

摘 登

## 磷酸法测定碳、氧同位素

高仁祥 陈 琛 吴尊白 魏 珍

(地质矿产部石油地质中心实验室)

1950年蒙克雷为研究同位素化学和测定古地温,研究了各种适合于同位素分析的二氧化碳的制备方法,作了热分解和各种酸分解法的对比试验,发现磷酸法有很多优点。这一方法为后来很多学者所采用。

本文对磷酸法的条件作了一些补充试验,尤其是对磷酸的浓度和反应的温度作了较为详细的研究。同时,也对全国碳氧同位素统一标样以NBS-18和NBS-19为双标准进行了测定,对测定方法和数据处理方面也作了对比研究。

### 一、磷酸浓度与氧同位素测定结果的关系

磷酸的浓度与氧同位素测定结果有一定的关系,文献上一般都注明所用磷酸为100%的正磷酸。由于磷酸的吸水作用及其它一些因素,市售磷酸含水较多,浓度不一。在处理碳酸盐样品制备二氧化碳过程中,二氧化碳可能与水中的氧发生同位

素交换,导致氧同位素测定结果失真。为研究这种交换作用对测定结果的影响程度,实验中我们采用密度( $d$ )表示磷酸的浓度,同时选用几种密度的磷酸( $d = 1.70、1.73、1.77、1.88$ )作了对比试验。试验结果, $\delta C^{13}$ (%)值保持不变, $\delta O^{18}$ (%)值则随磷酸浓度降低而减小(表1),足以说明交换作用的影响。测值之差可达0.5%。

同位素测定的特点是标准样和试样相比较进行测定的,那么标准样和试样用同一浓度的磷酸制备时,其影响是否可以相互抵消。本试验采用 $d = 1.70、1.77、1.88$ 三种浓度的磷酸进行试验。试验结果,三种浓度的磷酸处理,其测值基本一致(表1),表明只要标准样和试样制备条件相同,其影响完全可以相互抵消。

尽管如此,但考虑到抽真空和分离时脱水较为困难,以及对非碳酸盐样品的处理,建议还是采用 $d = 1.88$ (即100%)的磷酸为宜。

磷酸浓度条件试验表\*

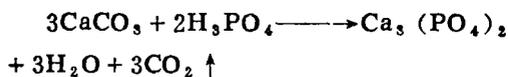
表 1

测定日期	样品名称及编号	实验号	磷酸浓度	测定值(PDB)		备 注
				$\delta c^{13}\%$	$\delta o^{18}\%$	
83.3.17	8201 灰岩 ” ”	1	比重d = 1.70	0.86	-8.76	磷酸浓度的条件试验标准样用d = 1.88的磷酸制备, 真空度为 $2 \times 10^{-1}$ 托
		2	”	0.89	-8.73	
		3	”	0.89	-8.66	
83.3.23	” ”	4	d = 1.73	0.92	-8.53	
		5	”	0.92	-8.52	
83.3.24	”	6	”	0.89	-8.47	
83.3.17	”	7	d = 1.77	0.87	-8.45	
83.3.22	”	8	”	0.85	-8.42	
83.3.24	”	9	”	0.87	-8.40	
83.3.17	” ” ”	10	d = 1.88	0.87	-8.28	
		11	”	0.87	-8.28	
		12	”	0.87	-8.21	
83.3.29	8201 灰岩 ”	13	d = 1.77	0.90	-8.28	标准样与试样用同一浓度的磷酸(d = 1.77)制备, 真空度为 $2 \times 10^{-1}$ 托
		14	”	0.89	-8.30	
83.3.29	8201 灰岩 ”	15	p = 1.70	0.87	-8.25	标准样与试样用同一浓度的磷酸(d = 1.70)制备, 真空度为 $2 \times 10^{-1}$ 托
		16	”	0.87	-8.29	

\*磷酸法的试验条件已在另文讨论。

## 二、恒温条件对氧同位素测定的影响

碳酸盐与磷酸反应,  $CO_3^{2-}$  中1/3的氧与氢结合成水, 2/3的氧成二氧化碳放出:



这个反应, 就可能产生同位素动力分馏效应。也就是说, 实验过程中将不可避免地产生同位素分馏。这种分馏主要取决于所用酸的种类和反应时的温度。为此,

我们对各种温度条件作了较为系统的试验, 具体条件如下: (1) 整个过程(包括分离过程)在 $25^\circ C$ 恒温; (2) 反应开始前和反应中为 $25^\circ C$ 恒温, 分离时为室温(当时室温为 $14-16^\circ C$ ); (3) 反应前和反应初各10分钟恒温, 分离时为吹化分离( $30-50^\circ C$ ); (4) 整个过程全不恒温。这四组条件对试样的测定中均用第一组恒温条件制备的标准样, 磷酸浓度均为d = 1.88。

从表2测定结果可以看出, 反应前的恒温对保证反应开始时的恒温是重要的, 而且只有控制好反应前和反应中的恒温, 才能得到较好的重现性。二氧化碳分离

时, 温度的控制似乎并不重要, 室温14—16°C、25°C恒温 and 吹化30—50°C, 对测值影响不大。

本文忽略了一点, 没有把标准样和试样均在不恒温的条件下制备, 其测值是否可也相互抵消影响, 还有待进一步试验。

恒温条件与  $\delta O^{18}$  的关系表

表 2

测定日期	样品名称及编号	实验号	恒 温 条 件	定测值(PDB)		备 注
				$\delta e^{18}\%$	$\delta o^{18}\%$	
83.3.17	8201 灰岩 ” ”	17	整个过程(包括 CO <sub>2</sub> 分离)全部 25°C恒温	0.87	-8.28	
		18		0.88	-8.28	
		19		0.87	-8.21	
83.3.17	” ” ”	20	反应开始前和反 应中25°C恒温, 分离时为室温	0.87	-8.26	分离时的室温 14°C 15°C 16°C
		21		0.88	-8.28	
		22		0.88	-8.28	
83.3.17	” ” ”	23	反应前10分和反 应开始后10分钟 之内恒温, 分离 吹化	0.87	-8.24	因室温较低, 磷酸 凝固, 分离时用吹 风机加热吹化。
		24		0.87	-8.22	
		25		0.87	-8.23	
83.3.22	” ” ” ”	26	整个过程均不恒温	0.87	-7.81	反应开始时的温度 15°C 25°C 30~28°C 35~32°C
		27		0.88	-8.28	
		28		0.86	-8.54	
		29		0.89	-8.78	

