

EA-Conflo-IRMS 联机系统的燃烧转化率漂移及其 对氮、碳同位素比值测定的影响

王 旭, 张福松, 丁仲礼

(中国科学院地质与地球物理研究所环境同位素实验室, 北京 100029)

摘要: 本文给出了元素分析仪-同位素比值质谱(EA-Conflo-IRMS)联机系统的燃烧转化率随测量样品次数的变化规律, 以及样品的氮、碳同位素测量值与其燃烧转化率的关系。在测量前 356 个样品时仪器的燃烧转化率几乎不变, 测量接下来的 127 个样品时燃烧转化率逐渐递减, 而最后 65 个样品的燃烧转化率保持在另一个显著降低的水平。当燃烧转化率显著降低时, 还原管的填料被大量氧化, 氧化管上部的氧化能力下降。尽管由于受多种因素的影响同位素测定值的变化表现出一定的复杂性, 但是样品的氮、碳同位素值总体上随着燃烧转化率的降低而变负。为了校正仪器漂移的状态, 采用反标定方法对 EA-Conflo-IRMS 联机系统在状态漂移时的 CO₂ 参考气同位素值进行了重新设定, 并再次测量了几个标准样的碳同位素值, 其结果的准确度在 0.1‰ 以内且测量精度好于 0.15‰。可见, 定期通过反标定来消除燃烧转化率漂移对同位素值产生的影响是可行的。

关键词: EA-Conflo-IRMS 联机系统; 燃烧转化率; 碳、氮同位素; 反标定

中图分类号: O657.63; O613 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2006)02-104-06

Changes in the Combustion Transformation Capability of EA-Conflo-IRMS and Their Impacts on Nitrogen and Carbon Isotope Ratio Measurement

WANG Xu, ZHANG Fu-song, DING Zhong-li

(Laboratory for Environmental Isotope Geochemistry,
Institute of Geology and Geophysics, CAS, Beijing 100029, China)

Abstract: A clear picture of the changes in combustion transformation capability (CTC) of EA-Conflo-IRMS with the number of samples was measured and the relationship of measured nitrogen and carbon isotope ratios with their CTC were depicted by analysis of the data accumulated in the long time of work. The CTC displays little variation during a period of first 356 runs, followed by the depression of CTC for the subsequent 127 samples and the ensuing relatively lower level of CTC for next 65 runs. This marked decrease in CTC occurred when most Cu in reduction tube was oxidized and the oxidative ability of upper part of combustion tube declined. Moreover, the measured nitrogen and carbon isotope ratios tend to reduce with the declined CTC despite there are some complicated changes in the

measured isotope ratios due to the influences of other factors. In order to normalize the shifted state of this machine, a reversed calibration was performed on the CO₂ reference gases by some standards, determined when EA-Conflo-IRMS at its lowered CTC level, to give out the properly normalized δ -values, relative to which the carbon isotope ratios of some standards were measured again. The accuracy (less than 0.1‰) and precision (better than 0.15‰) indicate the practicability of the above method.

Key words: EA-C-IRMS; combustion transformation capability; nitrogen and carbon isotope ratios; reversed calibration

目前,元素分析仪-同位素比值质谱(EA-Conflo-IRMS)在线联机系统已经在地球科学、生态学、医疗卫生、食品工业等诸多领域得到了广泛的应用。该联机系统的特点是可以快速、准确地测定固体或液体(如原油)样品的碳、氮同位素比值^[1]。关于该联机设备的仪器组成、原理和方法已经在前人的文章中得到了很好的介绍^[1-4]。而且,该仪器在测定植物组分、湖泊和海洋沉积物、悬浮颗粒物及土壤等样品碳、氮同位素方面的结果都能达到较好的精确度^[5-8]。前人的这些研究为 EA-Conflo-IRMS 联机系统更好的应用和发展提供了宝贵的经验和成果。然而,关于 EA-Conflo-IRMS 联机系统状态的稳定性的研究和讨论却很少。研究 EA-Conflo-IRMS 联机系统状态的稳定性十分重要,因为它决定着所测量同位素数据的重现性和准确性。本文对该联机系统的稳定性进行研究,以填补这方面的空白。

