

元素分析-同位素质谱测定 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 的信号强度响应特征

杜屹原^{1,2}, 杨 斌^{1,2}, 孟宪菁³, 温日红⁴, 宋 亮^{1,2}, 张媛萍⁵, 周 晓⁵

(1. 中国科学院 西双版纳热带植物园热带森林生态学重点实验室, 云南 勐仑 666303;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 上海 201206;
4. 中国气象局沈阳大气环境研究所, 辽宁 沈阳 110166; 5. 普洱学院, 云南 普洱 665000)

摘要:自然界中不同类型样品 C、N 和 S 元素含量以及 C/N 和 C/S 的差异极大, 导致元素分析-同位素质谱仪(EA-IRMS)联机系统的进样量和检测信号强度的变化范围极大。进样量和信号强度对 EA-IRMS 测定 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 的影响将导致样品测量结果具有较大的不确定性。为应对样品中目标元素含量低或样品稀缺等限制, 本研究重点关注 EA-IRMS 测定 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 的信号强度依赖性特征。结果表明, EA-IRMS 在小元素进样量或弱信号强度条件下测定 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 需要进行空白校正。在 1.71~561.93 $\mu\text{g N}$ 和 3.74~100.62 $\mu\text{g S}$ 的进样条件下, 同位素标准物质 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 的测定误差变化范围分别为 0.18‰~0.54‰ 和 0.21‰~0.88‰, 测定精度变化范围分别为 0.24‰~0.57‰ 和 0.27‰~0.54‰。该联机系统对高 C/N 和 C/S(>200)木材标准物质测定时, 其 $\delta^{15}\text{N}$ 平均误差为 0.34‰, 其 $\delta^{34}\text{S}$ 的测定精度为 0.58‰。此外, 对两种木材样品 $\delta^{15}\text{N}$ 的连续(6~20 d)测定证明该联机系统的测定结果具有较好的时间稳定性。该研究可为 EA-IRMS 技术的应用与发展提供数据参考。

关键词:同位素质谱仪(IRMS); 碳氮比; 碳硫比; 木材; 信号强度

中图分类号: TL99 文献标志码: A 文章编号: 1000-7512(2023)02-0159-09

doi: 10.7538/tws.2022.youxian.011

Effect of Sample Signal Intensity on $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{34}\text{S}$ Measurement by EA-IRMS System

DU Yiyuan^{1,2}, YANG Bin^{1,2}, MENG Xianjing³, WEN Rihong⁴,
SONG Liang^{1,2}, ZHANG Aiping⁵, ZHOU Xiao⁵

(1. CAS Key Laboratory of Tropical Forest Ecology, Xishuangbanna Tropical Botanical Garden,
Chinese Academy of Sciences, Menglun 666303, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Thermo Fisher Scientific, Shanghai 201206, China;
4. Institute of Atmospheric Environment, China Meteorological Administration,
Shenyang 110166, China; 5. Puer University, Puer 665000, China)

Abstract: Carbon-nitrogen ratio (C/N) and carbon-sulphur ratio (C/S) of unknown

收稿日期: 2022-02-07; 修回日期: 2022-03-28

基金项目: 国家自然科学基金(32171557, 32171529); 中国科学院“西部之光”(Y9XB081)项目资助

通信作者: 杨 斌

samples can vary greatly in the natural environment. There are also distinct differences in the ionization efficiencies of N and S elements. These factors will introduce the fluctuation of signal intensity to the element analysis-isotope ratio mass spectrometry (EA-IRMS), which can have a further impact on the measurements of sample $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{34}\text{S}$. However, the analysis of unknown sample $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{34}\text{S}$ is always restricted by the low content or the scarcity of the target elements. In this study, we focused on the effect of sample amount and signal intensity on the $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{34}\text{S}$ measurement by EA-IRMS. Our results indicated that the EA-IRMS measurement of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{34}\text{S}$ was significantly affected by the “blank effect” when the sample amount and signal intensity were limited during the mass spectrometry analysis. Under the injection conditions of 1.71–561.93 μg N and 3.74–100.62 μg S, the variation ranges of the measurement errors of the isotopic reference materials $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{34}\text{S}$ were 0.18‰–0.54‰ and 0.21‰–0.88‰, respectively. Meanwhile, the variation ranges of the measurement errors of measurement precision were 0.24‰–0.57‰ and 0.27‰–0.54‰, respectively. With the high C/N and C/S wood samples, the measurement errors of EA-IRMS were 0.34% for $\delta^{15}\text{N}$. Because the true value of the above wood sample $\delta^{34}\text{S}$ was unknown, the measurement precision of EA-IRMS on the wood samples was 0.58%. Based on the analysis of two wood sample $\delta^{15}\text{N}$, the EA-IRMS had a good time stability during the continuous (6–20 days) measurement process. We hoped these findings could provide implications for the application of EA-IRMS in biogeochemistry and life science areas.