标准值必须比较正确, 否则所引入的误差将比单标准大得多。

### 三、各种测定方法的比较

同位素组成的测定通常有四种方法: 直接比较法、参考气样法、参考气样双标准法和双标准法。

这次试验, 我们对前三种方法进行了对比研究, 限于时间, 最后一种方法没有作充分讨论。表3可以看出<sup>1)</sup>, 三种测量方法的测值有一定的差别。参考气样法计算式中分子部分是两个 $\delta$ 的差值, 可以扣除质谱仪测定的系统误差, 分母部分这种影响只能适当减少, 不能完全消除。相比之下, 参考气样双标准法可较好扣除这种影响, 使测值较好地接近真值。但是两个

### 四、四个全国统一标样数据的测定

本试验对四个全国统一标准样也进行了测定。测定方法采用NBS-18、NBS-19双标准法, 取平均值, 超过 $2\sigma$ 的数据舍去, 不参加平均。磷酸法实验条件为100%正磷酸( $d=1.88$ ), 25°C恒温反应半小时以上, 二氧化碳分离脱水; 燃烧法采用开放系统流动氧燃烧, 氧气流量保持30—40格, 二氧化碳吸收时, 液氮面接触冷阴底部。结果列于表4, 给出误差为 $2\sigma$ 。

1) 表3所列数据, 均取双标准测量计算值。这种计算值可较好消除一些系统误差, 直接比较由于仪器测量时间不同而造成的影响。仪器在不同时间有一个可变的校正系统, 据观察系数为1.018-1.037。

全国统一标样测定结果 ( $\delta C^{13}\%$ 、 $\delta O^{18}\%$ ) 表

表 3

分析日期	样品	实验号	报导值		直接比较法		参考气样法		双标准法		备注
			碳	氧	碳	氧	碳	氧	碳	氧	
83.3.29	NBS-19	30	1.93	-2.19	2.00	-2.49					磷酸法
	NBS-18	31	-5.08	-23.00	-4.98	-23.12					
83.6.15	NBS-19	32			2.00	-2.32					
	NBS-18	33			-4.97	-23.07					
83.6.15	TTB-1灰岩	34			0.64	-8.55	0.57	-8.43	0.55	-8.45	磷酸法
		35			0.64	-8.51	0.57	-8.39	0.55	-8.42	
		36			0.65	-8.47	0.58	-8.35	0.56	-8.36	
83.6.15	TTB-1 CaCO <sub>3</sub> 试剂	37			-10.81	-12.49	-10.78	-12.38	-10.72	-12.42	磷酸法
		38			-10.80	-12.49	-10.77	-12.38	-10.71	-12.42	
		39			-10.79	-12.47	-10.76	-12.36	-10.70	-12.40	
		40			-10.83	-12.52	-10.80	-12.41	-10.73	-12.45	
		41			-10.81	-12.53	-10.78	-12.42	-10.72	-12.46	
		42			-10.79	-12.51	-10.76	-12.40	-10.70	-12.44	
		43			-10.82	-12.50	-10.79	-12.39	-10.73	-12.43	
44			-10.83	-12.52	-10.80	-12.41	-10.74	-12.45			
83.3.29	炉黑	45			-22.44		-22.47		-22.80	燃烧法	
		46			-22.58		-22.60		-22.94		
83.6.15	槽黑	47			-22.40		-22.42		-22.76		
		48			-22.42		-22.44		-22.78		
		49			-22.73		-22.75		-23.09		
83.3.29	槽黑	50			-36.88		-36.87		-37.02	燃烧法	
		51			-36.99		-36.98		-37.13		
		52			-36.94		-36.93		-37.08		
		53			-37.07		-37.06		-37.21		
		54			-36.82		-36.81		-36.94		

\*实验条件：1)磷酸法：磷酸浓度 $d=1.88$ 、磷酸量 $1\text{ml}/\text{mg}$ 、反应前真空度 $1 \times 10^{-3}$ 托、 $25^\circ\text{C}$ 恒温反应半小时以上、分离时两次冻水。  
2)燃烧法：燃烧温度 $850^\circ\text{C}$ 、催化氧化炉 $800^\circ\text{C}$ 、银丝炉 $400^\circ\text{C}$ 、氧气流量40格。

四个全国标样测定结果表 表 4

	$\delta C^{13}(\text{PDB})\%$	$\delta O^{18}(\text{PDB})\%$
TTB-1	$0.59 \pm 0.01(2\sigma)$	$-8.41 \pm 0.04(2\sigma)$
TTB-2	$-10.72 \pm 0.01(2\sigma)$	$-12.43 \pm 0.01(2\sigma)$
炉黑(TTB-3)	$-22.87 \pm 0.12(2\sigma)$	
槽黑(TTB-4)	$37.07 \pm 0.084(2\sigma)$	

(收稿日期：1983年6月25日)