

一种微量样品稳定同位素分析 方法的探讨

韩友科 安娜

(地质矿产部宜昌地质矿产研究所)

关键词: 微量样品; 稳定同位素; 混合模式; 可行性

摘要: 以待测微量样品与 δ 值已知的标准样按一定比例相互混合, 用常规方法制样, 将低于质谱常量分析气样的碳、氮、氧、硫稳定同位素按常量分析。根据混合前后的平衡关系, 求出待测微量样品的 δ 值。同时, 分析测得大气氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为零, 与国际公认结论完全一致。

碳、氮、氧、硫微量样品的稳定同位素分析, 一般是采用两种方法进行。一种是在质谱计上采用微量进样器, 但其分析精度一般较差, 故很少用。另一种是对含碳、硫、氧、氮量少的样品, 加大原始样品的用量。这给制样带来一定困难, 也容易使样品不纯, 使得质谱分析精度不高, 直接影响数据的应用。对于选矿难度大、高纯微量样品, 笔者提出一种微量碳、氮、氧、硫混合模式同位素分析的新方法。这里所指的微量, 一般小于质谱最小进气量的量, 如 $20 \times 133.322 \text{ Pa}$ 的 CO_2 (系提取 CO_2 时产率读数) 为质谱进气量的最小量。如低于 $20 \times 133.322 \text{ Pa}$, 就测不出来 (本实验室), 而采用微量混合模式同位素分析则能测出。目前, 这一方法在国内、外还未见报导。

一、微量样品混合模式同位素分析原理

将纯度为100%的待测微量样品 (如硫化物或碳酸盐等), 按一定比例与 δ 值已知的标准样品混合, 用常规的制样方法, 提取质谱分析所用的气体样品 (如 SO_2 、 CO_2 或 N_2)。对于纯度低于100%的待测样品, 先按常规技术制备成 SO_2 、 CO_2 、 N_2 , 准确测定其产率, 再按一定

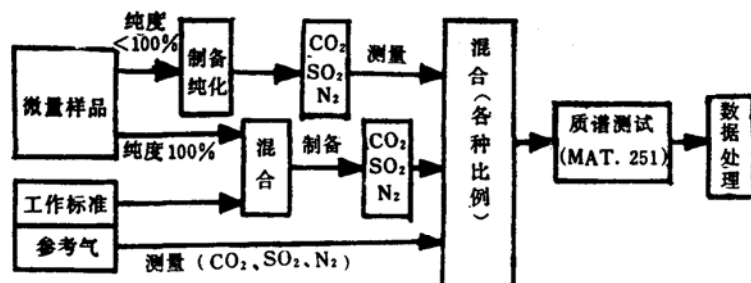


图 1 待测微量样品的制备测试流程方框图

Fig. 1. Flow chart showing preparation and test of microsamples to be determined

比例混入 δ 值已知的 SO_2 或 CO_2 、 N_2 ，然后送质谱测量其同位素比值。对混合前的待测样品与标准样品或参考气，分别求出它们所测 δ 值的元素的摩尔分数，以便计算其待测样品的 δ 值。其过程见图1。

二、混合模式的计算

待测微量样品和已知 δ 值的标准样品与其相互混合之后的同位素组成关系的混合模式的计算如下：设 R_{sA} 为待测微量样品的A/B（A为重同位素—— ^{18}O 、 ^{15}N 、 ^{34}S 、 ^{13}C ；B为轻同位素—— ^{16}O 、 ^{14}N 、 ^{32}S 、 ^{12}C ）， $R_{r.}$ 为已知 δ 值样品（一般为工作标准或参考气）的A/B， $R_{sA+r.}$ 为 X_{sA} 摩尔分数的待测微量样品同 $X_{r.}$ 摩尔分数的工作标准或参考气均匀混合后产物的A/B比值。根据混合前与混合后的平衡关系：

$$(X_{sA} + X_{r.}) \frac{R_{sA+r.}}{1 + R_{sA+r.}} = X_{sA} \frac{R_{sA}}{1 + R_{sA}} + X_{r.} \frac{R_{r.}}{1 + R_{r.}} \quad (1)$$

