

用双标准法测定碳酸盐中 ^{13}C 和 ^{18}O 的 δ 值的数据处理

莫志超

北京大学地质系

一、引言

利用质谱法测定碳酸盐中的碳和氧同位素通常用热分解法、磷酸法或氟化法从碳酸盐中制备 CO_2 ^[1]。由于用磷酸法获得同位素组成的重复性较好,可以获得精密度和准确度较高的测量结果,因此常采用磷酸法制备样品。即用100%的无水磷酸和碳酸盐矿样分别放在反应器的二支管内,抽掉空气后,

将二者混合,反应成 CO_2 ,在 $t^\circ\text{C}$ 的恒温槽内恒温一段时间,达到同位素交换平衡。反应产生的 CO_2 ,经干冰去水后,用质谱计测定 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值。由化学反应式(例如碳酸钙) $3\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 说明, CaCO_3 矿物中O只有2/3释放出来生成 CO_2 。对 ^{18}O 而言,反应前的 CaCO_3 与反应后产生的 CO_2 之间存在同位素分馏,其分馏系数为

$$\alpha = \frac{R(18)_{CO_2}}{R(18)_{CaCO_3}} \quad (1)$$

定义

$$\delta(18)\text{‰} = \left(\frac{R(18)_x}{R(18)_s} - 1 \right) 1000 \quad (2)$$

$$\delta(46)\text{‰} = \left(\frac{R(46)_x}{R(46)_s} - 1 \right) 1000 \quad (3)$$

式中

$$R(18) = \frac{^{18}O}{^{16}O}$$

$$R(46) = \frac{46}{44}$$

式中 44 和 46 表示 CO_2 中质荷比的数值。

式中下角标 x 和 s 表示待测样品和参考标准样品。

二、数据处理

为了消除仪器校正因子对测定结果的影响,以便获得更高精密度和准确度的实验数据^[2],我们采用双标准法测定待测样品对参考标准样品的 δ 值^{[3][4]}。 δ 值的计算式如下:

(一) $\delta(18)$

在质谱分析中常用的双标准法计算 δ 值的公式为:

$$\delta(46)_{x-1} = \frac{\delta'(46)_{x-1}}{\delta'(46)_{2-1}} \delta(46)_{2-1} \quad (4)$$

$$\delta(46)_{x-1} = \frac{\delta'(46)_{x-w} - \delta'(46)_{1-w}}{\delta'(46)_{2-w} - \delta'(46)_{1-w}} \delta(46)_{2-1} \quad (5)$$

式中下角标 1、2、 x 和 w 分别表示 1 号标准样品、2 号标准样品、待测样品和工作标准样品。并用 1 号标准样品和工作标准样品分别作参考标准样品。带'的 δ 值表示测量值不带'的表示真值。

令 $R(18) = R(18)_{CaCO_3}$, 即 $CaCO_3$ 中的 $R(18)$ 值; $R(18)_A = R(18)_{CO_2}$, 即 CO_2 中的 $R(18)$ 值。由 (1) 式得

$$R(18)_{xA} = \alpha_x R(18)_x \quad (6)$$

$$R(18)_{1A} = \alpha_1 R(18)_1 \quad (7)$$

$$R(18)_{2A} = \alpha_2 R(18)_2 \quad (8)$$

用 (7) 式除 (6) 式,并由 (2) 式得

$$\delta(18)_{xA-1A} = (\delta(18)_{x-1} + 1) \frac{\alpha_x}{\alpha_1} - 1 \quad (9)$$

用 (7) 式除 (8) 式,并由 (2) 式得

$$\delta(18)_{2A-1A} = (\delta(18)_{2-1} + 1) \frac{\alpha_2}{\alpha_1} - 1 \quad (10)$$

由于 $\delta(46)$ 近似等于 $\delta(18)$, 所以由 (9) 和 (10) 式分别得

$$\delta(46)_{xA-1A} = (\delta(46)_{x-1} + 1) \frac{\alpha_x}{\alpha_1} - 1 \quad (11)$$

$$\delta(46)_{2A-1A} = (\delta(46)_{2-1} + 1) \frac{\alpha_2}{\alpha_1} - 1 \quad (12)$$

在质谱测量时,是测 CO_2 中的 δ 值。将 (4) 式变为

$$\delta(46)_{xA-1A} = \frac{\delta'(46)_{xA-1A}}{\delta'(46)_{2A-1A}} \delta(46)_{2A-1A} \quad (13)$$

