文章编号: 0254-5357(2014)06-0789-06

# 应用 GasBench II – IRMS 优化碳氧同位素分析方法

朱园园1, 邱海鸥2, 杜 永3, 汤志勇2, 帅 琴2, 宋虎跃4\*

(1. 武汉地质矿产研究所, 湖北 武汉 430205;

2. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院,湖北 武汉 430074;

3. 十堰市环境保护监测站, 湖北 十堰 442000;

4. 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室,湖北 武汉 430074)

**摘要:** GasBench II - 连续流稳定同位素质谱仪(IRMS)联 用在线分析已成为碳酸盐碳氧同位素分析测试的常用方 法,已有研究认为不同的实验条件直接影响δ<sup>13</sup>C和δ<sup>18</sup>O 同位素测试结果的准确性。但这些报道未对该联用方法 所涉及的实验条件进行综合分析。本文系统研究了 GasBench II - IRMS 法中各种实验条件(包括排空时间、



反应温度、反应时间和色谱分离温度) 对碳氧同位素测试结果的综合影响。结果表明:排空时间大于9 min 可有效消除空气对测试结果的干扰,不同的反应温度和时间对碳氧同位素分析结果均有一定影响,经条件优 化确定反应温度为72℃,反应时间为60 min,色谱分离温度为60℃。在优化的实验条件下,碳氧同位素分析 精度分别优于0.03‰和0.05‰,达到了国际分析测试水平。同时,选择合适的同位素数据归一化方法可以 进一步保证碳氧同位素测试结果的准确性和可靠性。通过分析近4000 件实际样品,对比单一标准物质校准 和双标准物质校准同位素归一化方法的计算结果,发现双标准物质校准偏差小于单一标准物质校准偏差,因 此建议采用双标准物质校准法进行样品同位素标准化计算。本研究为 GasBench II – IRMS 联用技术中实验 条件的选取提供了一定的参考,保证碳氧同位素测试结果的可靠性和准确性。同时提出,由于样品成分复杂 且不均一,在分析实际样品时需要根据样品的性质进一步对实验条件进行考察。

关键词: GasBench Ⅱ – IRMS;碳同位素;氧同位素;排空时间;反应温度;反应时间;色谱分离温度;同位 素归一化方法

中图分类号: 0657.63; 0628.21 文献标识码: A

海相碳酸盐碳同位素(δ<sup>13</sup>C)组成可以有效地恢 复地质历史时期海水的碳同位素组成,在古海洋碳 循环<sup>[1-3]</sup>、古气候<sup>[4-5]</sup>和地层对比<sup>[6-10]</sup>中发挥着极 为重要的作用。由于碳酸盐氧同位素(δ<sup>18</sup>O)容易受 到后期水岩交换和成岩作用的影响,因此不能够准 确代表古海水的原始信息<sup>[11]</sup>,但其变化趋势在一定 程度上可以指示古气候的变化情况。例如,一些碳 酸盐壳体的生物化石可以有效地恢复古水温的变化 情况<sup>[12-13]</sup>。因此,建立可靠的碳酸盐碳、氧同位素 分析方法对上述研究领域非常重要。

碳酸盐碳氧同位素分析中的制样过程是将碳酸 根以二氧化碳的形式提取出来,利用气体稳定同位素 质谱仪对碳氧同位素组成进行测定。不同的制样方 法对样品性质、样品量的要求不同,分析结果的精度 也各有差异。因此,制样方法在碳酸盐碳氧同位素的 分析测试中十分重要。目前碳酸盐碳、氧同位素的制 样方法包括:元素分析仪燃烧法<sup>[14-15]</sup>、激光熔蚀 法<sup>[16-18]</sup>和磷酸分解法。由于前两种方法存在一定的 局限性,当前测定碳酸盐δ<sup>13</sup>C、δ<sup>18</sup>O的制样方法以磷 酸分解法为主。磷酸分解制样法可分为:传统离线法

