

EA-Conflo-IRMS 系统反应管填料消耗对海洋沉积物氮同位素比值测定的影响*

曹 珺

广州海洋地质调查局, 广州, 510760

1 前言

氮是地球上广泛分布的元素之一,能以多种形式分布于地球的各圈层中。氮气是大气的主要成分,蛋白质、核糖等则是生命体的重要组成部分,氮还是沉积有机质中的主要元素,氮同位素是氮循环研究中的重要一环(Capone et al.,2006)。在海洋沉积物氮同位素的研究中,虽然早期成岩作用、微生物的分解等因素可能造成氮同位素的分馏,但是氮同位素比值仍然能在一定程度上指示沉积物的物源、沉积环境、生物类型等信息。

对海洋沉积物有机氮同位素的分析主要包含以下三个步骤:样品有机质的提取和分离,同位素气体样品的制备和纯化,质谱测定。由于氮同位素经常和碳同位素一起测定,所以样品有机质的提取的方法是加酸除去无机碳部分,然后水洗至中性,去除多余的盐酸和样品中的无机盐。气体样品制备和纯化的方法有高温燃烧法、次氯酸钠法和凯氏定氮法(Minagawa et al.,1984;郑永飞等,2000)。最后再将制备好的氮气样品送入稳定同位素质谱仪测定。随着同位素测试技术的不断发展,元素分析仪-气体同位素质谱仪联用技术(EA-Conflo-IRMS)逐步兴起,由于其对样品需求量小,样品的制备、纯化、测试过程均由仪器和计算机自动运行完成,大大减少了前处理过程中带来的人为误差,提高了准确性,因此在线联用技术将逐渐取代传统的离线制备技术,本文中的研究也是基于在线联用技术完成的。

2 实验部分

称取适量待测样品包裹于锡杯中,在通氧的情

况下送入反应管中瞬间高温(960℃)燃烧,然后被铜丝还原生成二氧化碳、氮气、二氧化硫等混合气体,在载气的作用下通过化学阱,去除水、二氧化硫和/或二氧化碳等气体,再经过色谱柱分离,通过 Conflo 接口进入同位素质谱仪测试。

3 结果与讨论

在海洋沉积物样品的测试过程中,间隔插入 4 种不同的同位素标准样品以监控样品测试的精密度与准确度,同位素标准物质信息见表 1。本文统计了在一根反应管的使用周期中,4 种同位素标准物质随着反应管中填料的消耗所发生的变化。

表 1 标准物质信息表

样品名称	样品类型	$\delta^{15}\text{N}$ 参考值
USGS 40	国际标准	-4.52
IAEA-N-1	国际标准	0.4
B2151	商业标准	+4.42
Urea	商业标准	-0.85

如图 1 所示,横坐标是仪器自动生成的样品测试序号,纵坐标为样品的氮同位素比值,图中虚线为各标准物质的参考值。在反应管的使用初期,4 种样品的测试结果均偏负,随着测试的进行,测试结果逐渐正偏,并趋于稳定,随着填料的消耗,在反应管最后的使用期间,4 种标样则发生了正负不同程度的漂移。在海洋沉积物样品的测试过程中,也出现同样的情况,在反应管使用前期,其测试结果相对中期较负,与标准样品不同的是,在反应管使用末期,海洋沉积物的测试结果较中期均偏正。

有学者在对燃烧转化率和碳、氮同位素的研究中发现,随着燃烧转化率的降低,氮同位素比值出

收稿日期: 2015-02-03; 改回日期: 2015-03-01; 责任编辑: 周健。

作者简介: 曹珺,女,1987年生。硕士,助理工程师,地球化学专业。Email: caojun_031051@126.com。

现负偏的现象,并认为是样品不完全燃烧,其中较轻的同位素优先转化为气体,致使结果偏负(王旭等, 2006)。然而,随着填料的消耗,氧化管氧化能力下降,碳不完全燃烧所产生 CO 气体,为氮同位素的测试提供了 m/z28、m/z29 的 CO⁺碎片离子,这

两者的叠加影响可能造就同位素正负双向的偏移。在氧化管使用初期所发生的负偏现象,则建议在更换氧化管初期进行只碳同位素的测试,碳同位素并无此偏移的现象,待氧化管填料部分消耗后再进行氮同位素的测试。

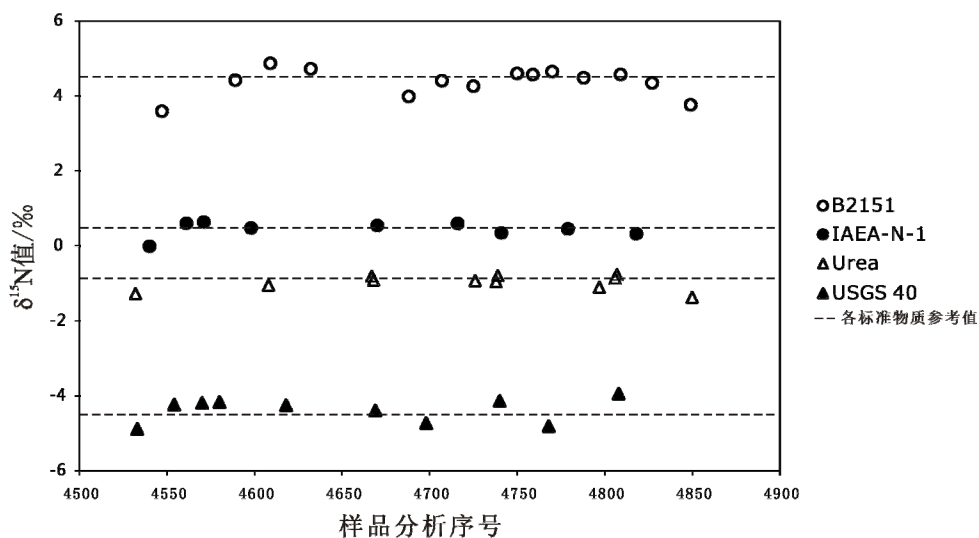


图 1 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素值随分析次数增加的变化

参 考 文 献 / References

王旭, 张福松, 丁仲礼. 1984. 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. 质谱学报, 27(2): 104~109.

郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社, 28~29.

Capone D G, Popa R, Flood B. 2006. Follow the Nitrogen. Nature, 312:

708~709.

Minagawa M, Winter D A, Kaplan I R. 1984. Comparison of Kjeldahl and Combustion Method for Measurement of Nitrogen Isotope Ratio in Organic Matter. Anal. Chem, 56: 1859~1961.