EA-Conflo-IRMS 联机系统状态的稳定性基本上取决于以下两个方面:一是同位素质谱仪的系统稳定性,它受到几何参数和电气参数的影响;鉴于刘文贵^[9]已在这方面进行了较为详尽的研究,本文不再讨论。另一方面是元素分析仪的系统稳定性,主要表现在仪器燃烧转化率的波动,其影响因素有燃烧的样品量大小、氧化管上部样品残渣(灰烬)的多少、氧化管和还原管中填料的消耗情况等多个方面。鉴于前两个影响因素比较容易得到控制(如采用适当的样品量和定期对氧化管中的燃烧灰烬进行清理),本文将着重讨论随着反应器中填料的消耗该仪器燃烧转化效率长期变化的规律,同时也揭示了碳、氮同位素比值测定结果与燃烧转化效率的关系。最后,我们为消除元素分析仪燃烧转化效率变化所带来的影响提供了可行的方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器

EA-Conflo-IRMS 联机系统由三部分组成,即 Flash EA 1112 型元素分析仪(意大利 Carlo Erba 公司)、MAT 253 同位素比值质谱(美国 Thermo Finnigan 公司)和 ConfloIII 连续流装置(美国 Thermo Finnigan 公司)。

被测样品在锡舟紧密包裹下送入氧化炉中,在过氧环境下瞬间高温(约 1 800 ℃)燃烧,形成的碳、氮、氧、硫各成分混合气体在高纯氮气的运载下经还原转化成二氧化碳和氮气,然后由色谱柱分离,依次通过分流接口进入同位素比值质谱进行检测。采用高纯氮气(99.999%)和二氧化碳气体(99.999%)作为参考标准测定氮、碳同位素比值。

MAT253 是最新设计的气体同位素比值质谱计,可以高精度测量¹³C/¹²C、¹⁵N/¹⁴N 和¹⁸O/¹⁶O 比值。它的高灵敏度和宽线性范围能够保证精确测量微量样品的同位素比值。该仪器的特点是其放大器有 50 V 的动态线性范围,可以在较宽的比值范围内进行精确测定,如对高 C/N 比值的样品进行氮、碳同位素比值的同时测定。

1.2 实验方法

EA-Conflo-IRMS 系统使用两路高纯氮气(99.999%)作为载气:其一为 Carrier-He 载气,主要用来运送样品燃烧生成的气体流经 EA 送入 Conflo,以流量单位 mL/min 计量;其二为 Conflo-He 载气,将样品气体和标准氮气经 Conflo 交替送入质谱,以压力单位 Pa 计量。在本研究中,Carrier-He 载气的流量为 85 mL/min,而 Conflo-He 载气的压力设为 100 Pa。同时,在样品燃烧时,氧气注入的流速设为 175 mL/min,通氧气时间选为 3 s。

表 1 所测试的样品信息

Table 1 Information on samples used in this work.

样品号 Sample number	样品名 Sample name	化学式 Chemical formula	样品类型 Sample type	$\delta^{13}\text{C}$ 给定值/ $\%$ $\delta^{13}\text{C}$ value
STD1	Cicloesanone-2,4-dinitrofenilidrazone	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$	ST _{EA}	-
STD2	Nicotinamide	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	ST _{EA}	-
STD3	Atropina	$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$	ST _{EA}	-
STD4	Acetanilide	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$	ST _{EA}	-
STD5	Fenantrene additivato	-	ST _{EA}	-
STD6	Collagen	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_4$	ST _{ISO}	-9.0
STD7	Glycine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	ST _{ISO}	-33.3
STD8	Urea	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	ST _{ISO}	-43.53
STD9	Caffeine	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	ST _{ISO}	-33.2

注: ST_{EA}代表元素分析标样(碳、氮同位素值未给出),而 ST_{ISO}为美国同位素工作标准。

Note: ST_{EA} Stand for standards for elemental analysis, whereas ST_{ISO} denotes working standards for isotopic analysis in USA.

