

硫同位素组成的样品提取和制备

韩娟, 刘汉彬, 金贵善, 李军杰, 张佳, 张建锋, 齐然, 石晓

核工业北京地质研究院, 北京, 100029

硫在自然界中分布广泛, 普遍存在于空气、水、岩石、土壤、煤、石油等介质中, 其赋存状态多样, 呈自然硫、硫酸盐、硫化物、气相及液相中氧化态、还原态硫离子和有机硫等多种形态。不同介质、不同价态的硫同位素组成研究, 被大量应用于古环境、生物学、环境科学和矿物学等多个领域。

硫同位素的分析研究起源于 20 世纪 40-50 年代, 经过半个多世纪的发展, 目前已有多种分析测试方法, 如气体质谱法、连续流质谱法、等离子体质谱法、二次离子质谱法及热电离质谱法等, 其中双路测量气体质谱法和连续流质谱法应用最为广泛, 尤其在地质样品分析领域。本文就气体质谱法和连续流质谱法中涉及的样品提取和待测气体制备技术做简要概述。

1 硫同位素样品的提取

双路测量气体质谱法需要对纯净的硫化物和硫酸盐进行离线制备成二氧化硫或六氟化硫气体, 其中氧化法研究对象以高纯度的硫化物, 还原法以硫酸盐为主, 五氟化溴法适合高纯度的硫化物分析。连续流质谱法对样品的含硫量要求较低, 不但可以对高纯度的硫化物和硫酸盐进行分析测试, 还可以针对低含量、低样品量的样品的开展分析工作。

针对不同介质中的硫同位素, 其提取方法也不同。矿石、岩石中的结晶态的硫化物, 通过分选、挑纯, 可以直接用于硫同位素的测试^①; 各种含硫酸根的矿物以及含硫全岩和自然硫的硫同位素通过艾士卡法将样品中的硫转化为硫酸钡; 水样可以通过滤清液, 加入 BaCl_2 , 固定溶液中的硫酸根, 从而进行进一步研究^②。具体需求的样品量和要求可参见刘汉彬等 (2014)。

石油、植物、干酪根等样品可以通过“氧弹”燃

烧法转化为硫酸钡的方法进行分析, 也可以使用连续流质谱法直接分析测试。其中石油样品的前处理也可采用 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MnO}_2$ 加热氧化灼烧, 热水浸取硫酸根, 转化为硫酸钡, 该方法测量精度为 $\pm 0.2\%$ (郑冰等, 2009)。EA-IRMS 分析干酪根中硫同位素组成的重复性实验偏差在 $\pm 0.3\%$ (张文龙, 2009)。

气态硫化物的测定需先将其从气态转换为固态。二氧化硫气体可以用碳酸钾处理过的玻璃纤维固定为硫酸根, 然后转化为硫化银或者硫酸钡。硫化氢气体中硫同位素可以通过醋酸镉将硫化氢气体固定为 CdS , 然后加入 Ag^+ 离子, 将其转化为硫化银。大气中微量硫化氢的硫同位素组成 GC-IRMS 直接测定法分析的标准偏差为 0.6% (李立武, 2011)。

由于不同形式的硫同位素组成能够指示不同硫的来源, 因此分析不同形式的硫 (而不是总硫) 同位素组成可能更具有研究意义。储雪蕾等 (1993) 根据 Cr^{2+} 离子能够定量还原黄铁矿, 提出一个提取和制备煤和沉积岩中不同价态硫同位素样品的新流程, 能够分离结晶硫化物, 单硫化物, 硫酸盐, 微粒黄铁矿和有机硫, 可以进一步分别测试不同价态和赋存状态的硫同位素组成。

此外还有一些特殊样品的硫同位素提取方法, 如碳酸盐晶格硫 (CAS) 的提取, 酸化释放碳酸盐晶格中的硫酸根, 转化为硫酸钡 (Burdett J W et al., 1989; 王大波等, 2011)。

