

正热电离质谱测定稳定氯同位素准确度和精度的控制方法

罗重光^{1,2}, 肖应凯¹, 马海州¹, 马云麒¹, 张艳灵^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要: 在对 $^{133}\text{Cs}_2\text{Cl}^+$ 热离子研究的基础上, 通过对一组标准样品的严格前处理及测试, 对石墨非还原热离子发射特性下 $^{133}\text{Cs}^+$ 和 $^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 发射的相互关系以及测试数据质量关系进行了研究讨论, 并建议采用 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值作为石墨涂样正热电离质谱法高精度测定氯同位素的一种数据质量控制指标。

关键词: 稳定氯同位素; 正热电离质谱; 控制指标

中图分类号: O613.42; P597

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)03-0026-06

1 引 言

肖应凯等^[1-2]建立了基于石墨非还原性发射特性检测 Cs_2Cl^+ 正离子的正热电离质谱测量稳定氯同位素比值的方法, 其中石墨的非还原性发射特性, 以及检测 Cs_2Cl^+ 正离子均是首次提出, 并于1995年将该方法改善后, 精度提高到 $\pm 0.09\%$ ^[3], 成为当今稳定氯同位素测试的两种主流方法之一, 为国内外实验室广泛应用^[4-9]。实验证明, 如果样品处理得当, 能产生强而稳定的 Cs_2Cl^+ 离子流, 但是热电离质谱法对待涂样品要求较高, 特别是新上手人员, 往往有可能制出不合乎要求的样品, 或者对测试要求极为勉强的样品, 实际测试过程中发现, 找到一个数据质量控制指标对数据质量特别是样品前处理过程进行控制和把关, 是十分重要的。

在基于 Cs_2Cl^+ 正离子的正热电离质谱法测试样品时, 我们大范围扫描磁场或调整加速电压, 通常能够发现如下3个很显著的峰。质量数为133的峰, 代表 $^{133}\text{Cs}^+$ 正离子流; 质量数为301的峰, 代表 $^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 正离子流; 质量数

为303的峰, 代表 $^{133}\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+$ 正离子流。其中301和303的峰即用来测定氯同位素, 而对133峰并未引起足够的重视。

肖应凯等在研究不同石墨热离子发射特性优良性好坏时, 曾采用 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 的比值来判断目标离子流的健壮与否, 进而判断石墨的发射特性好坏。实验发现 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值较低大约在1附近的石墨, 得到的复合离子流长时间基本稳定, 并且 $^{37}\text{Cl} / ^{35}\text{Cl}$ 值精度较高且一致, 并接近试验样品的报告真值^[10]。我们总是期望增强 $^{133}\text{Cs}_2\text{Cl}^+$ 的强度而抑制 $^{133}\text{Cs}^+$ 离子的形成, 目标离子流是复合离子流 $^{133}\text{Cs}_2\text{Cl}^+$, 因此, 我们尝试采用 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值对数据质量特别是样品前处理过程的质量进行把关。

2 实 验

2.1 试剂及仪器

实验室所用水为二次蒸馏水再经二次亚沸蒸馏所得, 在500个ISL 354 NaCl标准样品中

收稿日期: 2012-03-19; 修回日期: 2012-04-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40976047; 41173019)

作者简介: 罗重光(1985-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为稳定氯同位素地球化学。E-mail: luo1985180@qq.com。

随机抽取5个标准样品作为测试样品,编号分别为31、141、237、327、424。此标准试剂为国家参考标准,编号GSB 01-1630-2003,最初报告的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 值为 $0.319\,393 \pm 0.000\,018^{[11]}$,但后来报告的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 测定值都低于此值,有 $0.318\,976 \pm 0.000\,125(2\sigma)^{[12]}$ 、 $0.318\,929 \pm 0.000\,083(2\sigma)^{[13]}$ 、 $0.319\,025 \pm 0.000\,037(2\sigma)^{[14]}$ 、 $0.318\,820 \pm 0.000\,090(1\sigma)^{[9]}$,以上报告值均系相同实验室同一台质谱仪的测试结果,所以我们取0.318 976代表其真实值。

称量NaCl样品于4 mL洁净小试管中,并用高纯水稀释,控制氯含量为10 mg/mL,保证待处理样品有0.5 mL即足够。

测试仪器为VG354热电离质谱计,英国Vacuum Generator(VG)Isotopes Limited生产(Winsford, Cheshire, UK),单聚焦型,偏转磁场为 90° ,离子轨道半径27 cm,仪器由Legend LX-386/33S型计算机控制。

