

文章编号: 0254-5357(2014)04-0480-06

Kiel IV - IRMS 双路在线分析微量碳酸盐的碳氧同位素

杨会, 唐伟, 吴夏, 王华, 应启和, 涂林玲

(国土资源部岩溶动力学重点实验室, 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西 桂林 541004)

摘要: 石笋能重建百年、十年的气候事件, 为达到空间高分辨率, 对微量碳酸盐的检测提出了更高要求, 传统磷酸解法的样品用量大(约 10 mg)已经无法满足微量样品的分析, 而激光探针质谱分析方法需对检测结果进行校正。本文采用 Kiel IV - IRMS 双路在线分析技术对微量碳酸盐样品的碳、氧同位素进行检测研究其可行性, 并以 GBW 04405 和 NBS 19 为例研究了不同样品量的碳酸盐标准样品在不同反应时间对同位素分馏的影响。结果表明, 由于标准样品所需的反应时间不同, 从而导致同位素分馏值的差异。对样品量为 4 ~ 85 μg 的标准样品 GBW 04405 进行检测, $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 测量值分别为 $0.574\text{‰} \pm 0.027\text{‰}$ 、 $-8.519\text{‰} \pm 0.065\text{‰}$, 与推荐值 $0.57\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$ 、 $-8.49\text{‰} \pm 0.14\text{‰}$ 基本一致, 表明该方法能够满足微量碳酸盐测试的要求。将 Kiel IV - IRMS 双路在线分析技术与 Gasbench II - IRMS 检测方法进行对比, 对于标准样品 GBW 04405, Kiel IV - IRMS 所用样品量约为 50 μg , $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 测量值分别为 $0.576\text{‰} \pm 0.012\text{‰}$ 、 $-8.501\text{‰} \pm 0.050\text{‰}$, Gasbench II - IRMS 所用样品量约为 140 μg , $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 测量值分别为 $0.569\text{‰} \pm 0.034\text{‰}$ 、 $-8.590\text{‰} \pm 0.099\text{‰}$ 。表明 Kiel IV - IRMS 方法相比于 Gasbench II - IRMS 方法所需样品量少, 精度高, 结果重现性好, 该方法在碳酸盐样品的应用上能达到空间高分辨率。

关键词: 微量碳酸盐; 碳同位素; 氧同位素; Kiel IV - IRMS 双路在线分析; Gasbench II - IRMS 在线分析

中图分类号: P588.245; O628; O657.63

文献标识码: A

碳酸盐岩沉积物作为一种环境信息记录载体, 已经广泛应用在海洋地质^[1-2]、沉积地质^[3-4]、古气候环境变化^[5-6]等领域。洞穴沉积物——石笋具有储存信息量大、时间分辨率高、易于测年和进行原位同位素分析等优势, 在古气候研究中占有重要地位^[7-10]。越来越多的科学家利用石笋记录来重建中世纪以来的百年、十年尺度的一些重要气候事件及季风的演变研究^[11-12]。为达到空间高分辨率, 对碳酸盐样品进行微量化学分析越来越重要。

碳酸盐的碳、氧同位素常规分析是采用磷酸解法, 将碳酸盐与磷酸在相应真空度和温度条件下进行反应、纯化, 收集生成的 CO_2 , 然后用稳定同位素质谱仪的双路测试方法离线进样分析^[13]。该方法具有数据稳定、操作简单等优点; 但由于其用量大(约 10 mg), 不能满足现今高分辨率的要求。随着激光探针质谱分析碳酸盐碳、氧同位素技术应用, 可以为碳酸盐碳、氧同位素提供“高分辨率、原位”

数据; 但是由于激光通过热作用使 CaCO_3 分解产生 CO_2 , 而常规法是磷酸作用下产生 CO_2 , 两种过程的同位素分馏效应是有差异的。因此, 激光微取样方法获得的碳、氧同位素值与常规方法所获得的碳、氧同位素值存在对比和校正问题^[14-15]。最近应用比较广泛的是在线制样装置与同位素质谱仪联用对微量碳酸盐样品进行检测包括连续流在线检测方法和双路在线检测方法。杜广鹏等^[16]采用 Gasbench II 与 MAT253 同位素比值质谱仪联机的连续流在线分析方法测定碳酸盐的碳、氧稳定同位素比值, 样品量在 20 ~ 100 μg 时需要将结果进行空白校正, 校正后 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值的标准偏差分别小于 0.12‰ 和 0.13‰。双路在线分析方法是使用常规的磷酸法, 利用碳酸盐制样装置在线完成 CO_2 的生成与纯化过程, 并通过毛细管送入质谱利用双路进行检测, 该方法能对 20 ~ 200 μg 的样品进行检测, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的外精度分别可以达到 0.03‰ 和 0.05‰^[17-18]。关于

