

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

Vol. XXXIII, 11

Sectio AAA

1978

Institut Fizyki UMCS
Zakład Fizyki Jądrowej

Kierownik: prof. dr Włodzimierz Żuk

Stanisław HAŁAS, Wojciech WOŁĄCEWICZ

Preparatyka dwutlenku siarki z siarczanów do analizy izotopowej siarki

Метод приготовления двуокиси серы из сульфатов для изотопного анализа

Preparation of Sulfur Dioxide from Sulfates for Isotopic Analysis

WSTĘP

W ostatnich latach nastąpił znaczny rozwój geochemii izotopowej. Jest to następstwem doskonalenia metod spektrometrii mas: wzrostu precyzji i skrócenia czasu pomiaru, oraz doskonalenia metod preparatyki chemicznej, polegającego na uproszczeniu procedury, skróceniu czasu i maksymalnym wyeliminowaniu źródeł błędów. Geochemia izotopowa zajmuje się interpretacją składu izotopowego pierwiastków lekkich, takich jak węgiel, tlen, siarka, azot i wodór, wchodzących w skład prostych związków chemicznych i minerałów tworzących złoża. Każdy z wymienionych pierwiastków ma przynajmniej po dwa izotopy stabilne (niepromieniotwórcze).

Do najbardziej intensywnie badanych pod tym względem pierwiastków należą: tlen, węgiel i siarka. Siarka występuje w przyrodzie: w powietrzu, wodzie morskiej, wodach lądowych, gruntowych, złożowych, w glebie i skałach, a także w próbkach pochodzenia pozaziemskiego,

w następujących postaciach: związków organicznych, jako siarka rodzima, siarczanów i siarczków. Obecnie obserwujemy duże zainteresowanie siarczanami, ze względu na obecność tlenu w reszcie kwasowej siarczanów nierozpuszczalnych i jonu SO_4^{2-} . Znajomość składu izotopowego tych dwóch pierwiastków rozszerza możliwości interpretacyjne.

W niniejszej pracy opisano nową metodę preparatyki SO_2 z siarczanów z zachowaniem składu izotopowego siarki. Stała się ona standardową metodą preparatyki w Zakładzie Fizyki Jądrowej IF UMCS i może zainteresować inne ośrodki badawcze. Postanowiono zatem stronę procedury przedstawić w formie zbliżonej do instrukcji laboratoryjnej.

Skład izotopowy siarki mierzy się najczęściej wprowadzając gazowy SO_2 do układu dozującego spektrometru masowego. Znana jest też metoda stosowania do tego celu sześciofluorku siarki [1]. Preparatyka dwutlenku siarki z siarczanów była początkowo dość skomplikowana. T h o d e i w a p. [2] opisują metodę polegającą na: redukowaniu siarczanów, np. BaSO_4 , mieszaniną kwasów: HCl , HJ i H_3PO_2 , do H_2S , wytrąceniu CdS , przemianie CdS w Ag_2S , a następnie spaleniu Ag_2S w strumieniu tlenu w 1300°C . Metoda stosowana przez G r i n i e n k ę [3] zawiera następujące etapy: przygotowanie w próżni w temperaturze 950°C splectu siarczanu z żelazem redukowanym, rozkład spieku w kwasie solnym i otrzymanie ZnS , reakcja ZnS z CuO w próżni w 910°C . Obie metody składają się z kilku etapów; każdy z nich jest pracochłonny i wymaga stosowania wielu odczynników. Preparatyka jednej próbki zabiera kilka godzin. Ważne jest też to, że w każdej z kilku stosowanych w tych metodach reakcji może zachodzić wyróżnienie izotopowe, istotnie wpływające na błąd pomiaru. Istnieje również wleika trudność w operowaniu małymi ilościami próbki w tak skomplikowanej procedurze.