收稿日期: 2014-06-10; 修回日期: 2014-10-25; 接受日期: 2014-11-15

基金项目:国家自然基金项目资助(41172312;41402302);生物地质与环境地质国家重点实验室自主课题资助(GKZ14Y663) 作者简介:朱园园,工程师,从事光谱、质谱相关分析技术方法研究。E-mail: zyywhdk@126.com。

通讯作者: 宋虎跃,讲师,从事稳定同位素分析测试及古环境应用研究。E-mail: shycug@gmail.com。

制备 CO<sub>2</sub>,经双路进样系统进入气体稳定同位素质谱 仪分析测定<sup>[19]</sup>和在线制备 CO<sub>2</sub>与连续流气体稳定同 位素 质 谱 仪 联 用<sup>[20]</sup>(如 GasBench – MAT253、 MultiPrep – IsoPrime II)。传统的磷酸分解法制样耗 时、样品和磷酸消耗量大<sup>[20]</sup>,易引入人为误差<sup>[21]</sup>。因 此,不能满足当前研究人员对微区、微量碳氧同位素 的分析测试需求。GasBench II技术需样量小(100 ~ 400  $\mu$ g),可以自动完成排空、加酸、气体采集、分离等 步骤,之后用质谱仪进行碳氧同位素测定。利用微钻 对样品进行原位采样,可以实现碳酸盐岩微区、微量 碳氧同位素的分析测试。目前,GasBench II – MAT253 连续流质谱仪联用(GasBench II – IRMS)测定碳酸盐 岩 $\delta^{13}C$ , $\delta^{18}O$  同位素组成已被广泛应用。

已有研究认为,在 GasBench II - IRMS 分析中, 不同的实验条件直接影响着分析 $\delta^{13}C_{\lambda}\delta^{18}O$ 同位素 测试结果的准确性。例如,杜广鹏等<sup>[22]</sup>和 Paul 等 $^{[23]}$ 研究了顶空进样瓶的排空时间对 $\delta^{13}C_{\delta}\delta^{18}O$ 分 析精度和准确性的影响,发现当排空时间不足时,空 气会对样品分析结果造成干扰。陶成等<sup>[21]</sup>分析了 色谱分离温度对测试结果的影响,发现色谱柱柱温 在低温范围(40℃,65℃)对分析结果影响不大,当 柱温为120℃时,空气峰与CO,峰发生重叠,影响分 析结果。Breitenbach 等<sup>[24]</sup>和 Paul 等<sup>[25]</sup>分别考察了 样品质量、反应温度和反应时间对 $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{18}O$ 同位素 测试结果的影响,研究表明,样品质量过小会造成分 析精度下降:反应温度讨低会导致酸泵进样针堵塞. 同时也直接影响平衡时间的长短;反应时间过短会 导致同位素不能达到平衡状态而影响分析结果。但 是,这些研究都是针对单一或者某两个实验条件对 同位素分析结果的影响,并未对该联用方法所涉及 的实验条件进行逐一考察和优化,因此不能为实验 条件的选择提供全面的参考信息。本文在前人的工 作基础上,利用 GasBench II - MAT253 联用方法,选 取两个国家标准物质和一个实验室石笋标样作为研 究对象,综合考察顶空瓶排空时间、反应温度、反应 时间和色谱分离温度,以及同位素结果标准归一化 方法对碳酸盐岩 $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{18}O$ 分析结果的影响,拟为今 后优化和选取合适的分析条件、获得可靠的碳酸盐 岩 $\delta^{13}$ C和 $\delta^{18}$ O结果提供一定的科学参考。

#### 1 实验方法

— 790 —

#### 1.1 仪器和主要试剂

GasBench II 前处理装置(CTC Analytics,瑞士): GC Combi PAL 自动进样器,恒温样品盘,Poraplot Q 色谱柱(30 m × 0.32 mm),酸泵,硼硅酸盐反应瓶 (12 mL),进样针和吹气针。