收稿日期: 2013-12-17; 修回日期: 2014-03-13; 接受日期: 2014-04-20

基金项目: 中国地质调查局项目(水[2010]矿评03-07-02); 中国地质科学院岩溶地质研究所基金项目(2010012)

作者简介: 杨会, 硕士, 助理研究员, 主要从事同位素地球化学研究。E-mail: hy53022@163.com。

双路在线分析方法的条件实验报道较少,本文利用 Kiel IV - IRMS 双路在线分析方法研究不同的反应时间、不同的样品量对碳酸盐标准样品检测结果的影响,并与另一种在线分析方法 Gasbench II - IRMS 检测方法进行对比,为微量碳酸盐样品的分析提供技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

检测仪器为 MAT253 质谱仪(美国 Thermo Finnigan 公司),磁场加速电压为 9533 kV。仪器外围配有 Kiel IV 碳酸盐装置(美国 Thermo Finnigan 公司)。

正磷酸配制:将固体磷酸(Merck 公司产品)在 80℃ 加热成液体后,加入分析纯五氧化二磷。由于此反应为放热反应,整个配制过程都是用冷水冷却,然后置于烘箱中 80℃ 加热,直到五氧化二磷全部溶解。配制的磷酸含量为 102% ~ 105%。

1.2 样品

本文选取不同碳酸盐标准物质作为样品进行检测。其中 GBW 04405、GBW 04406、GBW 04416 为国家标准物质,NBS 19 为国际标准物质,均具有不同的碳和氧同位素值。

1.3 分析方法

本文所有实验均是在国土资源部岩溶地质资源环境监督检测中心完成。

用注射器针尖挑取一定量的样品放置在样品反应瓶中,通过酸针自动加入三滴正磷酸,在 70℃ 恒温下反应一定时间,生成的 CO₂ 气体进入脱水器 Trap1 中。通过温度保持在 -170℃ 的液氮收集 CO₂,用分子泵抽走杂气,反应结束后在 -65℃ 左右释放 CO₂,若此时 CO₂ 的压力大于 1300 μbar,需扩散后用分子泵抽走一部分 CO₂,直到压力降至 1300 μbar 以下。释放的 CO₂ 进入脱水器 Trap2 中,在 -170℃ 左右进行第二次纯化(脱水器 Trap1 的温度升到 140℃,用真空泵抽走杂气,准备下一个样品的纯化)反应结束后在 30℃ 释放 CO₂,由连接的毛细管送到质谱检测信号强度,并通过该信号强度调节参考气的信号强度,采取参考气体 - 样品气体交替进样的双路进样方式直接测量 45/44 和 46/44 的比值,循环 5 次测量。通过参考气体的比值换算为 δ¹³C 和 δ¹⁸O 比值,所有结果均相对于 V - PDB 标准。参考气采用碳酸盐国家标准物质 GBW 04405 标定。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对同位素分馏的影响

不同种类的碳酸盐矿物活性不同,反应所需要的时间和温度也不同。25℃ 时方解石需要 4 h,石灰岩需要 25 h,白云石 72 h;75℃ 时白云石只需要 16 h^[19]。由于反应时间不充分会导致较轻的同位素首先释放,而较重的同位素没有完全释放,从而导致测试结果偏负。在实验过程中以 GBW 04405 和 NBS 19 为例研究了在 70℃ 反应温度下,不同反应时间对同位素分馏的影响。称取 10 ~ 50 μg 标准样品装在样品瓶中,放入样品盘中在 70℃ 烘烤 20 h 后开始测量样品。

从图 1 和图 2 可以看出,两个标准样品的碳、氧同位素测定值均随反应时间的延长而偏正。当反应时间达到 600 s 时,δ¹³C 与 δ¹⁸O 测量值均趋于稳定。GBW 04405 的 δ¹³C 测量值变化范围为 0.487‰ ~ 0.572‰,反应 600 s 后稳定在 0.57‰,与推荐值 0.57‰ ± 0.03‰ 相一致;δ¹⁸O 测量值的变化范围为 -8.632‰ ~ -8.415‰,反应 600 s 以后稳定在 -8.41‰,在推荐值 -8.49‰ ± 0.14‰ 允许变化范围内。NBS 19 的 δ¹³C 测量值变化范围为 1.808‰

