查向平, 龚冰, 郑永飞. 高灵敏度元素分析仪 – 连续流同位素质谱法对硅酸盐岩中碳及碳同位素组成的精确测定[J]. 岩矿测试,2017,36(4):327 – 339.
ZHA Xiang-ping, GONG Bing, ZHENG Yong-fei. Precise Measurement of Carbon Concentration and Isotopic Ratios in Silicate Rocks by a High Sensitivity Elemental Analyzer Coupled with a Continuous Flow Isotope Mass Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017,36(4):327 – 339.【DOI: 10.15898/j.cnki.11 – 2131/td.201611190174】

高灵敏度元素分析仪 – 连续流同位素质谱法对硅酸盐岩中碳及碳同位素组成的精确测定

查向平, 龚冰, 郑永飞
(中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 安徽 合肥 230026)

摘要: 硅酸盐岩中含有微量的碳,对其精确地分析可以示踪流体的来源和形成过程。元素分析仪 – 同位素质谱方法(EA – IRMS)是一种使用样品量小、快速的分析方法,本文将 EA – IRMS 技术应用于硅酸盐岩中微量碳同位素组成的测定,基于一系列条件实验,确认了硅酸盐岩中微量碳分析的 EA – IRMS 连续流方法的关键条件参数。标准物质选择和归一化处理使用以下方法:①选择较宽碳同位素组成范围且合理的碳同位素分布的标准物质,以高纯石英粉末与之混合来模拟天然样品中的基质。②利用与样品类似含量的 3 个标准物质的测量值和标准真值建立校准曲线,对天然样品的测量值进行标准化,从而实现了对硅酸盐岩中低至 600 μg/g 微量碳含量和同位素组成的精确测定。用国家标准物质 GBW04416 作为未知样品检验了不同含量下拟合的线性方程,在碳含量不低于 600 μg/g 时,标准偏差分别约为 0.02‰、0.04‰、0.05‰、– 0.07‰、0.11‰;在 MERCK + USGS24 混合物中,测量的 $\delta^{13}C$ 值在标准误差范围内与理论值是一致的。因此,对于碳含量不低于 600 μg/g 的 30 mg 硅酸盐岩样品,本方法能够获得高精准度的碳同位素分析结果。根据不同碳含量的标准混合物的峰面积(峰强度)和相对应的含量所建立的线性曲线获得样品的碳含量,碳含量的分析误差在 10% 以内。

关键词: 元素分析仪; 碳含量; 碳同位素比值; 硅酸盐岩
中图分类号: O657.63; O613.71 **文献标识码:** A

碳是地球生命赖以存在的基础,是生物圈最重要的元素之一。碳同位素组成在研究地球演化[1]、生命起源和气候环境变化[2]等方面均有重要的指示意义。在固体地球系统中,硅酸盐岩是最主要的岩类,其中包含有微量的碳,它们可能以无机和有机的各种形式存在着:自然碳为金刚石、石墨,氧化碳为 CO_3^{2-}、HCO_3^-、CO_2 和 CO,还原碳为有机化合物等[3]。这些碳的组成,可以帮助我们示踪碳的循环、判断流体来源[4-5]等地球化学信息。碳同位素的分析是相关研究领域的基础和支撑,因此,如何准确测定硅酸盐岩中的碳含量和碳同位素值($\delta^{13}C$)的分析方法在地球化学领域中非常重要。

对于碳的分析,在同位素比值质谱分析之前,天然的固态样品必须先无分馏地转化为 CO_2 气体(即要保证充分反应)。在过去的几十年中,岩石中碳含量和碳同位素的测定方法有了重要进展,针对不同碳的形式采用了不同的方法,其中包括用酸提取[6-8]、用氧燃烧[9]、高温裂解[9-10]、裂解 – 燃烧结合方法[11]、激光提取[12]和 SIMS 测量[13-17]等。这些方法需要的样品量大,步骤繁琐、分析效率低(如酸提取法和氧燃烧法),或分析精度差(如离子探针法)。元素分析仪和同位素质谱在线分析方法(EA – IRMS)简化了繁琐的前处理过程,降低了人为实验误差,Preston 等[18]于 1983 年将该方法用于分析碳同位素,之后

收稿日期: 2016 – 11 – 19; **修回日期:** 2017 – 03 – 10; **接受日期:** 2017 – 07 – 15
基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(WK3410000007)
作者简介: 查向平,工程师,主要从事稳定同位素实验技术、方法研究和同位素测试。E-mail: xpzha@ustc.edu.cn。

众多工作者进行了大量的改进和应用,商业化的元素分析仪已能够自动化、高精度地分析整样和单个组分[19]。尤其是近些年来 EA - IRMS 在分析效率方面得到了很大的提高,并降低了样品的制备成本和称样量,该法已在示踪有机物和沉积物(如干酪根、石油、土壤、食品、药物、氨基酸和脂肪酸等)的物质来源和成因研究领域都得以大量运用[20-22]。

硅酸盐岩中的碳含量低,现有的分析技术并不完善,发展新的针对硅酸盐岩等低碳含量样品的碳同位素分析技术具有十分显著的应用价值和科学意义。由于缺乏相关标准物质的匹配,迄今为止,EA - IRMS法还很少用于分析碳含量极低的硅酸岩样品。基于本实验室开展硅酸盐岩中微量碳的研究工作基础[23-25],本文拟应用 EA - IRMS 法对硅酸盐中的微量碳及碳同位素比值进行分析,确定通用性实验条件,并根据硅酸盐样品的含碳量特性来探讨相关的测定技术问题,从而实现对自然界各种硅酸盐样品含碳水平和^{13}C 富集程度的测试。

1　实验部分

1.1　仪器与材料

在中国科学院壳幔物质与环境重点实验室中,元素分析仪 - 连续流同位素质谱在线分析系统(EA - CF - IRMS)是由一台元素分析仪(海宇星华有限公司设计制造)和一台 Delta Plus 质谱仪(美国 ThermoFisher 公司)通过 conflo plus 系统(整合在 EA 中)联接起来。元素分析仪主要包括:50 孔旋转木马式的自动进样器,透明石英填充柱从上往下依次填充有氧化剂(Cr_2O_3)、催化剂(镀银的Co_2O_3)、还原剂(还原铜丝,直径 0.7 mm)、去水的水阱(高氯酸镁)和气体分离的气相色谱柱等。所有的填充化学试剂由 Carlo Erbo 提供的。包裹固体样品的锡杯(5 mm×8 mm)是由 ThermoQuest Italia S. p. A. 公司提供的。参考气体 CO_2 纯度为 99.995%,He 载气的纯度 >99.999%,O_2 的纯度 >99.999%,这些气体都是由南京特种气有限公司合肥分公司提供。

当前国际上通用的标准物质也适合连续流的在线方法。有机和无机物质的碳同位素比值测量的标准物质有:NBS19(碳酸钙,$\delta^{13}C = 1.95‰$)、USGS24(石墨,$\delta^{13}C = -16.05‰ \pm 0.03‰$)、IAEA - CO - 1(方解石,$\delta^{13}C = 2.48‰ \pm 0.03‰$)、IAEA - CO - 9(碳酸钡,$\delta^{13}C = -47.12‰ \pm 0.03‰$)、MERCK(人工合成碳酸钙,$\delta^{13}C = -35.58‰ \pm 0.03‰$)、GBW04416($\delta^{13}C = 1.61‰ \pm 0.03‰$)。

为了更精确地获得硅酸盐中微量碳同位素组成,需要选择化学组成类似的标准物质,这也符合连续流方法中要遵循同一原则的要求。因此,本文在分析中采取了具有较大同位素组成区间的标准物质与高纯石英混合来模拟硅酸盐组成和基体效应的影响,以及 EA 中样品与标准物质燃烧条件及环境的匹配。高纯石英是由 EA 填充石英丝研磨制备。

