

元素分析仪与稳定同位素比质谱仪联用除水阱的改进及测试

王志英, 张薇, 郭娟, 梁水清, 唐霆

(中国科学院 西双版纳热带植物园 公共技术中心, 云南 勐腊 666303)

摘要: 元素分析仪与稳定同位素比质谱仪 (EA-IRMS, 美国 Thermo Fisher Scientific) 联用, 在测试固体样品的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 和 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 时, 除水阱填料更新较为频繁, 而且对于高 C 低 N 组成的同位素样品, 高 C 燃烧所产生的大量 CO_2 严重干扰 m/z 28。为解决这一问题, 本研究针对除水阱进行改进 (除水阱串联或加长除水阱的长度), 并将填料更换为高氯酸镁和碳吸附剂结合, 随后对标准物质进行精密度和准确度测试验证。我们发现, 同等条件下改进后可以增加样品测试量, 节约仪器运行成本, 实现了测定功能的优化。

关键词: 元素分析仪; 稳定同位素比质谱仪; 除水阱; 高氯酸镁; 同位素

Improvement and test of water trap in combination of elemental analyzer and stable isotope ratio mass spectrometer

Wang Zhiying, Zhang Wei, Guo Juan, Liang Shuiqing, Tang Ting

(Institutional Center for Shared Technologies and Facilities, Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Mengla 666303, China)

Abstract: The water trap filler is replaced more frequently when testing the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ of solid samples using the Element Analyzer combined with the stable Isotope Ratio Mass Spectrometer (EA-IRMS, Thermo Fisher Scientific, USA). Moreover, for the samples with high C and low N contents, a large amount of CO_2 produced by high C combustion seriously interferes with m/z 28. To solve this problem, this study improved the water trap (i.e., water trap in series or lengthening its length), and replaced the filler with Magnesium perchlorate and Sodium hydroxide on support. Subsequently, the precision and accuracy of the standard substance (wheat flour standard OAS, Cat No.B2157) were tested and verified. We found that the improvement of water trap can increase the number of samples tested, save the operation cost of the instrument, and realize the optimization of the measurement function.

Keywords: Elemental analyzer; Stable isotope ratio mass spectrometer; Water trap; Magnesium perchlorate; Isotope

1 引言

稳定同位素分析目前广泛应用于地质、煤炭、石油化工、土壤农业、环境保护、生物医药、非金属材料等领域^[1-5]。在生态环境方面，物质循环过程是生态过程研究中的重要内容，稳定同位素示踪技术已成为该项研究中的必要手段之一^[6-9]。元素分析仪-稳定同位素比质谱仪（EA-IRMS，美国 Thermo Fisher Scientific）联用主要用于定量化分析不同生态系统中土壤、植物以及水体中的稳定同位素^[10]。该联机系统主要由 3 部分组成，分别为 Flash 2000 HT 元素分析单元、ConFlo IV 连续流接口装置及 DELTA V Advantage 稳定同位素比率质谱仪，可直接测定固体/近似固体的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 和 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 、液态水的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 和 $^2\text{H}/^1\text{H}$ 、固体/近似固体的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 和 $^2\text{H}/^1\text{H}$ 。然而，EA-IRMS 系统的 Flash 2000 HT 元素分析仪在使用过程中仍存在一定的缺陷：1）在测试固体样品的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 和 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 时，除水阱填料更新较为频繁，而且对于高 C 低 N 样品 N 同位素组成测定的样品，高 C 燃烧所产生的大量 CO_2 严重干扰 m/z 28（CO 造成），对这类样品则需要更换其他的填料；2）EA 升温 and 降温过程耗时较长，快速升、降温会导致燃烧管炸裂。仪器测试样品数有限，不适合于昼夜运行，无法满足大批量测定样品的需求。

本文基于对 EA-IRMS 联用的关键技术掌握，利用现有仪器设备的元素分析仪对除水阱部分进行改进，解决固体模式下测定 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 和 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ，除水阱填料更新频繁的问题。同时，改进后调整优化相关技术参数，达到同等条件下提高样品检测效率，节约仪器运行成本。该研究的开展有助于解决实验室分析同位素项目样品量大及其来源复杂的难题，在保证数据质量同时，使得同位素的测定更加简便、快速、准确，成本降低，为科学研究提供强有力的技术支撑。

2 改进方案

2.1 仪器与试剂

2.1.1 稳定同位素比质谱仪（EA-IRMS，美国 Thermo Fisher Scientific）：Flash 2000 HT 元素分析单元、ConFlo IV 连续流接口装置和 DELTA V Advantage 同位素质谱主机；百万分之一天平（Mettler WXTS3DU）。