Thermo Fisher<sup>™</sup>MAT253 气体稳定同位素质谱 仪:高灵敏电子轰击离子源,ISODAT NT 2.0 控制 软件。

高纯 He 气(纯度优于 99.999%), CO<sub>2</sub>参考气 (纯度优于 99.995%), 正磷酸 99% 分析级晶体 EMSURE(Merck KGaA,德国)。

#### 1.2 分析样品

本文选取不同碳酸盐标准物质作为研究对象进行分析测试,包括 GBW 04416 (TB - 1)、GBW 04417 (TB - 2)为国家标准物质,石笋标样为实验 室内部标准样品,均具有不同的碳氧同位素值。

#### 1.3 分析方法

称取适量样品于反应瓶中,用带硅胶隔垫的盖 子密封,通过排空针按顺序依次排空反应瓶中的空 气,消除其对 $\delta^{13}C$ , $\delta^{18}O$ 分析结果的影响。经排空处 理后,通过酸泵和酸针向反应瓶中加入7 滴磷酸 (足量),在设定温度下反应一定时间,磷酸与碳酸 盐反应释放出的 CO<sub>2</sub>在高纯氦气的带动下在线除 水,通过色谱柱与其他杂质气体分离;分离后的 CO<sub>2</sub> 直接进入 MAT 253 稳定同位素质谱仪进行 $\delta^{13}C$ 、  $\delta^{18}O测定。分析方法详见文献[20-22]。$ 

### 2 实验条件的考察与优化

#### 2.1 排空时间

采用 GasBench II 在线制样时,利用顶空排气针向反应瓶中注入高纯氦气,排空反应瓶中的空气,从 而消除空气中 CO<sub>2</sub>等气体对测试结果的影响。排空 时间的长短是影响分析测试结果的重要因素:时间 过短,反应瓶中残余的空气会对测试结果产生干 扰<sup>[22-23]</sup>;时间过长,一定程度上浪费机时和载气。

按1.2节的分析流程,挑取适量(约300  $\mu$ g;保 证样品 m/z = 44的信号强度大于2000 mV,否则测 量内精度变差<sup>[24]</sup>)国家标准物质和实验室标样(按 TB-1—TB-2—石笋标样—TB-1—TB-2交叉顺 序放入恒温样品盘中,共8组),以2 min 为时间间 隔设定排空时间依次为1、3、5、7、9、11、12、13 min, 反应温度为72°C,反应时间为60 min,色谱分离温 度为60°C。

实验结果表明(表1):当排空时间为1~7 min 时,在样品峰之前出现 Paul 等<sup>[23]</sup>报道的空气次级 峰,次级峰的信号强度随排空时间的增加逐渐减小。 Paul 等<sup>[23]</sup>指明有空气次级峰存在的情况下,测试结 果均不可靠。因此,该结果表明仪器使用手册推荐 的5 min 排空时间<sup>[26]</sup>不能完全消除空气干扰。当 排空时间大于9 min 时,无明显空气次级峰,同位素 值较稳定。当排空时间增加至12 min 和13 min 时, 测试精度进一步提高。综合考虑分析效率和氦气的 消耗量,选取12 min 作为排空时间。

#### 表 1 不同排空时间下石笋标准的碳氧同位素组成

Table 1  $\delta^{13}$  C and  $\delta^{18}$  O compositions of the stalagmite standard

on	varied	flus	hing	times
----	--------	------	------	-------

排空时间 (min)	$\delta^{13}C_{VPDB}$ (%)	$\frac{\text{SD}}{(1\sigma, n=4)}$	$\delta^{18} \mathrm{O}_{\mathrm{VPDB}} \ (\%)$	SD (1 <i>\sigma</i> , <i>n</i> =4)	
1~7	存在空气次级峰		存在空气次级峰		
9	- 10.740	0.038	-8.567	0.010	
11	- 10.784	0.026	-8.480	0.010	
12	- 10.774	0.012	- 8.563	0.004	
13	- 10.798	0.003	-8.574	0.010	