1.2　分析方法

在质谱分析之前,样品必须磨细,干燥并称重置于锡杯中。标准物质和高纯石英丝(填充 EA 之用)分别在玛瑙研钵中无污染地研磨到 200 目以上(研钵用去离子水清洗干净并用酒精清洗迅速干燥,在每个标准物质研磨后也需要清洗干燥),并在 80℃ 干燥恒重。然后,称取一定量的标准物质和石英粉末按一定的比例使其充分混合均匀(在实际的样品分析中先测算出样品的实际含量,再选择合适的或近似的含量标准混合物进行匹配校准),制成混合物作为新标准物质。新标准物质和样品分别装入干净的锡杯、称重、包裹压实后(尽量压成扁平状),小心放入元素分析仪的自动进样器中。样品和标准按照合适的间隔放置,第一个孔位不放锡杯和样品及标准物质(即哑样),第二个孔位放置空锡杯或装入相应量石英的锡杯(测量空白),接下来三个孔位放置标准混合物(新标准),然后是样品,再接着是标准、样品,依此类推。如果是新填充的样品反应管还需要多做几个哑样。仪器刚开始运行时先用标准气体进行“零富集检验”和三个空白使系统保持稳定。空白和实验室标准在开始、中间和末尾用来校正仪器当中的漂移并用来标准化。

样品在 He 气氛中落入 1020℃ 燃烧管中(维持温度),注入氧气时间通常控制在进样后 8 ~ 12 s(视样品类型和样品量大小),在富集氧气的氛围中充分燃烧,此时锡杯被点燃,使样品温度瞬时提高到 1800℃,样品燃烧后的主要产物包括水蒸气、CO_2 和 N_2,也可能生成了含卤素和 S 的产物气体,这在含银的 Co_2O_3 中被去除,接下来混合气体流过还原铜丝(温度约在 650℃),可能不完全燃烧的产物(NO_x)被还原,过量的氧气则被消耗。一些水分也被水阱去除。最后的产物 CO_2 和 N_2,在 3 m 长的 Porapak Q 气相色谱柱分离(80℃,载气流速为 90 mL/min)。在 conflo plus 接口设备有两个开口分流室,一个用于样品进样,另一个用于参考气。样品的开口分流器室由三个熔融石英毛细管构成,一个毛细管(320 μm 直径)输送来自 EA 的样品气进入分

器室;如果有必要,第二个毛细管稀释浓缩的样品;第三个毛细管(样品输送毛细管,100 μm 的直径)以 0.3 mL/min 的流速进样和输送分析物气体到 IRMS 的离子室。参考气体 CO_2(来自实验室钢瓶气)通过接口设备进入 IRMS。气体分子在离子源电离后在磁场中分离,并在同一阵列的法拉第杯接收测量。对 CO_2,监测离子束质量数 44、45、46,每个样品持续 10 min 左右。

1.3　碳位素组成和碳含量的表示

碳同位素组成以广泛使用的 δ 表示,定义为:

$$\delta^{13}C(‰) = \left(\frac{R_{spl}}{R_{std}} - 1\right) \times 1000 \quad (1)$$

式中:R_{spl} 表示样品的重、轻同位素丰度比值;R_{std} 表示标准物质的重、轻同位素丰度比值。

混合物标准中空白校正[26]如下:

$$\delta^{13}C_{spl}(‰) = \frac{\delta_{meas} \times Area_{meas} - \delta_{blk} \times Area_{blk}}{Area_{meas} - Area_{blk}} \quad (2)$$

式中:δ_{meas} 为相对参考气测量值;$Area_{meas}$ 为样品测量的峰面积;δ_{blk} 为锡杯或装有石英锡杯相对参考气的测量值;$Area_{blk}$ 为锡杯或装有石英的锡杯的峰面积。

碳含量以相对质量比表示,即:

$$X(\%) = \frac{I_{spl} \times M_{std}}{I_{std}} \times 100 \quad (3)$$

式中:I_{spl}、I_{std} 分别表示样品和标准物质的离子强度;M_{std} 表示标准物质的质量。

2　实验条件参数及硅酸盐岩样品碳同位素比值相关结果

2.1　EA - IRMS 中不同 He 载气压力下结果

Conflo plus 中 He 载气压力恒定为 2×10^5 Pa,设定 EA 系统 He 气压为 90 kPa、100 kPa、110 kPa、120 kPa 和 130 kPa,那么可使载气实际流量在一定范围内变化。表 1 结果给出了质量皆为 160 μg MERCK 样品的离子流强度和相对于参考气 $\delta^{13}C_{sam-ref}$ 值样品在不同 He 气压力下的变化。

2.2　EA - IRMS 系统稳定性及线性结果

在分析样品之前,对 EA - IRMS 系统进行了零富集检验,9 个 on - off 参考气 CO_2 气体脉冲的 $\delta^{13}C$ 值标准偏差为 0.02‰(1σ);另外,不断调节参考气 CO_2(来自钢瓶)进行了线性检验,$\delta^{13}C$ 对 $^{44}CO_2$ 离子强度(2300 ~ 7000 mV)线性回归结果给出的斜率小于 0.04‰/1000 mV。在分析样品之前,对纯碳酸盐标准和石墨标准进行分析来检测系统的性能,同位素标准物质测量值和空白校准值及 GBW04416 标准化值列于表 2,MERCK 和 USGS24 标准物质称样量与离子强度及质谱的线性范围如图 1 所示。

2.3　氧气压力及注氧时间对分析结果的影响

精确地称取标准物质 USGS24,使用不同氧气压力和通氧时间,检测这两种实验条件对 $^{44}CO_2$ 峰面积和同位素分析结果的影响,见表 3。

2.4　标准物质的测试结果和线性校准方程

本文用 IAEA - CO - 9、USGS24、NBS19、IAEA - CO - 1 四个国际标准物质对参考气体进行了测试,测试结果列于表 2,并将测试的结果与标准真值线性拟合,线性回归校准曲线如图 2 所示。使用我国标准物质 GBW04416 对拟合的线性曲线进行了检验,GBW04416 的标准真值和拟合线性校准值之间绝对偏差为 0.04‰,相对偏差为 2%。

表 1　不同 He 载气压力下近似质量 MERCK 的 CO_2 离子强度和同位素组成

Table 1　The results of ion intensities, isotopic composition of MERCK reference material in condition of different He pressure

样品	称样量 M(μg)	He 压力 (kPa)	$I(^{44}CO_2)$	$\delta^{13}C_{sam-ref}$ (‰)	$I(^{44}CO_2)/M$	出峰情况说明
MERCK	162.8	90	3777	-12.446	23.2	260 s 出峰,峰宽 80 s,标准峰前出现较大的次级峰
MERCK	163.2	100	3705	-12.355	22.7	190 s 出峰,峰宽 70 s,标准峰前出现较大的次级峰
MERCK	165.9	110	3697	-12.617	22.3	170 s 出峰,峰宽 70 s,标准峰前出现大的次级峰
MERCK	163.6	120	3585	-12.564	21.9	160 s 出峰,峰宽 65 s,标准峰前出现较小的次级峰
MERCK	166.9	130	3401	-12.688	20.4	155 s 出峰,峰宽 65 s,标准峰前未出现次级峰

注:次级峰,可能是基线的扰动引起的,这个峰的强度在 50 ~ 60 mV,因为标准峰强度一般在 3000 ~ 4000 mV,而且以第二个峰为基准峰,对测量的同位素结果应该不产生影响。对于基线的扰动的可能原因,前几种情况是注氧过程中电磁阀的开启后氧气的压力(150 kPa)要大于 He 气的压力,只有当 He 气压力(130 kPa)和氧气压力相当时,对基线的扰动是最小的。