Key words: isotope ratio mass spectrometry (IRMS); C/N ratio; C/S ratio; wood; signal intensity

氮(N)和硫(S)元素在大气-植物-土壤-岩层共同体中的赋存状态多样,其同位素组成是解析生物学、气候学和环境学等学科关注复杂生物化学过程的重要示踪剂^[1-3]。与传统的离线制备-双路进样技术相比,拥有连续流进样技术的同位素比值质谱仪(isotope ratio mass spectrometry, IRMS)在对多成分、多元素样品氮($\delta^{15}\text{N}$)和硫($\delta^{34}\text{S}$)同位素组成进行测定时,具有自动化程度高和分析速度快等优点^[4-5]。其中,元素分析(elemental analyzer)-同位素比值质谱仪(EA-IRMS)联机系统,基于快速燃烧原理,将样品中总氮和总硫转化为气态的 N_2 和 SO_2 ,是目前精准测定 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 时应用最广泛、最可靠的联机系统之一^[5-7]。该联机系统克服了离线制备方法导致样品量消耗大、燃烧效率低、人为误差大和分析时间冗长等技术限制,极大地拓展了其在食品真实性判定^[7]、生物营养级识别^[8]、古气候^[9-10]与古食谱重建^[11]和环境污染追踪^[12-13]等研究中的应用。

由于自然界中样品 N 和 S 元素含量以及

碳/氮(C/N)比和碳/硫(C/S)比变化较大,导致样品进样量及 EA-IRMS 产生的 N_2 和 SO_2 信号强度变化范围极大^[14-15]。此时,考虑样品进样量和元素含量,样品实际的元素进样量与仪器信号强度呈正相关关系并会直接影响 EA-IRMS 测定精度^[16]。信号强度变化,尤其是弱信号强度(或较低 N 和 S 元素进样量)将导致信噪比降低,最终降低 EA-IRMS 测定 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 的精度和准确度^[17]。已有结果表明,EA-IRMS 的背景噪声通常小于 50 mV^[18]。为了得到较高信噪比,以保证测定精准度满足实验要求,EA-IRMS 测定 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 推荐的信号强度约为 6 000 mV,相应的元素进样量约为 90 μg N 和 90 μg S^[5,13,18]。考虑到燃烧反应管内径和容积限制,同时确保样品分析数量及其燃烧效率,实际样品每次分析的样品进样量不应超过 30 mg^[5,18]。某些样品 N 和 S 元素含量极低,或 C/N、C/S 可能极高,例如,土壤和沉积物 N 含量约为 0.1%,木材 C/N、C/S 大于 200,琥珀 C/N、C/S 甚至大于 2 000,这时 N 和 S 元素

进样量及其信号强度通常小于上述推荐值^[18-24]。

信号强度依赖性为样品同位素测定值对信号强度(或元素进样量)变化的非线性响应,是影响连续流同位素质谱分析系统测定数据质量的关键因素^[16,25]。样品的“空白效应”和仪器自身信号强度依赖性为信号强度依赖性的两个主要来源^[16,25-27],主要表现为弱信号强度对样品 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 测定精准度的影响。另一方面,EA-IRMS的测定精度和准确度也受样品燃烧效率和同位素质谱系统性能等因素影响^[14-16]。燃烧效率可通过单位质量元素产生峰面积信号强度进行衡量,其不仅与反应管内氧化还原试剂填充高度、燃烧温度、注氧量等实验条件有关,也与样品基质复杂性、均匀性及待测元素含量有关^[17-19]。因此,对高C/N和高C/S样品 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 的测定精准度及长期稳定性也是当前EA-IRMS应用中重点关注的问题^[5-6]。本研究旨在基于对不同类型同位素标准物质的测定,探讨进样量和信号强度(峰面积信号)对EA-IRMS联机系统测定 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 的影响;基于对高C/N和C/S木材样品的测定,揭示EA-IRMS对 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 测定的精准度和长期稳定性。期望为EA-IRMS的发展与完善提供科学借鉴和数据参考。

1 实验部分

1.1 仪器与参数

1.1.1 主要仪器 美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 EA-IRMS 联机系统(以下简称 EA-IRMS),主要由 EA IsoLink 元素分析单元、ConFlo IV 连续流接口装置和 DELTA V Advantage 稳定同位素比率质谱仪三部分组成。

1.1.2 联机系统工作流程 待测样品用锡杯

紧密包裹后,进入 EA IsoLink 快速燃烧反应器,经过氧化(WO_3)和还原(Cu)过程将被测样品在高温和过氧环境下瞬间燃烧,形成的 N_2 和 SO_2 经色谱分离后进入 ConFlo IV。ConFlo IV 采用高纯 N_2 (99.999%)和 SO_2 (99.990%)作为参比气,并由高纯氦气(99.999%)运载,通过内置的开口分流器将参比气和样品气引入 DELTA V Advantage。DELTA V Advantage 在 3 kV 加速电压和 1.6×10^{-4} Pa 超高真空条件下,可将 N_2 气体电离为 $[\text{N}_2]^+$ 、 $[\text{N}^{15}\text{N}]^+$ 和 $[\text{N}_2^{15}]^+$ 分子离子束,或将 SO_2 气体电离为 $[\text{S}^{32}\text{O}_2]^+$ 和 $[\text{C}^{34}\text{O}_2]^+$ 分子离子束,经由通用三杯接收器采集和不同电阻值的放大器转化为电压信号,并与时间积分产生峰面积信号后,完成样品 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 的测定。

