

稳定同位素分析数据标准化校正方法的讨论*

张 琳 刘福亮 贾艳琨 张向阳 陈 立 陈宗宇**

(中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 正定, 050803)

稳定同位素分析过程中需运用一些计算法则, 把原始的稳定同位素测量数据校正为基于国际标准的稳定同位素标准数据. 这些校准方法包括: 1) 相对于参考气真值的校正; 2) 单一参考物质的校正; 3) 使用两个或三个参考物质的校正. 因此只有在客观的计算测量误差及恰当的数据处理时, 才能给予稳定同位素分析数据的正确解释^[1]. 不同的标准化校正方法产生的误差影响了不确定度的计算, 先前的研究说明不同的实验室稳定同位素分析, 检测报告的不确定度能相差 10 倍^[2], 甚至因为计算原因产生的误差远远大于样品制备和样品分析过程产生的误差.

为了比较计算方法的差异, 本文进行了水样中氧同位素组成分析. 通过使用不同的校正计算方法分析一系列已知的氧同位素 ($\delta^{18}\text{O}$) 标准样品, 比较真值和校正值之间的差异, 根据数据讨论不同的校正方法得到的数据的精密度.

1 校正方法

不同的实验室使用以下标准化程序来把原始稳定同位素数据校正为基于国际参考标准的数据, 下面将对每一个方法进行描述.

1. 1 已知参考气真值的校正方法

这种方法已经使用了几十年, 它需要知道参考气相对于国际标准 (VSMOW 或 VPDB) 的值. 通过引入参考气进行测量, 把待测样品测量的 δ 值转变为相对于国际标准的稳定同位素值^[3].

$$\delta_{\text{spl}}^{\text{r}} = \delta_{\text{spl}}^{\text{M}} + \delta_{\text{WG}}^{\text{r}} + \frac{\delta_{\text{spl}}^{\text{M}} \delta_{\text{WG}}^{\text{r}}}{1000}$$

(1)

公式 (1) 用来计算样品相对于国际标准的稳定同位素 δ 值. 这个方法用于质谱计软件工具 (MAT 253 Isodat NT 2.0). 该方法的缺点是: 在一定时期内工作气体的真值始终被设定为不变的, 而钢瓶里的参考气因同位素分馏同位素组成可能会发生改变. 因此参考气的同位素组成真值需要依据一套稳定的标准物质经常且有规律的测定进行再标定.

表 1 文中符号的意义

符号	意义
Spl	样品
WG	钢瓶参考气
Std	国际标准
Int	国际同位素参考基准 (VSMOW 或 VPDB)
$\delta_{\text{X}}^{\text{M}}$	测量值 (相对于参考气)
$\delta_{\text{X}}^{\text{r}}$	样品的真值 (相对于 VSMOW)
Δ^{NE}	真值和校正值的差值, 即 $\delta_{\text{Spl}}^{\text{r}} - \delta_{\text{Spl}}^{\text{N,om}}$

1. 2 单一标准物质的校正方法

在这种方法中, 一个被认定的的参考标准和样品用同样的分析方法进行测量, 使用同样的前处理制备和相同的测量方法. 标准和样品的同位素使用同样的参考气体进行测量, 各个原始值用来计算样品的同位素组成真值. 用于校正结果的数学公式见下:

$$\delta_{\text{Spl}}^{\text{r}} = \left[\frac{(\delta_{\text{Spl}}^{\text{M}} + 1000)(\delta_{\text{Std}}^{\text{r}} + 1000)}{(\delta_{\text{Std}}^{\text{M}} + 1000)} \right] - 1000$$

(2)

和公式 (1) 一样, 公式 (2) 在样品值和标准值差别很大情况下也会产生较大的偏差.

2010 年 10 月 9 日收稿.

* 中国地质调查局地质调查项目 (1212010916018) 资助.