为获得 $CaCO_3$ 的 δ 值,将 (11) 和 (12) 式代入 (13) 式得

$$\delta(46)_{x-1} = \frac{\delta'(46)_{xA-1A}}{\delta'(46)_{2A-1A}} \left(\delta(46)_{2-1} \frac{\alpha_2}{\alpha_x} + \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\alpha_x} \right) + \frac{\alpha_1}{\alpha_x} - 1 \quad (14)$$

同理由 (5)、(11) 和 (12) 三式可得

$$\delta(46)_{x-1} = \frac{\delta'(46)_{xA-w} - \delta'(46)_{1A-w}}{\delta'(46)_{2A-w} - \delta'(46)_{1A-w}} \cdot \left(\delta(46)_{2-1} \frac{\alpha_2}{\alpha_1} + \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\alpha_x} \right) + \frac{\alpha_1}{\alpha_x} - 1 \quad (15)$$

式中

$\delta'(46)_{xA-1A}$ 为待测样品对 1 号标准样品的 δ 测量值;

$\delta'(46)_{2A-1A}$ 为 2 号标准样品对 1 号标准样品的 δ 测量值;

$\delta(46)_{x-1}$ 为待测样品对 1 号标准样品的真值;

$\delta(46)_{2-1}$ 为 2 号标准样品对 1 号标准样品的真值。其值是已知的。我们使用北京大学 7901 和 7902 分别作为 1 号和 2 号标准样

品,并用1号作参考标准样品。

$$\delta(46)_{7902-7901} = -9.09;$$

$\delta'(46)_{xA-w}$ 为待测样品对工作标准样品的 δ 测量值;

$\delta'(46)_{1A-w}$ 为1号标准样品对工作标准样品的 δ 测量值;

$\delta'(46)_{2A-w}$ 为2号标准样品对工作标准样品的 δ 测量值;

下角标含有A的 δ 是未作分馏效应校正的值,即反应后 CO_2 的 δ 值;下角标不含A的 δ 值是经分馏效应校正后的值,即反应前 CaCO_3 的 δ 值。

α_1 、 α_2 和 α_x 分别表示1号标准样品、2号标准样品和待测样品的分馏系数。下表是某些碳酸盐矿物的 α 值^[5];

温度 ℃	方解石	白云石	铁白云石	菱铁矿
25	1.01025	1.01110	1.01098	1.01169
50		1.01008		1.01102
75		1.00914		1.00972

将质谱测量的 $\delta'(46)_{7902A-7901A}$ 和 $\delta'(46)_{xA-7901A}$ 以及 $\delta'(46)_{7901A-w}$ 、 $\delta'(46)_{7902A-w}$ 和 $\delta'(46)_{xA-w}$ 分别代入(14)和(15)两式计算得 $\delta(46)_{x-7901}$ 值。

通过下式将 $\delta(46)_{x-7901}$ 换算成 $\delta(46)_{x-PDB}$

$$\delta(46)_{x-PDB} = 0.9945\delta(46)_{x-7901} - 5.50 \quad (16)$$

用杯—杯接收器测定离子流强度时,通过下式将 $\delta(46)_{x-PDB}$ 换算为 $\delta(18)_{x-PDB}$

$$\delta(18)_{x-PDB} = 1.001\delta(46)_{x-PDB} \quad (17)$$

由(16)和(17)两式得

$$\delta(18)_{x-PDB} = 0.995\delta(46)_{x-7901} - 5.506 \quad (18)$$

通过下式将 $\delta(18)_{x-PDB}$ 换算成 $\delta(46)_{x-V-SMOW}$ ^[6]

$$\delta(18)_{x-V-SMOW} = 1.0309\delta(18)_{x-PDB} + 30.91 \quad (19)$$

由(18)和(19)两式得

$$\delta(18)_{x-V-SMOW} = 1.0258\delta(46)_{x-7901} + 25.26 \quad (20)$$

(二) $\delta(13)$

为了计算 $\delta(13)$ 需要用质谱计测定 $\delta(45)$ 。由于制样过程中碳同位素无分馏效应产生。而且氧同位素的分馏效应对 $\delta(45)$ 计算的影响非常小可以略去。 $\delta(45)$ 值的计算采用下面的公式。

$$\delta(45)_{x-1} = \frac{\delta'(45)_{xA-1A}}{\delta'(45)_{2A-1A}}\delta(45)_{2-1} \quad (21)$$

$$\delta(45)_{x-1} = \frac{\delta'(45)_{xA-w} - \delta'(45)_{1A-w}}{\delta'(45)_{2A-w} - \delta'(45)_{1A-w}}\delta(45)_{2-1} \quad (22)$$

