

不同预处理方法对水中溶解无机碳碳同位素的影响

杨会, 王华, 吴夏, 唐伟, 涂林玲, 应启和

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, 桂林, 541004

通过水中溶解无机碳碳同位素的分析可以了解碳同位素的来源和其动态变化。对于水中溶解无机碳碳同位素的采样方法, 国内还没有统一的规范。林信吉^①的研究结果表明水样需加入饱和氯化汞溶液, 密封在 350 ml 透明的 BOD 瓶, 4~7℃冷藏保存。Cole 等(2002), Pace 等(2004)及 Kritzbeg 等(2004)是在水样中加入 H₂SO₄ 调 pH 值到 2, 充入 10 ml 的 N₂ 密封在 100ml 的血清瓶中, 用于同位素的测定。关于样品储存时间方面, Atekwana (1998)认为只要不超过 43d, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 比值变化不大。林信吉^①的研究结果表明 250 ml 水样中加入 0~2 ml 饱和氯化汞溶液, 存储三个月对水样中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的分析结果并无显著差异。在野外采集样品时, 加入饱和氯化汞溶液可防止微生物的生长, 减少碳同位素的分馏(王华等, 2011; 吴夏等, 2013)。但对于岩溶区样品的存储温度、存储时间引起的碳同位素分馏现象, 较少有人关注。本文通过比较不同的预处理方法对碳同位素值产生影响的大小, 为岩溶区 DIC 样品的预处理提供参考。

1 实验部分

1.1 样品的采集

在岩溶区地下河出口采集一个水样, 水中的 HCO₃⁻浓度为 4.6 mmol/L。用聚乙烯瓶采集水样时先用水样润洗三次然后取样, 取样时应尽量避免样品瓶中出现气泡。用一次性注射器加入 4 滴饱和氯化汞溶液。样品采集后用黑色袋子装好后分不同的温度保存: 1、放置在室内, 室内温度每天都有变化, 变化范围为 36.6~14.2℃; 2、放置在温度设置为 5℃的冰箱中。用顶空样品瓶采集水样时, 顶空

样品瓶需要做以下处理: 先加入磷酸, 盖好瓶盖, 放在 Gasbench II 样品盘中, 利用自动进样器吹扫 He 气 540 s。将一次性注射器用水样润洗三次后取 0.6 毫升水样注射到顶空样品瓶中, 放置在 25℃房间内保存。

1.2 样品的分析测试

采集的样品在国土资源部岩溶地质资源环境监督检测中心分析。采用 MAT253 与 GasBench 联用的技术(杨涛, 2006), $\delta^{13}\text{C}$ 值相对于国际通用的 V-PDB 标准, 样品每次重复测量两次取平均值, 分析精度小于 0.2‰。

2 结果与讨论

2.1 不同温度保存水样的比较

用聚乙烯瓶采集水样后加入饱和氯化汞抑制微生物的生长, 分别放置在 5℃和室温保存。从表 1 可以看出, 采集的水样第 1 天测试结果为 -14.71‰, 在 5℃保存 100 天后, 测试结果为 -14.05‰, 在室温保存 100 天后的测试结果为 -11.41‰。在室温保存 100 天比在 5℃保存 100 天偏重 2.64‰。在室温保存时温度变化较大, 最高温度达到 36.6℃。水中 DIC 主要是以 HCO₃⁻的形式存在, 当温度升高时有利于碳酸氢根的水解, 释放 CO₂ 气体, 从而导致水中 DIC 的碳同位素偏重。

2.2 不同样品瓶采集水样的比较

分别用聚乙烯瓶和顶空样品瓶采集水样, 采集后的水样分别于第1天、第8天、第20天、第60天、第100天测试。测试结果如表1所示。用顶空样品瓶采集的水样变化幅度不大, 第1天测试结果为-14.38‰, 第100天的测试结果为-14.40‰。用聚乙烯瓶采集的