本文中所测样品的用量最多不超过 3 mg, 这个上限完全在元素分析仪的燃烧容量范围内(长期工作经验表明在上述仪器条件下 6 mg 以下的样品可以完全燃烧),因而不用担心样品量过大所导致的不完全燃烧。同时,每测量 50~80 个样品均要对氧化管内的灰烬进行清理,以保证样品能够在氧化管中距氧化剂合适的位置进行燃烧从而尽量完全转化。

本研究所采用的数据为 2003 年 9 月至 2004 年 12 月间长期测试积累所得。期间,氧化管和还原管的填料均未更换过,仅对仪器进行其他正常维护(如更换 He 载气和定期清理氧化管内的灰烬等),这样能够观察元素分析仪器燃烧转化率的变化和同位素测量结果的情况。测试所用的样品如表 1 所示,其中部分为元素分析系列标准物质(意大利 S. P. A. 公司提供),另一部分为美国实验室同位素工作标准物质。

2 结果和讨论

将 2003 年 9 月至 2004 年 12 月间所测得的标准样品数据汇总,给出了单位质量碳、氮元素所产生 CO_2 、 N_2 的峰面积与测量次数之间的关系曲线(如图 1 所示)。期间,所测量的样品总数共为 550 个(分析序号从 1 722 至 2 272),其中数据点的间隔部分为实际样品的测量时段。同位素质谱计检测到的 CO_2 和 N_2 的峰面积可以分别表示燃烧产生的这两种气体量的多少^[10],

而样品中单位质量碳、氮元素所产生 CO_2 、 N_2 的峰面积能够反映出元素分析仪对样品的燃烧转化效率。由图 1,可以简单地划分出三个阶段:在第一阶段(分析序号从 1 722 至 2 078)中,除了个别样品外,其余样品中单位质量碳、氮元素所产生 CO_2 、 N_2 的峰面积变化不大,这说明仪器的燃烧转化效率在该阶段内处于稳定状态;到了第二阶段(分析序号从 2 079 至 2 206),样品中单位质量碳、氮元素所产生 CO_2 、 N_2 的峰面积呈逐渐降低的趋势,表明元素分析仪的燃烧转化效率开始出现一定程度的下降;在第三阶段(分析序号从 2 207 至 2 272),单位质量碳、氮元素所产生 CO_2 、 N_2 的峰面积明显降低,表明元素分析仪的燃烧转化率大幅度降低。到第二阶段结束为止,我们已用该仪器测量了近 484 个样品。此时,可观察到:还原管中除已有三分之二的还原铜被氧化而变黑外,其余三分之一还原铜的颜色也略微变暗;氧化管中氧化钴也因发生硫化和卤化反应而严重变黑^[11],并且上部氧化铬的颜色变黄。由此可见,燃烧转化率的明显下降是氧化管的氧化能力和还原管还原能力发生变化的共同结果。

图 2 给出了样品的氮、碳同位素测定值随燃烧转化率(单位质量氮、碳元素的质谱峰面积)变化的曲线。总的说来,氮、碳同位素测定值随着燃烧转化率的降低表现出一定程度变负的趋势