1.1.3 实验条件 基于程序升温气相色谱柱的 EA IsoLink 载气和进样口吹扫流速分别为 180 mL/min 和 70 mL/min,借助氦气节约模块后反应管分流的载气以 130 mL/min 返回并吹扫进样口,2 min 后终止这部分吹扫过程^[5,17]。燃烧炉温度设为 1 020 $^{\circ}\text{C}$,锡杯燃烧放热,闪燃温度实际上远高于 1 020 $^{\circ}\text{C}$,可以保证待测样品的充分反应。识别 N_2 和 SO_2 的起/止色谱峰斜率分别设为 0.2、1 mV/s 和 0.2、1 mV/s,最小检出信号为 20 mV。背景值扣除采用 Calc Mean BGD 法,即取出峰前 5 s 的 BGD 信号平均值^[5]。

1.2 实验方法

1.2.1 测定标准物质 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 为了评价进样量和信号强度对 EA-IRMS 测定 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 的影响,使用美国地质调查局(USGS)和国际原子能机构(IAEA)同位素标准物质为检测对象,各标准物质信息列于表 1。

表 1 标准物质的同位素信息
Table 1 Isotopic information of the standards

编号	名称	元素含量					同位素真值	
		C/%	N/%	S/%	C/N	C/S	$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$
USGS-40	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$	40.80	9.50	—	4.29	—	-4.52 ± 0.06	—
USGS-41	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$	40.80	9.50	—	4.29	—	47.60 ± 0.11	—
USGS-42	西藏人头发	45.70	15.30	4.40	2.99	10.39	8.05 ± 0.10	7.84 ± 0.25
IAEA-S-1	Ag_2S	—	—	12.90	—	—	—	-0.30 ± 0.20
IAEA-S-2	Ag_2S	—	—	12.90	—	—	—	22.62 ± 0.20
IAEA-SO-6	BaSO_4	—	—	13.70	—	—	—	-34.10 ± 0.20
USGS-55	墨西哥木	53.30	0.25	—	213.20	—	-0.30 ± 0.40	—

其中,标准物质 USGS-40 的称样重量设置 31 个梯度(25、30、46、59、65、71、82、146、178、237、246、329、390、442、444、468、477、495、504、517、527、554、559、599、608、611、633、778、909、3 008、5 915 μg), USGS-41 的称样重量设置 10 个梯度(18、30、36、71、104、137、194、309、406、1 040 μg), USGS-42 的称样重量设置 10 个梯度(20、30、40、60、80、131、161、191、322、761 μg),用于探讨进样量和信号强度对 EA-IRMS 测定 $\delta^{15}\text{N}$ 的影响。基于表 1,可分别得到 N 元素进样量范围为 2.38~561.93 μg 、1.71~98.80 μg 和 3.06~116.43 μg 。探讨进样量和信号强度对 EA-IRMS 测定 $\delta^{34}\text{S}$ 的影响时,标准物质 IAEA-S-1 的称样重量设置 14 个梯度(51、60、61、79、93、150、170、222、254、311、364、424、625、780 μg)、IAEA-S-2 的称样重量设置 16 个梯度(29、33、45、63、91、102、109、111、127、288、298、319、351、462、657、754 μg)、IAEA-SO-631-6 的称样重量设置 24 个梯度(31、37、40、46、52、58、76、89、92、106、108、142、150、190、195、219、245、298、301、388、419、440、558、675 μg),可分别得到 S 元素进样量范围为 6.58~100.62 μg 、3.74~97.27 μg 和 4.25~92.48 μg 。需要注意的是,IAEA-SO-6 属不易完全燃烧的物质,应与 2 000 μg 五氧化二钒(V_2O_5)一起混入锡杯,并在 V_2O_5 的催化作用下充分燃烧。

1.2.2 测定木材 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 为了评价 EA-IRMS 对高 C/N 和 C/S 样品 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 的测定精准度,使用木材同位素标准物质 USGS-55 为检测对象,样品进样量为 1 482~1 598 μg ,N 和 S 元素进样量分别为 3.71~4.00 μg 和 1.48~1.60 μg ,重复测定 11 次。同时,为了评价 EA-IRMS 测定高 C/N 样品 $\delta^{15}\text{N}$ 的时间稳定性,使用 2 个木材样品(WS-1 和 WS-2)为检测对象,进样量约 5 000 μg ,在使用 CO_2 吸附剂的条件下,于 2019 年 2 月 17 日—2 月 22 日对 WS-1 的 $\delta^{15}\text{N}$ 进行连续测试,每日重复测量次数分别为 12、6、22、16、8 和 6 次,并于 2019 年 3 月 4 日、7 日、12 日、18 日和 23 日对 WS-2 的 $\delta^{15}\text{N}$ 进行长期测试,重复测量次数分别为 6、20、6、3 和 17 次。

1.3 数据处理

1.3.1 数据标准化 EA-IRMS 对 N 和 S 同位

素比值进行测量时,需要使用已知 $\delta^{15}\text{N}$ (-1.43‰ vs Air- N_2)和 $\delta^{34}\text{S}$ (-2.54‰ vs VCDT)的 N_2 和 SO_2 参比气^[5](液化空气上海有限公司)进行标定,溯源至相对于国际标准,计算公式为:

$$\delta_{\text{Spl-ST}}(\text{‰}) = \delta_{\text{Spl-WG}} + \delta_{\text{WG-ST}} + \delta_{\text{Spl-WG}} \times \delta_{\text{WG-ST}} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中,Spl 代表样品,WG 代表参比气,ST 代表国际标准 VPDB、Air- N_2 或 VCDT。以上数据分析均通过同位素比值质谱仪专用软件 Isodat 3.0(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)完成。