R a i t z [4] opracował metodę preparatyki, w której siarczan baru redukowany jest do BaS za pomocą grafitu w łódeczce porcelanowej w próżni przy temperaturze 1000°C . BaS przeprowadzany jest w Ag_2S przez rozpuszczenie w wodzie destylowanej pozbawionej tlenu i dodatek AgNO_3 . Siarkę z Ag_2S przeprowadza się w SO_2 w reakcji z CuO w 300°C w próżni. W czasie redukcji siarczanu grafitem powstaje mieszanina CO i CO_2 . Tlenek węgla ulega konwersji do dwutlenku węgla podczas wyładowania elektrycznego między elektrodami platynowymi. W tak otrzymanym dwutlenku węgla tlen pochodzi całkowicie z siarczanu. Pozwala to na pomiar $\delta^{18}\text{C}$. Tę metodę

preparatyki udoskonalił Mizutani [5], stosując do redukcji BaSO_4 kłódeczkę platynową ogrzewaną przez przepływ prądu. Preparatyka Raftera-Mizutaniego jest dość prosta, trwa krócej i obejmuje również tlen do niezależnej analizy izotopowej. Pozwala też na operowanie małymi ilościami BaSO_4 . Zawiera jednak "mokry" etap, który jest czasochłonny, oraz ponowne utlenianie, a więc możliwość dodatkowych źródeł błęd.

Metoda opracowana przez Holta i Engelkemeira [6] i udoskonalona przez Bailey'a i Smitha [7] polega na termicznej dysocjacji siarczanu barowego w próżni. Rozkład ten zachodzi w temperaturach powyżej 1400°C , przy czym reakcja przebiega szybko po osiągnięciu temperatury topnienia BaSO_4 (1580°C). Powstały SO_3 ulega w tych warunkach rozkładowi na SO_2 i O_2 ; tlen zostaje pochłonięty przez miedź ogrzaną do temperatury 800°C . Tak wysoką temperaturę rozkładu siarczanu baru uzyskuje się za pomocą palnika gazowego. W metodzie tej, stosunkowo prostej i szybkiej, występują pewne niedogodności:

1. Wysoka temperatura reakcji powoduje wydzielanie się gazów ze ścianek rury kwarcowej i płasku kwarcowego, szczególnie zaś powstawanie CO_2 z węgla zawartego w kwarcu, co zanieczyszcza próbkę.

2. Wydajność kondensowalnych produktów osiąga w tej metodzie wartość ponad 100% [8]; ma to prawdopodobnie związek z tym, co powiedziano w p. 1.

3. Między SO_2 i SiO_2 zachodzi wymiana izotopów tlenu. Może to być zarówno zaletą, z uwagi na ujednoczenie składu izotopowego tlenu w SO_2 , jak i wadą, ze względu na niemożliwość oszacowania $\delta^{18}\text{O}$ siarczanu, z którego SO_2 został wydzielony (możliwość określenia $\delta^{18}\text{O}$ siarczanu tylko z badań widm SO_2 jest dyskutowana szczegółowo w dalszej części artykułu).

4. W związku z tendencją do automatyzowania pomiarów na spektrometrze mas i skracania czasu analizy, nawet tak szybka i prosta metoda jest efektywnie dość czasochłonna - ponieważ jeden laborant może preparować tylko jedną próbkę z powodu stosowania ręcznego palnika.

5. Użycie palnika ręcznego wywołuje hałas, powoduje rozpylanie kwarcu i konieczność nakładania ciemnych okularów.

6. Autorzy prac [6, 7] nie piszą o zastosowaniu tej metody do rozkładu SrSO_4 i CaSO_4 , co jest poważną luką, ponieważ celestyny,

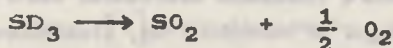
a w szczególności gipsy i anhydryty stanowią ważną grupę minerałów, odgrywającą dużą rolę w badaniach geochemicznych.