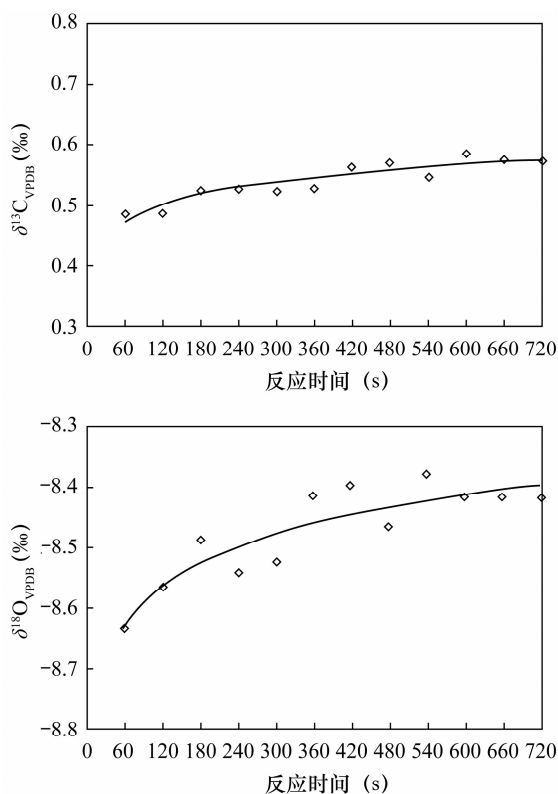


图1 不同反应时间下 GBW 04405 的分析结果

Fig. 1 Analytical results of GBW 04405 at different reaction time

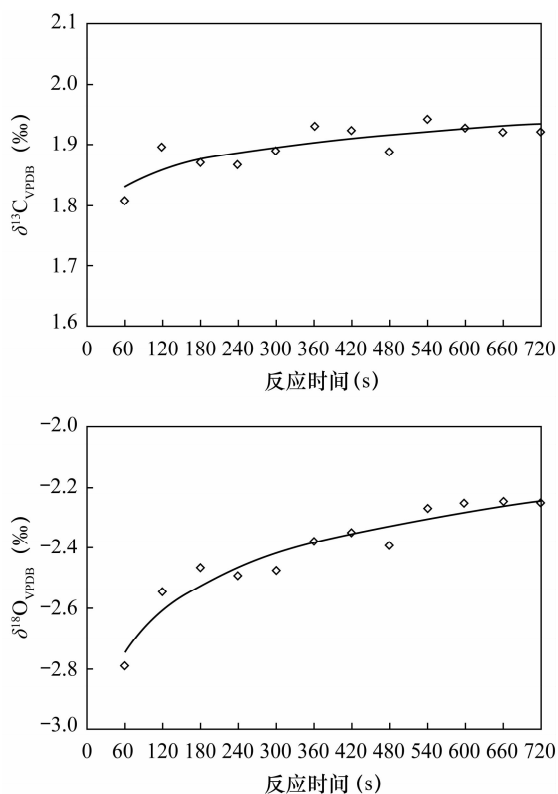


图2 不同反应时间下 NBS 19 的分析结果
Fig. 2 Analytical results of NBS 19 at different reaction time

~1.921‰, 反应 600 s 以后稳定在 1.92‰; δ¹⁸O 测量值的变化范围为 -2.790‰ ~ -2.252‰, 反应 600 s 以后稳定在 -2.25‰。NBS 19 的 δ¹³C 与 δ¹⁸O 测量值未稳定在推荐值 (δ¹³C = 1.95‰, δ¹⁸O = -2.20‰), 比推荐值分别偏负 0.03‰ 和 0.05‰。这可能是由于参考气用 GBW 04405 标定, GBW 04405 的推荐值有一个允许变化范围, 从而导致 NBS 19 的测量值与推荐值存在一定的差异。

GBW 04405 的 δ¹⁸O 测量值较稳定, 均在推荐值范围内, 不发生同位素分馏现象。NBS 19 的 δ¹⁸O 值产生较大的同位素分馏, 至少反应 540 s 才能达到