已测得各种自然物质同位素组成的变化范围见表1。

表1 自然物质的同位素组成
Table 1 Isotope compositions of natural substances

名称	δ (%)	$R_i = A/B$
氮	+100.00—-40.00	0.0040438—0.0035292
硫	+50.10—-40.02 ⁽¹⁾	0.0472592—0.0427534
碳	+25.00—-90.30 ⁽²⁾	0.0115181—0.0102225
氧	+41.00—-50.08	0.0020997—0.0019160

由表1可见，各种物质的 δ 值从+100.00%—-90.00%时， R_i 值比1小得多。因此，可以认为， $\frac{R_i}{1 + R_i} \cong R_i$ 。故(1)式变为：

$$(X_{sA} + X_{r.}) R_{sA+r.} = X_{sA} R_{sA} + X_{r.} R_{r.} \quad (2)$$

式中， $(X_{sA} + X_{r.}) = 1$ ，(2)式可写为：

$$R_{sA+r.} = X_{sA} R_{sA} + X_{r.} R_{r.} \quad (3)$$

根据 δ 值定义，混合后产物的同位素组成：

$$\delta_{sA+r.} = \left[\frac{R_{sA+r.}}{R_{sT}} - 1 \right] \times 10^3 \quad (4)$$

(3)式代入(4)式，可得，

$$\delta_{sA+r.} = \left[\frac{X_{sA} R_{sA} + X_{r.} R_{r.}}{R_{sT}} - 1 \right] \times 10^3$$

$$\text{即 } \delta_{sA+r.} = X_{sA} \frac{R_{sA}}{R_{sT}} \times 10^3 + X_{r.} \frac{R_{r.}}{R_{sT}} \times 10^3 - 10^3 \quad (5)$$

$$\text{又 } \frac{R_{sA}}{R_{sT}} = \frac{\delta_{sA}}{1000} + 1 \quad (6)$$

$$\frac{R_{r.}}{R_{sT}} = \frac{\delta_{r.}}{1000} + 1 \quad (7)$$

将(6)、(7)式代入(5)式,便可导出所求样品的 δ 值为:

$$\delta_{s_A} = (\delta_{s_A+r} - X_r \delta_r) / X_{s_A} \quad (8)$$

因某元素的气态样品 X_i 摩尔分数精确测定操作程序非常复杂,且不易测准,故为了使实验操作简便,对气体样品不必精确求出两混合样品所测元素的 X_i 摩尔分数,只要严格控制两种气体的混合比,就能满足(8)式的要求,这在一般操作很容易达到。如果两气体以等压同体积混合,则 $X_{s_A} = 0.5$, $X_r = 0.5$,这时(8)式变为:

$$\delta_{s_A} = 2\delta_{s_A+r} - \delta_r \quad (9)$$

利用(9)式进行混合模式同位素分析计算很方便,且实验操作技术也很简单。该式也适合高纯微量固体样品以等比混合模式同位素分析的计算。

三、实验结果

对碳、氮、氧、硫分别进行同位素分析,将其实验情况分述如下:

1. 氮同位素分析

采用特殊纯化装置^①从大气中提取纯的大气氮。由于没有氮同位素标准的参照物质,所以就利用纯化后的大气氮直接作标准^②,测量大气氮的氮同位素组成^③。然后以大气氮为标准,分别测定两瓶高纯氮(如re-2、re-3)的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,其分析结果见表2。由表2可见,大气氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值从 -0.35 — $+0.39\%$,其均值为 0.00% ,标准偏差为 $\pm 0.15\%$ 。本次分析大气氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值与国际公认的大气氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值为零的结论完全一致。该结果与已报导的全世界