Mając na uwadze powyższe zastrzeżenia, opracowaliśmy nową metodę wydzielania SO_2 z siarczanów w oparciu o reakcję



opisaną przez E r d e y a i P a u l i k a w pracy dotyczącej analizy chemicznej siarczanów [9]. Reakcja ta zachodzi już w temperaturach nieco powyżej temperatury topnienia metafosforanu sodu (610°C). W stosunku do wspomnianej pracy dokonaliśmy koniecznych dla naszych celów zmian, a mianowicie:

1. Reakcja jest prowadzona w próżni, a nie pod ciśnieniem atmosferycznym. W związku z tym można było znacznie obniżyć temperaturę. Zaistniały też korzystne warunki do zachodzenia reakcji

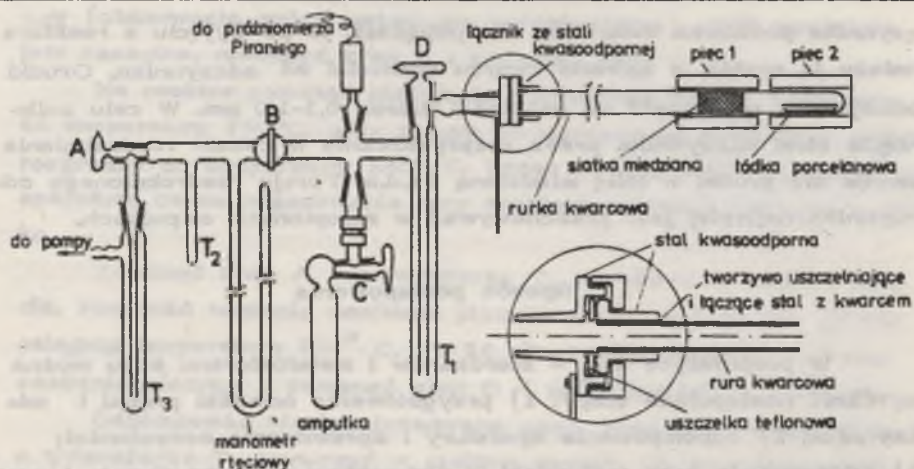


2. Powstający w tej reakcji tlen oraz nierozłożony SO_3 reagują z gorącą miedzią, umieszczoną na drodze gazowych produktów reakcji. W wyniku tego powstaje czysty SO_2 , który jest kondensowany w wymrażarce.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Opis aparatury

Do preparatyki SO_2 według nowej metody stosujemy aparaturę (ryc. 1), która jest modyfikacją aparatury opisanej przez W i n o g r a d o w a i wsp. [10]. Składa się ona z reaktora, części do odbierania SO_2 , a więc wymrażarki T_1 i ampuły, w której przechowuje się SO_2 do pomiaru na spektrometrze, oraz części służącej do pomiaru ilości SO_2 , a składającej się z wymrażarki T_2 i manometru rtęciowego. Część odbierająca zaopatrzona jest w głowicę Piraniego do pomiaru próżni. Reaktor jest to pozioma rura kwarcowa zatopiona z jednej strony i połączona z aparaturą szklaną za pomocą łącznika metalowego ze szlifem i uszczelką teflonową. Takie rozwiązanie łączenia reaktora z aparaturą zapewnia uniknięcie zanieczyszczenia łódeczki i wnętrza reaktora smarem. Wymienione części aparatury mogą być oddzielone od siebie kranami B i D. Kran A służy do łączenia aparatury z pompą próżniową, kran C do zamykania SO_2 w ampule. Na



Ryc. 1. Aparatura do otrzymywania dwutlenku siarki z siarczanów

linii próżniowej między pompą rotacyjną a aparaturą umieszczono wymiarzkę T_3 , zabezpieczającą przed przedostaniem się par oleju do aparatury. W końcu reaktora znajduje się łódeczka porcelanowa z siarczanem i odczynnikiem, a w odległości kilku cm od niej "korek" z siatki miedzianej. Piecyk 1 służy do ogrzewania miedzi, piecyk 2 do ogrzewania łódeczki.