1.3.2 空白校正 在测定待测样品 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 时,需要针对“空白效应”进行校正。本研究首先基于 EA-IRMS 对空白(空锡杯)峰面积 A_B 及其 δ_B 值进行 10 次测定,较低的 N_2 和 SO_2 峰面积信号($A_B < 0.5 \text{ Vs}$)导致 δ_B 精度过低或无法检出^[5]。因此,通过计算得到空白的峰面积 A_B 和 δ_B ,再通过差减法扣除空白,具体方法为:测定 2 个不同 δ 值的标准物质,每个标准物质称取不同重量(对于 $\delta^{15}\text{N}$,使用 USGS-40 和 USGS-41,称重范围分别为 25~909 μg 和 18~1 040 μg , $n \geq 9$;对于 $\delta^{34}\text{S}$,使用 IAEA-S-2 和 IAEA-SO-6,称重分别为 29~127 μg 和 31~245 μg , $n \geq 9$)依次检测得到初始峰面积 A_M 和 δ_M ,利用 Keeling Plot 方法^[17,21,25],建立 δ_M 与 $1/A_M$ 之间的线性方程: $\delta_M = k/A_M + b$,得到 2 个标准物质线性方程的斜率 k_1 和 k_2 、截距 b_1 和 b_2 。

根据同位素质量守恒原理,由空白 A_B 、 δ_B 初始 A_M 和 δ_M 及其扣除空白后 A_T 和 δ_T 建立方程组:

$$A_M \times \delta_M = A_T \times \delta_T + A_B \times \delta_B \quad (2)$$

$$A_M = A_T + A_B \quad (3)$$

将方程组合并,得到:

$$\delta_M = \delta_T + \frac{A_B \times (\delta_B - \delta_T)}{A_M} \quad (4)$$

基于上述 2 个标准物质线性方程的斜率和截距,得到:

$$k_1 = A_B \times (\delta_B - \delta_{T_1}), k_2 = A_B \times (\delta_B - \delta_{T_2}) \quad (5)$$

$$b_1 = \delta_{T_1}, b_2 = \delta_{T_2} \quad (6)$$

空白的 A_B 和 δ_B 可以表示为:

$$A_B = \frac{k_2 - k_1}{b_1 - b_2} \quad (7)$$

$$\delta_B = \frac{k_2 \times b_1 - k_1 \times b_2}{k_2 - k_1} \quad (8)$$

方程(7)和(8)中 k_1 、 k_2 、 b_1 和 b_2 均为已知值,计算可得空白的 A_B 和 δ_B 。再通过差减法扣除空白,得到待测样品 $\delta_{T,\text{Spl}}$:

$$\delta_{T,\text{Spl}} = \frac{\delta_{M,\text{Spl}} \times A_{M,\text{Spl}} - \delta_B \times A_B}{A_{M,\text{Spl}} - A_B} \quad (9)$$

式中, A_B 、 A_M 和 A_T 分别为空白峰面积、初始峰面积及其扣除空白后峰面积, δ_B 、 δ_M 和 δ_T 为上述峰面积对应的 $\delta^{15}\text{N}$ 或 $\delta^{34}\text{S}$, $A_{M,\text{Spl}}$ 和 $\delta_{T,\text{Spl}}$ 分别为待测样品初始峰面积及其扣除空白后的 $\delta^{15}\text{N}$ 或 $\delta^{34}\text{S}$ 。

2 结果与讨论

2.1 进样量和峰面积信号对 EA-IRMS 测定 $\delta^{15}\text{N}$ 的影响

图1展示了不同进样量(1.71~561.93 μg)条件下,EA-IRMS测定三种(USGS-40、USGS-41和USGS-42)标准物质 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化特征。此时,EA-IRMS检测到 N_2 峰面积信号变化范围为0.86~856.40 Vs。在未进行校正前,三种标准物质 $\delta^{15}\text{N}$ 测量值变化范围分别为-4.61‰~-1.36‰、41.87‰~47.89‰和7.94‰~8.99‰,均表现出进样量或峰面积信号依赖性($P < 0.05$),平均误差分别为0.87‰ $\pm$ 1.03‰、1.27‰ $\pm$ 1.87‰和0.45‰ $\pm$ 0.35‰,精度分别为1.04‰、1.98‰和0.40‰,无法满足实验室分析要求^[5]。在较低进样量($< 20 \mu\text{g}$)或峰面积信号($< 10 \text{Vs}$)时,空白效应(A_B 为0.17 Vs; $\delta^{15}\text{N}_B$ 为19.97‰)对USGS-40和USGS-41影响较大,其 $\delta^{15}\text{N}$ 测量值与真值最大偏差可达3.16‰和5.73‰。经空白校正后,三种标准物质 $\delta^{15}\text{N}$ 变化范围明显缩小,分别为-5.86‰~-2.97‰、47.15‰~

48.53‰和7.62‰~8.48‰。此时, $\delta^{15}\text{N}$ 校正后未表现出进样量或峰面积信号依赖性(斜率接近0, $P > 0.05$),精准度比校正前也有一定改善,平均误差分别为0.41‰ $\pm$ 0.48‰、0.54‰ $\pm$ 0.20‰和0.18‰ $\pm$ 0.15‰,测定精度分别为0.57‰、0.37‰和0.24‰。本研究采用Kee-ling Plot方法对 $\delta^{15}\text{N}$ 进行空白校正,结合“差减法”等样品空白校正可提高测定结果的精准度和准确度^[16,25-27]。