表 2　同位素标准物质测量值和空白校准值及 GBW04416 标准化值

Table 2　Spreadsheet calculation of data from reference materials and normalization of internal standard GBW04416 batch sequence in EA-IRMS

标准物质	$\delta^{13}C_{sam-ref}$ (‰)	峰面积	空白校正后 $\delta^{13}C_{sam-ref}$ (‰)	$\delta^{13}C_{sam-VPDB}$ (‰)	标准化 $\delta^{13}C$ (‰)	标准偏差 (1σ)
空白(平均)	-3.733	3.573	-	-	-	0.11
IAEA-CO-9	-22.467	32.121	24.811	-47.1 ±0.15	-	0.33
IAEA-CO-9	-22.165	33.845	24.340		-	
USGS24	6.234	72.216	6.750	-15.9 ±0.13	-	0.01
USGS24	6.251	77.868	6.731		-	
NBS19	22.561	45.668	24.792	1.95	-	0.10
NBS19	22.660	44.904	24.941		-	
IAEA-CO-1	23.100	46.966	25.309	2.48 ±0.03	-	0.05
IAEA-CO-1	23.080	45.237	25.379		-	
MERCK	-12.295	51.765	-12.930	-35.5 ±0.05	-	0.09
MERCK	-12.224	40.089	-13.055		-	-
GBW04416	22.497	51.738	24.442	1.61 ±0.03	1.56	0.001
GBW04416	22.168	44.217	24.445		1.55	
5000 μg/g C	$\delta^{13}C_{sam-ref}$ (‰)	峰面积	空白校正后 $\delta^{13}C_{sam-ref}$ (‰)	$\delta^{13}C_{sam-VPDB}$ (‰)	标准化 $\delta^{13}C$ (‰)	标准偏差 (1σ)
Blank(锡杯+石英)	-3.98	4.975	-	-	-	-
IAEA-CO-1+石英	21.917	51.492	24.687	-	-	0.20
IAEA-CO-1+石英	21.639	52.480	24.439	-	-	
USGS24+石英	5.459	52.285	6.451	-	-	0.14
USGS24+石英	5.650	64.265	6.458	-	-	
MERCK+石英	-12.21	48.880	-13.143	-	-	0.007
MERCK+石英	-12.22	46.791	-13.202	-	-	
GBW04416+石英	21.187	48.312	24.076	-	1.70	0.13
GBW04416+石英	21.009	48.613	23.995	-	1.62	
2000 μg/g C	$\delta^{13}C_{sam-ref}$ (‰)	峰面积	空白校正后 $\delta^{13}C_{sam-ref}$ (‰)	$\delta^{13}C_{sam-VPDB}$ (‰)	标准化 $\delta^{13}C$ (‰)	标准偏差 (1σ)
Blank(锡杯+石英)	-4.122	8.440	-	-	-	-
IAEA-CO-1+石英	20.302	49.387	25.336	-	-	0.28
IAEA-CO-1+石英	20.698	53.075	25.391	-	-	
USGS24+石英	5.104	54.516	6.794	-	-	0.003
USGS24+石英	5.108	60.883	6.593	-	-	
MERCK+石英	-11.804	51.317	-13.316	-	-	0.07
MERCK+石英	-11.908	57.572	-13.245	-	-	
GBW04416+石英	19.598	49.295	24.498	-	1.59	0.08
GBW04416+石英	19.706	49.497	24.604	-	1.69	
1000 μg/g C	$\delta^{13}C_{sam-ref}$ (‰)	峰面积	空白校正后 $\delta^{13}C_{sam-ref}$ (‰)	$\delta^{13}C_{sam-VPDB}$ (‰)	标准化 $\delta^{13}C$ (‰)	标准偏差 (1σ)
Blank(锡杯+石英)	-4.301	15.708	-	-	-	-
IAEA-CO-1+石英	17.927	60.784	25.673	-	-	0.06
IAEA-CO-1+石英	18.014	61.180	25.722	-	-	
USGS24+石英	3.399	60.008	6.129	-	-	0.17
USGS24+石英	3.405	55.759	6.427	-	-	
USGS24+石英	3.689	56.470	6.767	-	-	-
MERCK+石英	-10.238	69.024	-13.987	-	-	0.08
MERCK+石英	-10.333	74.026	-13.958	-	-	
MERCK+石英	-10.176	71.434	-13.832	-	-	
GBW04416+石英	17.328	63.977	24.300	-	1.55	0.08
GBW04416+石英	17.210	62.240	24.471	-	1.66	

（续表）

800 μg/g C	$\delta^{13}C_{sam-ref}$ (‰)	峰面积	空白校正后 $\delta^{13}C_{sam-ref}$ (‰)	$\delta^{13}C_{sam-VPDB}$ (‰)	标准化 $\delta^{13}C$ (‰)	标准偏差 (1σ)
Blank(锡杯 + 石英)	-4.522	25.221	-	-	-	
IAEA - CO - 1 + 石英	16.060	84.489	24.819	-	-	0.43
IAEA - CO - 1 + 石英	16.063	80.630	25.433	-	-	
USGS24 + 石英	2.104	59.624	6.961	-	-	0.24
USGS24 + 石英	2.654	70.798	6.625	-	-	
MERCK + 石英	-10.292	78.574	-13.0196	-	-	0.19
MERCK + 石英	-10.548	80.778	-13.2836	-	-	
GBW04416 + 石英	15.626	83.451	24.353	-	1.63	0.27
GBW04416 + 石英	15.289	78.157	24.728	-	2.00	
600 μg/g C (更换锡杯)	$\delta^{13}C_{sam-ref}$ (‰)	峰面积	空白校正后 $\delta^{13}C_{sam-ref}$ (‰)	$\delta^{13}C_{sam-VPDB}$ (‰)	标准化 $\delta^{13}C$ (‰)	标准偏差 (1σ)
Blank(锡杯 + 石英)	-2.220	22.330	-	-	-	-
IAEA - CO - 1 + 石英	16.516	70.101	25.274	-	-	-
USGS24 + 石英	3.359	64.110	6.341	-	-	0.01
USGS24 + 石英	3.337	63.840	6.327	-	-	
MERCK + 石英	-9.466	69.136	-12.922	-	-	0.01
MERCK + 石英	-9.618	71.633	-12.968	-	-	
GBW04416 + 石英	15.995	71.531	24.262	-	1.67	0.07
GBW04416 + 石英	16.364	74.220	24.361	-	1.77	
500 μg/g C	$\delta^{13}C_{sam-ref}$ (‰)	峰面积	空白校正后 $\delta^{13}C_{sam-ref}$ (‰)	$\delta^{13}C_{sam-VPDB}$ (‰)	标准化 $\delta^{13}C$ (‰)	标准偏差 (1σ)
Blank(锡杯 + 石英)	-4.325	19.006	-	-	-	-
IAEA - CO - 1 + 石英	14.390	91.240	19.314	-	-	0.31
IAEA - CO - 1 + 石英	13.953	76.618	19.983	-	-	
USGS24 + 石英	2.189	70.945	4.572	-	-	0.18
USGS24 + 石英	2.660	80.459	4.820	-	-	
MERCK + 石英	-9.844	81.594	-11.520	-	-	0.37
MERCK + 石英	-9.460	82.800	-10.990	-	-	
GBW04416 + 石英	13.271	78.692	18.874	-	1.50	0.68
GBW04416 + 石英	12.986	85.816	17.910	-	0.32	

注:① 表中的数据是在不同浓度下的一个 sequence 的结果;第 4 列的值“空白校正后 $\delta^{13}C_{sam-ref}$ (‰)”是根据文中的公式(2)计算得出的;② “空白(平均)”是指测定的两个锡杯的平均碳组成,“Blank(锡杯 + 石英)”是指锡杯和石英两者都产生的碳组成,在空白扣除中对于样品须“空白(平均)”扣除,对标准物质须“Blank(锡杯 + 石英)”扣除。