* * 通讯联系人, Tel 0311-88012335; E-mail chenzy88@ hotmail.com

1.3 两个标准物质线性校正方法

此方法是利用两个被认定参考标准的真值和测量值进行线性回归. 在过去的几十年两点校正的方法一直被使用, 以 VSMOW 为标准基点换算水样中 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 的测量值, 以 VPDB 为基点校正 $\delta^{13}\text{C}$ 值.

$$\delta_{\text{Sp}1}^{\text{T}} = \frac{\delta_{\text{Std}1}^{\text{T}} - \delta_{\text{Std}2}^{\text{T}}}{\delta_{\text{Std}1}^{\text{M}} - \delta_{\text{Std}2}^{\text{M}}} \times \left(\delta_{\text{Sp}1}^{\text{M}} - \delta_{\text{Std}2}^{\text{T}} \right) + \delta_{\text{Std}2}^{\text{T}} \tag{3}$$

1.4 氧同位素分析

通过将一组已知氧同位素值的工作标准作为未知样品, 采用双路方法进行分析, 使用气体同位素质谱仪 MAT253 进行测量, 分别使用不同的校正法对 $\Delta^{18}\text{O}^{\text{NE}}$ 进行分析, 比较校正方法间的差别:

表 2 不同标准化校正方法进行 $\Delta^{18}\text{O}^{\text{NE}} = \delta^{18}\text{O}^{\text{T}} - \delta^{18}\text{O}^{\text{N}^{\text{om}}}$ 的比较

样品	$\delta^{18}\text{O}^{\text{T}}$	$\delta^{18}\text{O}^{\text{M}}$	$\Delta^{18}\text{O}^{\text{NE}}(\text{‰}) = \delta^{18}\text{O}^{\text{T}} - \delta^{18}\text{O}^{\text{N}^{\text{om}}}$			
			单点参考气 公式 (1)	单点-VSMOW 公式 (2)	单点-SLAP 公式 (2)	两点的校正 公式 (3)
GBW 4401	0.32	33.48	0.11	0.02	0.24	0.02
GBW 4402	-8.79	24.15	0.02	-0.01	0.15	-0.07
GBW 4403	-24.52	7.9	0.03	-0.01	0.15	0.01
GBW 4404	-55.16	-23.65	-0.1	-0.2	0.03	0.04
VSMOW	0	33.13				
SLAP2	-55.5	-23.96				
GSP	-24.79	7.63				

注: 参考气 (WG), 其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = -32.19$, 通过国际标准 V-SMOW 2 和 SLAP2 标定, 由 V-SMOW 2 标定为 -32.06 由 SLAP2 标定为 -32.31 , 取其平均值 -32.19

2 结果和讨论

(1)使用单点校正与真值产生较大的偏差, 影响稳定同位素数据分析的精确性. 使用单点标准校正方法如果未知样品的稳定同位素组成和参考气的同位素值差别很大, 那么由于校正引入的误差会大于总的分析误差 (氧同位素分析总不确定度 0.2‰). 参考气的值随着时间及温湿度的变化而发生变化, 因此实验结果不宜用参考气的值来校正未知样品的同位素值, 必须使用工作标准来校正参考气的真值, 如果已知样品值和标准值很接近可以使用单一工作标准进行校正, 相反则不然.

(2)使用两个标准的线性校正方法较单一点校正产生的实验结果偏差小, 得到的数据更为精确. 双标准的差值越大产生的线性校正的范围越宽, 样品校正后真值数据偏差会更小, $\delta^{18}\text{O}^{\text{T}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}^{\text{N}^{\text{om}}}$ 更为接近. 在测试中未知样品的值应落在双标准的线性范围内, 因此在稳定同位素测试中使用的两个工作标准差值应尽量大. 因此双标校正法是稳定同位素数据校正的可靠方法.

参 考 文 献

[1] 韩有科. 精确测定碳酸盐中 ^{13}C 和 ^{18}O 的 δ 值数据处理的探讨[J]. 岩矿测试, 1988, 7: 65-70
[2] Coplen T. Normalization of oxygen and hydrogen isotope data[J]. Chemical Geology (Isotope Geosciences Section), 1998, 72: 293-297
[3] Sharp Z. Principles of Stable Isotope Geochemistry[M]. New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2007