表2 大气氮同位素组成

Table 2 Isotope composition of atmospheric nitrogen

序号	气量 ($\times 133.322\text{Pa}$)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{ati.}} - (\text{re-2})$ (测量值%)	$\delta^{15}\text{N}(\text{re-2}) - \text{ati.}$ (%)	$\delta^{15}\text{N}(\%)$ (大气氮)	$^{14}\text{N}(\%)$ 丰度	$^{15}\text{N}(\%)$ 丰度	Sweeney R. E. (4)	
							$^{14}\text{N}(\%)$	$^{15}\text{N}(\%)$
1	59	4.31	-4.29	-0.07	99.634	0.3663	99.64	0.3663
2	58	4.22	-4.20	-0.16	"	0.3662		
3	49	4.03	-4.01	-0.35	"	0.3661		
4	57	4.05	-4.04	-0.33	99.633	0.3663		
5	62	4.46	-4.44	+0.08	99.634	"		
6	56	4.25	-4.23	-0.13	"	"		
7	57	4.53	-4.51	+0.15	"	0.3662		
8	67	4.58	-4.56	+0.20	"	0.3663		
9	54	4.46	-4.44	+0.08	"	0.3662		
10	68	4.77	-4.75	+0.39	"	0.3663		
11	64	4.49	-4.47	+0.11	"	0.3662		
均值			-4.36 ± 0.15	$+0.00 \pm 0.15$	99.634	0.3662		

注: ati. — 大气; (re-2) — 钢瓶高纯氮2, 以下均同。

① 韩友科、安娜, 1987, 大气氮的氮同位素分析(未刊稿)。

② 加利福尼亚大学测定全世界大气 $\delta^{15}\text{N}$ 值也是用此方法。

表3 钢瓶高纯氮 (re-3) 的 $\delta^{15}\text{N}$ -ati.
Table 3 $\delta^{15}\text{N}$ -ati. values of highly pure nitrogen in steel bottles

序号	$\delta^{15}\text{N}(\text{re-3})-(\text{re-2})(\text{‰})$	$\delta^{15}\text{N}_{\text{ati.}}(\text{‰})$
1	-0.31	-4.26
2	-0.36	-4.72
3	-0.36	-4.72
4	-0.34	-4.70
均值		-4.70±0.03

注: (re-3)—钢瓶高纯氮3

表4 微量氮混合模式氮同位素分析
Table 4 Nitrogen isotope analyses of the mixed model of trace nitrogen

序号	混合比	气量 $\times 133.322\text{Pa}$		$\delta^{15}\text{N}$ (混合— re-2) (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (混合— ati.) (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰) (re-3-ati.)
		re-3	re-2			
1	1:1	41	41	-1.16	-5.51	-6.66+2=-4.66
2	"	"	"	-1.08	-5.43	-6.51+2=-4.51
3	"	12	12	-0.97	-5.32	-6.28+2=-4.28
4	"	"	"	-1.14	-5.49	-6.63+2=-4.63
5	"	10	10	-1.06	-5.42	-6.48+2=-4.48
6	"	7	7	-1.23	-5.58	-6.80+2=-4.80
7	"	"	"	-1.30	-5.65	-6.94+2=-4.94
8	"	"	"	-1.07	-5.42	-6.49+2=-4.49
9	"	41	41	-0.99	-5.35	-6.34+2=-4.34
10	"	"	"	-1.06	-5.41	-6.46+2=-4.46
11	1:2	11	22	-1.03	-5.39	-7.45+3=-4.45
12	1:3	8	24	-0.99	-5.34	-8.28+4=-4.28
均值						-4.53±0.13

表5 混合模式的碳、氧同位素分析
Table 5 Analyses of carbon and oxygen isotopes of the mixed model

序号	气量 ($\times 133.322\text{Pa}$)		$\delta^{13}\text{C}_{\text{SA}}-(\text{re-2})$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{SA}}-(\text{re-2})$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)		$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ (‰)	
	SA	(re-2)			混合	SA	混合	SA
1			11.74	2.80		(-10.83)		(-12.53)
2						(-22.97)		(-15.16)
3	20	20	4.06	0.98	-18.88	-14.78	-14.32	-13.48
4	19	19	4.22	0.71	-18.71	-14.44	-14.59	-14.02
5	15	15	4.05	1.16	-18.90	-14.83	-14.15	-13.13
均值						-14.69		-13.54
6			11.85	2.79		(-10.72)		(-12.54)
7						(-22.97)		(-15.16)
8	13	17	5.04	1.20	-17.85	-11.15	-14.10	-12.72
9	13	17	5.02	1.21	-17.87	-11.20	-14.10	-12.72
10	14	18	5.09	1.22	-17.81	-11.16	-14.09	-12.70
均值						-11.17		-12.71
11			11.71	2.74		(-10.85)		(-12.59)
12						(-22.97)		(-15.16)
13	10	20	3.99	0.93	-18.96	-10.92	-14.38	-12.81
14	15	30	3.88	0.93	-19.07	-11.27	-14.38	-12.81
15	18	30	3.94	0.93	-19.01	-11.08	-14.38	-12.81
16	14	28	3.45	0.81	-19.52	-11.08	-14.49	-13.04
均值						-11.34		-12.87