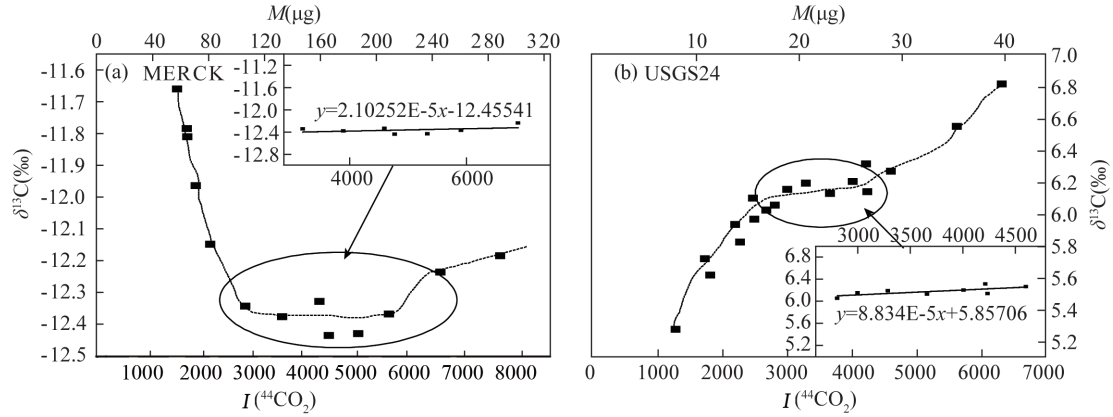


图 1　MERCK 和 USGS24 标准物质称样量与离子强度及质谱的线性范围

Fig. 1　The relationship of sample size, ion intensity and linearity for IRMS showed using MERCK and USGS24 reference materials

表 3　USGS24 标准物质在不同注氧条件下燃烧的峰面积、同位素组成

Table 3　The results of peak areas, isotopic composition of USGS24 reference material in condition of different pressure and time

样品编号	样品质量 m(μg)	注氧量 (kPa/s)	$A(^{44}CO_2)$	$A(^{44}CO_2)/m$	$\delta^{13}C_{ref}$(‰)
USGS24	18.3	110/8	23.262	1.271	5.555
USGS24	20.4	120/8	29.451	1.444	5.815
USGS24	20.1	130/8	19.983	0.994	5.375
USGS24	20.0	150/8	38.964	1.948	5.887
USGS24	20.1	150/12	42.020	2.091	6.027
USGS24	20.2	150 /14	42.624	2.110	5.990
USGS24	20.6	150 /15	43.142	2.094	6.094

注:A 表示峰面积。

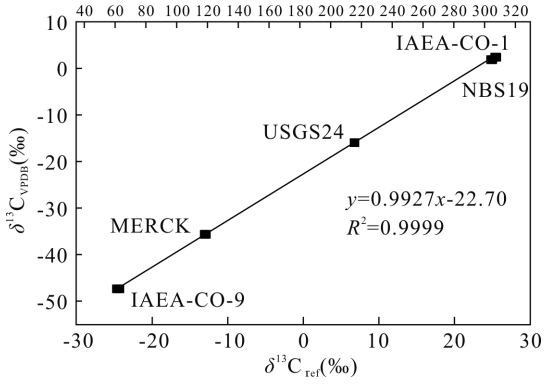


图 2　国际标准物质的测量值和真值线性回归校准曲线

Fig. 2　The calibration line fitted between the determination values and the true values of international reference materials

2.5　标准物质和石英混合物的测试结果和线性校正

考虑到 IAEA－CO－9 标准物质碳酸钡在其燃烧时需要更高温度,在 EA 中测试结果偏差较大(1σ =0.33‰,见表 2),且在混合物的基质中可能燃烧不完全,在标准混合物中不再使用。IAEA－CO－1 和 NBS19 数值上接近,因此在标准混合物中选择了 USGS24、IAEA－CO－1 和 MERCK 标准物质作为混合成分,配比中碳含量分别为 5000、2000、1000、800、600和500μg/g,其结果如表2所示。从表中可以发现碳含量从高到低,$\delta^{13}C_{sam-Ref}$和空白校正后的值都是波动变化的,同时精度也变得更差些。标准物质和石英混合物的测试结果扣除本底(石英和锡杯中微量碳)与标准物质真值的线性拟合见图 3。

从中不难发现所拟合的线性方程的斜率和截距都有所变化。对 GBW04416 校准后的值在高浓度下与真值比较接近,而在低浓度下(如 500 μg/g)发生了较大的偏离。不同浓度下的校准曲线对我国标准物质的校准结果进行了统计,见图 4。

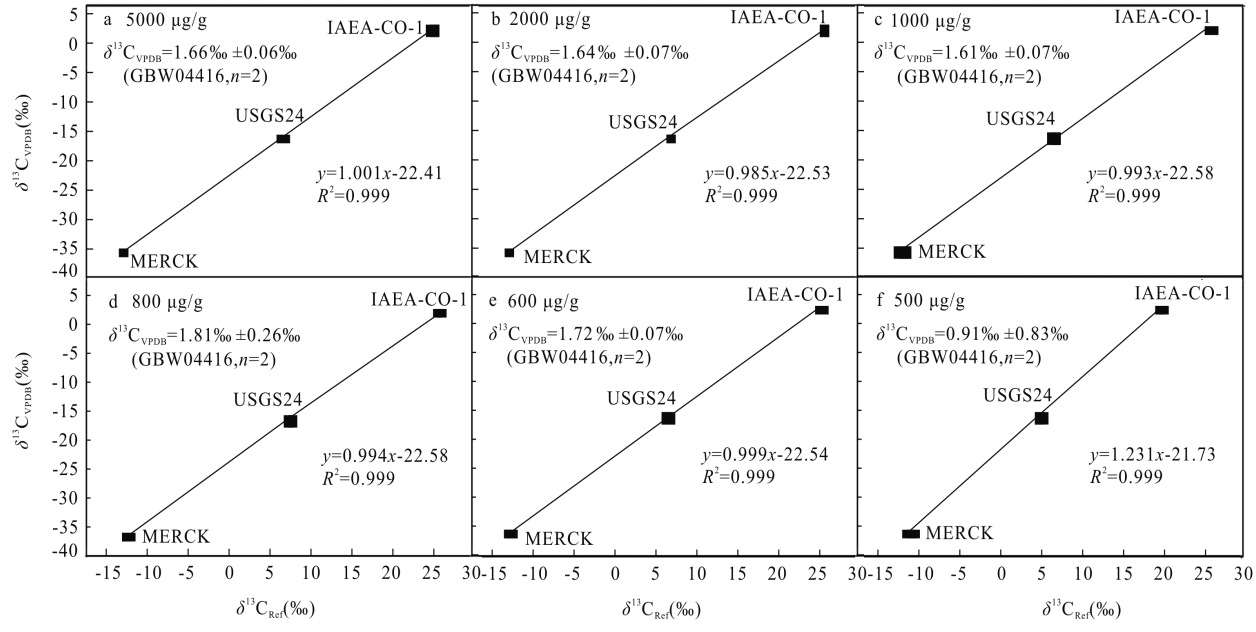


图 3　不同含碳浓度下的标准物质 + 石英混合物测量值扣除本底后的值与真值的线性回归校准曲线

Fig. 3　Calibration lines between the true values and those values subtracted background values of silica + Sn capsules determined for different carbon concentrations of the mixtures of the reference materials and silica powder