2.1.2 试剂：高氯酸镁（Magnesium perchlorate, Thermo）、二氧化碳吸附剂（Sodium hydroxide on support, Thermo）、三氧化二铬（Chromium oxide）、镀银三氧化钴（Silvered cobaltous oxide）、还原铜（Deoxidized copper）、石英棉（Silica wool）；有证标准物质小麦粉（wheat flour standard

OAS, Cat No.B2157)。

2.2 改进原理

图 1 (左) 简单展示了 EA-IRMS 的工作原理。当测试固体/近似固体的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 和 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 的样品时, 将处理好的试样装入锡囊中, 通过固体自动进样器, 被载入到具有纯氧脉冲、氧化还原剂、脱卤去硫剂存在的在线式全自动 Flash 燃烧管中, 试样中的有机碳全部转化为 CO_2 , 经化学纯化及 GC 柱分离, 由 ConFlo IV 装置的 Open Split 接口, 导入 IRMS 中, 测定 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$, 就相当于原试样中有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 。当测试液态水的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 和 $^2\text{H}/^1\text{H}$ 样品时, 液态水在进样口汽化, 由高纯氦气 (He) 引入高温熔融的玻璃化碳管后, 水汽分子被转化为 H_2 和 CO , 再经等温气相色谱柱 (GC) 分离后进入 DELTA V Advantage。在 1.6×10^{-4} Pa 超高真空条件下, 采用法拉第杯接收 H_2 气体电离后产生的 $[\text{H}_2]^+$ 和 $[\text{HD}]^+$ 分子离子束, 或 CO 气体电离后产生的 $[\text{C}^{16}\text{O}]^+$ 、 $[\text{C}^{13}\text{C}^{16}\text{O}]^+$ 和 $[\text{C}^{12}\text{C}^{18}\text{O}]^+$ 分子离子束, 再由不同电阻值的放大器转化为电压信号, 完成 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的检测。

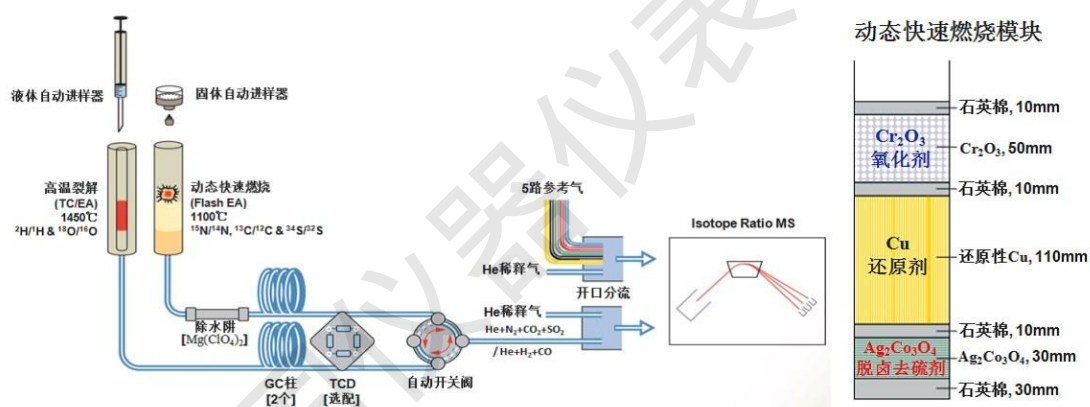


图 1 EA-IRMS 联机系统工作原理 (左) 与燃烧管填料示意图 (右)

Flash 2000 HT 元素分析仪的氧化炉和还原炉采用一体化设计, 即动态快速燃烧炉, 与氧化炉和还原炉分开设计相比, 具有更低的样品消耗量和更高的灵敏度。在动态快速燃烧模块中, Flash 燃烧管从下到上依次填充 $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{O}_4$ 、Cu 和 Cr_2O_3 三种化学填料, 分别用作脱卤去硫剂、还原剂和氧化剂, 不同的化学填料之间通过薄层石英棉隔开, 见图 1 (右)。

2.3 改进方法

2.3.1 除水阱的填装方式改进: 在测试 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 和 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 时, 一方面将除水阱填料由原来的高氯酸镁更换为两头高氯酸镁, 中间碳吸附剂 (如图 2), 对于测定高 C 含量而含 N 量较低的样品, 除去 C 有很好的效果。