注: 序号 1、6、11分别为SA(TTB₂)的87248、87247、87240的直接测定值; 2、7、12为(re-2)的直接测定值; (re-2)为钢瓶高纯CO₂。

大气氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值比较,无论是分析精度、准确度,还是标准偏差,都优于洛杉矶加利福尼亚大学对全世界大气氮 $\delta^{15}\text{N}$ 均值($+0.11 \pm 0.11\%$)的测量结果^[3]。 ^{14}N 、 ^{15}N 相对同位素丰度分别为99.634%、0.3662%,与已报导 ^{14}N 为99.64%、 ^{15}N 为0.3663% (见表2)一致。因此,对钢瓶高纯氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值的标定是可信的(见表2、3)。微量氮的氮同位素分析是利用 $\delta^{15}\text{N}$ 值已知的两瓶高纯氮进行的,测定结果见表4。

2. 碳、氧同位素分析

利用国内所公认的碳酸盐标准(TTB_2)采用磷酸法制备 CO_2 。然后,将该 CO_2 取微量与钢瓶高纯 CO_2 以不同比例均匀混合,再测混合 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值,最后求混合前它们的 δ 值,其结果列于表5。

3. 硫同位素分析

硫化物硫同位素分析,采用常规分析技术,有四种情况(见表6)。

表6 混合模式的硫同位素分析(‰)
Table 6 Analyses of sulfur isotopes of the mixed model

实验情况	序号	A样重 (mg)	B样重 (mg)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ (混合)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ (A)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ (B)
(一) 引用前人资料 ^[5] , 将两个纯的黄铁矿以不同比例混合, 求其混合产物的 δ 值。本实验对其原始数据重新进行处理。	1	20.10	0.00		(1.20)	
	2	15.16	5.02	3.70	0.95	11.25
	3	12.10	8.33	5.40	0.86	11.50
	4	10.17	11.10	7.10	1.75	12.50
	5	8.04	12.03	9.30	1.02	11.89
	6	5.11	15.46	10.40	1.13	11.98
	7	3.26	17.44		1.84	12.11
	8	0.00	20.30			(12.00)
	均值				1.26	11.87
(二) 用 LTB_2 (黄铁矿)标准与纯的黄铁矿(48754)以等比例均匀混合。(A样为 LTB_2 , B样为48754)	9	20.32	0.00		(1.84)	
	10	10.16	10.16	7.86	1.87	13.88
	11	"	"	7.68	1.50	13.51
	12	"	"	7.87	1.89	13.89
	13	0.00	20.32			(13.85)
均值				1.75	13.76	
(三) 用表面氧化为黑色的黄铁矿(48714)与 LTB_2 标准以等比例均匀混合。(A样为 LTB_2 , B样为48714)	14	30.30	0.00		(1.84)	
	15	15.15	10.15	-1.64	2.50	-5.12
	16	"	"	-1.66	2.40	-5.17
	17	"	"	-1.68	2.43	-5.19
	18	0.00	30.30			(-5.78)
均值				2.46	-5.16	
(四) 将两个表面均氧化为黑色的黄铁矿(48714, 487221)以等比例均匀混合。(A样为48714, B样为487221)	19	20.00	0.00		(-5.78)	
	20	10.00	10.00	1.81	-6.96	9.41
	21	"	"	2.06	-6.47	9.90
	22	"	"	1.80	-7.01	9.36
	23	0.00	20.00			(10.59)
均值				-6.81	9.56	

注: ()内数均为原测定值

四、混合模式同位素分析的可行性

(1) 微量氮混合模式的氮同位素分析, 是利用两钢瓶高纯氮 (re-2, re-3) 进行的。(re-2)的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{...}}$ 值为 -4.36% (见表2), (re-3)的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{...}}$ 值为 -4.70% (见表3)。由表4可见, 混合比为1:1、1:2、1:3, (re-3) 12次分析的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{...}}$ 平均值为 $-4.53 \pm 0.13\%$ 。该值与原钢瓶氮(re-3)的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{...}}$ 值 -4.70% 比较, 仅相差 0.17% , 其准确度符合要求。微量氮混合比为1:2、1:3的测量值, 虽然各只有一次 (见表4), 但还是能说明问题。它们的测量值与原钢瓶氮 (re-3) 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值分别只差 -0.25% 、 -0.42% 。