2 气体制备方法

进行硫化物和硫酸盐的硫同位素组成分析时, 需要将样品中的硫转化为二氧化硫, 少数将硫化物转化为六氟化硫 (郑淑慧等, 1986)。二氧化硫法和六氟化硫法, 两者各有优势, 二氧化硫法具有操作简单, 安全性高等优点, 但是由于二氧化硫样品

收稿日期: 2015-09-28; 改回日期: 2015-09-28; 责任编辑: 刘志强。

作者简介: 韩娟, 女, 1986 年生。硕士, 工程师, 地球化学专业。Email: hj_fly@sina.com。

具有粘滞性, 氧同位素干扰等缺陷, 其准确性和精确性较六氟化硫法稍差 (Ree C E, 1978)。

随着分析技术的提高, 连续流分析方法得到了迅速的发展。连续流分析方法最先由 Pichimayer F and Blochberger K (1988) 提出。对硫化物、土壤、植物和干酪根等不同样品均可以通过连续流的方法实现快速、批量化测试 (Gieseemann et al., 1994; kester et al., 2001; 金贵善等, 2014)。样品以锡杯包裹的形式, 通过固体自动进样器, 进入元素分析仪的高温燃烧管, 在 He 气保护下, 通过“吹氧技术”将样品氧化为二氧化硫, 气体通过 WO_3 和 Cu 的填充柱和高氯酸镁过滤装置、随后通过色谱柱进一步纯化, 进入质谱测量。Gieseemann 等 (1994) 测试不低于 $20 \mu\text{g S}$ 的 Ag_2S 和 BaSO_4 , 样品的连续分析再现性分别为 $\pm 0.22\text{‰}$ 和 $\pm 0.24\text{‰}$ 。Grassineau 等 (2001) 用连续流质谱技术分析硫化物和硫酸盐矿物的硫同位素, 分析结果的再现性达到 $\pm 0.1\text{‰}$ 。在连续流分析过程中应该注意氧同位素对实验的影响 (Fry et al., 2002; Yun M, 2005)。

随着微区原位分析方法的发展, 出现了激光微区硫同位素分析方法。该方法分两种: 一种是 SO_2 法, 一种是 SF_6 法。分析装置由激光取样装置、样品转化和纯化装置、气体同位素质谱仪和监视系统组成 (Crowder D E et al., 1990; Rumble D et al., 1990; 丁悌平, 2003)。相对于传统离线法, 激光微区可以提高对样品的空间分辨率 ($5\text{--}200 \mu\text{m}$), 需要的样品的量更少 (n mol), 其精确度与传统方法相当。Shuhei Ono (2006) 优化了实验流程, 利用激光六氟化硫法结合 GC-MS 法精确测定了 n mol 尺度的 ^{32}S 、 ^{33}S 、 ^{34}S 、 ^{36}S 的同位素组成。

3 硫同位素提取和待测气体制取时需要注意的问题

硫同位素提取和待测气体制取时需要注意以下几点问题:

(1) 应该注意规避前处理过程引起硫同位素的馏, 避免化学反应过程中的硫同位素的馏, 比如制取二氧化硫气体时, 三氧化硫的生成会造成硫同位素的馏影响测量结果的准确性, 氟化法过程中, 样品不纯可能会生成 SCF_2 、 SOF_2 等化合物引起同位素的馏。