2.2 离子交换过程

样品制备过程为两步树脂法,将200~400目已再生的H-型阳离子交换树脂(树脂型号Dowex 50W×8,该树脂为含有 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的强酸性阳离子树脂)注入直径为0.4 cm的聚乙烯离子交换柱中,树脂高度为2 cm,制成H-型离子交换柱。将已再生成Cs-型的阳离子交换树脂装入直径为0.4 cm的聚乙烯离子交换柱中,树脂高度为1.6 cm,制成Cs-型离子交换柱。样品溶液首先过H-型离子交换柱,此时样品溶液中的Cl全部转换为HCl溶液,然后再过Cs-型离子交换柱得到CsCl溶液。两种树脂均由Dowex 50W×8制备而得,H-型树脂为2 mol/L优级纯硝酸处理制得,Cs-型树脂柱为H-型树脂柱用饱和 CsNO_3 淋洗制得。制样过程尽量保证NaCl溶液转化为CsCl溶液。

2.3 质谱测定

样品氯同位素测定采用石墨存在下的检测 $^{133}\text{Cs}_2\text{Cl}^+$ 离子的正热电离质谱法进行^[1-2]。首先取2 μL 石墨-乙醇-水(其中乙醇-水为80%/20%,v/v)悬浊液涂于去气的钽带上,再涂1 μL 样品液(约含10 μg 氯)与悬浊液混

合均匀,然后以1.1 A电流加热2 min,使混合物干燥,最后装入VG 354质谱计待测。VG 354热电离质谱计一次可装入16个样品,涂样情况如下:1~4号带涂31,5~7号带涂141,8~10号带涂237,11~13号带涂327,14~16号带涂424。

测量之前对仪器程序作出如下设定。VG 354质谱计的测定过程分为6个大组(Sequence),每一大组分若干小组(Run),每小组中可进行若干(一般为10~20)个同位素测定比值(Run)。在第1大组中,首先测定 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ (对应的 m/e 分别为133和301)比值,只进行两个 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值的测量,并计算平均值;第2到第5 Sequences转入进行 $^{133}\text{Cs}^{37}\text{Cl}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值的测量,对应的 m/e 分别为303和301,每一Sequence只进行1个Run的测量,共测量5个 $^{133}\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值,此比值即为 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值。此过程主要是通过缓慢升高加热带流以增强 $\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 离子流到所需要强度,并维持稳定,不作 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值的统计;直到第6个Sequence时才进行 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值的统计计算,此时共进行5个Run的测量,每个Run进行20个 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值测量,对100个比值进行 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 平均比值的计算,并求取测量的内精度(1σ)。

3 结果与讨论

5个编号的ISL 354 NaCl稳定氯同位素标准样品的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值测定结果及其 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值和 $^{33}\text{Cs}_2 / ^{35}\text{Cl}^+$ 离子流强度(pA)均列于表1。

3.1 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2\text{Cl}^+$ 比值对 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 测定值的影响

质谱测量结果以及仪器测量过程中的相关参数列于表1。我们最为关心的数据是 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 和 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 两组比值,所以我们将 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 对 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 作散点图(图1),结果表明那些 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值低的数据点, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 测定值也相对较小,更为重要的

是,这些点更为趋向于真值线 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} = 0.318\,976$,换句话说 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 越低, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 就越接近 ISL 354 的报告值,这种结果与 Xiao 等完全一致(图 2)^[10]。其采用不同石墨涂样,由于不同石墨的热离子发射性能有优有差,测定的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值随 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值的增长而增长。图 2 的结果主要是说明在 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值大于 1.5 的范围内,

$^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值是明显偏高的。我们的实验结果则是给出了 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值在小于 1.5 的范围内, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值随 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值变化的情况。因为本实验是在严格按照前处理和质谱测试要求开展的,选用了发射特性优良的石墨^[15],所以更能说明正常前处理以及测试流程下的问题。