完全反应。GBW 04405 为产自周口店的奥陶系灰岩, NBS 19 为石灰石, 均是以方解石为主要成分的碳酸盐岩, 常混入白云石、石膏、菱镁矿、黄铁矿、蛋白石、玉髓、石英、海绿石、萤石等。在不同的反应时间内 NBS 19 相对于 GBW 04405 更易产生同位素分馏, 可能是受到其他矿物成分的干扰。

2.2 标准样品的检验结果

为检测 Kiel IV 与 MAT253 联用测量结果的准确性、可靠性和重现性, 对国家标准样品 GBW 04405、GBW 04406、GBW 04416 进行测量。由于 GBW 04405 反应 180 s 后 δ¹³C 和 δ¹⁸O 测量值均在推荐值允许误差范围内 (如图 1), 本实验的反应时间设为 240 s。从表 1 可以看出, δ¹³C 和 δ¹⁸O 的最大标准偏差分别为 0.029‰ 和 0.076‰, 在仪器允许的误差范围之内 (δ¹³C ≤ 0.04‰, δ¹⁸O ≤ 0.08‰)。标准样品的测量值在误差允许范围内且与推荐值一致, 说明该仪器完全满足样品的分析要求。

2.3 样品量对同位素分馏的影响

2.3.1 样品量与信号强度的关系

使用梅特勒-托利多 AB135-S 天平 (最小量程为 0.01 mg) 称取不同质量的国家标准物质 GBW 04405 进行测试, 考察分析样品量与样品信号强度的关系。由于样品在测试过程中压力会发生变化, 导致信号强度也会发生变化, 故本实验只采用第一次循环时检测到的样品信号强度进行比较, 如图 3 所示。从图 3 可以看出, 样品量与样品的信号强度具有较好的相关性, 相关系数 (R²) 达到 0.999。在实际样品测试过程中由于样品数量较多, 一般不对样品称重后再测量。由于样品量与样品的信号强度存在较好的相关性, 可以根据样品的信号强度值判断样品量。

2.3.2 4~85 μg 样品量的检测结果

在实验过程中选取 55 个不同样品量的碳酸盐

表 1 国家标准物质 δ¹³C 和 δ¹⁸O 分析结果

Table 1 Analytical results of δ¹³C and δ¹⁸O for national standard materials

标准样品	碳氧同位素值	推荐值 (‰)	测量值 (‰)					平均值	标准偏差 (‰)
			第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次		
GBW 04405	δ ¹³ C	0.57 ± 0.03	0.621	0.585	0.573	0.609	0.586	0.595	0.018
	δ ¹⁸ O	-8.49 ± 0.14	-8.512	-8.396	-8.548	-8.492	-8.501	-8.490	0.050
GBW 04406	δ ¹³ C	-10.85 ± 0.05	-10.862	-10.885	-10.846	-10.823	-10.824	-10.848	0.026
	δ ¹⁸ O	-12.40 ± 0.15	-12.265	-12.468	-12.333	-12.307	-12.357	-12.346	0.076
GBW 04416	δ ¹³ C	1.61 ± 0.03	1.569	1.632	1.554	1.582	1.587	1.585	0.029
	δ ¹⁸ O	-11.59 ± 0.11	-11.587	-11.469	-11.616	-11.500	-11.585	-11.551	0.063