(21)和(22)两式中的各符号的意义与前面的相同。只是将质荷比46换成45,而且不含分馏系数。我们使用北京大学7901和7902分别作为1号标准样品和2号标准样品,并以1号标准样品作为参考标准样品。此时, $\delta(45)_{7902-7901} = -8.62$ 。

将质谱测定的 $\delta'(45)_{7902-7901}$ 和 $\delta'(45)_{x-7901}$ 以及 $\delta(45)_{7901-w}$ 、 $\delta'(45)_{7902-w}$ 和 $\delta'(45)_{x-w}$ 分别代入(21)和(22)两式计算得 $\delta(45)_{x-7901}$ 值。

通过下式将 $\delta(45)_{x-7901}$ 换算成 $\delta(45)_{x-PDB}$

$$\delta(45)_{x-PDB} = 1.0023\delta(45)_{x-7901} + 2.28 \quad (23)$$

通过下式计算得 $\delta(13)_{x-PDB}$

$$\delta(13)_{x-PDB} = 1.07\delta(45)_{x-7901} - 0.0336\delta(46)_{x-7901} + 2.62 \quad (24)$$

三、实验结果

用MAT CH-5质谱计测得下面各值:

$$\delta'(46)_{xA-1A} = \delta'(46)_{xA-7901A} = -2.65$$

$$\delta'(45)_{xA-1A} = \delta'(45)_{xA-7901A} = -1.05$$

$$\delta'(46)_{2A-1A} = \delta'(46)_{7902A-7901A} = -9.01$$

$$\delta'(45)_{2A-1A} = \delta'(45)_{7902A-7901A} = -8.57$$

$$\delta'(46)_{2A-w} = \delta'(46)_{7902A-w} = -9.01$$

$$\delta'(45)_{2A-w} = \delta'(45)_{7902A-w} = -8.57$$

$$\delta'(46)_{1A-w} = \delta'(46)_{7901A-w} = 0.05$$

$$\delta'(45)_{1A-w} = \delta'(45)_{7901A-w} = 0.05$$

$$\delta'(46)_{xA-w} = -2.65$$

$$\delta'(45)_{xA-w} = -1.05$$

已知

$$\delta(46)_{2-1} = \delta(46)_{7902-7901} = -9.09$$

$$\delta(45)_{2-1} = \delta(45)_{7902-7901} = -8.62$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_x = 1.01025$$

将上述各值分别代入(14)和(20)、(21)和(24)以及(15)和(20)、(22)和(24)各式计算得(注意 $\delta(46)_{x-1} = \delta(46)_{x-7901}$ 和 $\delta(45)_{x-1} = \delta(45)_{x-7901}$)。

$$\delta(18)_{x-V-SMOW} = 22.52$$

$$\delta(13)_{x-PDB} = 1.58$$

以及 $\delta(18)_{x-V-SMOW} = 22.49$

$$\delta(13)_{x-PDB} = 1.62$$

以上的 δ 值均以千分号为单位

四、结 束 语

用上面所推导的双标准法计算公式在磷酸法制备碳酸盐样品时设计的同位素比质谱测量方法所测定的 δ 值其精密度和准确度均优于 10^{-4} 。而且计算方便可靠。如果编成程序全部过程由计算机控制完成,将更简便、快速和可靠。

参 考 文 献

- [1] Richar. E. Wainerdi, 1971. Modern Method of Geochemical Analysis P. 359.
- [2] 莫志超, 地球化学, 4, 364, 1983.
- [3] 莫志超, 岩石矿物及测试, 2, 101, 1983.
- [4] 莫志超, 质谱学杂志, 4, 33, 1985.
- [5] Hoefs, J., 1980. Stable Isotop Geochemistry P. 43.
- [9] Coplen, T. B., et al., Nature 5905, 236, 1983

Data Processing on the Determination of δ values of ^{13}C and ^{18}O in Carbonate with Double Standard Method

Mo Zhichao

Equations for the determination of $\delta(18)$ and $\delta(13)$ in carbonate with double standard method have been derived. Equations for converting Beijing University 7901 standard to international standard (V-SMOW and PDB) have been derived also.