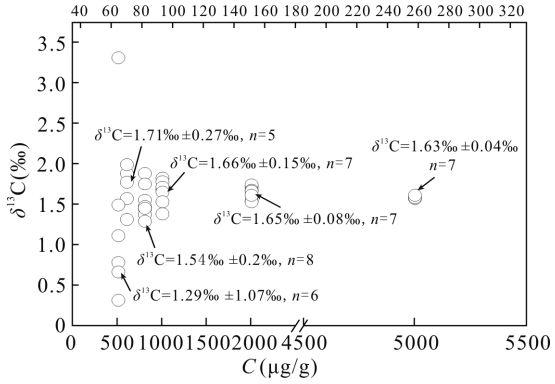


图 4　不同浓度校准曲线对应碳浓度下国家标准物质 GBW04416 校准值统计和分布结果

Fig. 4　Statistics and dispersion degrees of the calibration values in GBW04416 using different carbon concentration calibration curve

2.6　不同浓度下的两个标准物质与石英混合物对校准方程的检验和自然样品的分析

在碳含量约为 5000、2000、1000、800、600 和 500 μg/g 时,分别对此含量的 MERCK 和 USGS24 与石英的混合物进行测量,并通过相对应的校准方程标准化后的结果与理论计算结果进行比较。结果表明,混合物的校正值和理论计算值接近,$\Delta\delta^{13}C$ 值基本上在 ±0.2‰之内。并对 6 个自然样品进行了分析,用纯相标准物质构成的校准曲线和对应含量的标准混合物构成的校准曲线对其校准后的结果进行了比较,对应含量校准曲线校准的 $\delta^{13}C_{VPDB}$ 与纯相标准物质校准曲线校准的 $\delta^{13}C$ 在低含量时偏离较大,如表 4 所示。

表 4　MERCK + USGS24 + 石英的测量校准值和理论值比较和自然样品的分析

Table 4　Theoretical values and calibration values of determination results from MERCK + USGS24 + silica as well as natural samples

MERCK + USGS24 C_{carbon}(μg/g)	M_{MERCK} (μg)	M_{USGS24} (μg)	$\delta^{13}C_{sam-ref}$	空白校正后 $\delta^{13}C_{sam-ref}$(‰)	校准曲线校准 $\delta^{13}C_{VPDB}$(‰)	理论计算值 $\delta^{13}C$(‰)
	67.0	14.5	-0.870	-0.739	-23.22	-22.98
5000	63.8	20.3	0.465	0.734	-21.54	-21.35
	39.5	17.3	1.539	1.980	-20.28	-20.20
	57.8	23.9	1.316	1.947	-20.55	-20.40
2000	79.6	8.2	-4.209	-4.353	-27.10	-26.53
	56.8	10.6	-1.761	-1.344	-23.97	-23.66
	48.8	10.7	-1.771	-0.712	-23.14	-22.92
1000	58.2	11.2	-1.904	-1.171	-23.58	-23.51
	51.2	9.8	-1.898	-0.928	-23.35	-23.54
	57.7	16.8	-0.676	0.467	-21.71	-21.71
800	82.7	22.2	-0.389	0.480	-21.70	-22.04
	65.7	21.2	-0.009	1.121	-21.03	-21.30
	52.8	8.4	-2.310	-2.363	-24.89	-24.41
600	46.1	11.4	-0.857	-0.115	-22.65	-22.39
	67.2	10.0	-2.115	-2.065	-24.60	-24.74
500	46.9	14.2	-0.678	0.151	-22.24	-21.55

自然样品 C_{carbon}(μg/g)	样品号	称样量 (mg)	$\delta^{13}C_{sam-ref}$	空白校正后 $\delta^{13}C_{sam-ref}$*(‰)	对应含量校准曲线校准 $\delta^{13}C_{VPDB}$(‰)	纯相标准物质校准曲线校准 $\delta^{13}C_{VPDB}$(‰)
4665	14FS05	2.47	14.249	8.918	-13.67	-13.85
4772	14LX24	4.60	13.610	8.251	-14.33	-14.51
852	12LZ18	13.12	19.939	-3.621	-25.98	-26.29
1092	12LZ25	11.25	20.097	1.394	-21.13	-21.32
913	12LZ17	11.41	19.544	-3.438	-25.74	-26.11
846	12LZ14	11.65	19.914	4.022	-18.00	-18.71

注:"*"表示实际样品仅扣除锡杯的空白。5000 μg/g 时校准曲线方程为 $y=0.989x-22.49$;2000 μg/g 时校准曲线方程为 $y=1.017x-22.29$;1000 μg/g 时校准曲线方程为 $y=0.954x-22.46$;800 μg/g 时校准曲线方程为 $y=1.044x-22.20$;600 μg/g 时校准曲线方程为 $y=0.998x-22.54$;500 μg/g 时校准曲线方程为 $y=1.023x-22.37$。纯相标准物质标准曲线见图 2。自然样品的同位素数据以相近浓度的校准曲线校正。

3　EA – IRMS 测试技术研究

3.1　载气条件的选择及一些影响因素

3.1.1　EA – Carrier – He 流量对离子流强度的影响

一般来说,He 载气流量的选择要考虑元素分析仪中使用双反应管(一个氧化管、一个还原管)或者单反应管(氧化剂和还原剂充填在一个管子中),并考虑样品气体峰的位置和峰宽。双反应管的 He 压力一般相对要调大些(流阻大),单反应管就要调小些。硅酸盐样品中碳含量很低,为了提高系统对微量碳的灵敏度,在本系统中选择了单反应管设计,并使用较细的毛细管。另外,He 载气流量越大,样品的离子流强度呈非线性递减,对灵敏度影响也较大,并提高了载气费效比;流量大可能还会影响燃烧条件。然而,载气流量大,在一定程度上起到了从内部"封堵"EA 中可能的气路漏点,降低了本底,从而提高了准确度[27-28]。因此,载气流量选择是很重要的。在本 EA – IRMS 系统中通过 5 组载气对离子强度和同位素组成的影响进行了比较(表 1)。从表中看出,He 载气压力上升,$I(^{44}CO_2)$ 值逐渐降低,$\delta^{13}C_{sam-ref}$ 值也是不断下降,$I(^{44}CO_2)/M$ 值降低,这些参数表明了 He 载气对离子强度有稀释作用并对同位素组成有降低的不利影响,但可使样品峰出峰时间提前,降低峰宽,减少拖尾的现象。综合考虑 He 载气的费效比及出峰时间,选择了 He 载气的压力为 120 kPa, 90 mL/min的流量较为合适,此时的 $^{44}CO_2$本底降至2 mV。

3.1.2　分流接口中 He 载气流量对精度和同位素比值的影响

分流接口可以将 EA 中的高速、大流量的样品气转化为低速、小流量的粘滞流气体至质谱离子源。它将 EA 中气体流速从约 100 mL/min 降低到进入质谱离子源时的 0.3 mL/min 左右。参考气体也通过分流接口进入同位素质谱离子源中。为了防止大气污染,分流接口系统就需要保持压力在 0.9 个大气压以上。在本工作中,EA – conflo plus – IRMS 系统中 conflo plus 的压力保持在 200 kPa。王政等(2005)[27]对土壤中的氮同位素组成分析时就指出:分流接口中 He 载气在一定程度上影响着灵敏度,对样品的测定精度影响小。崔杰华等(2008)[28]对分流接口中 He 载气流量的选择做了对比实验,选择了 80 kPa 的流量值。不管怎样,分流接口中 He 载气流量的选择也很重要。对于 conflo plus,如果选择大流量的 He 载气,会使样品生成的 CO_2 加倍稀释,离子流强度减小,超过了质谱的线性范围;而小流量的 He 载气会使样品峰拖尾,造成样品气残留,从而影响同位素组成测定。