#### 2.2 反应温度

反应温度是磷酸法制备 CO<sub>2</sub>气体的一个重要条件,磷酸与碳酸盐反应速率随温度的升高而加快<sup>[25]</sup>,由于同位素分馏系数与温度密切相关<sup>[27]</sup>,反应过程中的温度直接决定着分析结果的准确性<sup>[28]</sup>。按2.1节实验方法,设定排空时间为12 min,反应时间为60 min,色谱分离温度为60℃。Paul 等<sup>[25]</sup>通过研究指出碳酸盐与磷酸反应温度应控制在50~90℃之内,由于温度较低磷酸易凝固堵塞酸针,所以选择的最低温度为50℃,铝制样品盘可调的最高温度为80℃。综上,本文考察反应温度分别为50℃、60℃、72℃和80℃对同位素测试结果的影响。

结果表明(表 2):反应温度为 50℃、60℃ 和 72℃三组实验中δ<sup>13</sup>C测试精度略优于反应温度为 80℃的结果,该现象与 Paul 等<sup>[25]</sup>报道的结果一致。 由此表明 50~72℃范围的温度均为合适的反应温 度。此外,实验过程中还发现 80℃可以造成反应瓶 的密封性变差。在保证测试精度相当的情况下,选 择较高的反应温度可以缩短反应时间,因此选择 72℃作为反应温度。

#### 2.3 反应时间

磷酸与碳酸盐在一定温度下需反应一定时间才 能反应完全,气相 – 液相实现同位素平衡也需要一 定时间<sup>[25]</sup>,同位素达到平衡后才能获取准确的测试 结果。按 2.1 节实验方法,设定排空时间为 12 min, 反应温度为 72℃,色谱分离温度为 60℃。在常温下 (25℃),碳酸盐和磷酸需反应 24 h 才能达到同位素 平衡。当反应温度升高至 50℃以上时,反应时间可 以缩短至 1 h。参考文献[25],本文考察的反应时 间范围为 30~90 min,由于测量一个样品需 15 min, 故设定反应时间的增幅为 15 min。

结果表明(表3),反应时间在 30~75 min 范围 内变化,同位素结果差异较小,分析精度较稳定,这 与 Paul 等<sup>[25]</sup>的实验结论相吻合;反应时间为90 min 时, $\delta^{13}$ C 偏离其他四组实验结果约 -0.2‰,而氧同 位素无明显差异,Tu 等<sup>[29]</sup>也报道了类似的实验结 果。不同碳酸盐矿物与磷酸的反应速率不同,郑永 飞等<sup>[27]</sup>提出了方解石、石灰石和菱铁矿等的反应温 度和所需时间,Paul 等<sup>[25]</sup>通过实验发现碳酸盐与磷 酸反应不彻底会导致结果发生偏离。综合本文选取 石笋标样的物质组成以及气 - 液两相同位素的平衡 时间,选取仪器厂商推荐的 60 min 作为反应时间。

#### 表 2 不同反应温度下石笋标准的碳氧同位素组成

Table 2  $\delta^{13}$  C and  $\delta^{18}$  O compositions of the stalagmite standard on varied temperatures

反应温度 (℃)	$\delta^{13} C_{VPDB} \ (\%)$	$\frac{\text{SD}}{(1\sigma, n=4)}$	$\delta^{18} \mathrm{O}_{\mathrm{VPDB}} \ (\% o)$	$ SD $ $(1\sigma, n=4)$
50	- 10. 785	0.031	-8.588	0.024
60	- 10. 726	0.050	- 8.629	0.013
72	- 10. 758	0.039	-8.550	0.027
80	- 10. 811	0.065	-8.577	0.022