表 1 测定结果以及参数

Table 1 The determination results and the measurement parameters

样品 ISL 354	Filament (带)	带电流 /A	($^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$) 测量		($^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$) 离子流强度 (pA)	($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) 测定比值	
			($^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$) 比值	($^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$) 测量时间/ min [*]		平均 ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$)	相对内精度 % (1 σ)
31	1	1.325 ~ 1.315	1.281	41	4.2 ~ 4.0	0.319 077	0.006
	2	1.275 ~ 1.271	1.378	32	3.9 ~ 4.0	0.319 170	0.012
	3	1.326 ~ 1.320	1.228	29	3.9 ~ 3.7	0.319 162	0.008
	4	1.259 ~ 1.243	1.150	25	3.9 ~ 3.7	0.319 072	0.011
	平均					0.319 120	
141	5	1.321 ~ 1.305	1.137	26	4.2 ~ 3.7	0.318 988	0.003
	6	1.418 ~ 1.410	1.145	30	3.9 ~ 3.9	0.319 002	0.007
	7	1.356 ~ 1.340	1.216	29	3.9 ~ 3.6	0.319 268	0.006
	平均					0.319 086	
237	9	1.362 ~ 1.354	1.326	31	4.0 ~ 3.5	0.319181	0.009
	10	1.449 ~ 1.449	1.402	39	3.7 ~ 3.8	0.319 148	0.008
	平均					0.319 165	
327	11	1.264 ~ 1.262	1.419	31	4.0 ~ 3.9	0.319 167	0.016
	12	1.391 ~ 1.383	1.118	31	3.9 ~ 4.5	0.318 994	0.009
	13	1.465 ~ 1.453	1.231	34	3.9 ~ 3.7	0.319 031	0.008
	平均					0.319 064	
424	14	1.499 ~ 1.495	1.074	34	4.0 ~ 3.9	0.319 197	0.018
	15	1.385 ~ 1.373	1.365	34	3.7 ~ 3.7	0.319 115	0.009
	16	1.411 ~ 1.397	1.197	32	4.0 ~ 4.1	0.319 014	0.005
	平均					0.319 109	

* 从加带电流到开始测量间的时间。测试中 8 号带测试失败。

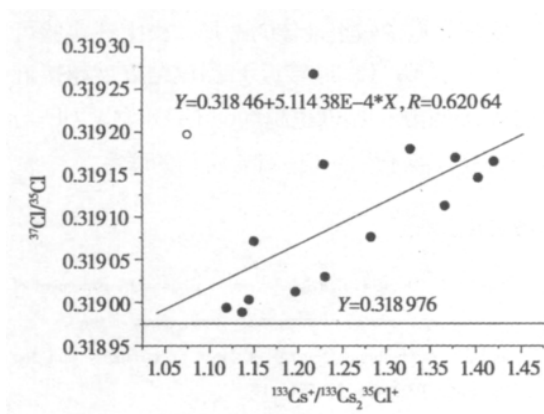


图1 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值随 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值的变化

Fig. 1 Variation of the $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ratio as a function of the $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ ratio

(其中的一个数据(空心圆点) 偏离较大 线性回归曲线未包括此点)

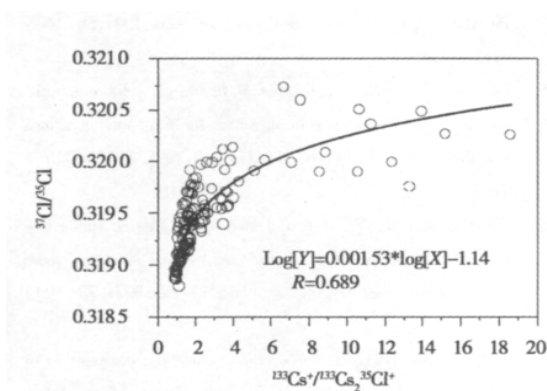


图2 不同石墨涂样时 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值随 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值的变化^[10]

Fig. 2 Variation of the $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ratio as a function of the $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ ratio by different graphite

我们在测试过程中积累了这样几条经验, 在多数情况下, 要想获得良好的数据, 总是期望目标离子流强度保持稳定或者缓缓上升, 带电流略微呈下降的趋势(否则, 带电流的上升对应的是离子流的下降, 为了维持恒定的离子流仪器不得已自动提高带电流); 此外, 由于热电离质谱不可避免的质量歧视效应, 氯同位素比值随着时间的推移总是呈现升高的趋势, 这时我们又希望这种升高的幅度尽可能的小。仔细观察, 我们发现1、4、5、6、12、13、16号带就是呈现出了这样一种趋势, 它们的 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$

比值最为接近报告值, 而上述各带的 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值也表现得较低。相反 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值大于1.3的2、9、10、11、15号带, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值均大于0.319100, 这在图1中可以很直观的看出。

Xiao 等对 Cs^+ 正离子与 Cs_2Cl^+ 正离子的发射关系做了详细研究, 他们采用三带技术加以判断。将 Cs_2CO_3 涂于两个侧带, CsCl 涂于中间带, 期望通过侧带产生的强 Cs^+ 正离子流进而提高 Cs_2Cl^+ 正离子流的强度, 但是实验结果却是 Cs_2Cl^+ 正离子流很弱, 侧带强 Cs^+ 正离子流的产生并未有利于 Cs_2Cl^+ 正离子的发射。单带情况下伴随 Cs^+ 正离子流的增强往往是目标离子流 Cs_2Cl^+ 的衰弱, 简言之, Cs^+ 的产额大, CsCl 就分解多, Cs_2Cl^+ 的产额就小^[16]。