3.1.3　EA 中氧气引入量的确定

装有样品的锡杯在 1020℃ 自动进样,氧气充入反应管,锡杯氧化放热引发了 1800℃ 的"闪式燃烧",使样品分解并充分反应完全,这一过程中选择氧气脉冲流量至关重要。在样品引入燃烧管之前,先要注入 O_2,为了保证样品的完全燃烧和氧化,需要引入过量的氧气到 EA 中,还原管中的铜丝是用来吸收过量的 O_2。在载气流量和压力确定后,本研究中准确称取多份近似质量的样品(考虑到石墨燃烧要比碳酸盐类的分解需要更多的氧气,因此选择了 USGS24 作为燃烧研究对象),在不同氧气脉冲流量下实验,测量结果见表 3。记录样品进样后反应产生的离子峰面积,以考察样品是否反应完全。从表 3 可以看出,在 110 ~ 150 kPa 下注氧 8 s,峰面积与样品称量比是变化的,且有逐渐增大的趋势,同位素比值也是变化的,呈现逐渐降低的趋势(个别数据除外),这表明样品可能未反应完全;在 150 kPa 下注氧 12 ~ 15 s,峰面积与样品称量比基本上是恒定的,同位素比值也趋于一定值,这说明样品燃烧是完全的。根据这个实验结果,如果持续提高氧气脉冲流量,峰面积与样品称量比波动小,因此可以选择相对流量小同时可以确保反应完全的氧气流量,在这里选择 150 kPa/12 s 的注氧量是合理的。虽然增大氧量可提高样品的氧化和充分燃烧,但剩余的氧会影响还原炉寿命[28],即还原铜丝会很快消耗完。同时,一旦铜还原剂达到饱和的情况下,过量的氧会强烈影响结果;反应过程中可能生成的 $^{14}N^{15}NO$ 未被铜还原也会影响碳同位素的结果。另外,一次成功的燃烧还取决于在氧气引入后样品进入反应管的时间以及锡杯中空气的去除情况。其中的一个或多个因素都将引起同位素分馏而导致错误的碳同位素比值测定。

3.1.4　样品的称重对质谱线性的影响

在样品测试之前,尽管对参考气峰宽进行了优化,以最大化其可能的范围来降低质谱的非线性,但样品的同位素组成仍然受到样品质量的影响,它可能是两种作用的结果:升高的空白贡献和离子源的非线性的变化。当空白处于检出限之下时,空白不是引起这种关系的原因[29]。当参考气脉冲的量和较小样品气量(离子束强度)不匹配时,结果引起了离子源的非线性,如图 1 所示,在样品峰强度较低的情况下,同位素组成呈急剧下降的趋势。因此,在较

低的碳含量情况下测试同位素组成是要受到空白的影响,为了克服空白的影响,需要对结果进行空白的扣除(锡杯 + 石英),见表 2。另外,样品量过量时,也会引起两个方面的后果:样品无法完全燃烧反应,同时使质谱放大器过载饱和。所以,为了使样品所生成的气体保持在质谱线性范围内,样品所释放的 CO_2 气体在质谱上的离子强度最好与标准气体的离子强度尽可能地接近且恒量,因为连续流的方法是基于参考气和样品气之间的一次性比较,这一点很重要。所要求的干燥的样品称量很大程度上取决于样品的类型(碳酸盐、石墨或有机质),也与每个样品的碳含量有关。

图 1 所示为离子强度、样品称量和同位素比值之间的关系。可以看出:①在较低的样品称量范围(a. 中 MERCK 小于 100 μg,b. 中 USGS24 小于 15 μg,对应的离子强度小于 2000 mV),碳同位素组成变动幅度较大,可能反映了空白效应和离子源的非线性效应;②离子强度在 2000 ~ 6000 mV 之间有一段平坦区,且有斜率非常小(10^{-5})的线性关系,这可能是离子源的较好线性区间段(从缩小区看),随着离子强度的继续增大,所测得的同位素向同位素值偏正的方向有较大漂移。因此,样品的 $^{44}CO_2$ 离子强度在 2000 ~ 6000 mV 能获得相对稳定的和高精度的同位素比值,此时的线性对 MERCK 和 USGS24 都小于0.1‰/V。

3.2　标准曲线的建立和硅酸盐岩样品中的碳同位素组成

3.2.1　碳同位素分析校正

$\delta^{13}C$ 值使用“Craig 校正”计算[30]:通过质谱软件自动校正 CO_2 测量得到的质量数为 45 和 46 的峰,分析 ^{17}O 和 ^{18}O 的贡献。由于在燃烧过程中使用未知的 $\delta^{18}O$ 值,同时在燃烧过程会引起同位素分馏,因此对 Craig 校正之后的原始 δ 值还需进一步校正。按照同一处理原则[31-32],在同一批次中标准和样品按照一定的规律排列来监测系统漂移,运用这些标准的真值和测量值的线性回归对样品进行校正。本研究中为了获取一个准确的校正方程,选取有较大范围同位素组成的标准物质,并且其同位素组成范围应大于所分析样品的 δ 值是非常重要的。碳同位素校准曲线的建立源于一系列标准物质,其 $\delta^{13}C$ 值为 -47.12‰ ~ +2.58‰,变化范围约 50‰。在一次 sequence 运行中,5 个标准物质的测量值与其真值之间建立的线性关系为:

$$y = 1.057x - 22.33 \quad (R^2 = 0.999) \qquad (4)$$

式中:x 为相对参考气的测量值(原始值),y 为样品相对 VPDB 的值(真值),-22.33 为参考气相对 VPDB 的 δ 值。

为了检验线性曲线对其他测试物的可靠性及可行性,本研究将国家标准物质 GBW04416 作为一般未知测试物进行检验,GBW04416 的 $\delta^{13}C_{VPDB}$ = 1.61‰,而本次校准后的值为 1.57‰,相对偏差约 2%,这说明拟合线性曲线(4)对未知样品的校准方法是合理、可靠的。

在纯相标准物质和硅酸盐样品的基体元素组成和燃烧条件不同的情况下,由纯相标准物质得到的标准曲线能否作为一般样品测量值的标准化曲线呢?从表 2 可以看出,与纯相标准物质的测量值相比,标准混合物的测量值发生了较大的偏离,这可能是石英中微量碳的影响,也可能是燃烧条件改变的因素(通过扣除石英本底后与纯相标准物质的数据相比还是有差距的)。为了解决这个问题,本研究设计了以标准物质和高纯石英丝混合物构成的新标准物质来构建对自然硅酸盐样品的校准问题。尽管采用了填充 EA 燃烧管用的高纯石英丝,但在较高的称量时也会释放出微量碳而影响实验结果,因此对实际的测量值需要扣除石英的本底,这种处理方法见表 2 和式(2)。本文选择国家一级标准物质 GBW04416 和石英混合物作为未知样品来检验这种方法的可行性。从图 3 可以看出:①碳含量在 5000、2000、1000、800 和 600 μg/g 时,拟合的斜率都很相近,都在 1 附近(1.00 ± 0.05),且斜率是变化的,可能反映了分析的不确定度,即在测量期间分析条件的改变或仪器背景值的变化。②碳含量在 5000、2000、1000、800 和 600 μg/g 时,标准混合物与纯的标准物质线性拟合几乎是一致的(截距分别为 -22.41、-22.53、-22.58、-22.54 和 -22.33),而在 500 μg/g时截距变化较大(-21.73),截距的数值主要与系统中使用的标准工作气体的 δ 值有关,应该位于自然变化的范围内[33]。截距较大的变化可能反映了钢瓶气体同位素组成的变化,或 EA 中气体参数调节的变化,或测量过程中对不同标准物质(同一标准物质的偏差变动较大)的不同影响而导致斜率的变化,进而引起截距的变化。③在碳含量较高的情况下(5000、2000、1000、800 和 600 μg/g),GBW04416 作为未知样品对拟合的校准曲线性方程检验结果均与标准物质的误差范围内一致(表 2 和图 4),表明了这种校准方程对未知样品的校准至 VPDB 尺度下也是切实可行的。在 500 μg/g时,利用

