

六氟化硫法测量 $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ 、 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 和 $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ 的方法研究

丁悌平 黎 红 张国柄 李廷河 李金城

(中国地质科学院矿床地质研究所)

内容提要: 六氟化硫法是测量硫同位素组成的新方法。与传统的二氧化硫法相比,六氟化硫法有灵敏度高,准确度高,能同时测定 $\delta^{33}\text{S}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{36}\text{S}$ 的优越性。

本文介绍了国内第一台同位素分析用的六氟化硫制样装置,并报导了对硫化银、黄铁矿、黄铜矿、陨硫铁、方铅矿和闪锌矿等天然硫化物用六氟化硫法进行硫同位素测定的结果。结果表明,我们的装置和方法达到了国际上现有的水平,并在操作的方便性、可靠性及样品适用范围方面有所改进。

主题词: 同位素 硫同位素 六氟化硫法 六氟化硫

目前硫同位素测量方法普遍采用 SO_2 法。 SO_2 法制样设备简单、操作方便、速度快、费时少,因而迅速得到推广。自Thode (1949) 创建这一方法以来,世界上已建立了成百个 SO_2 法硫同位素制样装置,发表了数以万计的数据,为硫同位素地球化学的发展做出了巨大的贡献。现在国外对于 SO_2 法仍在不断地进行改进^[1,2]。

硫同位素研究工作的深入发展,对硫同位素测量提出了某些新的要求,对此 SO_2 法已无法满足。例如, SO_2 法要求样品含有4mg以上的硫。然而,有些特殊的样品,如月岩,可提供的样品很少,一份样品往往只有2—3mg,乃至零点几毫克的硫。又如,在硫同位素测温研究中,由于 SO_2 法测量误差($\pm 0.2\%$)带来的测温误差就达30—50℃,不能令人满意。特别是对硫同位素异常和对硫同位素分馏机理作深入研究时,不但要做常规的 $\delta^{34}\text{S}$ 值测量,还要分析 $\delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta^{36}\text{S}$ 值。对此, SO_2 法却根本无能为力。

人们不得不寻找新的方法, SF_6 法于是应运而生。自1965年以来,国外一些研究者先后报导了用 F_2 作氟化剂制备 SF_6 的方法^[3-5]。1984年丁悌平和Rees对矿床的硫同位素也用 SF_6 法作过研究。

与 SO_2 法相比, SF_6 法有三大优点:①灵敏度高,样品用量小(只需 SO_2 法样品用量的1/10—1/100);②精度和准确度高,比 SO_2 法精度高一倍以上;③可以同时测量 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{36}\text{S}$ 值。

所有这些优点对硫同位素研究水平的进一步提高都是十分关键的。因此,各国同位素研究者对 SF_6 法的发展极为关注。当前除了用 SF_6 法对地质样品做一些测量外,对方法本身的研究集中于三个方面:①扩大 SF_6 法对样品的适应范围;②查明 SF_6 气体中所含杂质的性质和来源,寻找清除这些杂质的合适办法,以提高测量 $\delta^{36}\text{S}$ 值的精度;③加快制样速度,简化手续和提高可靠性。

我们的研究开始于1982年,经过几年的工作建立了国内第一个 SF_6 实验装置,并进行了一系列方法试验。我们的实验装置较前人的装置有所改进;实验方法研究也在某些方面得到了新的进展。本文对我们所做的工作和取得的成果加以较详细的讨论。

一、制样装置

我们的制样装置如图1所示。图1的左侧表示 SF_6 的制备和提取部分,包括反应器、 BrF_5 贮存瓶、废气冷阱、分离冷阱、压力表、电阻规管、金属阀门、金属连接管道、Ar气进气管道和废气处理管道;图1的右下侧表示色谱分离纯化部分,包括冷阱、色谱柱、热导池检测器、电阻规管、过滤器、氦气通道。

金属阀门和连接管道。

除反应器用纯镍做成外,其余冷阱、贮瓶和连结管道全部用不锈钢制成。阀门采用 Whity 二通和三通球阀。色谱柱用外径为6.3mm,壁厚1mm,长2m的紫铜管绕成,内装0.5nm分子筛。

系统的低真空获得采用旋片式机械泵,高真空获得采用以机械泵为前级的涡轮分子泵。全系统的动态真空为 5×10^{-6} 托。停止抽气24小时后,系统静态真空保持在 $2 \times 10^{-2} - 3 \times 10^{-3}$ 托。

图1右上方为氧同位素制样用的玻璃系统,与 SF_6 法无关。

与 Rees 的装置相比,本装置的反应器接头和色谱线路更便于操作,系统的真空度和稳定性更好,并增加了废气处理装置,以避免环境污染,保证制样的可靠性和安全性,提高制样速度和质量。

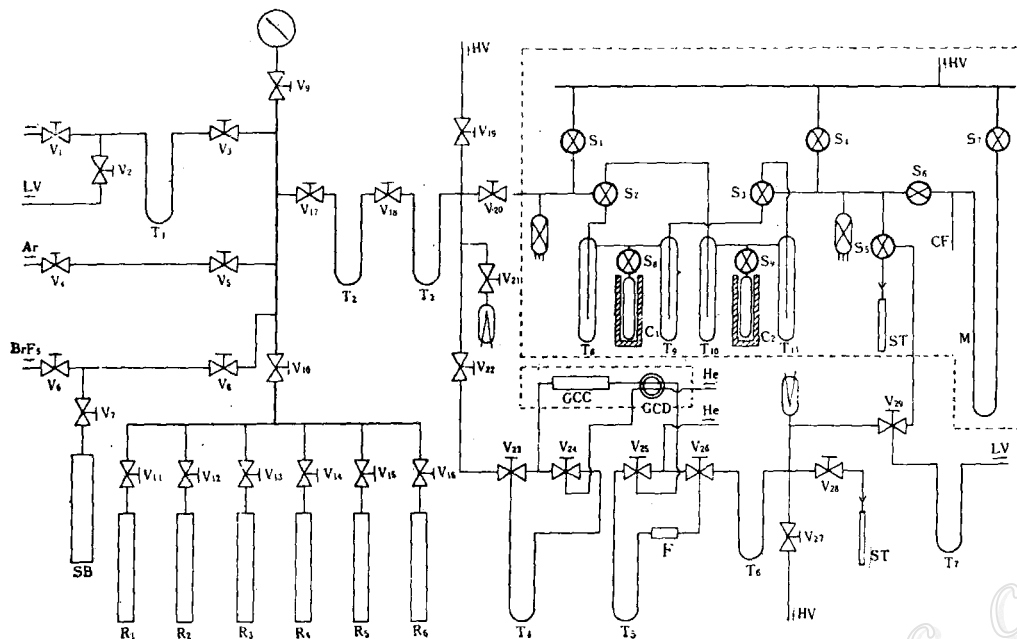


图1 硫氧同位素分析用的 SF_6 和 CO_2 制样装置图

R_1-R_6 —反应器; V_1-V_{20} —金属阀门; S_1-S_9 —玻璃活塞; T_1-T_{11} —冷阱; C_1-C_2 —转化器; CF_1 —冷指; M —U型压力计; SB — BrF_3 的贮气瓶; ST —样品管; GCC —气相色谱柱; GCD —气相色谱检测器; LV —通低真空; HV —通高真空; F —过滤器

Fig.1 . A preparation line of SF_6 and CO_2 for S and O isotope analyses.