2.2 进样量和峰面积信号对 EA-IRMS 测定 $\delta^{34}\text{S}$ 的影响

图2展示了不同进样量(3.74~100.62 μg)条件下,EA-IRMS测定三种(IAEA-S-1、IAEA-S-2和IAEA-SO-6)标准物质 $\delta^{34}\text{S}$ 的变化特征。随着进样量增加,EA-IRMS检测 SO_2 峰面积信号由2.32 Vs逐渐增大到98.26 Vs。在未进行校正前,三种标准物质 $\delta^{34}\text{S}$ 测量值变化范围分别为-0.23‰~0.19‰、16.5‰~23.80‰和-35.33‰~-24.27‰。与 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 相比, $\delta^{34}\text{S}$ 测量值表现出更为显著的进样量或峰面积信号依赖性($P < 0.01$)。由于IAEA-S-1受空白效应(A_B 为0.85 Vs; $\delta^{34}\text{S}_B$ 为4.22‰)影响较小,其 $\delta^{34}\text{S}$ 测量精准度较高,平均误差和精度分别为0.26‰ $\pm$ 0.14‰和0.14‰。IAEA-S-2和IAEA-SO-6的 $\delta^{34}\text{S}$ 与空白 $\delta^{34}\text{S}_B$ 相差较大,受空白效应影响更明显,导致其 $\delta^{34}\text{S}$ 精准度较差。在低进样量($< 25 \mu\text{g}$)或峰面积信号($< 20 \text{Vs}$)时,IAEA-S-2和IAEA-SO-6的 $\delta^{34}\text{S}$ 最大误差分别高达6.11‰和9.83‰。经空白校正后,其 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围分别缩小为23.05‰~23.98‰和-35.83‰~-32.95‰,

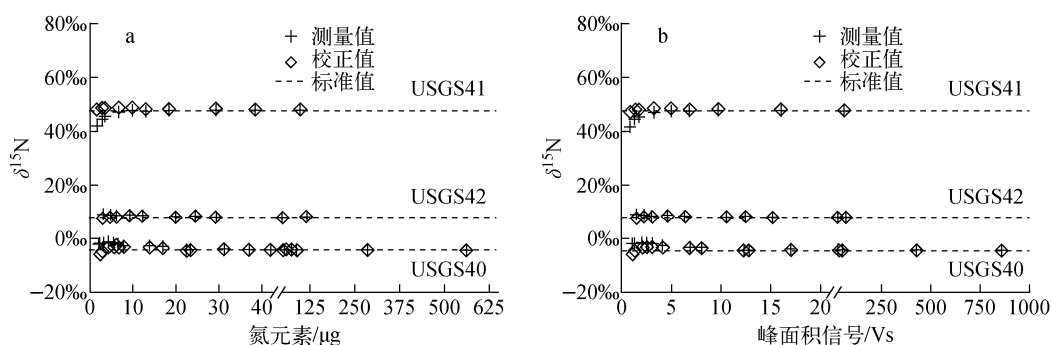


图1 EA-IRMS测定标准物质 $\delta^{15}\text{N}$ 对进样量(a)和峰面积信号(b)的响应特征

Fig. 1 Response of EA-IRMS on standard $\delta^{15}\text{N}$ measurement to sample amount (a) and peak area (b)

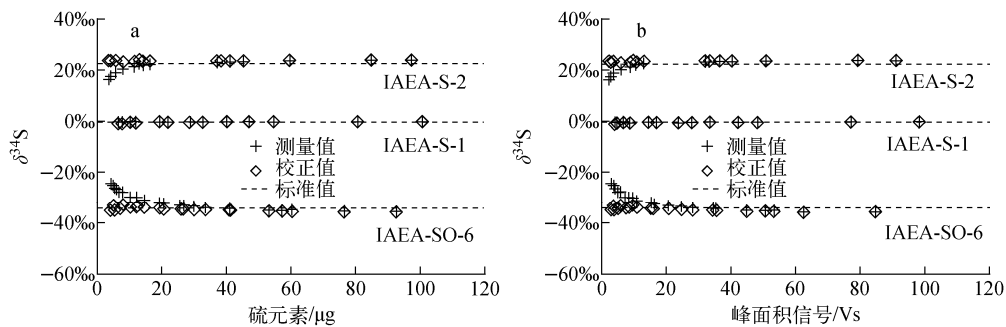


图 2 EA-IRMS 测定标准物质 $\delta^{34}\text{S}$ 的进样量和峰面积信号响应特征

Fig. 2 Response of EA-IRMS on standard $\delta^{34}\text{S}$ measurement to sample amount and peak area

准确度比校正前提高了 4 倍以上。具体是,校正后三种标准物质 $\delta^{34}\text{S}$ 平均误差分别为 $0.21\% \pm 0.21\%$ 、 $0.88\% \pm 0.27\%$ 和 $0.75\% \pm 0.52\%$,测定精准度分别为 0.28% 、 0.27% 和 0.54% 。由于进样量较大时产生的过量 SO_2 会对 EA-IRMS 系统造成腐蚀^[20],并导致 $\delta^{34}\text{S}$ 测量时较大的记忆效应和不确定性^[3,20-21],故未对 100 μg 以上进样量的样品 $\delta^{34}\text{S}$ 进行测定。本研究,进行空白校正后待测样品 $\delta^{34}\text{S}$ 的测定精准度和准确度仍然偏低,可能受仪器自身信号强度依赖性和信号强度较多分布在低值区范围有关^[25-27]。

