

· 稳定同位素技术与应用 (国际交流) ·

氯同位素 TIMS 测试中主要阴离子的影响机制研究

郑 华^{1,2}, 梁重山¹, 刘丛强¹

1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

Xiao 和 Zhang 于 1992 年在氯同位素测定方法上有了重大突破, 建立了基于 Cs_2Cl^+ 离子的正热电离质谱法, 该方法是测定氯同位素组成的高精度方法之一。Xiao 等在研究中发现, 大量 SO_4^{2-} , NO_3^- 等阴离子的存在会影响氯同位素组成的测试效果, 他们认为这些干扰来自阴离子本身对 Cs_2Cl^+ 离子发射的抑制。本研究通过向稳定氯同位素标准物质 (ISL354) 溶液中添加纯化学试剂的方法, 分析不同阴离子杂质的干扰, 完善稳定氯同位素的 TIMS 测试方法。实验过程: 首先将 ISL354 氯盐溶液通过 H^+ 型离子交换柱和 Cs^+ 型离子交换柱, 最终得到含有 CsCl 的待测溶液。在图样过程中, 添加配制好的 CsNO_3 溶液和 Cs_2CO_3 溶液。比较样品溶液中 Cs^+/Cl^- 比率在 0.5~2 之间时, CO_3^{2-} , NO_3^- 离子对氯同位素比值测试的影响。研究得到以下结论:

通过本实验室的 isoprobe T 热电离质谱仪对 ISL354 标准物质的氯同位素组成测试 24 次, 得到 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值为 0.319396 ± 0.000019 , 位于标准推荐值范围以内。此外, 趋近 0.01% 的测试精度说明仪器具有很好的稳定性能。

当样品溶液中 Cs^+/Cl^- 比率小于 1, 说明溶液中有过量的 HCl 。测得该样品的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值为 0.319682 ± 0.000014 。但是同批次 3 个标准物质同位素比值偏高 (0.323213 ± 112), 说明过量的 HCl 在受热挥发过程中是没有发生同位素分馏的, 但气态 HCl 在离子源中重同位素较于轻同位素更容易发生吸附。

当样品溶液中 Cs^+/Cl^- 比值等于 1 时, 分析样品中含有 $0.3 \mu\text{molCl}^-$ 离子, $0.05 \mu\text{molCO}_3^{2-}$ 离子 (通电加热与 H^+ 离子形成 CO_2 逸散) 以及 $0.2 \mu\text{molNO}_3^-$ 离子。测得 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值为 0.319475 ± 0.00071 , 与推荐值 0.319396 ± 0.000019 没有显著差别。

当样品溶液中 Cs^+/Cl^- 比值大于 1 时, 在带电流升至 1.3A, 电离出大量的 Cs^+ 离子, 尽管 Cs_2Cl^+ 离子受到抑制, 但部分样品在持续升温后, 仍然能完成对 Cs_2Cl^+ 离子峰的聚焦。这也符合 Xiao 等的研究结果, 即当样品溶液中 $[\text{cNO}_3^-]/[\text{cCl}^-]$ 控制在 0.5 以内, 氯同位素组成测试是可以完成的。但此时对样品中 Cl^- 离子的量需求更大。