R_1-R_6 —Reaction vessels; V_1-V_{20} —Whity valves; S_1-S_9 —Stopcocks; T_1-T_{11} —Cold traps; C_1-C_2 —Converters from O_2 to CO_2 ; CF_1 —Cold finger; M —Manometer; SB —Storage vessel of BrF_3 ; ST —Sample tube; GCC —Gas chromatograph column; GCD —Detector of gas chromatograph; LV —Low vacuum line; HV —High vacuum line; F —filter;

二、制样方法

我们的制样方法基本上采用了 Rees 的流程,但做了重要改进。

(一) 样品 参照 Rees 的经验,先对 Ag_2S 样品进行了制备 SF_6 的试验。 Ag_2S 每次氟化的取样量为2~3mg。许多样品,如有机硫、硫酸盐及岩石、土壤、空气和水中的硫,均需先转化为 Ag_2S ,再进行氟化。因此,做好 Ag_2S 样品是十分重要的。

此外,我们对黄铁矿、陨硫铁、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿等五种天然硫化物样品也进行了直接氟化的试验。对天然硫化物直接进行氟化而省去转化为 Ag_2S 的预备步骤有以下好处:①省掉了转化为 Ag_2S 的繁

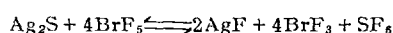
琐化学处理手续,提高了分析速度,降低了成本;②避免在转化为 Ag_2S 的过程中,对小量样品可能带来的污染和同位素分馏,保证数据的可靠性;③充分发挥 SF_6 法样品用量小的优越性。取样量可采用氟化最低需要量,不受转化为 Ag_2S 的化学流程的制约。这将减少挑样工作量和提高研究的精细程度。

直接用硫化物氟化制样时,取样量一般按含有0.3—0.4 mg的硫计算。必要时,取样量还可降低。用于直接氟化的硫化物,纯度要达到99%以上,磨细至-200目。样品中硅和碳的化合物含量要尽量低。在做 $\delta^{33}\text{S}$ 测量时,样品中基本上不能含碳(<1ppm)。

(二) 试剂纯化:我们使用的氟化剂是武汉化工研究所生产的 BrF_5 。这种 BrF_5 纯度不高,除含 BrF_3 外,还有大量杂质。质谱研究表明,杂质中含有相当多的 CF_4 、 SiF_4 和 SF_6 ,还有少量 SOF_2 、 SO_2F_2 、 SOF_4 、 C_2F_6 和 C_3F_8 之类杂质。这些杂质对于 SF_6 的质谱测量有明显的影响,因此在使用前必须对 BrF_5 试剂先进行纯化。

已知在常压下 BrF_5 的熔点为 -61.3°C ,沸点为 40.5°C ;而上述杂质的熔点为 $-80.4\sim-184^\circ\text{C}$,沸点为 $-29.4\sim-128^\circ\text{C}$ 。因此,我们选用乙醇-液氮混合液冷冻的办法对 BrF_5 进行纯化。在将冷冻液温度调到 -70°C 左右时, BrF_5 基本呈固态,蒸汽压极低;而 CH_4 、 SF_6 、 SiF_4 等杂质或基本呈气态,或蒸汽压很高。这时很容易使这些杂质分离。在真空装置中,多次用乙醇-液氮混合液冷冻、抽气,可将 BrF_5 试剂中杂质的含量降低到实验允许的范围以内。

(三) SF_6 气体的制备 制备 SF_6 气体的基本办法是,使纯化后的 BrF_5 与 Ag_2S 或其他硫化物在 $300\sim350^\circ\text{C}$ 的温度下,在真空密封装置中反应。如:



其基本步骤为:在天平上称取适量样品,用铝箔包裹后投入反应器。将反应器接回真空系统,抽真空,直至真空达到规定要求(< 2×10^{-5} 托),表明反应器接头密封良好,去气干净。

用扩散的办法将 BrF_5 贮瓶中的 BrF_5 逐一扩散到各反应器中。每个反应器中的 BrF_5 压力都大致相当 BrF_5 的饱和蒸汽压(常温下约为0.34MPa)。这时 BrF_5 量比反应需要量超过10倍以上。在一个反应器放入 BrF_5 后,应立即关闭反应器上的金属阀,以免造成少量 SF_6 逸失。连接管道中留下的 BrF_5 应冻回贮瓶。

在各反应器上套加热炉,将炉温控制在 $300\sim350^\circ\text{C}$ 之间,使样品与 BrF_5 反应。对 Ag_2S 只需加热3~4小时,对天然硫化物稍长。在我们的实验中,是利用夜间进行反应,反应时间约为14小时。在加热反应时,要保持反应器的冷却水畅通,以保护接头垫圈及反管器阀门,避免漏气。

(四) SF_6 气体的纯化 反应完毕后,对反应器中的 SF_6 产物需逐个进行纯化。

纯化的第一阶段采用冷冻分离的办法。即先用液氮将反应器冷冻,抽走液氮不能冷冻的杂质。然后用干冰-丙酮冷冻液代替液氮冷冻反应器,使 SF_6 和沸点相近的气体逸出,冻结到图1的分离冷阱 T_2 中,而残余的 BrF_5 和 BrF_3 等仍基本留在反应器中。采取液氮和干冰-丙酮交替冷冻的办法,对 SF_6 进行三次分离,最后将 SF_6 转到连接色谱系统的冷阱 T_4 中。这时的 SF_6 已经比较纯净,但还不能直接收进样品管,进行质谱分析。因为这时在 SF_6 中仍混有极微量的 BrF_5 。不把这些 BrF_5 除去,它将与样品管玻璃和活塞油反应,生成 SiF_4 、 CF_4 、 C_2F_6 和 C_3F_8 等杂质,影响 SF_6 的同位素质谱测定。因此对 SF_6 必须进一步纯化。

要除掉 SF_6 气体中混入的极微量的 BrF_5 ,最好的办法也许是使它与某种试剂反应。这种试剂不与 SF_6 反应,而与 BrF_5 完全反应,生成固体产物,或能为干冰-丙酮完全冷冻的气体以及液氮不冷冻气体。我们设想 K_2O 或 CaO 也许可用于此目的,但尚未作实验验证。

目前我们仍采用Rees的色谱分离方法。由实践经验,我们认为这种方法的实质是:使混在 SF_6 气体中的微量 BrF_5 与色谱中的分子筛反应,再利用不同气体通过色谱柱的速度不同,将反应产生的杂质气体与 SF_6 分离。在此过程中,由试剂中带来的极少量的氟碳化合物杂质,也得到进一步纯化。经一次色谱分离的 SF_6 气体,在作 $\delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 测量时,已能给出足够好的结果。但若测量 $\delta^{36}\text{S}$ 时,有时要作二次乃至多次纯化。