2.3 EA-IRMS 联机系统对高 C/N 和 C/S 样品中 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 的测定

EA-IRMS 对木材同位素标准物质 (USGS-55) $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 的测定结果列于表 2。EA-IRMS 测定得到木材标准物质 N_2 和 SO_2 峰面

积信号与系统空白峰面积的比值分别为 14.29 和 1.83。该比值越大,空白效应对 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 影响越小,反之空白效应的影响越大, $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 精准度越差。经空白校正后,USGS-55 的 $\delta^{15}\text{N}$ 平均误差为 $0.34\% \pm 0.26\%$,与其标准值(表 1)无显著差异 ($P > 0.05$)。与校正前 ($8.03\% \pm 0.77\%$) 相比较,USGS-55 的 $\delta^{34}\text{S}$ 的测定精度在校正后 ($12.93\% \pm 0.58\%$) 有一定改善。此分析中,该联机系统一次进样便实现了快速测定木材 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 。但是,进行不同元素同位素分析时必须进行磁场转换,磁场强度的改变可能增加测量结果的不确定性^[1,15]。另外, CO_2 和 N_2 在色谱柱上的保留时间接近,当 C/N 较高且进样量较大时,即使优化色谱条件也可能无法将二者色谱峰完全基线分离,导致峰-峰交互干扰影响了测定结果的准确性^[5,18]。

表 2 EA-IRMS 对标准物质 USGS-55 的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 的精准度检验

Table 2 Precision and accuracy of standard USGS-55 $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{34}\text{S}$ measured by EA-IRMS

分析编号	N/ μg	S/ μg	空白校正前		空白校正后	
			$\delta^{15}\text{N}/\%$	$\delta^{34}\text{S}/\%$	$\delta^{15}\text{N}/\%$	$\delta^{34}\text{S}/\%$
1	3.71	1.48	0.61	8.45	-1.00	12.27
2	3.87	1.55	0.45	8.50	-1.06	13.38
3	3.92	1.57	1.01	9.19	-0.39	13.39
4	3.82	1.53	0.97	8.77	-0.39	12.92
5	3.79	1.52	1.46	8.07	0.06	12.12
6	3.83	1.53	1.60	8.41	0.24	13.55
7	3.78	1.51	1.36	8.58	-0.01	13.59
8	3.82	1.53	1.16	7.60	-0.28	13.44
9	3.89	1.56	0.59	7.62	-0.79	12.86
10	3.88	1.55	0.97	7.12	-0.40	12.55
11	4.00	1.60	0.70	6.93	-0.64	12.14
均值	3.84	1.54	0.99	8.03	-0.42	12.93
误差	—	—	1.29	—	0.34	—

EA-IRMS 单独测定两种木材样品(WS-1 和 WS-2) $\delta^{15}\text{N}$ 的时间变化特征示于图 3。与上述多元素同位素分析相比,单独测定木材 $\delta^{15}\text{N}$ 时进样量提高了 3 倍以上。因此,WS-1 和 WS-2 产生 N_2 峰面积信号分别达到了 $26.57 \pm 1.97 \text{ Vs}$ 和 $25.00 \pm 1.67 \text{ Vs}$,其与系统空白峰面积的比值分别为 156.29 和 147.04。较大的峰面积比值表明,此分析中空白效应对木材 $\delta^{15}\text{N}$ 影响较小,WS-1 和 WS-2 的 $\delta^{15}\text{N}$ 在扣除空白前、后差异值($< 0.15\text{‰}$)在 EA-IRMS 的分析误差范围内^[6,19,22]。对 WS-1 进行连续 6 d 测定(共 70 次重复)表明,其 $\delta^{15}\text{N}$ 平均测定值为 $-2.95\text{‰} \pm 0.40\text{‰}$,测定值变化范围为 $-3.95\text{‰} \sim -2.04\text{‰}$,单日测定精度变化范围为 $0.11\text{‰} \sim 0.49\text{‰}$ 。对 WS-2 进行 20 d 测定(共 52 次重复)表明,其 $\delta^{15}\text{N}$ 平均测定值为 $-2.74\text{‰} \pm 0.32\text{‰}$,测定值变化范围为 $-3.16\text{‰} \sim -2.01\text{‰}$,单日测定精度范围为 $0.14\text{‰} \sim 0.37\text{‰}$ 。上述 2 种木材样品(WS-1 和 WS-2)样品 $\delta^{15}\text{N}$ 的测定精度满足实验室要求^[28]。

