002, 182: 655— 661.

[24] 周引民, 肖应凯, 洪阿实, 刘卫国, 王蕴慧. 海洋的稳定氯同位素组成[J] . 盐湖研究, 1998, 6(1): 34— 39.

The Progress of the Procedure for Isotopic Measurement of Chlorine by Mass Spectrometry

SUN Ai-de, XIAO Ying-kai

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining Qinghai 810008, China)

Abstract: In this article, four kinds of determination methods of chlorine isotope ratios by mass spectrometry were discussed; the mass spectrographic determination of the ions produced in HCl^+ under electron impact; the mass spectrographic determination of the ions produced in CH_3Cl^+ under electron impact; negative thermal ions mass spectrometry and positive thermal ions mass spectrometry. The pretreatments of the samples and mass spectrometric measurement processes as well as their strong points and shortcomings were analyzed for these four methods. And the precisions of the results were compared. At last an outlook was given for the measurement of chlorine isotopic ratio.

Key words: Chlorine isotope; Sample pretreatment; Mass spectrometric measurement; Progress.