(五) 废气的处理 每次氟化和 SF_6 纯化工作完毕后, 都要对残留在反应器和管通中的 BrF_5 、 BrF_3 和其他有害杂质气体加以处理。我们的办法是: 将这些杂质用液氮冷冻法转移到废气冷阱 T_1 中, 然后用氮气将这些化冻后的废气吹到放在通风橱内的石灰水桶中。 BrF_5 、 BrF_3 等会与石灰水反应生成 CaF_2 和 CaBr_2 以及 O_2 。这样处理废气, 比较方便、安全, 避免污染环境。

三、质谱测量

(一) 在硫同位素质谱测量中采用 SF_6 与 SO_2 的差别 如前所述, 用 SF_6 作质谱测量气体、硫同位素, 较用 SO_2 有三大优越性。Rees (1978) 指出, 用 SF_6 和 SO_2 测量硫同位素有两个差别:

1. SO_2 气体粘滞性强, 它吸附在质谱管道壁上较难抽走。因此, 在待测样品的气体与参考气体切换时, 会发生记忆效应, 而影响测量的精度和准确性。相反, SF_6 气体粘滞性小, 容易抽走, 其记忆效应可忽略不计, 因而测量精度和准确度较高。

2. 更为重要的差别是, 在用 SO_2 作测量气体时, 不论是测量 SO_2^+ , 还是 SO^+ , 都包含有氧同位素的影响, 必须作氧同位素修正。因为这种修正不可能绝对准确, 势必影响同位素测量的精度和准确度。相反, 用 SF_6 作测量气体时, 由于 F 只有原子量为 19 的一种原子, 没有其他同位素, 因此无需作同位素修正。故 SF_6 法的精度和准确度较 SO_2 法好得多。尤其是在测量 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{36}\text{S}$ 时, SF_6 的这一优越性更为突出。

为了使这一点更易理解, 下面进一步做一些分析。我们知道, 通常用 δ 值, 即样品中某同位素比值相对于标准中同种比值的千分偏差, 来表示样品的同位素组成。如:

$$\delta^{34}\text{S}(\text{‰}) = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{样品}} - (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{标准}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{标准}}} \right] \times 1000$$

这个值是通过将由样品制备的气体与由标准制备的气体在质谱计中作直接比较, 或将由样品制备的气体与用标准标定过的某种参考气体进行比较而求得的。如:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{样}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}(1 + \delta^{34}\text{S}_{\text{参}}/1000) + \delta^{34}\text{S}_{\text{参}}$$

式中: $\delta^{34}\text{S}_{\text{样}}$ 表示样品相对于标准的 δ 值;

$\delta^{34}\text{S}_{\text{参}}$ 表示参考气体相对于标准的 δ 值;

$\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$ 表示样品相对于参考气的 δ 值。

但在质谱测量时, 直接测定的并不是同位素比值的千分偏差, 而是质量不同的两组离子的比值的千分偏差。

(1) 表 1 列出了在用 SO_2^+ 测量时, 在质谱中出现的各种质量的离子的种类。

表 1 同位素不同的 SO_2^+ 离子的种类

Table 1 Isotopic species of SO_2^+

质量数 MASS NO.	不同同位素的 SO_2^+ 离子 ISOTOPIC SPECIES			
64	<u>$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$</u>			
65	<u>$^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$</u>	<u>$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$</u>		
66	<u>$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$</u>	<u>$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$</u>	$^{32}\text{S}^{17}\text{O}^{17}\text{O}^+$	$^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$
67	<u>$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$</u>	<u>$^{32}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$</u>	$^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$	$^{33}\text{S}^{17}\text{O}^{17}\text{O}^+$
68	<u>$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$</u>	<u>$^{32}\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^+$</u>	<u>$^{33}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$</u>	<u>$^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$</u>
69	<u>$^{34}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$</u>	<u>$^{32}\text{S}^{18}\text{O}^{18}\text{O}^+$</u>	<u>$^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$</u>	
70	<u>$^{34}\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^+$</u>	<u>$^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$</u>	<u>$^{36}\text{S}^{17}\text{O}^{17}\text{O}^+$</u>	
71	<u>$^{36}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$</u>			
72	<u>$^{36}\text{S}^{18}\text{O}^{18}\text{O}^+$</u>			

注: 下面划实线的为同位素测量时必须考虑的离子

A. 在用双接收器测量 $\delta^{34}\text{S}$ 时, 实测的是质量为66的离子跟其他质量的离子之比值的千分偏差 $\delta 66$ 。

根据 Rees (1978), $\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$ 与 $\delta 66_{\text{样-参}}$ 有如下关系:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}} = \delta 66_{\text{样-参}} K_{33} [1 + 2K_{34} + K']$$

式中: $K_{34} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{参}} / (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{参}}$;

$$K_{33} = 1 + 0.5(^{33}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{参}} / [1 + (^{33}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{参}}]$$

$$K' = \delta^{34}\text{S}_{\text{参}} + 2K_{34}\delta^{18}\text{O}_{\text{参}} - \beta_{34}(1 + 2K_{34}) + 2K_{34}(\alpha'_{18} - \alpha'_{34})$$

其中 β_{34} 为制备 SO_2 过程中的同位素效应; α'_{18} 为质谱进样和电离过程中的氧同位素效应; α'_{34} 为质谱进样和电离过程中的硫同位素效应。

B. 在用三接收器测量 SO_2^+ 的 $\delta^{34}\text{S}$ 时, 测量的是质量为66的离子跟质量为64的离子之比值的差, 此时 K_{33} 为 1。故 $\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}} = \delta 66_{\text{样-参}} [1 + 2K_{34} + K']$ 。由上面的式子可以看出, 在用 SO_2^+ 测定硫同位素组成时, 涉及一系列同位素校正系数。所有这些都影响测量的精度和准确度。在测量 $\delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta^{36}\text{S}$ 时, 由于误差过大, 几乎不能得出正确的结果。

(2) 下面来看用 SF_5^+ 做质谱测量气体的情况: 当质量分别为 127、128、129、131 时, 不同同位素的 SF_5^+ 离子分别为 $^{32}\text{S}^{19}\text{F}_5^+$ 、 $^{33}\text{S}^{19}\text{F}_5^+$ 、 $^{34}\text{S}^{19}\text{F}_5^+$ 、 $^{36}\text{S}^{19}\text{F}_5^+$ 。

A. 在用双接收器测量 $\delta^{34}\text{S}$ 时, 实测的质量为 129 的离子跟其它质量的离子比值的千分偏差 $\delta 129$ (根据 Rees, 1978)。此时 $\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$ 与 $\delta 129_{\text{样-参}}$ 有如下关系:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}} = \delta 129_{\text{样-参}} \cdot K_{33}$$

式中: $K_{33} = 1 + 0.5(^{33}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{参}} / [1 + (^{33}\text{S} + ^{32}\text{S})_{\text{参}}]$