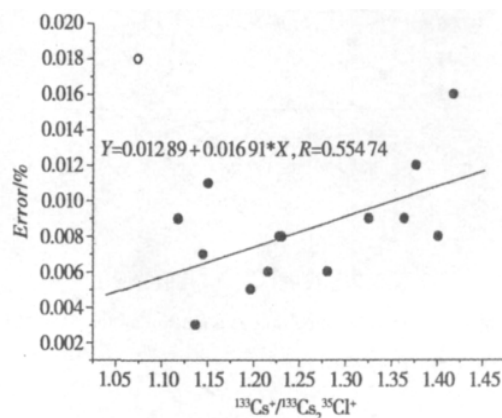


图3 单带测试内精度随 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值的变化

Fig. 3 Variation of precision as a function of the $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ ratio under single filament

(其中的一个数据(空心圆点) 偏离较大 线性回归曲线未包括此点)

3.2 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值对 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 测定精度的影响

我们将测试内精度随 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值的变化绘于图3, 以精度为纵坐标, $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值为横坐标, 扣除一个偏离较大的离群数据点, 作线性拟合, 趋势线较好地反映了数据点在坐标平面的展布特征。我们发现随着 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值的升高, 单带测试内精度呈

现越来越差的趋势。内精度优于 0.010% 的数据点对应的 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值绝大部分都是小于 1.3 的。分布在趋势线远端, $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值为 1.419 的数据点对应的精度极差为 0.016%, 而趋势线近端的 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值为 1.137 的数据点对应精度是各带之中最优, 为 0.003%。总之, 测试精度与 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值有很明显的正相关关系, $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值高的点测试精度往往较差, 而 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值低往往有较优的精度响应。

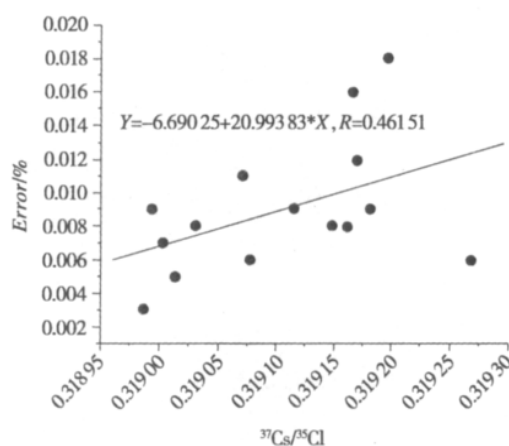


图 4 单带测试内精度随 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值的变化

Fig. 4 Variation of precision as a function of the $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ratio under single filament

图 4 表明了测试内精度随着 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值的变化。测定的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值越高, 误差越大, 精度越低。这些直接与 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值有关。随 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值的增加, 测定的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值也增加, 测定误差也随之增加, 测定精度变低。因此 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 比值是一个监控 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 数据优劣的有效控制参数。精度变坏, 数据质量自然也是无法保证的。

4 结 论

通过上述实验, 我们认识到, 在实验室前处理严格控制的条件下, 操作人员也许因为涂样工艺, 或者实验流程中的某种不可控因素, 而造成实测比值偏离真值。在此种情况下, 我们如果拥有 $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 这个参考数据, 就能帮助我们在

多个实测数据中做出最佳的选择。由上述实验可知, $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 越接近 1, 测试结果就越接近报告值, 而测试的精度也越优, $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 与检测的复合离子 $^{133}\text{Cs}_2\text{Cl}^+$ 有着密切的联系。

参考文献:

- [1] Xiao Y K, Zhang C G. High precision isotopic measurement of chlorine by thermal ionization mass spectrometry of the Cs_2Cl^+ ion [J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1992, 116(3): 183–192.
- [2] 张崇耿, 肖应凯. 高精度热电离质谱法测定氯同位素 [J]. 盐湖研究, 1993, 1(2): 1–5.
- [3] Xiao Y K, Zhou Y M, Lin W G. Precise measurement of chlorine isotopes based on Cs_2Cl^+ by thermal ionization mass spectrometry [J]. Anal. Lett., 1995, 28(7): 1295–1304.
- [4] Magenheimer A J, Spivack A J, Volpe C et al. Precise determination of stable chlorine isotopic ratios in low-concentration natural samples [J]. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1994, 58(14): 3117–3121.
- [5] Ransom B, Spivack A J, Kastner M. Stable Cl isotopes in subduction-zone pore waters: Implications for fluid-rock reactions and the cycling of chlorine [J]. Geology, 1995, 23(8): 715–718.
- [6] Rosenbaum J M, Cliff R A, Coleman M L. Chlorine stable isotopes: A comparison of dual inlet and thermal ionization mass spectrometric measurements [J]. Anal. Chem., 2000, 72(10): 2261–2264.
- [7] Volpe C, Spivack A J. Stable chlorine isotopic composition of marine aerosol particles in the western Atlantic Ocean [J]. Geoph. Res. Lett., 1994, 21(12): 1161–1164.
- [8] Banks D A, Green R, Cliff R A et al. Chlorine isotopes in fluid inclusions: Determination of the origins of salinity in magmatic fluids [J]. Geochim. et Cosmochim. Acta, 2000, 64(10): 1785–1789.
- [9] 徐庆彩, 孙爱德. 石盐溶解过程中氯同位素分馏的初步研究 [J]. 盐湖研究, 2011, 19(1): 9–15.
- [10] Xiao Y K, Wei H Z, Zhou Y M et al. The investigation on characteristics of non-reductive thermal ion emission of various graphite in thermal ionization mass spectrometry [J]. Anal. Chim. Acta, 2000, 420(1): 95–101.
- [11] Xiao Y K, Zhou Y M, Wang Q Z et al. A secondary isotopic reference material of chlorine from defined seawater [J]. Chemical Geology, 2002, 182(2/4): 655–661.
- [12] 逯海, 肖应凯. SO_4^{2-} , NO_3^- 对氯同位素测定的干扰及其消除 [J]. 盐湖研究, 2001, 9(2): 7–12.
- [13] Shirodkar P V, Xiao Y K, Lu H. Boron and chlorine isotopic signatures of seawater in the Central Indian Ridge [J]. Current Science, 2003, 85(3): 313–320.

- [14] Shirodkar P V, Xiao Y K, Sarkar A *et al.* Influence of air-sea fluxes on chlorine isotopic composition of ocean water: Implications for constancy in $\delta^{37}\text{Cl}$ - A statistical inference [J]. *Environment International* 2006, 32(2): 235 - 239.
- [15] Xiao Y K, Lu H, Zhang C G *et al.* The major factors affecting the isotopic measurement of chlorine based on Cs_2Cl^+ ion by thermal ionization mass spectrometry [J]. *Anal. Chem.* 2002, 74(11): 2458 - 2464.
- [16] Xiao Y K, Wei H Z, Liu W G *et al.* The emission of M_2X^+ cluster ion in thermal ionization mass spectrometry by loading graphite [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 2001, 371(8): 1098 - 1103.

A Method for Improving Accuracy and Precision of Stable Chlorine Isotope Measurement by Positive Thermal Ionization Mass Spectrometry

LUO Chong-guang^{1,2}, XIAO Ying-kai¹, MA Hai-zhou¹, MA Yun-qi¹, ZHANG Yan-ling^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes Chinese Academy of Sciences Xining 810008 China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences Beijing 100039 China)

Abstract: Based on the research of $^{133}\text{Cs}_2\text{Cl}^+$ thermionic for many years with a set of experiments in which the standard samples have been pre-treatment strictly we discussed the interrelation of the emission characteristics of $^{133}\text{Cs}^+$ and $^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$. The relationship between $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ ratio and the quality of measurement data were investigated through this paper. We recommend that using the $^{133}\text{Cs}^+ / ^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ ratio as the guidepost of high-precision thermal ionization mass spectrometry determination for chlorine isotopes.

Key words: Stable chlorine isotope; PTIMS; Guidepost

(上接第25页)

The Influence of Concentration and Volume of Hydrochloric Acid on Extracted Boron Content and Boron Isotopic Composition of Clay Sediments

ZHANG Yan-ling^{1,2}, XIAO Ying-kai¹, MA Hai-zhou¹, MA Yun-qi¹, LUO Chong-guang^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes Chinese Academy of Sciences Xining 810008 China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences Beijing 100039 China)

Abstract: In this paper the influence of concentration and volume of hydrochloric acid on extracted boron content and the boron isotopic composition in clay sediment were studied. The results show that the boron extracted from clay sediments increases with the increase of the hydrochloric acid concentration. When the hydrochloric acid concentration are the same the extracted boron increases with increasing amount of hydrochloric acid. Meanwhile heating is beneficial to boron extraction. The measured $\delta^{11}\text{B}$ in clay sediments are not obviously relative to extracted boron content from clay sediments.

Key words: Clay sediments; Hydrochloric acid; Extracted boron content; Boron isotopic composition.