#### 表 3 不同反应时间下石笋标准的碳氧同位素组成

Table 3  $\delta^{13}$  C and  $\delta^{18}$  O compositions of the stalagmite standard on varied reaction times

反应时间 (min)	$\delta^{13} C_{VPDB}$ (%)	$\frac{\text{SD}}{(1\sigma, n=4)}$	$\delta^{18} \mathrm{O}_{\mathrm{VPDB}}$ (%)	$ SD $ $(1\sigma, n=4)$
30	- 10. 776	0.009	-8.562	0.036
45	- 10. 749	0.046	-8.512	0.006
60	- 10. 765	0.036	-8.524	0.009
75	- 10.760	0.011	-8.533	0.044
90	- 10. 944	0.036	-8.522	0.027

#### 2.4 色谱柱分离温度

色谱柱温度直接影响分离效能<sup>[30]</sup>,氦气黏度因 色谱分离温度的变化而改变,进而影响流动相的分 离效果,流动相的分离差异是导致同位素分馏的重 要因素。按2.1 中实验方法,设定排空时间为12 min,反应温度为72℃,反应时间为60 min,考察色 谱分离温度为45℃<sup>[22]</sup>、60℃<sup>[31]</sup>和70℃<sup>[20,32]</sup>对测试 结果的影响。

结果表明(表4),考察的色谱分离温度均能保证

— 791 —

空气干扰峰( $N_2O$ )与  $CO_2$ 峰完全分离。色谱分离温 度为45℃和60℃时,测试结果基本一致,45℃条件下 分析精度相对较差。并且,色谱分离温度为45℃时, 温控显示有±1℃的波动,可能是造成精度变差的原 因。分离温度为70℃时, $\delta^{13}C$ 分析结果发生一定偏 离。因此,本文选取的色谱分离温度为60℃。

表 4 不同色谱分离温度下石笋标准的碳氧同位素组成

Table 4  $\delta^{13}$  C and  $\delta^{18}$  O compositions of the stalagmite standard on varied chromatographic separation temperatures

色谱温度 (℃)	$\delta^{13}\mathrm{C}_{\mathrm{VPDB}}$ (%)	$\frac{\text{SD}}{(1\sigma, n=4)}$	$\delta^{18} \mathrm{O}_{\mathrm{VPDB}}$ (%)	$SD (1\sigma, n=4)$
45	- 10. 823	0.050	-8.488	0.053
60	- 10. 811	0.024	-8.485	0.036
70	- 10.760	0.024	-8.584	0.047

# 3 同位素数据的处理方法

通过以上实验条件的优化与选择,为获得碳酸 盐碳氧同位素可靠的分析结果提供了重要前提。同 位素数据归一化处理方法也会对最终的同位素分析 结果产生重要的影响[25]。因此,在确定最优实验条 件的前提下,选择合适的同位素数据归一化方法是 对分析结果的进一步保证。同位素数据的归一化 (标准化)指将仪器计算的同位素原始数据(分析物 相对参考气的同位素值)转化为相对国际标准的同 位素标准值<sup>[33-35]</sup>,以便进行同位素结果对比。Paul 等[34]认为样品分析结果的准确性在一定程度上取 决于采用的归一化方法。Finnigan GasBench 操作说 明书<sup>[26]</sup>推荐使用单一标准物质校准,但我们在工作 中发现,当实际样品同位素组成偏离标准物质较大 时,会造成较大的校准误差<sup>[33-34]</sup>。本文在获得近 4000 件实际样品数据的基础上,对比了单一标准物 质和双标准物质线性校准(即标准物质的推荐值与 测量值的线性方程)的计算结果,发现双标准物质 校准偏差小于单一标准物质校准偏差[33-34]。