B. 在用三接收器测量时, 实测的是质量为 129 的离子与质量为 127 的离子的比值的千分偏差 $\delta 129$ 。此时 $\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}} = \delta 129_{\text{样-参}}$ 。由上述式子可以看出在用 SF_5^+ 离子测量 $\delta^{34}\text{S}$ 时, 只要做参考气 $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比值影响的修正 (用双接收器), 或甚至无须修正 (用三接收器)。因此, 很明显, SF_6 法可得到比 SO_2 法好得多的结果。

对于用 SF_5^+ 测量 $\delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta^{36}\text{S}$, 可以导出类似于 $\delta^{34}\text{S}$ 的公式: $\delta^{33}\text{S}_{\text{样-参}} = \delta 128_{\text{样-参}}$; $\delta^{36}\text{S}_{\text{样-参}} = \delta 131_{\text{样-参}}$ 。因此, 用 SF_6 可精确地测量 $\delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta^{36}\text{S}$ 值。

(3) 在用 SF_6 作质谱分析气体时, 还有一点不同, 就是在离子源中电离的效率比 SO_2 气体高。这是 SF_6 法灵敏度比 SO_2 法高的重要原因之一。但是这种现象的观察目前还是定性的, 尚未得出定量的关系。

(二) 本研究的质谱测量方法 在这次研究中, 用 MAT-251EM 质谱计对制备并纯化的 SF_6 气体进行测量。我们的质谱有 8 个接收器, 其中 4 个接收器的排列是专为 SF_6 的测定而设计的。

测量时用北京市劳动保护研究所提供的钢瓶 SF_6 作质谱参考气。在测量 $\delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 时, 参考气曾用液氮和乙醇-液氮冷冻加以纯化。在测量 $\delta^{36}\text{S}$ 时, 还对参考气用色谱进行纯化。质谱扫描和测定表, 这种 SF_6 参考气纯度较高, 同位素比值稳定。

测量 $\delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 时, 离子流强度设在 3V 档, 同时测 $\delta 128$ 和 $\delta 129$ 值。每次测量时测 10 组数据, 质谱分析精度优于 8/10 万。

由于质谱计本底低, 阀门渗漏极小 (仅为进样量的 6/10 万), 对 δ 值测量几乎没有影响, 无需作记忆效应和阀门交混效应的修正。因为对质量为 127、128、129 的三种离子分别接收, 故也无需作同位素修正。由质谱测出的 $\delta 128$ 值即代表 $\delta^{33}\text{S}$ 值, 测出的 $\delta 129$ 值即代表 $\delta^{34}\text{S}$ 值。

在测量 $\delta^{36}\text{S}$ 值时, 离子流强度设在 5—6 V 档, 同时测量 $\delta^{34}\text{S}$ 值。每次也测 10 组数据, $\delta^{36}\text{S}$ 质谱测量的精度为 3/10000 到 4/10000。

四、实验结果及讨论

我们的实验分三个阶段进行: 第一个阶段是试剂纯化条件、反应条件和 SF_6 气体提取及对纯化步骤进行试验, 找出最佳条件。第二阶段, 采用选定的程序进行 22 次氟化试验, 对 Ag_2S 和其他几种天然硫化物进

行氟化制样和 $\delta^{33}\text{S}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 测定。氟化试验,除一次(因夜间冷却水中断)失败外,其余21次均获得很好的结果。第三阶段,对几个 Ag_2S 样品进行氟化制样和 $\delta^{34}\text{S}$ 、 $\delta^{33}\text{S}$ 测定,探索将 SF_6 纯化到满足 $\delta^{36}\text{S}$ 测量要求的方法。下面对试验的结果加以说明和讨论。

(一) 用 SF_6 法测定 $\delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 的结果:

1. 对 Ag_2S 样品的试验结果: 表2列出对室内工作标样(一国产 Ag_2S 化学试剂)所做的18次制样和质谱分析结果。18个 $\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$ 值的平均值为 $-5.85 \pm 0.10\%$, $\delta^{33}\text{S}_{\text{样-参}}$ 的平均值为 $-3.02 \pm 0.09\%$ 。

表2 用 SF_6 法分析实验室 Ag_2S 工作标样的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$ 和 $\delta^{33}\text{S}_{\text{样-参}}$ 的结果
Table 2. $\delta^{34}\text{S}$ (re) and $\delta^{33}\text{S}$ (re) values of Ag_2S working standard analysed by using SF_6 method

分析号 Analytic No.	样品 Sample	样品性质 Nature of sample	样品量(mg) Weight of sample	$\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$ (‰)	$\delta^{33}\text{S}_{\text{样-参}}$ (‰)
FS85-					
503	工作标准	Ag_2S	2.50	-5.93	-3.15
504	工作标准	Ag_2S	2.82	-5.79	-3.04
505	工作标准	Ag_2S	2.85	-5.76	-3.03
601	工作标准	Ag_2S	2.80	-5.69	-2.95
603	工作标准	Ag_2S	4.10	-5.95	-3.08
605	工作标准	Ag_2S	3.30	-5.92	-3.05
702	工作标准	Ag_2S	2.54	-5.76	-2.90
704	工作标准	Ag_2S	2.45	-5.88	-3.14
705	工作标准	Ag_2S	3.02	-5.93	-3.02
801	工作标准	Ag_2S	2.45	-5.69	-2.98
802	工作标准	Ag_2S	2.98	-5.94	-3.06
803	工作标准	Ag_2S	3.10	-6.00	-3.12
902	工作标准	Ag_2S	2.45	-5.77	-2.93
904	工作标准	Ag_2S	2.61	-5.74	-2.83
905	工作标准	Ag_2S	2.53	-5.88	-2.94
2101	工作标准	Ag_2S	2.60	-5.90	-3.05
2203	工作标准	Ag_2S	2.90	-5.91	-3.05
2205	工作标准	Ag_2S	2.53	-5.87	-3.02
平均				-5.85 ± 0.10	-3.02 ± 0.09

表3列出了对Rees的 S_{15} Ag_2S 标样的测定结果。15次氟化和质谱分析得出其 $\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$ 平均值为 $-4.21 \pm 0.06\%$, $\delta^{33}\text{S}_{\text{样-参}}$ 平均值为 $-2.20 \pm 0.09\%$ 。

上述两个样品分析结果表明我们的装置和方法,对于 Ag_2S 样品已达到了Rees所报导的分析精度($\pm 0.07\% \sim \pm 0.1\%$)。

表4列出了对Rees的 S_2 Ag_2S 标样的实验结果。15次氟化和测定得出其 $\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$ 值平均为 $-24.14 \pm 0.18\%$, $\delta^{33}\text{S}_{\text{样-参}}$ 平均值为 $-12.42 \pm 0.12\%$ 。该样品的重现性较前两个样品差,这与Rees原来的结论,即 S_2 Ag_2S 标样的同位素均匀性较差是一致的。