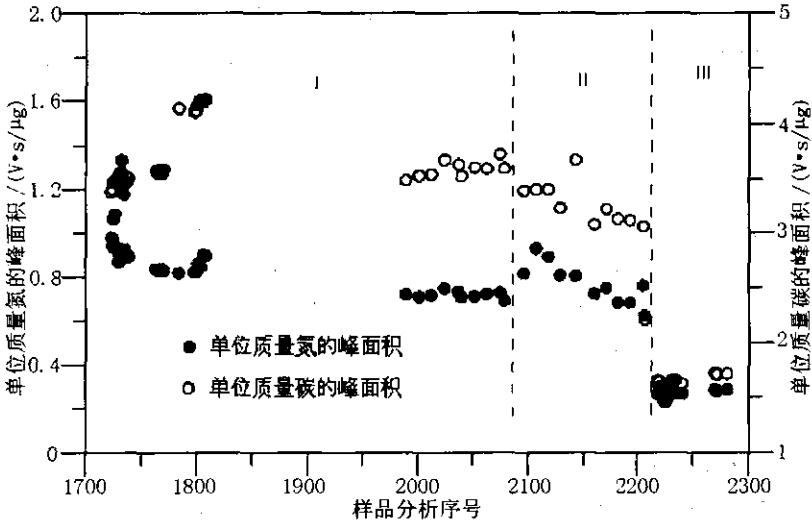


图 1 单位质量碳、氮元素产生的 CO₂ 和 N₂ 峰面积随测量次数增加的变化

Fig. 1 The changes in peak area of CO₂ and N₂ along with analysis number

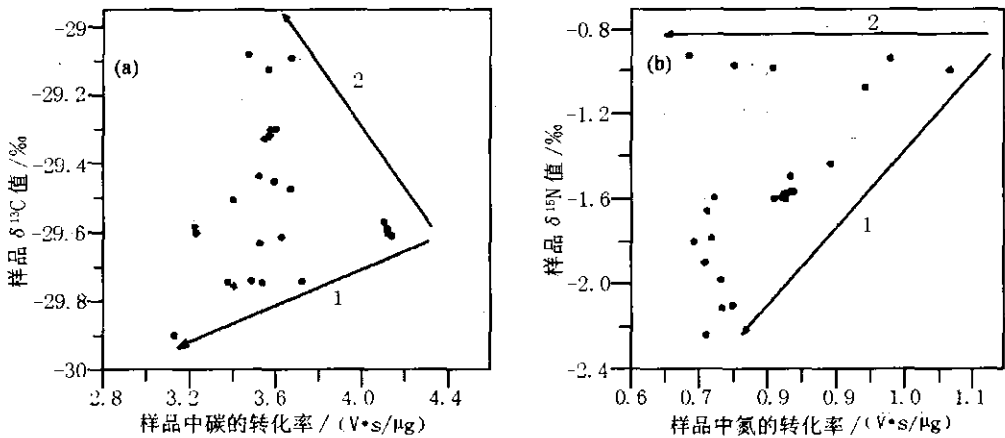


图 2 不同燃烧转化率下样品 STD1 的碳、氮同位素值

(a) 样品中碳的转化率与同位素值的关系; (b) 样品中氮的转化率与同位素值的关系

注: 图中标 1、2 的箭头分别代表测定的同位素值随燃烧转化率变化的两个不同方向

Fig. 2 The variations in measured carbon and nitrogen isotope ratios of STD1 samples with different combustion transformation capability (CTC)

(a) Carbon isotope ratios VS. the CTCs of carbon; (b) Nitrogen isotope ratios VS. the CTCs of nitrogen

Note: Arrow 1 and arrow 2 denote different directional changes of the isotope ratios with CTCs

(图 2a 和 2b 中箭头 1 的方向)。这主要是由于仪器燃烧转化率的下降导致样品不完全燃烧而出现同位素分馏的结果。在燃烧过程中, 由于质量歧视效应, 样品中的轻同位素优先转化为气体, 而重同位素则趋向于保留在固体残渣中。因此, 样品不完全燃烧会导致部分重同位素残留在固体残渣中, 从而致使燃烧产生的气体具有偏负的氮、碳同位素比值。然而, 碳、氮同位素比值随燃烧转化率的变化也表现出一定的复杂性(图

2a 和 2b 中箭头 2 的方向), 这主要是因为氧化管中氧化剂的氧化能力和还原管中金属铜的还原能力的变化都会影响氮、碳同位素比值的测定结果。燃烧管的氧化能力下降使得样品中含碳物质的不完全燃烧, 从而产生一定比例的 CO 气体, 进入质谱仪中电离出 m/z 28、 m/z 29 的 CO⁺ 碎片离子, 由此会干扰氮同位素比值的测定^[12]。同时, 还原管还原能力的下降会导致一部分 NO_x 不能被完全还原成 N₂, 其中的 N₂O 在质谱中产生的 m/z 44、 m/z 45 碎片离子会影

响碳同位素的测定。

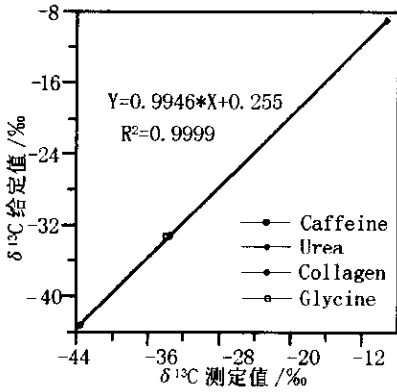


图 3 四个同位素标准物质的 $\delta^{13}\text{C}$ 测定值与给定值之间的关系曲线

Fig. 3 The curve showing the correlation of the measured $\delta^{13}\text{C}$ values with the given values of the standard samples