Preparatyka NaPO_3

Do próbki kwarcowej długości ok. 30 cm i średnicy wewnętrznej ok. 15 mm należy wsypać fosforan jednosodowy NaH_2PO_4 w ilości takiej, aby zajął od $\frac{1}{3}$ do $\frac{1}{2}$ objętości próbki. Ostrożnie ogrzewać palnikiem szklarskim masę odczynnika aż do stopnienia. W czasie ogrzewania zachodzi usuwanie wody krystalizacyjnej i wody związanej w wyniku przechodzenia fosforanu NaH_2PO_4 w metafosforan NaPO_3 . Po stopnieniu masy odczynnika można zwiększyć temperaturę ogrzewania, co pozwala na częściowe odgazowanie i całkowite usunięcie wody. Następnie próbkę szybko wsunąć w rurę reakcyjną aparatury, aparaturę przechylić i rurę połączyć z aparaturą tak, aby stanowiła kąt ok. 30° z poziomem. Ogrzewać reaktor z próbką i ostrożnie odpompować aparaturę. Należy uważać, aby bezpośrednio po włożeniu próbki do reaktora odczynnik nie zakrzepł. Pod próżnią ogrzewać odczynnik przez ok. 20 min w temperaturze $800\text{--}850^\circ\text{C}$ palnikiem lub piecykiem elektrycznym w celu dokładnego odgazowania. Zakrzepnięcie odczynnika i jego ochłodzenie do temperatury pokojowej odbywa się w próżni. Jeżeli w czasie krzepnięcia od-

czynnika próbka kwarcowa nie popękała, to po wyjęciu z reaktora należy ją rozbić, a kawałek kwarcu oddzielić od odczynnika. Grudki odczynnika rozdrobnić do wielkości ziaren 0,1-1,0 mm. W celu uniknięcia strat odczynnika przez rozpryskiwanie w czasie rozdrabniania zawija się grudki w folię miedzianą cz.d.a. Porcje rozdrobnionego odczynnika najlepiej jest przechowywać w zatopionych ampułkach.

Sposób postępowania

W preparatyce SO_2 z siarczanów i metafosforanu sodu można wyróżnić następujące etapy: 1) przygotowanie odważki próbki i odczynnika; 2) odpompowanie aparatury i sprawdzenie szczelności; 3) odgazowanie rury reakcyjnej w podwyższonej temperaturze; 4) przeprowadzenie reakcji; 5) oczyszczenie próbki i kontrola ilości. Zgodnie z tą kolejnością zostały opisane niżej poszczególne etapy preparatyki. W tab. 1 podano ilości siarczanów i odpowiadające im ilości odczynnika, potrzebne do uzyskania wystarczających ilości SO_2 do analizy.

Tab. 1. Ilości siarczanów i odczynnika potrzebne do uzyskania SO_2 do analizy

Rodzaj siarczanu	Ilość próbki mg	Ilość odczynnika mg
BaSO_4	35	70
SrSO_4	25	75
CaSO_4	20	80

Na środku porcelanowej łódeczki umieścić odpowiednią ilość próbki i wsypać odczynnik na warstewkę siarczanu. Łódeczkę wsunąć do końca rury reakcyjnej, a następnie korek z siatki miedzianej ustawić w odległości kilku cm od łódeczki. Siatka miedziana powinna być świeżo wyredukowana wodorem w temperaturze $750-800^\circ\text{C}$, a używane do preparatyki łódeczki porcelanowe - wygotowane w rozcieńczonym HCl , wysuszone w 100°C i wyprażone na powietrzu w 900°C przez przynajmniej 30 min.

Po połączeniu rury reakcyjnej z aparaturą odpompować aparaturę przy otwartych wszystkich kranach. Po osiągnięciu próżni ok. 10^{-3} Tr zamknąć kran A w celu sprawdzenia szczelności aparatu-

tury (obserwacja zmian wskaźnika próżniomierza). Jeśli aparatura jest szczelna, otworzyć kran A i zamknąć kran C.

Na reaktor nasunąć piecyk do ogrzewania miedzi, rozgrzany do temperatury 750°C , oraz piecyk do ogrzewania łódeczki z próbką, rozgrzany do temperatury 550°C . Przez 10 min ciągle odpompowywać aparaturę celem odgazowania rury reaktora, miedzi i łódeczki z próbką.