## 4 结语

本文系统地考察了 GasBench II - IRMS 联用方 法中排空时间、反应温度、反应时间和色谱分离温度 对碳酸盐碳氧同位素分析结果的影响,发现排空时 间过短反应瓶中残留的空气会对分析结果造成干 扰;反应温度过低会导致酸针堵塞,过高会造成反应 瓶瓶盖漏气;反应时间主要受反应温度控制;色谱分 离温度对分析结果有一定的影响;通过优化分别选 取 12 min、72℃、60 min 和 60℃作为排空时间、反应 温度、反应时间和色谱分离温度。与现有的报道相 比,本研究更加综合全面地评估了各实验条件对碳 酸盐碳氧同位素分析结果的影响。此外,在获得大 量分析测试结果的基础上,对同位素数据的归一化 方法进行比较,发现双标准物质较准结果明显优于 单标准物质。

本研究为 GasBench II - IRMS 联用技术中实验 条件的选取提供了一定的参考,保证碳氧同位素测 试结果的可靠性和准确性。但是,本文主要对标准 物质进行系统研究,未对不同性质的实际样品进行 考察。而实际样品成分复杂且不均一,因此在开展 实际工作中要根据样品的性质进一步对实验条件进 行考察。

## 5 参考文献

- [1] Kump L R, Arthur M A. Interpreting carbon isotope excursions: Carbonates and organic matter[J]. Chemical Geology, 1999, 161:181 - 198.
- [2] Song H, Tong J, Algeo T J, Horacek M, Qiu H, Song H, Tian L, Chen Z. Large vertical δ<sup>13</sup> C<sub>DIC</sub> gradients in Early Triassic seas of the South China craton: Implications for oceanographic changes related to Siberian Traps volcanism [J]. Global and Planetary Change, 2013, 105:7 20.
- [3] Payne J L, Lehrmann D J, Wei J, Orchard M J, Schrag D P, Knoll A H. Large perturbations of the carbon cycle during recovery from the end-Permian extinction [J]. *Science*, 2004, 305:506 - 509.
- [4] Ling H, Feng H, Pan J, Jiang S, Chen Y, Chen X. Carbon isotope variation through the Neoproterozoic Doushantuo and Dengying Formations, South China: Implications for chemostratigraphy and paleoenvironmental change [J]. *Palaeogeography*, *Palaeoclimatology*, *Palaeoecology*, 2007, 254:158 – 174.
- [5] 严兆彬,郭福生,潘家永,郭国林,张曰静.碳酸盐岩 C, O, Sr 同位素组成在古气候、古海洋环境研究中的 应用[J].地质找矿论丛,2005,20(1):53-56.
- [6] Tong J, Zuo J, Chen Z. Early Triassic carbon isotope excursions from South China: Proxies for devastation and restoration of marine ecosystems following the end-Permian mass extinction [J]. *Geological Journal*, 2007, 42:371-389.
- [7] Zhou C, Xiao S. Ediacaran δ<sup>13</sup> C chemostratigraphy of South China[J]. Chemical Geology, 2007, 237:89 – 108.
- [8] 左景勋,童金南,邱海鸥,赵来时.巢湖地区早三叠世 碳氧同位素地层对比及其古生态环境意义[J].地质 地球化学,2003,31(3):26-33.