校准方程对 GBW04416 进行校准时,与标准物质在误差范围内尽管一致,但是标准偏差较大。这可能与单个的 GBW04416 测量过程有关,见表 2,一个测量值校正后为 0.32‰,测量偏差也较大。因此,可以通过多次测量来解决在低碳含量时的校准问题。另外,从图 3 和表 2 中还可以看出,虽然某一个标准物质的多次测量之间较大的偏差并不能较大程度地改变所拟合的线性方程,但是对获得精准的样品同位素数据是非常必要的。

图 3 中的研究结果可进一步确认:在硅酸盐中碳含量很低的情况下(小于 500 μg/g),虽然进行了本底的扣除,但校准曲线发生了较大的改变,这可能反映了过多的样品称量使锡杯释放的燃烧热量不足,以使样品瞬时达到高温而完全反应或较长时间的反应时间形成了拖尾效应。因此,对于碳含量不低于 600 μg/g 的硅酸盐矿物(即样品称量约 30 mg),本方法能够获得理想的准确的同位素组成。

如表 4 所示,利用两种标准物质和石英的混合物作为自然样品的实际检验中,虽然校准后的值和理论计算有微小的误差,但在质谱测量误差范围内也是一致的。这一方面可能反映了校准曲线引入的误差,但另一方面更有可能是称量上的或标准物质本身的干燥程度对理论计算值结果的影响(虽然进行了烘干处理),以及在校准曲线中误差的传递和石英粉末的均匀程度以及石英总量的不完全一致性(可能存在几百微克的误差)而造成的结果。总的来说,利用标准物质和石英的混合物来模拟实际的硅酸盐样品组分对自然样品进行校准是获得准确同位素分析结果的必要步骤,因为纯相标准物质构成的校准曲线对实际样品的校正是粗糙的、不可靠的。

对于自然样品 6 个分析样,用纯相标准物质构成的校准曲线和对应含量的标准混合物构成的校准曲线对其进行校准,在低含量时 $\Delta\delta^{13}C$ 相差较大(达到 -0.71‰),这充分说明了在低含量下构建对应含量的标准物质进行校准的必要性。

3.2.2　硅酸盐岩中碳含量的确定

纯相物质质量和主要离子强度(或峰面积)成正比例关系,这是定量地估计硅酸盐岩中碳含量的理论基础。因此,从质谱中得到未知样品的离子强度(或峰面积),就可以间接地计算样品的碳含量。但这种方法仅能间接地计算样品碳含量而无法区分碳的物种及各自的含量。

根据 $^{44}CO_2$ 的离子强度和纯相标准物质(IAEA - CO - 1)的碳含量,进行线性拟合,拟合的线性关系如式(5)所示。

$$y = 0.005x - 0.071 \quad (5)$$

式中:x 和 y 分别是离子强度和碳量(μg)。或者,根据方程式(3)来计算硅酸盐样品中的碳含量。

但值得注意的是,这个方程不是固定不变的,也不是在各种情况下都适用的,它与仪器的使用条件有关,如与流动的速度和毛细管在分流接口中的位置等因素相关。因此,在每次测量之前,建议测量多个不同质量的标准物质来建立这样的校准曲线,从而确定未知硅酸盐样品中碳的质量。

为了检验这种线性方法对硅酸盐中碳含量确认的准确性,本研究中称取了 IAEA - CO - 1 标准物质和石英混合,配比分别为 0.1% 和 1%,通过拟合线性方法,得到的含碳量分别为 16.7 μg 和 18.3 μg,与原混合物(碳含量分别为 92.3% 和 96.8%)相比,相对误差分别为 7.7% 和 3.2%。可以看出:低碳含量的硅酸盐样品相对于高碳含量的硅酸盐样品,测量误差要大一些。这种误差来源存在的原因有:① 配比当中存在天平的误差以及可能存在的矿物粉末的粘附;② 燃烧过程中的因素造成的不完全反应;③ 线性拟合中不同的称量可能存在的误差。但无论是哪种情况造成的误差,其结果基本上可反映矿物中的碳含量组成,说明这种线性拟合方法对碳含量的确认是可行的。

4　结论

元素分析仪结合同位素质谱仪分析硅酸盐岩中碳同位素组成和碳含量是一种行之有效的方法。此方法具有运行效率高、降低样品用量等优点。但是,要提高其碳含量和碳同位素组成分析的精准度,需要确定合适的条件参数和合适的标准物质对样品进行校准。对具体的硅酸盐样品,需要配比对应的标准混合物并建立相应校准曲线对其校准,同时需要调整标准物质和样品的量从而匹配参考气脉冲的信号,最终的精确同位素测定也依赖于校准曲线的准确度。

本文通过国际标准物质和石英的混合模拟硅酸盐中的实际组成,建立了相应含量的校准曲线,并用相应含量的 GBW04416 国家标准物质实现了对校准曲线的检验,对 MERCK 和 USGS24 混合物进行了实际测定,并与理论值进行比较,评估了该方法对硅酸盐中碳含量和同位素组成分析的可行性,对于提高测量精度具有实际意义。

5　参考文献

[1] 王建国,陈代钊,严德天. 重大地质转折期的碳、硫循环和环境演变[J]. 地学前缘,2009,16(6):33 - 47.
Wang J G, Chen D Z, Yan D T. Variation in carbon and sulphur isotopes and environments during the critical geological transitions[J]. Earth Science Frontiers, 2009, 16(6):33 - 47.

[2] Newton R, Bottrell S. Stable isotopes of carbon and sulphur as indicators of environmental change: Past and present [J]. Geological Society of London, 2007, 164:691 - 708.

[3] 郑永飞,陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京:科学出版社,2000:193.
Zheng Y F, Chen J F. Stable Isotope Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 2000:193.

[4] Zheng Y F, Gong B, Li Y L, et al. Cabon concentrations and isotopic ratios of ecologites from the Dabie and Sulu terranes in China [J]. Chemical Geology, 2000, 168: 291 - 305.

[5] Hansen H J. Stable isotope of carbon from basaltic rocks and their possible relation to atmospheric isotope excursions[J]. Lithos, 2006, 92:105 - 116.

[6] Wierzbowski K. Effects of pre-treatments and organic matter on oxygen and carbon isotope analyses of skeletal and inorganic calcium carbonate[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2007, 268:16 - 29.

[7] 彭亚君,王玉钰,刘冬艳,等. 酸化过程对海洋沉积物中有机碳同位素分析的影响[J]. 海洋学报, 2015, 37(12):85 - 92.
Peng Y J, Wang Y Y, Liu D Y, et al. Acid treatment effects on the carbon stable isotope values of marine sediments[J]. Haiyang Xuebao, 2015, 37(12):85 - 92.

[8] Könitzer S F, Leng M J, Davies S J, et al. An assessment of geochemical preparation methods prior to organic carbon concentration and carbon isotope ratio analyses of fine-grained sedimentary rocks[J]. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2012, 13, Q0AI02, doi: 10. 1029/2012GC004094.

[9] Gehre M, Strauch G. High-temperature elemental analysis and pyrolysis techniques for stable isotope analysis[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2003, 17: 1497 - 1503.

[10] Epstein S, Jr Taylor H P. The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon, and silicon in Apollo 11 lunar rocks and minerals[J]. Apollo 11 Lunar Science Conference, 1970, 12:1085 - 1096.

[11] Sakai H, Smith J W, Kaplan I R, et al. Micro-determinations of C, N, S, H, He, metallic Fe, δ^{13}C, δ^{15}N and δ^{34}S in geologic samples[J]. Geochemical Journal, 1976, 10: 85 - 96.