若以原钢瓶氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为其真值, 从混合比1:1、1:2、1:3可以看出, 其测量值与其真值之间均相差一个系数。此系数相应为2、3、4 (见表4)。此现象产生的原因有待进一步研究, 可能是测定氮气为单质双原子所致。

(2) 由表5可见, 碳、氧同位素分析中, 碳酸盐样品 (TTB₂-87248、87247、87249) 用磷酸法制备CO₂直接测定的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值与其原报导值仅差 $\pm 0.10\%$ 。这表明碳酸盐碳、氧同位素分析数据是可信的。本分析以钢瓶高纯CO₂与由样品制备CO₂混合中, 由钢瓶内取CO₂采用两种方法。一种 (序号3—5) 是在真空条件下, 由钢瓶中取CO₂到扩散球, 再由扩散球中取一定量CO₂至U型压力计, 然后关闭压力计上的活塞, 并测定其压力。最后将压力计中CO₂转移到已装有待测CO₂样品管中混合, 取下送质谱测定。对于系统中剩余的CO₂不抽走, 按上述过程依次取样。这一取样方法所测TTB₂的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 的均值分别为 -14.69% 、 -13.54% , 与TTB₂直接测量的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值 -10.83% 、 -12.53% 分别相差 3.86% 、 1.01% 。显然, 这一取样方法造成TTB₂的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值均偏低。可能是由于取CO₂方法不当, 造成轻同位素的优先扩散。另一种 (序号8—10、13—16) 取CO₂的方法也是在真空条件下, 取一定量钢瓶中扩散到大球中的CO₂到U型压力计后关上活塞, 并测量其压力。将系统中余下的CO₂全部抽走。然后, 将压力计中CO₂转移至待测样品管中混合, 送质谱测定其同位素组成。后面各次取CO₂时重复上述过程。这一过程取CO₂混合后所测结果是: ①TTB₂样品 (序号8—10) 的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 均值分别为 -11.17% 、 -12.71% , 与TTB₂ (87247) 直接测量的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值 -10.72% 、 -12.54% 比较分别相差 0.45% 、 0.18% 。②TTB₂样品 (序号13—16) 的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 均值分别为 -11.34% 、 -12.87% , 与TTB₂ (87249) 直接测量的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值 -10.85% 、 -12.59% 比较分别相差 0.48% 、 0.28% 。上述结果表明, 混合后所测TTB₂的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与原测定值基本一致。 $\delta^{13}\text{C}$ 值与原测定值偏差大些。这一现象有待进一步研究。

(3) 硫同位素分析的四种情况列于表6。第一种, 序号为1—8。A黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 1.20% , B黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 12.00% , 以不同比例混合后, 经6次分析求得A黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 均值为 1.26% , B黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 均值为 11.87% 。均与原测量值基本一致。第二种, 序号为9—13。以等比例混合, 经3次测量求出, A样品(LTB₂)的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 1.75% , B样品(48754)黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 13.76% 。均与原测定值 (1.84% 、 13.85%) 基本一致, 其偏差仅在 0.10% 左右。第三种, 序号为14—18。也是以等比例混合, 由3次测量结果求出, A样品(LTB₂)的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 2.46% , B样品(48714)的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 -5.16% , 其分析精度均在 $\pm 0.03\%$ 。 $\delta^{34}\text{S}$ 值与相应的真值 1.84% 、 -5.78% 比较, 均偏差 0.62% 。这是由于48714样品表面氧化而

造成的系统偏差。第四种, 序号为19—23。A、B黄铁矿以等比均匀混合分析测定, A黄铁矿(48714)的 $\delta^{34}\text{S}$ 均值为 -6.81% , B黄铁矿(487221)的 $\delta^{34}\text{S}$ 均值为 9.56% , 都比原测定的 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏差 1.03% 。显然, 这也是两样品表面遭受氧化而造成的系统偏差。