— 792 —

- [9] 余光模,梁斌,钟长洪,胡立,唐帧俊,任志栋.攀西宁 南地区上震旦统灯影组麦地坪段 C, O 同位素特征 和震旦系/寒武系界线的划分[J].地质通报,2010,29 (6):901-906.
- [10] Zhu M, Lu M, Zhang J, Zhao F, Li G, Yang A, Zhao X, Zhao M. Carbon isotope chemostratigraphy and sedimentary facies evolution of the Ediacaran Doushantuo Formation in western Hubei, South China [J]. Precambrian Research, 2013, 225;7-28.
- [11] 赵彦彦,郑永飞.碳酸盐沉积物的成岩作用[J].岩石 学报,2011,27(2):501-519.
- [12] Korte C, Jones P J, Brand U, Mertmann D, Veizer J. Oxygen isotope values from high-latitudes: Clues for Permian sea-surface temperature gradients and Late Palaeozoic deglaciation [ J ]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2008, 269(1):1-16.
- [13] Grossman E. Oxygen Isotope Stratigraphy [M]//Ogg G, Ogg S, eds. The Geologic Time Scale 2012. Elsevier Press, 2012:181 - 206.
- [14] 郑永飞,龚冰,王峥荣,李一良,杨晓勇. 岩石中碳同 位素比值的 EA - MS 测定及其地球化学应用[J]. 地 质论评,1999,44(5):529 - 538.
- [15] Skrzypek G D P.  $\delta^{13}$  C analyses of calcium carbonate: Comparison between the GasBench and elemental analyzer techniques [J]. *Rapid communications in Mass* Spectrometry, 2006, 20(19):2915 - 2920.
- [16] 何道清.碳酸盐岩碳、氧同位素分析激光微取样技术[J].西南石油学院学报,2003,25(1):12-15.
- [17] 罗平,苏立萍,罗忠,崔京钢,闫继红.激光显微取样技 术在川东北飞仙关组鲕粒白云岩碳氧同位素特征研究 中的应用[J].地球化学,2006,35(3):325-330.
- [18] 高建飞,丁悌平.激光熔蚀微量氧同位素分析方法及 其地质应用[J].地质论评,2008,54(1):139-144.
- [19] McCrea J M. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1950, 18(6):849-857.
- [20] Spötl C, Vennemann T W. Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2003, 17 (9):1004-1006.
- [21] 陶成,把立强,李广友,杨华敏.GasBench IRMS 在碳酸盐岩δ<sup>13</sup>C和δ<sup>18</sup>O在线连续分析中的应用[J].岩矿测试,2006,25(4):334-336.
- [22] 杜广鹏, 王旭, 张福松. GasBenchII顶空瓶内空气背景对 <100μg碳酸盐中碳氧同位素在线测定的影响及校准 方法初探[J]. 岩矿测试, 2010, 29(6):631-638.

- [23] Paul D, Skrzypek G. Flushing time and storage effects on the accuracy and precision of carbon and oxygen isotope ratios of sample using the GasBench II technique [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2006, 20(13):2033-2040.
- [24] Breitenbach S F M, Bernasconi S M. Carbon and oxygen isotope analysis of small carbonate samples (20 to 100 μg) with a GasBench II preparation device [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011, 25 (13): 1910 – 1914.
- [25] Paul D, Skrzypek G. Assessment of carbonate phosphoric acid analytical technique performed using GasBench II in continuous flow isotope ratio mass spectrometry [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2007, 262(3):180-186.
- [26] Finnigan GasBench II Operating Manual [M]. Revision A,2004.
- [27] 郑永飞,陈江峰.稳定同位素地球化学[M].北京:科 学出版社,2000.
- [28] 程红光.四川龙门山地区泥盆纪腕足化石碳、氧同位 素研究[D].北京:中国科学院研究生院,2006.
- [29] Tu K P, Brooks P D, Dawson T E. Using septumcapped vials with continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of atmospheric CO<sub>2</sub> for keeling plot applications [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2001, 15(12):952-956.
- [30] 武汉大学化学系. 仪器分析[M]. 北京:高等教育出版社,2005.
- [31] 查向平. 硅酸盐岩石中微量碳酸盐碳氧同位素在线 分析及其地球化学应用[D]. 合肥:中国科学技术大 学,2010.
- [32] Fiebig J, Schöne B R, Oschmann W. High-precision oxygen and carbon isotope analysis of very small (10 30 μg) amounts of carbonates using continuous flow isotope ratio mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2005, 19 (16): 2355 2358.
- [33] 张琳,刘福亮,贾艳琨,张向阳,陈立,陈宗宇.稳定同 位素分析数据标准化校准方法的讨论[J].环境化 学,2011,30(3):727-728.
- [34] Paul D S G, Fórizs I. Normalization of measured stable isotopic compositions to isotope reference scales—A review[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2007,21(18):3006-3014.
- [35] 郑淑蕙,郑斯成,莫志超.稳定同位素地球化学分析 [M].北京:北京大学出版社,1986.