表 2 三个标准样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 测定值与给定值的对比

Table 2 Comparison of measured $\delta^{13}\text{C}$ values with the given values of the standard samples

样品名	化学式	$\delta^{13}\text{C}$ 测定值 / ‰	$\delta^{13}\text{C}$ 给定值 / ‰
Sample name	Chemical formula	Measured $\delta^{13}\text{C}$ value	Given $\delta^{13}\text{C}$ value
Collagen	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_4$	-9.07 ± 0.12 ($n=3$)	-9.0
Glycine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	-33.28 ± 0.09 ($n=3$)	-33.3
Urea	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	-43.58 ± 0.15 ($n=3$)	-43.53

由于元素分析仪燃烧转化率在样品测量的某些阶段基本上保持不变,这为定期校正漂移的状态提供了可能性。同时,碳、氮同位素测定值随着燃烧转化率的降低表现出一定程度变负的趋势,这说明可以选择某种方法来去除不完全燃烧(转化)对碳、氮同位素比值的影响。

为了校正仪器漂移的状态并清除其对样品氮、碳同位素测定值的影响,准备采用反标定方法对 EA-Conflo-IRMS 系统在状态漂移(图 1 中阶段 III)时的 N_2 和 CO_2 参考气同位素值进行重新设定。所谓“反标定法”就是用 EA-IRMS 联机系统测定一系列已知同位素值的标准样品,然后根据测量值和给定值之间的线性关系来校正并给出参考气的同位素比值。在本研究中,由于两路参考气中仅有 CO_2 的碳同位素值已知(经过双路进样方法的标定为 -30.7‰)而 N_2 的同位素值未知,所以只能根据反标定前后标准

样品碳同位素值的变化来评价该方法的可行性。图 3 给出了仪器处于阶段 III(漂移的状态,见图 1)时四个美国实验室工作标准(见表 1 中 ST_{ISO})的 $\delta^{13}\text{C}$ 测量值和给定值之间的关系曲线。由图可知,这些标准样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 给定值与测量值之间关系曲线的拟合方程为: $Y = 0.9946 X + 0.255$ (其中 Y 为给定值,而 X 则为测量值),相关系数 $R^2 = 0.9999$ 表明它们之间存在很好的线性关系(图 3)。如果将 CO_2 参考气的 $\delta^{13}\text{C}$ 设定值 -30.7‰ 作为测量值 X 分别代入上述方程,便可得到它们相对应的 Y 值分别为 -30.3‰ ,该值为重新标定得到的 CO_2 参考气体碳同位素比值。结果表明反标定法所得到的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-30.3‰)与双路进行方式测得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-30.7‰)之间存在 0.4‰ 的偏差。这种差异显然是由于元素分析仪燃烧转化效率降低导致碳同位素的测定值偏负所产生的结果。表 2 给出了将 CO_2 参考气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值设定为 -30.3‰ 后再次测定出的三种标样的碳同位素值。可以看出,此时标准样品的测量值与给定值之间的偏差在 0.1‰ 以内,并且测量的精确度在 0.15‰ 以内(表 2)。由此可见,通过反标定法来重新设定参考气的同位素比值,进而实现氮、碳同位素比值的准确测定是一个较为可行的方法。

3 结 论

根据元素分析仪燃烧转化能力随着测量次数的增加而呈现出一定的变化规律,即在测定前 356 个样品时仪器的燃烧转化率几乎不变,而在测量接下来的 127 个样品时燃烧转化率变化较小,而最后 65 个样品的燃烧转化率保持在另一个显著降低的水平。样品氮、碳同位素测定值与燃烧转化率之间关系的复杂性表明:样品的同位素测定值除了受样品不完全燃烧的影响外,还受到其他因素如还原管还原能力的下降等的影响。这一点也被我们所观察到的如下现象所证实,即当测量的样品总数达到 483 个时,氧化管中氧化钴的颜色变黑和上部氧化铬的颜色变黄,同时还原管中三分之二的金属铜颜色变黑。在这种情况下,可以更换还原管中的填料来提高还原管的还原能力。为了校正仪器漂移的状态并清除其对样品氮、碳同位素测定值的影响,我们尝试采用反标定方法对 EA-Conflo-IRMS 系统在状态漂移时的 CO_2 参考气同位素值进行了重新设