Zamknąć kran A, a wymrażarkę T_1 zanurzyć w ciekłym azocie. Podnieść napięcie zasilania piecyka 2 tak, aby po ok. 10 min osiągnął temperaturę 850°C . Po 25 min od podniesienia napięcia zasilania piecyka 2 zamknąć kran D i zdjąć piecyki z reaktora.

Odpompować nieskondensowane gazy, rozmrozić wymrażarkę T_1 , a wymrażarkę T_2 zanurzyć w ciekłym azocie. Po skondensowaniu SO_2 w wymrażarce T_2 , zamknąć kran B i usunąć ciekły azot z wymrażarki T_2 . Po ogrzaniu się SO_2 do temperatury pokojowej, skontrolować jego ilość na manometrze rtęciowym i wymrozić w ampule po otwarciu kranów B i C.

WYNIKI I DYSKUSJA

Wydajność

W preparatyce chemicznej próbek przeznaczonych do analizy izotopowej obowiązują wszystkie zasady analizy ilościowej. Ponadto jest wymagane, aby skład izotopowy próbki poddanej pomiarowi odpowiadał składowi izotopowemu próbki wyjściowej. W naszym przypadku podstawowym wymogiem było, aby 100% siarki z siarczanu znalazło się w dwutlenku siarki zebrany w ampule pomiarowej. Wydajność reakcji została sprawdzona wagowo. Ważono zatopioną ampulkę szklaną z SO_2 i ampulkę po otwarciu, wyznaczano masę SO_2 , uwzględniając masę powietrza w ampulce otwartej. Następnie obliczano stosunek masy BaSO_4 wziętego do analizy do masy otrzymanego SO_2 . Jeżeli reakcja zachodzi ze 100% wydajnością, to stosunek mas wyraża się liczbą 3,643.

Rzeczywiście, taki stosunek mas (w granicach błędu pomiarowego $\approx 2\%$) stwierdzaliśmy, kilkakrotnie powtarzając eksperyment i każdorazowo modyfikując nieznacznie przebieg postępowania. Ten eksperyment wykazał jednocześnie, że prosty pomiar ilości SO_2 za pomocą manometru rtęciowego jest wystarczający.

Ostatni sposób zastosowaliśmy do sprawdzenia wydajności reakcji z siarczanami wapnia i strontu, a także do ustalenia optymalnej temperatury reakcji. Stwierdziliśmy, że zwiększenie temperatury reakcji (powyżej 850°C), aczkolwiek przyspiesza reakcję, nie jest korzystne, ponieważ NaPO_3 łatwiej ulatnia się z obszaru reaktora i kondensuje na chłodniejszych ściankach rury kwarcowej.

W celu dokładnego zbadania zanieczyszczeń analizowano pełne widma masowe kilku próbek SO_2 wydzielonego z BaSO_4 , SrSO_4 i CaSO_4 . Z porównania widm w zakresie liczb masowych od 10 do 70 dla wzorca SO_2 i próbek oraz ła gazów resztkowych wynika, że głównymi zanieczyszczeniami są woda i dwutlenek węgla. Ich obecność ujawnia się kilkakrotnym wzrostem prądów jonowych H_2O^+ i CO_2^+ w stosunku do ła gazów resztkowych w spektrometrze. Przeciętną zawartość CO_2 w próbkach dwutlenku siarki oszacowano ze stosunku prądów jonowych $\text{CO}_2^+/\text{SO}_2^+$ na ok. 0,5 procenta. Z gazów nie-skondensowanych w ciekłym azocie zaobserwowano tylko nieznaczny wzrost prądów jonowych N_2^+ i Ar^+ . Nie stwierdzono obecności linii COS^+ .

Obecność CO_2 w dwutlenku siarki może być spowodowana zanieczyszczeniem próbki siarczanu lub reagenta węglem organicznym albo węglanem. Dlatego próbki naturalnych siarczanów powinny być uprzednio oczyszczone z tych domieszek przez traktowanie ich kwasem solnym i prażenie. Poddanie próbek działaniu kwasu fluorowodorowego jest zbędne, ponieważ obecność krzemianów zasadniczo nie wpływa na przebieg reakcji.