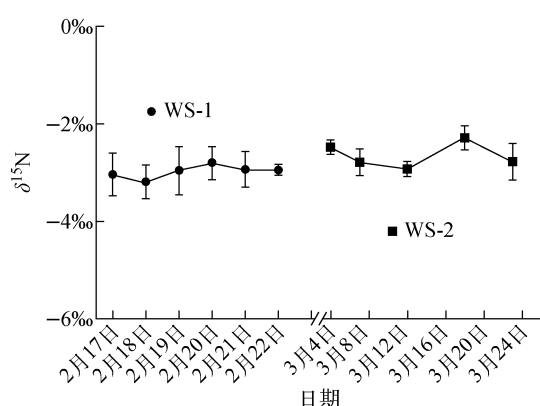


图 3 EA-IRMS 测定木材样品 $\delta^{15}\text{N}$ 的时间稳定性

Fig. 3 Temporal stability for wood

$\delta^{15}\text{N}$ measured by EA-IRMS system

3 结论

本研究基于 EA-IRMS 联机系统分别对同位素标准物质和木材样品 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 进行了测定。结果表明,在小元素进样量或弱信号强度时, $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 的精准度明显受到空白效应影响。当元素进样量低于 $20 \mu\text{g N}$ (峰面积信号 $< 10 \text{ Vs}$)或 $25 \mu\text{g S}$ (峰面积信号 $< 20 \text{ Vs}$)时, $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 最大误差分别达到 5.73‰ 和 9.83‰ 。

经空白校正后, $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 测定误差分别为 $0.18\text{‰} \sim 0.54\text{‰}$ 和 $0.21\text{‰} \sim 0.88\text{‰}$,测定精度分别为 $0.24\text{‰} \sim 0.57\text{‰}$ 和 $0.27\text{‰} \sim 0.54\text{‰}$ 。空白校正后,EA-IRMS 测定高 C/N 和 C/S 木材同位素标准物质 $\delta^{15}\text{N}$ 平均误差分别为 0.34‰ ,并得到其 $\delta^{34}\text{S}$ 的测定精度为 0.58‰ 。连续测定木材样品 $\delta^{15}\text{N}$ 时,EA-IRMS 测定结果表现出良好的时间稳定性。因此,在保证样品充分燃烧的前提下,适当提高元素进样量(即增强峰面积信号)可有效降低空白效应的干扰,提高 EA-IRMS 测定 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 的精准度。本研究结果可为提升 EA-IRMS 的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 测定精准度以及拓展其同位素相关研究的应用提供科学借鉴。

参考文献:

- [1] 曹亚澄,张金波,温腾,等. 稳定同位素示踪技术与质谱分析:在土壤、生态、环境研究中的应用[M]. 北京:科学出版社,2018.
- [2] 温学发. 新技术和新方法推动生态系统生态学[J]. 植物生态学报,2020,44(4):287-290.
Wen Xuefa. New technologies and methods promote ecosystem ecology research[J]. Chinese Journal of Plant Ecology, 2020, 44(4): 287-290 (in Chinese).
- [3] 马红梅,李院生,姜苏,等. 非质量硫同位素分馏效应研究进展[J]. 地球科学与环境学报,2010,32(2):176-194.
Ma Hongmei, Li Yuansheng, Jiang Su, et al. Overview of mass independent sulfur isotope fractionation[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2010, 32(2): 176-194 (in Chinese).
- [4] Bahlmann E, Bernasconi S M, Bouillon S, et al. Performance evaluation of nitrogen isotope ratio determination in marine and lacustrine sediments: an inter-laboratory comparison[J]. Organic Geochemistry, 2010, 41: 3-12.
- [5] 孟宪菁,杨斌,马潇,等. 基于程序升温 GC 的 EA-IRMS 联机系统在氮、碳和硫同位素组成测定中的应用[J]. 质谱学报,2018,39(5):630-638.
Meng Xianjing, Yang Bin, Ma Xiao, et al. Application of EA-IRMS on-line system based on temperature programmed GC in nitrogen, carbon and sulfur isotope composition determination[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society,