[12] Spötl C, Mattey D. Stable isotope microsampling of speleothems for palaeoenvironmental studies: A comparison of microdrill, micromill and laser ablation techniques[J]. Chemical Geology, 2006, 235:48 - 58.

[13] House C H, Schopf J W, Mckeegan K D. Carbon isotopic composition of individual Precambrian microfossils[J]. Geology, 2000, 28(8):707 - 710.

[14] Zinner E. Isotopic Measurements with the Ion Microprobe [M]//Shanks Ⅲ W C, Criss R E (eds.). New Frontiers in Stable Isotopic Research: Laser Probe, Ion Probe, and Small-sample Analysis. U. S. Geological Survey Bulletin, 1986:145 - 162.

[15] Valley J W, Graham C M, Harte B, et al. Ion Microprobe Analysis of Oxygen, Carbon and Hydrogen Isotope Ratios [M]//Applicants of Microanalytical Techniques to Understanding Mineralizing Processes. Mckibben M A, Shanks Ⅲ W C, Ridley W I (eds.). Society of Economic Geologist, 1998:73 - 98.

[16] Floss C, Stadermann F J. Complementary carbon, nitrogen and oxygen isotopic imaging of interplanetary dust particle: Presolar grains and an indication of a carbon isotopic anomaly[J]. Lunar and Planetary Science, 2003, XXXIV, Abstract#1238:2.

[17] Floss C, Stadermann F J. Isotopically primitive interplanetary dust particles of cometary origin: Evidence from nitrogen isotopic compositions[J]. Lunar and Planetary Science, 2004, XXXV, Abstract#1281:2.

[18] Preston T, Owens N J P. Interfacing an automatic elemental analyzer with an isotope ratio mass spectrometer: The potential for fully automated total nitrogen and nitrogen - 15 analysis [J]. Analyst, 1983, 108:971 - 977.

[19] Brenna J T, Corso T N, Tobias H J, et al. High-precision continuous-flow isotope ratio mass spectrometry[J]. Mass Spectrometry Reviews, 1997, 16:227 - 258.

[20] Raghavan M, McCullagh J S O, Lynnerup N, et al. Amino acid δ^{13}C analysis of hair proteins and bone collagen using liquid chromatography/isotope ratio mass spectrometry: Paleodietary implications fromintra-individual comparisons [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2010, 24:541 - 548.

[21] Galimov E M, Sevastyanov V S, Kulbachevskaya E V, et al. Isotope ratio mass spectrometry: δ^{13}C and δ^{15}N analysis for tracing the origin of illicit drugs[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2005, 19:1213 - 1216.

[22] Croft D J, Pye K. The potential use of continuous-flow isotope-ratio mass spectrometry as a tool in forensic soil analysis: A preliminary report[J]. Rapid Communications

in Mass Spectrometry,2003,17:2581 – 2584.

[23] 郑永飞,龚冰,王峥荣,等. 岩石中碳同位素比值的EA – IRMS测定及其地球化学应用[J]. 地质论评,1999,45(5):529 – 538.
Zheng Y F, Gong B, Wang Z R, et al. EA-IRMS online analysis of both carbon concentration and isotopic ratio of silicate rocks and its geological applications [J]. Geological Review,1999,45(5):529 – 538.

[24] Zheng Y F, Gong B, Zhao Z F, et al. Two types of gneisses associated with eclogite at Shuanghe in the Dabie terrane: Carbon isotope, zircon U-Pb dating and oxygen isotope[J]. Lithos,2003,70:321 – 343.

[25] Zhao Z F, Zheng Y F, Wei C S, et al. Carbon concentration and isotope composition of Granites from Southeast China[J]. Physics and Chemistry of the Earth (A), 2001,29:821 – 833.

[26] Cater J F, Barwick V J. Good Practice Guide for Isotope Ratio Mass Spectrometry[M]. FIRMS(2011). ISBN 978 – 0 – 948926 – 31 – 0.

[27] 王政,刘卫国,文启彬. 土壤样品中的氮同位素组成的元素分析仪 – 同位素质谱分析方法[J]. 质谱学报,2005,26(2):71 – 75.
Wang Z, Liu W G, Wen Q B. Measurement of nitrogen isotopic composition of soil samples by element analysis-isotope mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society,2005,26(2):71 – 75.

[28] 崔杰华,祁彪,王颜红. 植物样品中稳定碳同位素的EA – IRMS 系统分析方法[J]. 质谱学报,2008,29(1):24 – 29.
Cui J H, Qi B, Wang Y H. Measurement of stable carbon isotopic composition of plant samples by EA-IRMS system [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2008,29(1):24 – 29.

[29] Grassineau N V. High-precision EA-IRMS analysis of S and C isotopes in geological materials [J]. Applied Geochemisty,2006,21:756 – 765.

[30] Craig H. Isotopic standards for carbon and oxygen and corrections factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1957,12:133 – 149.

[31] Werner R A, Brand W A. Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry,2001,15:501 – 519.

[32] 查向平,龚冰,郑永飞. 低质量数元素同位素在线连续流同位素比值质谱分析的质量控制和数据标准化[J]. 岩矿测试,2014,33(4):453 – 467.
Zha X P, Gong B, Zheng Y F. Data normalization and quality control of light element stable isotope analyses by means of continuous flow isotope ratio mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33 (4): 453 – 467.

[33] Skrzypek G. Normalization procedures and reference materials selection in stable HCNOS isotope analyses: An overview[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013,405:2815 – 2823.

Precise Measurement of Carbon Concentration and Isotopic Ratios in Silicate Rocks by a High Sensitivity Elemental Analyzer Coupled with a Continuous Flow Isotope Mass Spectrometry

ZHA Xiang-ping, *GONG Bing*, *ZHENG Yong-fei*

(Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, Chinese Academy of Sciences, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Highlights

- Micro-amounts of carbon isotopes are analyzed in silicate rocks by a high sensitivity elemental analyzer coupled with a continuous flow isotope mass spectrometrer.
- Potential silicate matrix effects on the carbon isotopic analyses have been investigated by measuring the mixtures of well-calibrated carbon reference materials and quartz powder.
- The calibration lines used to correct δ^{13}C values of natural samples with low carbon content have been established by the measured raw values and the known values of reference materials mixing with quartz powder respectively, the carbon content of which compared with that of natural samples.

Abstract: The precise and accurate analyses of minor carbon in silicate rocks can provide valuable insights into the origin of fluid and formation processes. The Elemental Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometry (EA-IRMS) is a quick analytical method using small quantities of sample. In this study, EA-IRMS is applied to analyze carbon isotopic composition of trace carbon in silicate rock. Based on a series of tests, the key analytical parameters are confirmed. The normalization procedure and reference materials selection are as follows. ① Selection of standard materials with a wide carbon isotope composition range and reasonable carbon isotope distribution. Preparation of the mixtures of reference materials and super quality quartz power. ② A calibration curve was established using the measured values and certified values of the three reference materials similar to the samples. The measurement of natural samples is normalized to achieve an accurate determination of trace carbon content as low as 600 μg/g in silicate rocks and carbon isotopic composition. National standard material GBW04416 is used as an unknown sample to test the linear equations regressed with different contents. When the carbon content is no lower than 600 μg/g, the standard deviations are 0.02‰, 0.04‰, 0.05‰, -0.07‰, 0.11‰, respectively. For the mixture of MERCK and USGS24, the determined carbon isotopic composition and carbon content are comparable with the true value within analytic uncertainty. Therefore, the high precision and accuracy of carbon isotopic composition can be obtained for carbon content no less than 600 μg/g in 30 mg silicate rock. The carbon content of the sample was established based on the linear curve established by the peak area (peak intensity) of the standard mixture of different carbon contents and the corresponding content. Analytic uncertainty of carbon content of the sample is within 10%.

Key words: elemental analyzer; carbon concentration; carbon isotope ratio; silicate rocks