2. 对几种天然硫化物直接氟化制样所得试验结果: 表5列出了对国内现用的标2黄铁矿(LTB-2)和国际标样CDT的实验结果。

对LTB-2黄铁矿的8次分析,有4次是直接对原样氟化,得出 $\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$ 平均值为 $-25.13 \pm 0.14\%$, $\delta^{33}\text{S}_{\text{样-参}}$ 平均值为 $-13.09 \pm 0.10\%$ 。其余4次是用由LTB-2黄铁矿制备的 Ag_2S 氟化制样,得出的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$

表3 用 SF_6 法分析Rees的 S_{15} 标样的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{Ree}}-\delta$ 和 $\delta^{33}\text{S}_{\text{Ree}}-\delta$ 的实验结果
Table 3. $\delta^{34}\text{S}(\text{re})$ and $\delta^{33}\text{S}(\text{re})$ values of Rees's S_{15} Ag_2S standard analysed by using SF_6 method

分析号 Analytic No.	样品号 Sample No.	样品性质 Nature of sample	样品量(mg) Weight of sample	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Ree}}-\delta$ (‰)	$\delta^{33}\text{S}_{\text{Ree}}-\delta$ (‰)
FS85-					
502	S_{15} 标样	Ag_2S	3.00	-4.20	-2.16
604	S_{15} 标样	Ag_2S	2.75	-4.13	-2.16
701	S_{15} 标样	Ag_2S	2.48	-4.06	-2.20
805	S_{15} 标样	Ag_2S	2.45	-4.08	-2.21
903	S_{15} 标样	Ag_2S	2.54	-4.29	-2.16
1004	S_{15} 标样	Ag_2S	3.80	-4.20	-2.19
1102	S_{15} 标样	Ag_2S	3.97	-4.25	-2.23
1205	S_{15} 标样	Ag_2S	3.73	-4.25	-2.17
1302	S_{15} 标样	Ag_2S	2.96	-4.21	-2.24
1403	S_{15} 标样	Ag_2S	3.00	-4.24	-2.21
1603	S_{15} 标样	Ag_2S	2.49	-4.26	-2.25
1805	S_{15} 标样	Ag_2S	2.58	-4.26	-2.23
2103	S_{15} 标样	Ag_2S	2.77	-4.24	-2.21
2201	S_{15} 标样	Ag_2S	3.14	-4.24	-2.19
平均				-4.21 ± 0.06	-2.20 ± 0.03

表4 用 SF_6 法分析Rees的 S_2 标样的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{Ree}}-\delta$ 和 $\delta^{33}\text{S}_{\text{Ree}}-\delta$ 的实验结果
Table 4. $\delta^{34}\text{S}(\text{re})$ and $\delta^{33}\text{S}(\text{re})$ values of Rees's S_2 Ag_2S standard analysed by using SF_6 method

分析号 Analytic No.	样品号 Sample No.	样品性质 Nature of sample	样品量(mg) Weight of sample	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Ree}}-\delta$ (‰)	$\delta^{33}\text{S}_{\text{Ree}}-\delta$ (‰)
FS85-					
501	S_2 标样	Ag_2S	2.45	-23.90	-12.31
602	S_2 标样	Ag_2S	3.65	-24.17	-12.42
703	S_2 标样	Ag_2S	2.59	-24.35	-12.53
804	S_2 标样	Ag_2S	2.38	-24.13	-12.44
901	S_2 标样	Ag_2S	2.54	-23.83	-12.13
1005	S_2 标样	Ag_2S	2.89	-24.25	-12.43
1101	S_2 标样	Ag_2S	3.56	-23.88	-12.30
1204	S_2 标样	Ag_2S	2.49	-24.26	-12.46
1301	S_2 标样	Ag_2S	3.45	-24.07	-12.41
1501	S_2 标样	Ag_2S	2.61	-23.99	-12.40
1704	S_2 标样	Ag_2S	2.52	-24.33	-12.52
2105	S_2 标样	Ag_2S	2.79	-24.12	-12.36
2202	S_2 标样	Ag_2S	2.77	-24.37	-12.57
2302	S_2 标样	Ag_2S	3.00	-24.31	-12.54
2405	S_2 标样	Ag_2S	2.65	-24.20	-12.52
平均				-24.14 ± 0.18	-12.42 ± 0.12

表 5 用SF₆法分析LTB-2和CDT的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$ 和 $\delta^{33}\text{S}_{\text{样-参}}$ 的实验结果
Table 5. $\delta^{34}\text{S}$ (er) and $\delta^{33}\text{S}$ (er) values of LTB-2 pyrite and CDT analysed by using SF₆ method

分 析 号 Analytic No.	样 品 号 Sample No.	样 品 性 质 Nature of sample	样 品 量 (mg) Weight of sample	$\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$ (‰)	$\delta^{33}\text{S}_{\text{样-参}}$ (‰)
FS85-					
1002	LTB-2	Ag ₂ S	2.63	-25.01	-13.00
1003	LTB-2	Ag ₂ S	2.80	-25.18	-13.13
1103	LTB-2	Ag ₂ S	3.42	-25.19	-13.01
1104	LTB-2	Ag ₂ S	2.84	-25.04	-13.01
1203	LTB-2	黄铁矿	0.62	-25.20	-13.16
1303	LTB-2	黄铁矿	0.80	-25.03	-12.97
1304	LTB-2	黄铁矿	0.68	-25.00	-13.03
1305	LTB-2	黄铁矿	0.75	-25.30	-13.18
平均				-25.13 ±0.10	-13.06 ±0.08
FS85-					
2004	CDT	陨硫铁	1.10	-26.87	-13.93
2104	CDT	陨硫铁	1.00	-26.91	-14.07
2204	CDT	陨硫铁	0.90	-26.78	-13.90
2205	CDT	陨硫铁	0.90	-26.86	-13.89
2304	CDT	陨硫铁		-26.82	-13.97
2401	CDT	陨硫铁	1.00	-26.70	-13.94
2403	CDT	陨硫铁	1.20	-26.76	-13.91
平均				-26.81 ±0.07	-13.93 ±0.04

平均值为 $-25.13 \pm 0.07\%$ ， $\delta^{33}\text{S}$ 平均值为 $-13.04 \pm 0.06\%$ 。从这些数据可以看出直接氟化黄铁矿测得的值与先转为Ag₂S再氟化得出的值十分一致。但从SF₆法的角度来看LTB-2黄铁矿的均匀性还不够好，不适于作为基本标准样品。

对硫同位素国际标样CDT直接氟化，测得7组数据，其 $\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$ 平均值为 $-26.81 \pm 0.07\%$ ， $\delta^{33}\text{S}_{\text{样-参}}$ 平均值为 $-13.93 \pm 0.04\%$ 。结果表明该样品均匀性很好。

表6列出了对某方铅矿样品 (Tao-13)、某闪锌矿样品 (Tao-64) 和某黄铜矿样品 (M-6) 进行分析的结果。

对Tao-13方铅矿做了6次氟化，测得其 $\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$ 平均值为 $-35.38 \pm 0.03\%$ ， $\delta^{33}\text{S}_{\text{样-参}}$ 平均值为 $-18.43 \pm 0.06\%$ 。