注: 本文为广西科技创新能力与条件建设计划项目(编号桂科能 14123006-26)和国土资源部公益性行业科研专项(编号 201411075)资助的成果。

收稿日期: 2015-08-02; 改回日期: 2015-09-15; 责任编辑: 费红彩。

作者简介: 杨会, 女, 1982 年生, 硕士, 助理研究员, 环境科学专业。Email: hy53022@163.com。

水样加饱和氯化汞后在5℃保存，保存100天后偏重为0.66‰。保存在室温的水样100天的测试结果偏重3.30‰。用顶空样品瓶采集的水样比用聚乙烯瓶采集的水样更接近样品的初始值。

这是由于用顶空样品瓶采集水样时，瓶中已经加有磷酸，水中的DIC转换成CO₂气体，在酸性条件下比较稳定（吴夏等，2013; Taipale et al., 2009）。用聚乙烯瓶采集的样品无论是保存在5℃还是保存在室温都较初始值有一定的变化。

2.3 探讨最佳的预处理方法

通过用顶空样品瓶和聚乙烯瓶分别采集水样，并将水样放置在不同的温度保存，来探讨DIC水样的最佳预处理方法。用聚乙烯瓶采集的水样添加饱和氯化汞后保存在5℃比保存在室温产生的同位素分馏小。用顶空样品瓶采集的水样放置在25℃保存100天其δ¹³C值变化不明显，是水样最好的保存方法。

表 1 不同前处理的碳同位素分析结果

保存天数	顶空瓶取样	聚乙烯瓶取样	
		5℃保存	室温保存
1	-14.38	-14.71	-14.71
8	-14.54	-14.38	-14.46
20	-14.48	-14.48	-14.20
60	-14.48	-14.03	-13.89
100	-14.40	-14.05	-11.41

注 释 / Notes

①/王X J. Seasonal variation of chemical hydrography in the Southern Penghu Channel. Gao Xiong: National Sun Yat-Sen University, 2003, 21.

参 考 文 献 / References

Atekwana E A, Krishnamurthy R V. 1998. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and δ¹³C of surface waters: application of a modified gas evolution technique. *Journal of Hydrology*, 205(3): 265~278.

Cole J J, Carpenter S R, Kitchell J F, Pace M L. 2002. Pathways of organic carbon utilization in small lakes: Results from a whole - lake ¹³C addition and coupled model. *Limnology and Oceanography*, 47(6): 1664~1675.

Kritzberg E S, Cole J J, Pace M L, Granéli W, Bade D. 2004. Autochthonous versus allochthonous carbon sources of bacteria: Results from whole - lake ¹³C addition experiments. *Limnology and Oceanography*, 49(2): 588~596.

Pace M L, Cole J J, Carpenter S R, Kitchell J F, Hodgson J R, Van de Bogert M C, Bade D L, Kritzberg E S, Bastviken D. 2004. Whole-lake carbon-13 additions reveal terrestrial support of aquatic food webs. *Nature*, 427(6971): 240~243.

Taipale S J, Sonninen E. 2009. The Influence of Preservation Method and Time on the δ¹³C Value of Dissolved Inorganic Carbon in Water Samples. *Rapid Commun. Mass Spectrom*, 23: 2507~2510

王华, 张春来, 杨会, 曹建华, 张强, 唐伟, 应启和, 林宇. 2011. 利用稳定同位素技术研究广西桂江流域水体中碳的来源. *地球学报*, 32(6): 691~698.

吴夏, 涂林玲, 杨会, 王华, 朱晓燕, 张美良. 2013. 水样中溶解性无机碳同位素测试前处理方法对比研究. *岩矿测试*, 32(4): 659~664.

杨涛, 蒋少涌, 赖鸣远, 杨红, 葛璐, 凌洪飞. 2006. 连续流同位素质谱测定水中溶解无机碳含量和碳同位素组成的方法研究. *地球化学*, 35(6): 675~680