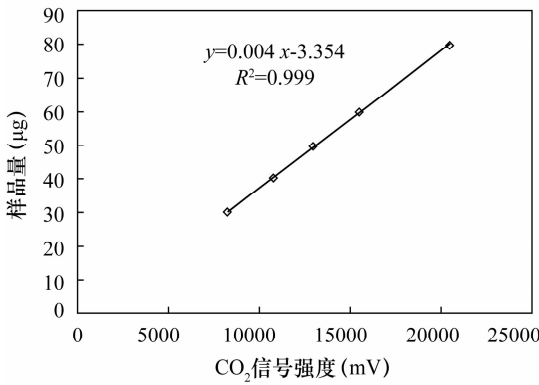


图 3 样品量与 CO₂ 信号强度关系

Fig. 3 Relationship between weight of sample and CO₂ signal intensity

标准样品 GBW 04405,应用 Kiel IV - IRMS 双路在线分析方法进行检测,碳、氧同位素分析结果分别见图 4 和图 5。CO₂ 的信号强度范围为 1724 ~ 21972 mV,根据样品量与 CO₂ 信号强度的关系式可推算出实际的样品量大约为 4 ~ 85 μg,测得 δ¹³C = 0.574‰ ± 0.027‰,δ¹⁸O = -8.519‰ ± 0.065‰。CO₂ 信号强度为 6000 mV 以下及样品量小于 20 μg 的 9 个样品测得 δ¹³C = 0.546‰ ± 0.023‰,δ¹⁸O = -8.585‰ ± 0.042‰。该仪器用于检测 4 ~ 85 μg 以下的样品,其碳、氧同位素的测量值与推荐值基本一致。对于 4 ~ 20 μg 以下的微量样品其测量值也是可靠的。

利用 Gasbench II 与 MAT253 同位素比值质谱仪联机系统可检测 20 ~ 100 μg 的样品^[16],对结果需要进行空白校正,校正后 δ¹³C 和 δ¹⁸O 值的标准偏差分别为 0.12‰和 0.13‰。通过本研究结果对比可知,Kiel IV - IRMS 双路在线分析方法比 Gasbench II 与 MAT253 联机在线分析方法所需要的样品量少,结果不需要进行空白校正,且准确度高。

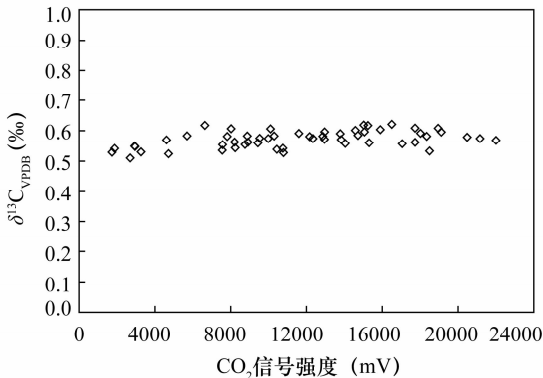


图 4 不同信号强度下的 δ¹³C 值

Fig. 4 Analytical results of δ¹³C at different signal intensity

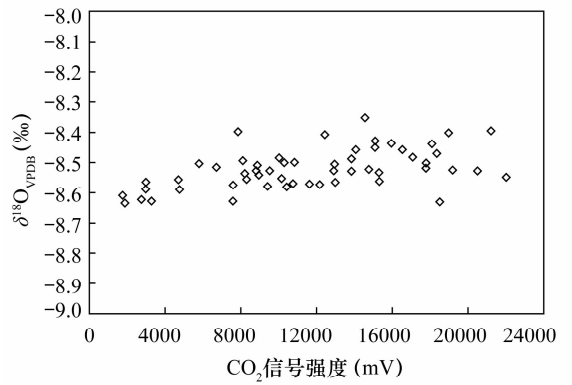


图 5 不同信号强度下的 δ¹⁸O 值

Fig. 5 Analytical results of δ¹⁸O at different signal intensity

3 Kiel IV - IRMS 与 Gasbench II - IRMS 检测方法的对比

采用 Kiel IV - IRMS 在线分析方法与 Gasbench II - IRMS 联用技术对 GBW 04405 进行检测 (n = 14),结果列于表 2。

由表 2 可见,用 Kiel IV - IRMS 检测的样品信号强度为 12000 ~ 18000 mV,样品量大约为 50 μg,14 组的 δ¹³C 测量值均在推荐值 0.57‰ ± 0.03‰ 误差范围内,δ¹⁸O 测量值也均在推荐值 -8.49‰ ± 0.14‰ 误差范围内。Gasbench II - IRMS 检测的样品量约为 140 μg,检测的 δ¹³C 最小值为 0.519‰,最

表 2 应用 Kiel IV - IRMS 与 Gasbench II - IRMS 检测 GBW 04405 的分析结果

Table 2 Analytical results of δ¹³C and δ¹⁸O for GBW 04405 by Kiel IV-IRMS and Gasbench II-IRMS system