Naturalne siarczany mogą być zanieczyszczone siarczkami, które też należy dokładnie usunąć z próbki.

Obecność wody w dwutlenku siarki jest spowodowana jej wydzielaniem się w czasie podwyższania temperatury po degazacji substratów i reaktora. Główne źródło wody stanowi odczynnik NaPO_3 , którego pewne ilości kondensują na wewnętrznych ściankach reaktora i mogą pochłaniać parę wodną z atmosfery. W celu zmniejszenia ilości wody pochodzącej z odczynnika świeżego należy zastosować następujące środki ostrożności: 1) odczynnik mieć dość grubo i przechowywać w zatopionych ampułkach; 2) nie przekraczać dozy odczynnika; 3) unikać zapowietrzania komory reakcyjnej na dłuższe okresy. Przy zachowaniu wymienionych środków poziom zanieczyszczeń CO_2 i H_2O w próbce SO_2 staje się tak niski, że uciążliwe i czasochłonne procedury oczyszczania z tych domieszek uznano za zbędne.

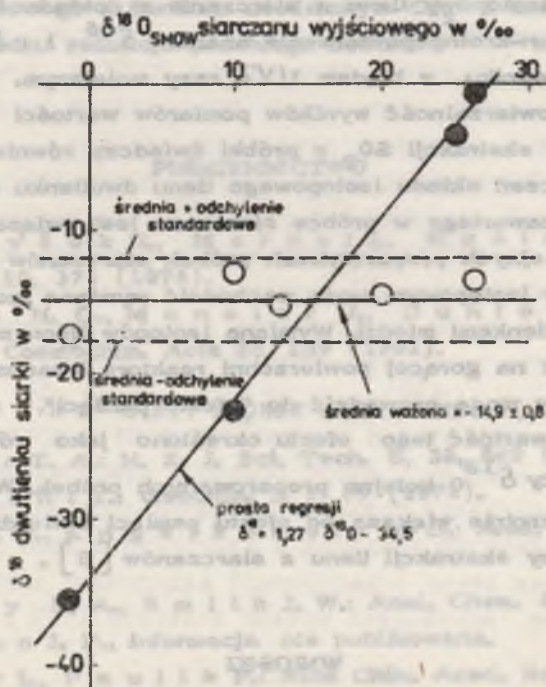
Przybliżone określenie składu izotopowego tlenu

Opisana metoda otrzymywania SO_2 nadaje się również do przybliżonego oznaczania składu izotopowego tlenu w siarczanach. Potwierdza to następujący eksperyment.

Z kilku próbek siarczanów, których $\delta^{18}\text{O}$ były mierzone uprzednio w naszej pracowni z dokładnością $1\sigma = 0,16\text{‰}$, wydzielono SO_2 i zmierzono δ^{66} i δ^{50} na spektrometrze mas. Wartości δ^{18} obliczono ze wzoru wynikającego ze wzoru na $\delta^{34}\text{S}$ podanego w pracy [6]:

$$\delta^{18} = 26,62 \delta^{66} - 23,57 \delta^{50} \quad (1)$$

Wyniki tych pomiarów przedstawiono graficznie na ryc. 2, na której kółka pełne reprezentują skład izotopowy siarczanów, preparowanych do analizy izotopowej tlenu (prażenie tych próbek przeprowa-



Ryc. 2. Zależność składu izotopowego tlenu w SO_2 od $\delta^{18}\text{O}$ siarczanu wyjściowego

dzono w próżni w łódkach platynowych), natomiast 1 łyka pułste - skład izotopowy siarczanów po ich uprzednim wyprażeniu przez 30 min w temperaturze 800°C na powietrzu. Jak widać z ryc. 2 różnice siarczanów o początkowo zróżnicowanym składzie izotopowym

tlenu powoduje wyrównanie ich wartości $\delta^{18}\text{O}$ w następstwie wymiany izotopowej z tlenem atmosferycznym.

Zatem, jeżeli próbki siarczanów są przeznaczone wyłącznie do analizy izotopowej siarki, to ich prażenie w powietrzu jest wysoce korzystne, gdyż daje próbki oczyszczone z węgla o jednolitym składzie izotopowym tlenu.