- 2018, 39(5): 630-638(in Chinese).
- [6] Han W, Feng L, Li H, et al. Bulk $\delta^{15}\text{N}$ measurements of organic-rich rock samples by elemental analyzer/isotope ratio mass spectrometry with enhanced oxidation ability[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2017, 31(1): 16-20.
- [7] 吴浩, 靳保辉, 陈波等. 葡萄酒产地溯源技术研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(21): 306-314.
Wu Hao, Jin Baohui, Chen Bo, et al. Advances in analytic methods for geographical origin traceability of wines[J]. Food Science, 2014, 35(21): 306-314(in Chinese).
- [8] 闫光松, 张涛, 赵峰, 等. 基于稳定同位素技术对长江口主要渔业生物营养级的研究[J]. 生态学杂志, 2016, 35(11): 3131-3136.
Yan Guangsong, Zhang Tao, Zhao Feng, et al. A study on trophic level of the major fishery species from the Yangtze Estuary based on stable isotope technology[J]. Chinese Journal of Ecology, 2016, 35(11): 3131-3136(in Chinese).
- [9] 胡耀武, 李法军, 王昌燧, 等. 广东湛江鲤鱼墩遗址人骨的 C、N 稳定同位素分析: 华南新石器时代先民生活方式初探[J]. 人类学学报, 2010, 29(3): 264-269.
Hu Yaowu, Li Fajun, Wang Changsui, et al. C and N stable isotope analysis of human bones from Liudun site in Zhanjiang, Guangdong: a preliminary study on the life style of Neolithic Ancestors in South China[J]. Anthropologica Sinica, 2010, 29(3): 264-269(in Chinese).
- [10] 王国安. 稳定碳同位素在第四纪古环境研究中的应用[J]. 第四纪研究, 2003(5): 471-484.
Wang Guoan. Application of stable carbon isotopes in quaternary paleoenvironment studies[J]. Quaternary Sciences, 2003(5): 471-484(in Chinese).
- [11] Hu Y W, Shang H, Tong H W, et al. Stable isotope dietary analysis of the Tianyuan 1 early modern human[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009, 106(27): 10971-10972.
- [12] 刘慧杰, 田蕴, 郑天凌. 稳定同位素技术在污染环境生物修复研究中的应用[J]. 应用与环境生物学报, 2007(3): 443-448.
Liu Huijie, Tian Yun, Zheng Tianling. Application of stable isotope technique in bioremediation of polluted environment[J]. Chinese Journal of Applied and Environment Biology, 2007(3): 443-448(in Chinese).
- [13] 马文娟, 刘丹妮, 杨芳, 等. 水环境中污染物同位素溯源的研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2020, 10(2): 242-250.
Ma Wenjuan, Liu Danni, Yang Fang, et al. Research progress in isotopic traceability of pollutants in water environment[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2020, 10(2): 242-250(in Chinese).
- [14] Polissar P J, Fulton J M, Junium C K, et al. Measurement of ^{13}C and ^{15}N isotopic composition on nanomolar quantities of C and N[J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(2): 755-763.
- [15] Camin F, Bertoldi D, Santato A, et al. Validation of methods for H, C, N and S stable isotopes and elemental analysis of cheese: results of an international collaborative study[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2015, 29: 415-423.
- [16] Wang J, Wen X F, Li S G. Differentiated correction on the signal intensity dependence of gas-bench II-IRMS from blank effect and instrument nonlinear effect[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2017, 422: 80-87.
- [17] 孟宪菁, 杨斌, 李安, 等. 具有动态稀释功能的 EA-IRMS 联机系统在 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 测定中的应用[J]. 质谱学报, 2018, 39(6): 743-753.
Meng Xianjing, Yang Bin, Li An, et al. Application of EA-IRMS on-line system with dynamic dilution function in the determination of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2018, 39(6): 746-753(in Chinese).
- [18] 王旭, 张福松, 丁仲礼. 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[J]. 质谱学报, 2006, 27(2): 104-109.
Wang Xu, Zhang Fusong, Ding Zhongli. Changes in the combustion transformation capability of EA-Conflo-IRMS and their impacts on nitrogen and carbon isotope ratio measurement[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2006, 27(2): 104-109(in Chinese).
- [19] 韩娟, 刘汉彬, 金贵善, 等. 样品质量对 EA-IRMS 法测量硫同位素组成的影响[J]. 铀矿地质, 2018, 34(3): 166-173.
Han Juan, Liu Hanbin, Jin Guishan, et al.

- Effect of sample mass on sulfur isotopic composition measured by EA-IRMS[J]. *Uranium Geology*, 2018, 34(3): 166-173(in Chinese).
- [20] 武晓珮, 范昌福, 胡斌, 等. 微量硫化物、硫酸盐硫同位素 EA-IRMS 在线测试分析[J]. *地球学报*, 2020, 41(5): 605-612.
Wu Xiaopei, Xie Changfu, Hu Bin, et al. Micro-sulfur isotopic measurement in sulfide and sulfate by online EA-IRMS analysis[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2020, 41(5): 605-612(in Chinese).
- [21] 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.
Wang Zheng, Liu Weiguo, Wen Qibin. Measurement of nitrogen isotopic composition of soil samples by element analysis-isotope mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2005, 26(2): 71-75(in Chinese).
- [22] 方运霆, 刘冬伟, 朱飞飞, 等. 氮稳定同位素技术在陆地生态系统氮循环研究中的应用[J]. *植物生态学报*, 2020, 44(4): 373-383.
Fang Yunting, Liu Dongwei, Zhu Feifei, et al. Applications of nitrogen stable isotope techniques in the study of nitrogen cycling in terrestrial ecosystems[J]. *Chinese Journal of Plant Ecology*, 2020, 44(4): 373-383(in Chinese).
- [23] 李茹霞, 耿元波. 应用 ^{13}C 同位素标记法区分羊草草原生态系统呼吸[J]. *草业学报*, 2020, 29(6): 56-70.
Li Ruxia, Gen Yuanbo. Application of ^{13}C stable isotope labeling in the partitioning of ecosystem respiration in a *Leymus chinensis* steppe in Inner Mongolia, China[J]. *Prataculturae Sinica*, 2020, 29(6): 56-70(in Chinese).
- [24] 崔杰华, 祁彪, 王颜红. 植物样品中稳定碳同位素的 EA-IRMS 系统分析方法[J]. *质谱学报*, 2008, 29(1): 24-41.
Cui Jiehua, Qi Biao, Wang Yanhong. EA-IRMS systematic analysis of stable carbon isotopes in plant samples[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2008, 29(1): 24-41(in Chinese).
- [25] Kornfeld A, Horton T, Yaki D, et al. Correcting for nonlinearity effects of continuous flow isotope ratio mass spectrometry across a wide dynamic range[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2012, 26(4): 460-468.
- [26] Zha X P, Gong B, Zheng Y F, et al. Precise carbon isotopic ratio analyses of micro amounts of carbonate and non-carbonate in basalt using continuous-flow isotope ratio mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2018, 32(1): 48-56.
- [27] Ohlsson K E A. Uncertainty of blank correction in isotope ratio measurement[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(11): 5326-5329.
- [28] Wang K Y, Zeng X M, Liu X H, et al. Nitrogen rather than streamflow regulates the growth of riparian trees[J]. *Chemical Geology*, 2020, 547: 10.