对Tao-64闪锌矿的6次氟化，测得其 $\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$ 平均值为 $-32.59 \pm 0.05\%$ ， $\delta^{33}\text{S}_{\text{样-参}}$ 平均值为 $-16.96 \pm 0.07\%$ 。

对M-6黄铜矿6次氟化，得出 $\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$ 平均值为 $-27.42 \pm 0.04\%$ ， $\delta^{33}\text{S}_{\text{样-参}}$ 平均值为 $-14.26 \pm 0.05\%$ 。

以上分析结果表明，用这些常见硫化物直接氟化制备SF₆，其分析精度可以达到用Ag₂S制样同等的水平。

3. 已分析的样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 和 $\delta^{33}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值，及 $\delta^{33}\text{S}_{\text{CDT}}$ 与 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 的关系：表7列出了已分析样品之 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 和 $\delta^{33}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值。这些值是用下列公式算出的：

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{参-CDT}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{参-样}} + \delta^{34}\text{S}_{\text{样-CDT}} + \delta^{34}\text{S}_{\text{参-样}} \times \delta^{34}\text{S}_{\text{样-CDT}} \times 10^{-3}$$

表6 用 SF_6 法分析某些方铅矿、闪锌矿和黄铜矿的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$ 和 $\delta^{33}\text{S}_{\text{样-参}}$ 的实验结果
Table 6. $\delta^{34}\text{S}$ (re) and $\delta^{33}\text{S}$ (re) values of a galena, a sphalerite and a chalcopyrite analysed by using SF_6 method

分析号 Analytic No.	样品号 Sample No.	样品性质 Nature of sample	样品重量 Weight of sample	$\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$ (%)	$\delta^{33}\text{S}_{\text{样-参}}$ (%)
FS85-					
1401	Tao-13	方铅矿	3.35	-35.37	-18.40
1402	Tao-13	方铅矿	2.62	-35.42	-18.54
1504	Tao-13	方铅矿	2.52	-35.32	-18.39
1505	Tao-13	方铅矿	2.61	-35.37	-18.44
1601	Tao-13	方铅矿	2.41	-35.39	-18.41
1602	Tao-13	方铅矿	2.45	-35.39	-18.41
				-35.38	-18.43
				± 0.03	± 0.06
FS85-					
1502	Tao-64	闪锌矿	1.58	-32.61	-17.02
1503	Tao-64	闪锌矿	1.13	-32.53	-16.83
1604	Tao-64	闪锌矿	1.55	-32.61	-16.95
1605	Tao-64	闪锌矿	1.41	-32.62	-17.01
1701	Tao-64	闪锌矿	1.18	-32.62	-16.95
1702	Tao-64	闪锌矿	1.35	-32.51	-16.98
				-32.59	-16.96
				± 0.05	± 0.07
FS85-					
1703	M-6	黄铜矿	1.00	-27.42	-14.21
1705	M-6	黄铜矿	1.00	-27.43	-14.25
1801	M-6	黄铜矿	1.00	-27.36	-14.24
1802	M-6	黄铜矿	1.00	-27.39	-14.25
1803	M-6	黄铜矿	0.95	-27.37	-14.25
1804	M-6	黄铜矿	1.00	-27.47	-14.36
				-27.42	-14.26
				± 0.04	± 0.05

表7 所分析样品之 $\delta^{34}\text{S}$ (CDT)和 $\delta^{33}\text{S}$ (CDT)值
Table 7. The $\delta^{34}\text{S}$ (CDT) and $\delta^{33}\text{S}$ (CDT) of samples analyzed

样品名称	$\delta^{33}\text{S}_{\text{样-参}}$ (%)	$\delta^{33}\text{S}$ (CDT) (%)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{样-参}}$ (%)	$\delta^{34}\text{S}$ (CDT) (%)
Ag_2S 标样	-3.02	11.07	-5.85	21.54
$\text{S}_2\text{Ag}_2\text{S}$	-12.42	1.53	-24.14	2.74
$\text{S}_{15}\text{Ag}_2\text{S}$	-2.20	11.90	-4.21	23.22
LTB-2黄铁矿	-13.09	0.86	-25.13	1.73
Tao-13方铅矿	-18.43	-4.56	-35.38	-8.80
Tao-64闪锌矿	-16.96	-3.07	-32.59	-5.99
M-6黄铜矿	-14.26	-0.33	-27.42	-0.63
CDT	-13.93	0	-26.81	0
质谱参考气 SF_6	0	14.13	0	27.55

由此得

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{样}-\text{CDT}} = \frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{样}-\text{CDT}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{参}-\text{样}}}{1 + \delta^{34}\text{S}_{\text{参}-\text{样}} \times 10^{-3}}$$

式中: $\delta^{34}\text{S}_{\text{样}-\text{CDT}}$ 表示样品相对CDT的 $\delta^{34}\text{S}$ 值;

$\delta^{34}\text{S}_{\text{参}-\text{CDT}}$ 表示质谱参考气相对CDT的 $\delta^{34}\text{S}$ 值;

$\delta^{34}\text{S}_{\text{参}-\text{样}}$ 为质谱参考气相对样品之 $\delta^{34}\text{S}$ 值。

对于 $\delta^{33}\text{S}_{\text{CDT}}$ 的计算公式相应为:

$$\delta^{33}\text{S}_{\text{样}-\text{CDT}} = \frac{\delta^{33}\text{S}_{\text{样}-\text{CDT}} - \delta^{33}\text{S}_{\text{参}-\text{样}}}{1 + \delta^{33}\text{S}_{\text{参}-\text{样}} \times 10^{-3}}$$

表7所列值中, S_2 、 S_{15} 的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值较Rees原报导值2.52‰、23.01‰分别仅相差0.21‰和0.22‰。1985年,我们在Rees原来所在的Thode实验室,对 S_{15} 重新作了测定,得出的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值为22.50‰。经与该实验室技术员Baliat核对,得知该室现在所用的 S_{15} 硫化银已不是Rees原来测量过的样品。原来的样品已经用尽。现在的 $\text{S}_{15}\text{Ag}_2\text{S}$ 是Baliat后来用同一自然硫样品与银混和烧制,重新制得的。对表7中第5行列出的Tio-13方铅矿样品,在1980年曾在Rees的装置上作过测量,得到其 $\delta^{34}\text{S}$ 值为-8.35‰。这次测得的 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为-8.80‰,与原结果基本一致。上述情况表明,我们的装置与Rees的装置得到的分析结果基本吻合。

这次我们对LTB-2黄铁矿测得其 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值为1.73‰,较国内采用值低0.11‰。在Thode实验室对该样品的3次测量得出 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 平均值为1.5‰。测量的标准偏差也较大。对该标准曾在国外多个实验室用 SO_2 法作过测定,得出的值由1.39到1.60不等。以上情况表明,该样品均匀性不够好,定值也欠准确,不能满足作为国家级硫同位素标准样品的要求。

对表7所列各样品之 $\delta^{33}\text{S}_{\text{CDT}}$ 和 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值之间的关系进行了计算,得出其关系为 $\delta^{33}\text{S}_{\text{CDT}} = 0.522\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \pm 0.0213\text{‰}$ 。这个结果与Hulston和Thode (1965)的结果及Thode和Rees (1971)的结果基本相似,只是斜率略高。这也许与他们的样品分别为陨石样品和月岩样品,而我们的样品代表范围更广有关。