测量次数	δ ¹³ C _{VPDB} (‰)		δ ¹⁸ O _{VPDB} (‰)	
	Kiel IV - IRMS	Gasbench II - IRMS	Kiel IV - IRMS	Gasbench II - IRMS
1	0.581	0.519	-8.543	-8.671
2	0.572	0.532	-8.576	-8.686
3	0.584	0.548	-8.524	-8.685
4	0.560	0.548	-8.482	-8.674
5	0.575	0.552	-8.55	-8.674
6	0.591	0.560	-8.497	-8.383
7	0.569	0.567	-8.577	-8.618
8	0.559	0.569	-8.565	-8.460
9	0.562	0.570	-8.494	-8.640
10	0.586	0.573	-8.567	-8.533
11	0.583	0.575	-8.569	-8.682
12	0.596	0.578	-8.405	-8.650
13	0.580	0.617	-8.525	-8.474
14	0.562	0.653	-8.481	-8.429
平均值	0.576	0.569	-8.501	-8.590
标准偏差	0.012	0.034	0.050	0.099

大值为 0.653‰,有 4 个结果超出推荐值的范围,而 $\delta^{18}\text{O}$ 测量值较推荐值偏负,仅有 6 个测量值在推荐值的范围内。Kiel IV - IRMS 检测方法比 Gasbench II - IRMS 检测方法所需样品量少,精度高,结果重现性好。

4 结语

本文利用 Kiel IV - IRMS 双路在线分析方法完全能够满足微量碳酸盐的测试要求,在碳酸盐样品的应用上能达到空间高分辨率。Kiel IV - IRMS 对样品量约为 50 μg 的标准物质 GBW 04405 进行检测, $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 的测量值分别为 0.576‰ \pm 0.012‰、-8.501‰ \pm 0.050‰。Gasbench II - IRMS 对样品量为 140 μg 的标准物质 GBW 04405 进行检测, $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 的测量值分别为 0.569‰ \pm 0.034‰、-8.590‰ \pm 0.099‰。Kiel IV - IRMS 检测方法比 Gasbench II - IRMS 检测方法所需的样品量少、精度高,重现性好。

本文所用的样品均为标准样品,对于不同的标准样品,反应时间不同所导致的同位素分馏值也存在差异。NBS 19 相对于 GBW 04405 所需要的反应时间延长,可能是受到其他矿物成分的干扰。由于自然界中的碳酸盐样品种类繁多,成分复杂,还有必要开展不同纯度的碳酸盐样品(如灰岩、白云岩、方解石)的条件实验,为不同碳酸盐样品的分析提供技术支持。

5 参考文献

[1] 郑仰帝,蔡进功.南黄海盆地碳酸盐岩碳氧同位素特征及意义[J].石油实验地质,2013,35(3):307-313.

[2] 汪福顺,万国江,刘丛强,胥思勤.程海沉积物无机碳、氧同位素相关性及其环境意义[J].矿物学报,2002,22(2):184-188.

[3] 刘春燕,郑和荣,胡宗全,尹伟,李松.碎屑岩中的碳酸盐胶结特征——以鄂尔多斯盆地南部富县地区延长组长 6 砂体为例[J].中国科学(地球科学),2012,42(11):1681-1689.

[4] 陈友良,魏佳,叶永钦,宋昊,孙泽轩.若尔盖铀矿田方解石稀土元素与碳氧同位素地球化学特征及其意义[J].地球科学进展,2012,27(10):1061-1067.

[5] Christoph S, Augusto M. Stalagmite from the Austrian Alps reveals Dansgaard-Oeschger events during isotope stages 3: Implications for the absolute chronology of Greenland ice cores [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 203: 507-518.

[6] Holmgren K, Karlen W. Paleoclimatic significance of the stable isotopic composition and petrology of a Late Pleistocene stalagmite from Botswana [J]. *Quaternary Research*, 1995, 43:320-328.

[7] Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, Kong X G, Shao X H, Chen S T, Wu J Y, Jiang X Y, Wang X F, An Z S. Millennial-and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224000 years [J]. *Nature*, 2008, 451:1090-1093.

[8] Zhang P Z, Cheng H, Edwards R L, Chen F H, Wang Y J, Yang X L, Liu J, Tan M, Wang X F, Liu J H, An C L, Dai Z B, Zhou J, Zhang D Z, Jia J H, Jin L Y, Johnson K R. A test of climate, sun and culture relationships from an 1810-year Chinese cave record [J]. *Science*, 2008, 322:940-942.

[9] Cai Y J, Tan L C, Cheng H, An Z S, Edwards R L, Kely M J, Kong X G, Wang X F. The variation of summer monsoon precipitation in central China since the last deglaciation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010,291: 21-31.