# Evaluation and Optimization of Carbon and Oxygen Isotopes Experimental Conditions Determinated by GasBench [] -IRMS Method

ZHU Yuan-yuan<sup>1</sup>, QIU Hai-ou<sup>2</sup>, DU Yong<sup>3</sup>, TANG Zhi-yong<sup>2</sup>, SHUAI Qin<sup>2</sup>, SONG Hu-yue<sup>4</sup>\*

(1. Wuhan Institute of Geology and Mineral Resources, Wuhan 430205, China;

- 2. School of Material and Chemistry, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China;
- 3. Environmental Protection Monitoring Station of Shiyan, Shiyan 442000, China;
- 4. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

Abstract: The continuous flow technique coupled with GasBench II -Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS) became the routine method to analyse the stable carbon and oxygen isotope compositions of carbonate. Previous studies revealed that the isotope results were influenced by the varied experimental conditions. However, rare studies have assessed the influences of multiple experimental conditions on the isotope results. Here, all reaction conditions including flushing time, reaction temperature, reaction time and chromatographic separation temperature have been evaluated systematically. Flushing time longer than 9 minutes can eliminate the interference of air. Different reaction temperatures and time have distinct influences on the isotope values. 72°C, 60 minutes and 60°C have been chosen for the reaction temperature, reaction time and chromatographic separation temperature respectively. The analytical precisions are better than 0.03‰ (for  $\delta^{13}$ C) and 0.05 (for  $\delta^{18}$ O) under the optimized conditions. In addition, different isotope normalization methods would affect the isotope results. Two isotope normalization methods have been compared, based on about 4000 samples of isotope data. The calculated results from two standard samples are much more precise and reliable than from single standard samples. The study provides a reference for experimental conditions in GasBench II -IRMS technology, ensuring the accuracy and reliability for carbon and oxygen isotope analysis. At the same time, the experimental conditions should be further investigated in real samples analysis due to the inhomogeneous and complex sample compositions.

Key words: GasBench II -IRMS; carbon isotope; oxygen isotope; flushing time, reaction temperature, reaction time; chromatographic separation temperature; isotope normalization method

# 《分析科学学报》2015年征订启事

《分析科学学报》是经国家科技部(原国家科委)批准,国家教育部主管的分析科学领域的综合性学术刊物,1985年创刊,全国公开发行(刊号 ISSN1006-6144 CN42-1338/O),由武汉大学、北京大学、南京大学共同主办。《分析科学学报》主要报道我国在分析科学领域中的新理论、新方法、新试剂、新仪器和新技术,介绍分析科学前沿领域的最新进展和动向。栏目有:研究报告、研究简报、仪器研制与实验技术、综述与评论、技术交流、动态与信息之窗,可供大专院校、科研院所、环保、化工、冶金、药物、医学、商检以及工矿企业单位中的分析科技人员和管理人员阅读。

本刊自1995年起被美国《化学文摘》(CA),美国金属学会《材料信息》(ASM),英国《分析文摘》(AA) 以及国内多种文摘期刊和数据库收录;《中国科学引文数据库》自1997年起确定本刊为统计源期刊。《分析 科学学报》是中文核心期刊、教育部和湖北省优秀科技期刊。《分析科学学报》为双月刊,每逢双月20日出 版发行,大16开本,148页/期,定价15.00元,全年90.00元,全国邮局发行,邮发代号38-202,也可向编辑 部订阅。补购本部过刊,请与编辑部联系。

编辑部地址:湖北武汉 武汉大学化学系(邮政编码:430072) 电话:(027)68752248

E - mail:fxkxxb@ whu. edu. cn