Jeżeli natomiast trzeba oznaczyć również $\delta^{18}\text{O}$ badanych siarczanów, to konieczne jest zachowanie wymienionych wyżej środków ostrożności. W tym przypadku należy się liczyć ze znacznym błędem określenia $\delta^{18}\text{O}$, zależnym od precyzji pomiarów δ^{66} i δ^{50} . Przy oznaczeniu wartość standardowego błędu pomiaru tych wielkości przez σ , ze wzoru (1) wynika, że błąd pomiaru $\delta^{18}\text{O}$ wyniesie 34,1 ‰. Widzimy więc, że przy typowej precyzji instrumentów przeznaczonych do analizy izotopowej $\sigma = 0,1\text{‰}$ możemy tym sposobem określić skład izotopowy tlenu w siarczanie z dokładnością 3,4 ‰. Oczywiście, n-krotne powtórzenie analiz δ^{66} i δ^{50} pozwoli na otrzymanie wyniku z błędem $1/\sqrt{n}$ razy mniejszym.

Dobra powtarzalność wyników pomiarów wartości δ^{66} przy stu procentowej ekstrakcji SO_2 z próbki świadczy również o powtarzalności oznaczeń składu izotopowego tlenu dwutlenku siarki. Ponieważ 1/4 tlenu zawartego w próbce siarczanu jest związana przez miedź, przy kolejnych preparatykach próbek siarczanów o zróżnicowanym składzie izotopowym może zachodzić wymiana izotopów tlenu między SO_2 a tlenkami miedzi. Wymiana izotopów tlenu może mieć miejsce również na gorącej powierzchni reaktora kwarcowego z SiO_2 . Obydwa procesy mogą prowadzić do "efektu pamięci".

Górną wartość tego efektu określono jako równą 0,07 ‰ na 1 ‰ różnicy $\delta^{18}\text{O}$ kolejno preparowanych próbek. Wartość ta jest około dwukrotnie większa od efektu pamięci stwierdzonego przez Mizutaniego przy ekstrakcji tlenu z siarczanów [5].

WNIOSKI

Opisana w tej pracy metoda wydzielenia dwutlenku siarki z siarczanów do analizy izotopowej jest nie tylko znacznie prostsza od dotychczas stosowanych, ale posiada wiele cennych zalet, jak:

1. Skład izotopowy tlenu wydzielonego dwutlenku siarki odzwierciedla $\delta^{18}\text{O}$ preparowanego siarczanu, co można wykorzystywać do przybliżonego oznaczenia tego składu, mierząc δ^{66} i δ^{50} .

2. Gwarantuje wysoką czystość wydzielonego SO_2 oraz dobrą powtarzalność wyników pomiarów δ^{66} lub δ^{50} .

3. Może być stosowana zarówno do wszystkich siarczanów naturalnych, jak też sztucznie preparowanych przy identycznej procedurze.

4. Ta sama aparatura może być wykorzystywana zarówno do preparatyki siarczanów, jak też siarczków metodą utleniania za pomocą CuO .

5. Łatwość i szybkość tej metody powoduje celowość preparatyki próbek siarek rodzimej oraz, w pewnych przypadkach, siarczków do BaSO_4 .

W chwili, gdy niniejsza praca została oddana do druku, Coleman i Moore [11] opublikowali ulepszoną wersję metody termicznego rozkładu siarczanów, polegającą na mieszanju siarczanu barowego z tlenkiem miedziowym Cu_2O i krzemionką SiO_2 . W tym przypadku redukcja przebiega ilościowo w temperaturze 1120°C .