[10] Cheng H, Edwards R L, Broecker W S, Denton G H, Kong X G, Wang Y J, Zhang R, Wang X F. Ice age terminations [J]. *Science*, 2009,326:248-252.

[11] Baker A, Caseidine C J, Gilmour M A, Charman D, Proctor C J, Hawkesworth C J, Phillips N. Stalagmite luminescence and peat humification records of palaeomoisture for the last 2500 years [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 165: 157-162.

[12] Fleimanna D, Burns S J, Neff U, Mudelseed M, Mangin A, Mattera A. Palaeoclimatic interpretation of high-resolution oxygen isotope profiles derived from annually laminated speleothems from Southern Oman [J]. *Quaternary Science Reviews*,2004,23:935-945.

[13] 郑淑蕙,郑斯成,莫志超.稳定同位素地球化学分析[M].北京:北京大学出版社,1986.

[14] 黄俊华,胡超涌,周群峰,杨桂芳.激光探针质谱分析碳酸盐碳、氧同位素技术[J].矿物岩石地球化学通报,2001,20(4):472-474.

[15] 何道清.碳酸盐岩碳、氧同位素分析激光微取样技术[J].西南石油学院学报,2003,25(1):12-15.

[16] 杜广鹏,王旭,张福松. GasBench II 顶空瓶内空气背景对 <100 μg 碳酸盐中碳氧同位素在线测定的影响及校正方法初探 [J]. 岩矿测试,2010,29(6):631-638.

[17] 邓文峰,韦刚健,李献华.不纯碳酸盐碳氧同位素组成的在线分析[J].地球化学,2005,34(5):495-500.

[18] 曹军骥,王亚强,张小曳,李顺诚,何健辉,曹蕴宁,李杨. 大气中碳酸盐的碳同位素分析及其来源指示意义[J]. 科学通报,2004,49(17):1785-1788.

[19] 吴静淑,李金城,朱井泉. 连续测定方解石和白云石中碳、氧同位素比值的方法及其意义[J]. 岩石矿物学杂志,1990,9(2):174-179.

Carbon and Oxygen Isotope Analysis of Trace Carbonate by Kiel IV-IRMS Using On-line Dual Technique

YANG Hui, TANG Wei, WU Xia, WANG Hua, YING Qi-he, TU Lin-ling

(Karst Dynamics Laboratory, Ministry of Land and Resources, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China)

Abstract: Stalagmites can rebuild the paleo-climate of decades and hundred years, which need more accurate detection of trace carbonates in order to achieve high spatial resolution. However, the traditional phosphate acid method with weight about 10 mg has been unable to meet analysis of trace samples, and the laser microprobe mass spectrometry method requires calibration for test results. Carbon and oxygen isotopes of trace carbonate samples have been detected by using Kiel IV-IRMS with on-line dual technique. Different carbonate standard reference materials of GBW 04405 and NBS 19 were detected under different reaction times and different weights, and the test results were compared with Gasbench II-IRMS results. The results indicate that isotopic fractionation values of different carbonate standard reference materials are different, caused by different reaction times. 55 carbonate standard material of GBW 04405 with weight about 4-85 μg have been analyzed and mean values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ are $0.574\text{‰} \pm 0.027\text{‰}$ and $-8.519\text{‰} \pm 0.065\text{‰}$ which are consistent with certified values of $0.57\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$ and $-8.49\text{‰} \pm 0.14\text{‰}$, respectively. 14 carbonate standard material of GBW 04405 have been analyzed by Kiel IV-IRMS and Gasbench II-IRMS with weight respectively about 50 μg and 140 μg . The results of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ are $0.576\text{‰} \pm 0.012\text{‰}$ and $-8.501\text{‰} \pm 0.050\text{‰}$ detected by Kiel IV-IRMS, $0.569\text{‰} \pm 0.034\text{‰}$ and $-8.590\text{‰} \pm 0.099\text{‰}$ detected by Gasbench II-IRMS. The test result of the on-line dual technique consumed less sample, had better precision and were more reproducible than that by Gasbench II-IRMS. The method of the on-line dual technique meets the requirements of trace carbonate detection and carbonate sample applications can be used to achieve high spatial resolution.

Key words: trace carbonate; carbon isotope; oxygen isotope; Kiel IV-IRMS on-line dual analysis; Gasbench II-IRMS on-line analysis