(2) 二氧化硫气体的粘滞性。二氧化硫的制

取装备需要保证一定的温度或者采用特殊材质, 减少对二氧化硫气体的吸附, 防止硫同位素的馏的产生。

(3) 制取二氧化硫气体时, 应该注意氧同位素的干扰, 保证二氧化硫样品气体的氧同位素的与标准二氧化硫气体的氧同位素的一致性。

4 结论

(1) 随着测试技术的发展, 硫同位素组成分析方法能够针对不同介质、不同赋存状态的硫同位素组成样品进行研究。

(2) 硫同位素分析测试技术的提高, 为微量、原位的分析需求提供了技术支持, 应该会成为今后发展的方向之一。

注 释 / Notes

①DZ/T 0184.14-1997《硫化物中硫同位素组成的测定》。

②DZ/T 0184.15-1997《硫酸盐中硫同位素组成的测定》。

参 考 文 献 / References

- 丁悌平. 2003. 激光探针稳定同位素分析技术的现状及发展前景. 地学前缘, 10(2): 263~268.
- 储雪蕾, 赵瑞, 臧文秀等. 1993. 煤和沉积岩中各种形式硫的提取和同位素样品制备. 科学通报, 38(20): 1887~1890.
- 金贵善, 刘汉彬, 张建锋等. 2014. 硫化物中硫同位素组成的 EA-IRMS 分析方法. 铀矿地质, 30(3): 187~192.
- 李立武. 2011. 混合气体中硫化氢硫同位素的 GC-IRMS 直接测定法. 中国, CN101936964A, 2011-01-05
- 刘汉彬, 金贵善, 李军杰等. 2013. 铀矿地质样品的稳定同位素组成测试方法. 世界核地质科学, 30(3): 174~179.
- 王大波, 宋虎跃, 邱海鸥等. 2011. 碳酸盐晶格硫同位素分析前处理的影响. 地质科技情报, 30(1): 31~33.
- 张文龙. 2009. 干酪根中各种元素的稳定同位素分析. 现代科学仪器, 2: 102~104.
- 郑冰, 高仁祥. 2006. 塔里木盆地原油碳硫同位素特征及油源对比. 石油实验地质, 28(3): 281~185.
- 郑淑慧, 郑斯成, 莫志超. 1986. 稳定同位素地球化学分析. 北京: 北京大学出版社.
- Burdett J W, Arthur MA, Richardson M. 1989. A Neogene seawater sulfur isotope age curve from calcareous pelagic microfossils. Earth and Planetary Science Letters, 94: 198~198.
- Crowe D E, Valley J W, Baker K L. 1990. Microanalysis of sulfur isotope

- ratios and zonation by laser microprobe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 2075~2092.
- Fry B, Silva S R, Kendall C, et al. 2002. Oxygen isotope corrections for online $\delta^{34}\text{S}$ analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 16(9): 854~858.
- Giesemann A, Jaeger H J, Norman A L, et al. 1994. Online Sulfur-Isotope Determination Using an Elemental Analyzer Coupled to a Mass Spectrometer. *Analytical Chemistry*, 66(18): 2816~2819.
- Grassineau N V, Matthey D P, Lowry D. 2001. Sulfur isotope analysis of sulfide and sulfate minerals by continuous flow-isotope ratio mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73(2): 220~225.
- Kester C L, Rye R O, Johnson C A et al. 2001 On-line Sulfur Isotope Analysis of Organic Material by Direct Combustion: Preliminary Results and Potential Applications. *Isotopes Environ Health Stud*, 37(1): 53~65.
- Pichimayer F and Blochberger K. 1988. Isotopenhäufigkeitsanalyse von Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel mittels Gerätekopplung Elementaranalysator-Massenspektrometer. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 311(2): 196~201
- Rees C E. 1978. Sulphur isotope measurements using SO_2 and SF_6 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(4): 383~389.
- Rumble D, Palin J M, Hoering TC. 1990. Laser fluorination sulfide minerals. *Washington Yearbk: Carnegie Inst*, 91: 30~34.
- Shuhei Ono, Boswell Wing, Douglas Rumble et al. 2006. High precision analysis of all four stable isotopes of sulfur(^{32}S , ^{33}S , ^{34}S and ^{36}S) at nanomole levels using a laser fluorination isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry. *Chemical Geology*, 225(1-2): 30~39.
- Yun M, Mayer B, Taylor SW. 2005. Delta ^{34}S measurements on organic materials by continuous flow isotope ratio mass spectrometry. *Rapid commun mass spectrum*, 19(11): 1429~1436.