(二) 对某些样品进行 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{33}\text{S}$ 测量的结果 这次我们将由 S_2 、 Ag_2S 样品和本室 Ag_2S 工作标准制备的 SF_6 气体相对质谱 SF_6 参考气体进行了 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{33}\text{S}$ 对比测定。

表8表示只对产生的 SF_6 气体进行1次色谱纯化时测量的结果。由表中的结果可以看出,只进行1次色谱纯化,得到的各样品之 $\delta^{129}\text{Xe}$ 值相对稳定,但其 $\delta^{131}\text{Xe}$ 值却变化很大。进一步分析可以看出,每次氟

表8 对产生的 SF_6 只进行一次纯化,对两个 Ag_2S 样品的 $\delta^{129}\text{Xe}$ 和 $\delta^{131}\text{Xe}$ 分析的结果

Table 8. $\delta^{129}(\text{re})$ and $\delta^{131}(\text{re})$ results of two Ag_2S samples by analysing SF_6 , which was purified by GC for only one time

分析号 Analytic No.	样品号 Sample No.	样品性质 Nature of sample	通过色谱顺序 The order of through GC	$\delta^{129}\text{Xe}$ -参 (‰)	$\delta^{131}\text{Xe}$ -参 (‰)
FS-86-101	S_2 标样	Ag_2S	1	-24.62	-50.27
-102	S_2 标样	Ag_2S	2	-24.70	-35.93
-103	S_2 标样	Ag_2S	3	-24.72	-37.13
FS-87-101	S_2 标样	Ag_2S	1	-24.62	-48.28
-102	S_2 标样	Ag_2S	2	-24.64	-33.62
-103	S_2 标样	Ag_2S	3	-25.05	-16.55
-203	实验室工作标准	Ag_2S	1	-6.07	-16.05
-204	实验室工作标准	Ag_2S	2	-6.15	56.79
-205	实验室工作标准	Ag_2S	3	-6.05	58.50
-201	实验室工作标准	Ag_2S	4	-5.92	95.13
-202	实验室工作标准	Ag_2S	5	-5.78	65.23

化时, 第一个通过色谱的样品, 其 $\delta^{131}\text{样-参}$ 与 $\delta^{129}\text{样-参}$ 的比值接近于2, 而后通过的样品的 $\delta^{131}\text{样-参}$ 与 $\delta^{129}\text{样-参}$ 之间则不服从这种关系。上述情况表明, 在制备的 SF_6 气体中仍然存在着某些杂质, 它们对于 δ^{131} 值的测量有严重干扰。

前已提到, 在对 BrF_5 试剂中的干冰-丙酮不冷冻气体杂质进行质谱扫描时, 我们发现其中含有大量 SF_6 、 CF_4 、 SiF_4 以及少量产生 C_2F_5^+ 、 C_3F_5^+ 离子的杂质。在对试剂反复纯化过程中, 这些杂质的含量大大降低, 对于 δ^{129} 的测定已无可觉察干扰。但是由于 ^{36}S 的天然同位素丰度极低(仅为0.014‰), 而 $^{12}\text{C}_3\text{F}_5^+$ 的质量与 $^{36}\text{SF}_5^+$ 的质量恰好相同(同为131), 在质谱测量中互相重叠。极少量能产生 C_3F_5^+ 杂质的存在就要对 $\delta^{33}\text{S}$ 的测量带来严重的影响。例如, 只要在制备的 SF_6 中含有千万分之一的能产生 C_3F_5^+ 杂质(如 C_3F_8), δ^{131} 测量就要变化0.7‰左右。因此在 $\delta^{36}\text{S}$ 测量中, 如何把 C_3F_8 等产生 C_3F_5^+ 的杂质降到不影响测量的程度是一项严峻的任务。

每天第一个通过色谱的样品, 在质谱测量中给出较满意的结果, 这表明在经过一夜的加热和 He 气冲洗之后, 色谱柱(装0.5nm分子筛)具有使 SF_6 与 C_3F_8 之类杂质分离的能力。以后的样品, 给出的结果不理想, 表明干扰杂质在色谱柱中停留时间较长, 前一样品的杂质对以后通过的 SF_6 气体有很大的沾染。

为了验证上述判断, 并解决杂质分离问题, 我们在对色谱柱进行冲洗处理后, 将分析过的 SF_6 从质谱贮气瓶中回收到样品管中, 返回色谱系统进行再次、乃至第三次纯化。试验的结果列于表9。由表9表明, 经过再次和第三次色谱纯化, 对 $^{36}\text{SF}_5^+$ 测量有干扰的杂质的含量均可降到允许的限度之下, 而对样品 ^{36}S 的测量给出可信的结果。

表9 对制备的 SF_6 气体进行多次纯化所测得的 $\delta^{129}\text{样-参}$ 和 $\delta^{131}\text{样-参}$ 结果
Table 9. $\delta^{129}(\text{re})$ and $\delta^{131}(\text{re})$ results of Ag_2S working standard by analysing SF_6 which was purified by GC for more than one times

分析号 Analytic No.	样品号 Sample No.	样品性质 Nature of sample	第一次色谱纯化 $\delta^{129}\text{样-参}$ $\delta^{131}\text{样-参}$ (‰) (‰)	第二次色谱纯化 $\delta^{129}\text{样-参}$ $\delta^{131}\text{样-参}$ (‰) (‰)	第三次色谱纯化 $\delta^{129}\text{样-参}$ $\delta^{131}\text{样-参}$ (‰) (‰)
Ps-87-203	工作标样	Ag_2S	-6.07 -16.05		
204	工作标样	Ag_2S	-6.15 56.79	-5.92 -14.34	
205	工作标样	Ag_2S	-6.05 58.50	-6.01 -14.25	
302	工作标样	Ag_2S	-6.03 14.16	-6.00 -7.36	-5.94 -14.82
402	工作标样	Ag_2S	-5.96 76.98	-5.95 -12.54	

研究表明, 在现有情况下, 采用我们的装置和方法, 在测量 $\delta^{36}\text{S}$ 时要持慎重态度。必须要在用干净色谱柱对制备的 SF_6 气体进行反复纯化的情况下, 才能确定一种样品具有 $\delta^{36}\text{S}$ 的正异常值。如果某样品具有负异常值(即 $\delta^{36}\text{S}$ 小于1.9倍的 $\delta^{36}\text{S}$ 值), 则可较容易地确定。

Rees在进行 $\delta^{36}\text{S}$ 值测量时, 也是采用了用干净色谱柱对 SF_6 气体进行再次和多次纯化的方法, 但他对这样做的理由未做具体深入的说明。

上述办法仍然比较费时, 找到更有效和更易掌握的分离干扰杂质的办法, 仍是今后研究的方向。

五、结 论

通过装置性能测定和方法试验结果, 可得出以下结论:

1. 所研制的国内第一台 SF_6 制样装置, 设计合理、性能良好、稳定、易于操作。
2. 参照Rees的方法所制定的制样操作程序, 在研制的装置上进行 Ag_2S 样品的制样, 在样品取样量(2mg)和精度(<0.1‰)方面都达到了Rees原来报导的水平。
3. 对几种天然硫化物进行了直接氟化制取 SF_6 的试验, 同样获得良好结果。这方面的工作, 国际上尚

未作过系统研究。直接氟化制样的成功对减少转化为 Ag_2S 的工作量,降低样品实际用量,节省费用和避免样品转化过程中可能发生的混染和分馏都有重要意义。

4. 这次分析的样品中有4个样品曾在Rees的实验室中作过多次测试,得到的结果十分吻合。说明不同实验室在 SF_6 分析方面有良好的对比性。

5. 这次在对样品进行 $\delta^{34}\text{S}$ 测定的同时,也对 $\delta^{33}\text{S}$ 值进行了系统的测定。 $\delta^{33}\text{S}$ 值测量的精度也在0.1%以内。各样品间的 $\delta^{33}\text{S}$ — $\delta^{34}\text{S}$ 关系符合据同位素质量效应可预料的结果。其比例系数(0.522)与Hulston和Thode (1965)及Thode和Rees的系数(分别为0.510和0.505)基本相近,但有细小差别。其原因可能是他们的样品比较单一,而我们的样品比较广泛之故。

6. 这次对少数样品同时进行了 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{36}\text{S}$ 测定。结果表明对 $\delta^{36}\text{S}$ 测量具有严重影响的因素是在制备的 SF_6 气体中含有可产生 C_3F_5^+ 的杂质。 C_3F_5^+ 的质量数也为131,正好与 SF_5^+ 的质谱峰重叠。由于 ^{36}S 的丰度很低,极微量的 C_3F_5^+ 的存在也将对 $\delta^{36}\text{S}$ 测定带来严重的干扰。为了得到可靠的 $\delta^{36}\text{S}$ 测定结果,必须将 SF_6 气体中所含 C_3F_5 杂质的浓度降低到千万分之一以下。使用干净的0.5nm分子筛色谱柱,可以满足这一要求,但色谱柱容易受到污染。在纯化每个用于 $\delta^{36}\text{S}$ 测量的 SF_6 气体样品前均需对色谱柱进行清洗。清洗的办法是在加热到160—180℃的情况下,使 He 气不断冲洗色谱柱10小时以上。为了确保结果的可信性,有时要对 SF_6 气体进行2次或多次纯化,对于出现 $\delta^{36}\text{S}$ 正异常的样品尤其要仔细。这种方法现在比较费时费力,进一步探索纯化杂质的办法和试剂仍是将来的任务。

7. 试验表明,国产的 BrF_3 试剂中含有大量 SF_6 、 CF_4 、 SiF_4 、 C_3F_8 、 C_2F_6 等杂质。在使用前必须进行反复纯化,以降低杂质的影响。

8. 实验表明, SF_6 方法在灵敏度、精确度和可靠性方面均明显优于传统的 SO_2 法。尤其是在全面研究 $\delta^{33}\text{S}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{36}\text{S}$ 时, SF_6 法更是唯一的方法。随着硫同位素研究水平和测量要求的提高,这种方法必将更加普遍地得到应用。

参 考 文 献

- [1] Halas, S., Shakur, A. and Krouse, H. R., 1982, A modified method of SO_2 extraction from sulphates for isotopic analysis using NaPO_3 . *Isotopenpraxis*, Vol. 18, pp. 433-436.
- [2] Hulston, J. R. and Thode, H. G., 1965, Variations in ^{33}S , ^{34}S and ^{36}S content of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 70, pp. 3475-3484.
- [3] Puchelt, H., Sabels, B. R. and Hoering, T. C., 1971, Preparation of sulfur hexafluoride for isotope geochemical analysis. *Geochim et Cosmochim. Acta*, Vol. 35, pp. 625-628.
- [4] Rees, C. E., 1978, Sulphur isotope measurements using SO_2 and SF_6 . *Geochim et Cosmochim. Acta*, Vol. 42, pp. 383-389.
- [5] Thode, H. G., Macnamara, J. and Collins, C. B., 1949, Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance. *Can. J. Res. B-27*, pp. 361-373.
- [6] Thode, H. G. and Rees, C. E., 1971, Measurement of sulphur concentrations and the isotopic ratios $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ and $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ in Apollo samples. *Earth and Planet. Sci. Letts*, Vol. 12, pp. 434-438.
- [7] Yanagisawa, F. and Sakai, H., 1983, Preparation of SO_2 for sulfur isotope ratio measurements by the thermal decomposition of BaSO_4 - V_2O_5 - SiO_2 mixtures.

A STUDY ON DETERMINING $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ AND $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ BY SF_6 METHOD

Ding Tiping, Li Hong, Zhang Guobing, Li Yanhe and Li Jincheng

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing)

Abstract

The SF_6 method, a newly-developed method for sulfur isotope determination, is superior to the traditional SO_2 method in several aspects: much higher sensitivity, better precision and accuracy, and having the capacity of measuring $\delta^{33}\text{S}$ and $\delta^{36}\text{S}$ values in addition to $\delta^{34}\text{S}$ value.

In this study a SF_6 preparation line was assembled and a series of investigations on SF_6 method were accomplished in our laboratory. Starting from Rees's achievements, the SF_6 method has been extended and improved in following aspects:

(1) A series of modifications have been made on the GC separation section, the waste treating section and other parts, such as the joints of reaction vessels of the SF_6 line, so that higher vacuum, better reliability and security, and easier operation can be achieved than before.

(2) A detailed investigation on contaminaton components in the BrF_5 reagent and in the produced SF_6 was undertaken and a better understanding on the nature and characteristics of these contaminants was obtained. The knowledge acquired is very useful in improving the analytic results of the SF_6 method.

(3) In addition to preparing SF_6 from Ag_2S as Rees does, preparing SF_6 directly from such sulfides as pyrite, troilite, chalcopyrite, galena and sphalerite was experimentally conducted with satisfactory results obtained.

Altogether 8 samples were analysed in this study, yielding 99 analytic results. The analytic precisions of $\delta^{33}\text{S}$ and $\delta^{34}\text{S}$ for 3 Ag_2S samples are comparable to those obtained by Rees. The analytic precisions of $\delta^{33}\text{S}$ and $\delta^{34}\text{S}$ for pyrite, troilite, chalcopyrite, galena and sphalerite (one sample for each mineral) are as good as those for Ag_2S , or even better. The analytic precisions of $\delta^{33}\text{S}$ and $\delta^{36}\text{S}$ for two Ag_2S samples are also comparable to those reported by Rees.

Among 8 samples, 4 were previously analysed in the laboratory of Thode and Rees. They are S_2 and $\text{S}_{15}\text{Ag}_2\text{S}$ standards, Tao-13 galena and CDT. The $\delta^{34}\text{S}$ values of these 4 samples obtained this time are consistent with those got in the laboratory of Thode and Rees.