PIŚMIENNICTWO

1. Leakovšek H., Marsel J., Koata L.: *Isotopenpraxis* 10, 10, 375 (1974).
2. Thode H. G., Monster J., Dunford H. D., *Geochim. Cosmochim. Acta* 25, 159 (1961).
3. Груиненко В.А.: *Журнал неорг. хим.* 7; 2478 (1962).
4. Rafter T. A.: *N. Z. J. Sci. Tech. B*, 38, 849 (1957).
5. Mizutani Y.: *Geochim. J.* 3, 69 (1971).
6. Holt B. D., Engelke meir A. G.: *Anal. Chem.* 42, 1451 (1970).
7. Valley S. A., Smith J. W.: *Anal. Chem.* 44, 1542 (1972).
8. Whelan J. F., Informacja nie publikowana.
9. Erdöy L., Paulik F.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 4, 37, (1954).
10. Виноградов А.П., Чупахин В.С., Груиненко В.А., Трофимов В.А.: *ГЕОХИМИЯ* 96, 1956.
11. Coleman M. L., Moore M. P.: *Anal. Chem.* 55, 1594 (1973).

РЕЗЮМЕ

Описан удобный метод выделения SO_2 из природных сульфатов бария, стронция и кальция, в котором использованы следующие реакции: $\text{BaSO}_4 + \text{NaPO}_3 \rightarrow \text{NaBaPO}_4 + \text{SO}_3$; $\text{SO}_3 + \text{Cu} \rightarrow \text{CuO} + \text{SO}_2$. В кварцевый реактор помещается фарфоровая лодка с образцом и реагентом и на расстоянии нескольких сантиметров от нее свиток медной сетки. Затем аппарат откачивается и в течение ок. 15 минут проводится дегазация реактора при нагреве меди до 750°C и лодки до 550°C . После дегазации температура лодки повышается до ок. 850°C , а выделяющийся SO_2 конденсируется в ловушке охлаждаемой жидким азотом.

В описанных выше условиях выход SO_2 полный так из образцов BaSO_4 как из природных гипсов и целестинов в течение 25 минут. Применяемый реагент получается из NaNH_2PO_4 путем полной возгонки H_2O в воздухе в температуре 900°C и дегазации расплавленного в вакууме. Охлажденный стекловидный реагент растирается и хранится в запаянных стеклянных ампулах.

Метод обеспечивает очень хорошую воспроизводимость результатов измерений величины δ^{66} (или δ^{50}), из которой вычисляется $\delta^{34}\text{S}$. Важной чертой описанного метода является то, что изотопный состав выделенного SO_2 отражает $\delta^{18}\text{O}$ исходного сульфата. Этот результат можно использовать для приближенной оценки изотопного состава кислорода сульфатов по формуле:

$$\delta^{18}\text{O} = 24,57 \delta^{66} - 23,57 \delta^{50}$$

Прокаливание сульфатов в воздухе приводит к уравнировке $\delta^{18}\text{O}$ сульфатов за счет изотопного обмена с атмосферным O_2 .

В случае определения только изотопного состава серы рекомендуется прокаливание образцов и измерение только δ^{66} (или δ^{50}). Путем введения легко определяемой аддитивной поправки в конечный результат, получается точное значение $\delta^{34}\text{S}$.

SUMMARY

A convenient method for extraction of sulfur dioxide for sulfur isotopic analysis, from natural sulfates (SO_4^{2-} , BaSO_4 , SrSO_4 and CaSO_4) is described. A sulfate reacts with NaPO_3 in vacuum at 800°C ; SO_3 thus obtained is then reduced to sulfur dioxide on copper heated to 750°C . It has been experimentally shown that 1) the reac-

tion takes place with complete yield within twenty minutes, 2) SO_2 contains only small quantities of CO_2 and H_2O as impurities, 3) $\delta^{18}\text{O}$ of sulfur dioxide reflects the oxygen isotopic composition of the sulfate.

The last property has been utilized to evaluate roughly $\delta^{18}\text{O}$ of sulfates by measuring δ^{66} and δ^{50} . It has been observed that samples of sulfates with different $\delta^{18}\text{O}$, if roasted at 800° for half an hour, acquire the same $\delta^{18}\text{O}$ value due to isotopic exchange with atmospheric oxygen; this can be utilized in the exclusive sulfur isotopic analysis where only one value δ^{66} or δ^{50} is necessary and additive correction for $\delta^{18}\text{O}$ in the SO_2 samples.