微量 CO_2 混合模式同位素分析与氮、硫混合模式同位素分析比较, 前者准确度差。以后检查发现取钢瓶 CO_2 时, 只注意到 CO_2 等体积, 而对等压条件注意不够, 有的前后差 $(20-30) \times 133.322\text{Pa}$ (指真空表差值)。 δ 值的准确度差, 可能是这一原因造成。

结 论

综上所述, 可以得到以下几点结论:

1. 从硫、氧、碳、氮同位素分析结果表明, 微量样品的稳定同位素混合模式同位素分析是可行的。这就为高纯微量样品的同位素分析提供了一个新的分析方法。它将大大减少样品的挑选, 扩大稳定同位素的地质应用范围, 特别是对流体包体的稳定同位素分析有其特殊意义。

2. 本模式的关键一是要样品纯(100%), 二是称样或取参考气要特别准确。取参考气时, 一定要注意等压条件下, 才能等体积或不同体积混合。对于不太纯的固体样品, 要制备为气态样品后经纯化, 再加入高纯参考气(CO_2 、 SO_2 、 N_2)混合后测定, 不能直接用固体样品(纯度低于100%)与标准样品混合。否则会带来系统偏差。如表6序号14—18、19—23。对于生产样品来说, 由于样品纯度不一致, 所带来的偏差也不一样。因此, 这一偏差就无法校正。

3. 因生产样品纯度低于100%, 制备为气态样品纯化后要混入 δ 值已知的参考气, 因此, 对参考气标定一定要准确。最好是采用双标准法或多种方法来标定。同时, 标定结果不带有系统误差。

4. 从混合模式的氮同位素分析可以看到, 测量值与其真值之间偏差一个系数。从计算公式推导来看不存在这一问题。对于这一经验校正系数有待进一步研究。同时, CO_2 混合模式同位素分析中, $\delta^{13}\text{C}$ 偏离真值大些也有待研究。

5. 利用气态样品混合时, 除注意等压外, 还要特别注意尽量做到样品管的活塞少开关。为此, 在混合操作前要周密地安排好操作流程。同时, 样品管使用前要做真空保持实验, 以防样品管微漏。

6. 混合模式同位素分析中, 标准偏差是以 1σ 或是 2σ 来衡量有待进一步讨论。笔者认为, 从样品制备到样品混合系两个流程, 其标准偏差应以单一分析标准偏差的 2σ 为宜。

参 考 文 献

- [1] Hoefe J. 1980, Stable isotope geochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. p.44.
- [2] 张理刚, 1983, 稳定同位素在地质科学中的应用. 陕西科学技术出版社, p.21.
- [3] Kaplan J.R. 1983. Stable isotopes in sedimentary geology. SEPM Short Course. no. 10, p. 70.
- [4] 郑淑蕙等, 1986, 稳定同位素地球化学分析. 北京大学出版社, p.118.
- [5] 赵 瑞, 1985, 成矿热液硫同位素的混合模式及其地质应用. 科学通报, No.4, p.289.

A Preliminary Discussion on a Stable Isotope Analytical Method for Microsamples

Han Youke, An Na

(Yichang Institute of Geology and Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences)

Key words: Microsample; stable isotope; mixed model; feasibility

Abstract

If we mix the microsample to be determined and the standard sample with known δ value, we can deduce the calculation formulae for mixing of different ratios or equal ratio according to equilibrium relationship before and after the mixing:

$$\delta_{SA} = (\delta_{SA+..} - X_{..}\delta_{..}) / X_{SA} \quad \text{or}$$
$$\delta_{SA} = 2\delta_{SA+..} - \delta_{..}$$

Based on this principle, the author advances a new stable isotope analytical method for mixed model of microsamples (carbon, nitrogen, oxygen and sulfur). Experiments show that if only the highly pure microsample is mixed with the standard sample and the operation procedure is correct, the δ value obtained will meet the requirement of accuracy. This suggests the feasibility of this method. The present paper reports for the first time in China the $\delta^{15}\text{N}$ value of atmospheric nitrogen, which is entirely consistent with the internationally established conclusion that $\delta^{15}\text{N}$ value of the atmospheric nitrogen is zero. Finally, some problems worth further consideration are pointed out.