定,并再次测量了几个标准样的同位素值。其结果表明分析数据的准确度在 0.1‰ 以内,且测量精度好于 0.15‰。可见,定期通过反标定来消除燃烧转化率漂移对同位素值产生的影响是可行的。因此,为了获得更准确的同位素测量值,我们需要根据仪器的具体情况,一方面可更新还原管的填料(必要时需更换氧化管),另一方面可以定期对 EA-Conflo-IRMS 联机系统“漂移”的状态进行标准化,即采用反标定法不断更新 N_2 和 CO_2 参考气的同位素比值。

参考文献:

[1] 储雪蕾. 一种新的、快速的碳、氮、硫同位素测定手段——EA-IRMS 连线分析技术[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1996, 15(4): 259-262.

[2] 郑永飞, 龚冰, 王峥荣. 岩石中碳同位素比值的 EA-MS 测定及其地球化学应用[J]. 地质论评, 1999, 45(5): 529-538.

[3] Avak H, Hilker A, Pesch R. Forensic Studies by EA-IRMS [J]. Isotopes Environ Health Stud, 1996, 32: 285-288.

[4] Werner R A, Bruch B A, Brand W A. ConFlo III—An Interface for High Precision $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$ Analysis With an Extended Dynamic Range [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1999, 13: 1 237-1 241.

[5] Vizzini S, Sara G, Michener, R H. The Role and Contribution of the Seagrass *Posidonia Oceanica*

(L.) Delile Organic Matter for Secondary Consumers as Revealed by Carbon and Nitrogen Stable Isotope Analysis [J]. Acta Oecologica, 2002, 23: 277-285.

[6] Robinson D. $\delta^{15}N$ as an Integrator of the Nitrogen Cycle [J]. Trends in Ecology and evolution, 2001, 16(3): 153-162.

[7] Middelburga J J, Nieuwenhuize J. Nitrogen Isotope Tracing of Dissolved Inorganic Nitrogen Behavior in Tidal Estuaries Estuarine [J]. Coastal and Shelf Science, 2001, 53: 385-391.

[8] Erik A H, Stephen A M, Mathew W. Correlations Between Foliar ^{15}N and Nitrogen Concentrations may Indicate Interactions Plant-mycorrhizal [J]. Oecologia, 2000, 122: 273-283.

[9] 刘文贵. 关于同位素质谱仪的系统稳定性[J]. 质谱学报, 2001, 22(2): 64-68.

[10] Avak H, Fry B. EA-IRMS: Precise and Accurate Measurement of $\delta^{15}N$ on $<10 \mu g N$. Finnigan MAT Application Flash Report No. G29 (1999).

[11] 王政, 刘卫国, 文启彬. 土壤样品中氮同位素组成的元素分析仪-同位素质谱分析方法[J]. 质谱学报, 2005, 26(2): 71-75.

[12] Thermo Finnigan. Elemental Analyzer - IRMS: Analysis of Samples With High C/N Ratios. Finnigan MAT Application Flash Report, 1996, (17) .

(上接第 103 页)

除个别结果的相对误差为 10%~15% 外, 大多数结果的相对误差小于 10%, 均与标准值符合较好。

另外, 样品溶液酸度控制在 1% 左右可以极大降低 ICP-MS 仪器中雾化器、采样锥等部分的损耗。

参考文献:

[1] 何红蓼, 李冰, 韩丽荣, 等. 封闭压力酸溶-ICP-

MS 法分析地质样品中 47 个元素的评价[J]. 分析实验室, 2002, 21(5): 8-12.

[2] 漆亮, 胡静. 电感耦合等离子体质谱法测定花岗岩、沉积物中的微量元素[J]. 广西化工, 2000, (5): 140-142.

[3] 曹军骥, 张小曳, 王丹. ICP-MS 测试中内标强度波动对元素测试值的影响[J]. 西安工程学院学报, 2001, 23(1): 25-29.