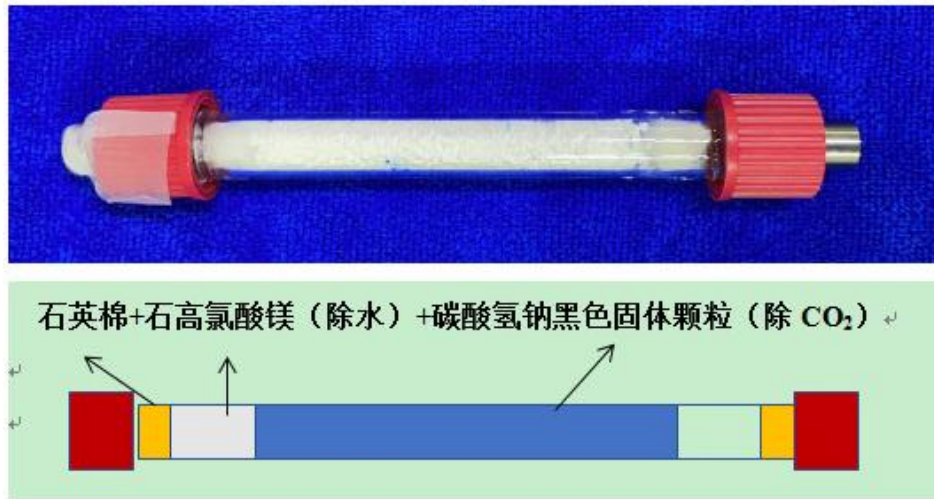


图2 改进前（上）后（下）除水阱的填装方式

2.3.2 除水阱玻璃管改进：将除水阱改造为两根玻璃管进行串联（如图3），测试样品量比单根测试样品量增加至少 50%。将除水阱改造为单根加长（如图4），测试样品量增加至少一倍。经过改造后，该玻璃管的尺寸、长度和口径与其他接口以较好的连接，未出现漏气。

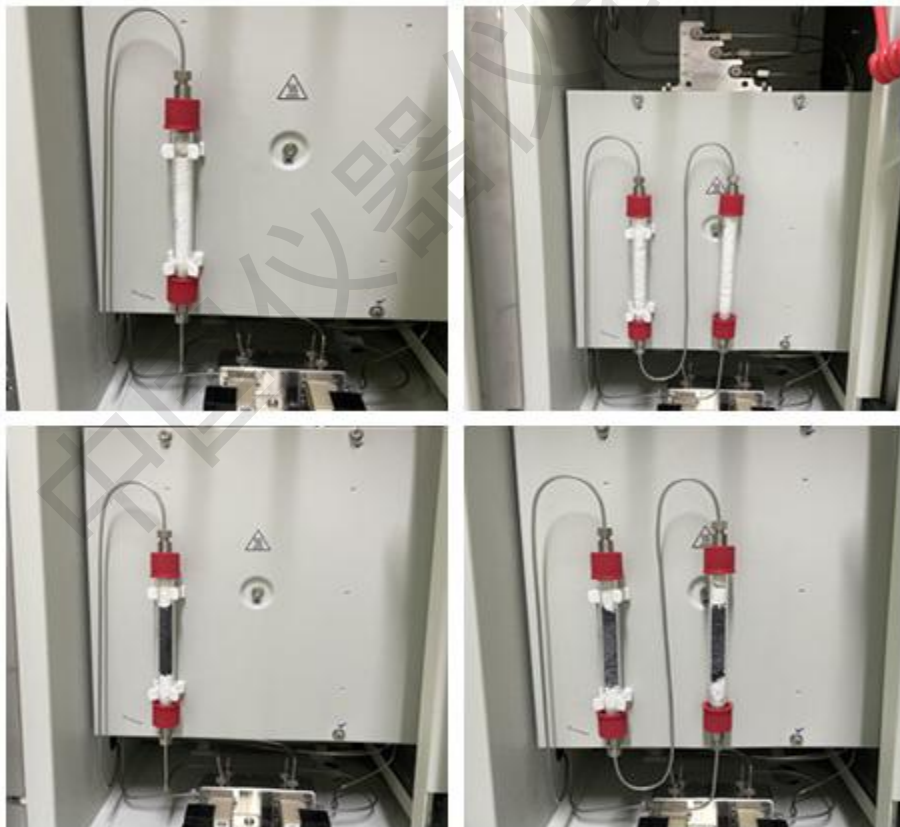


图3 除水阱串联改进前（左）后（右）对比

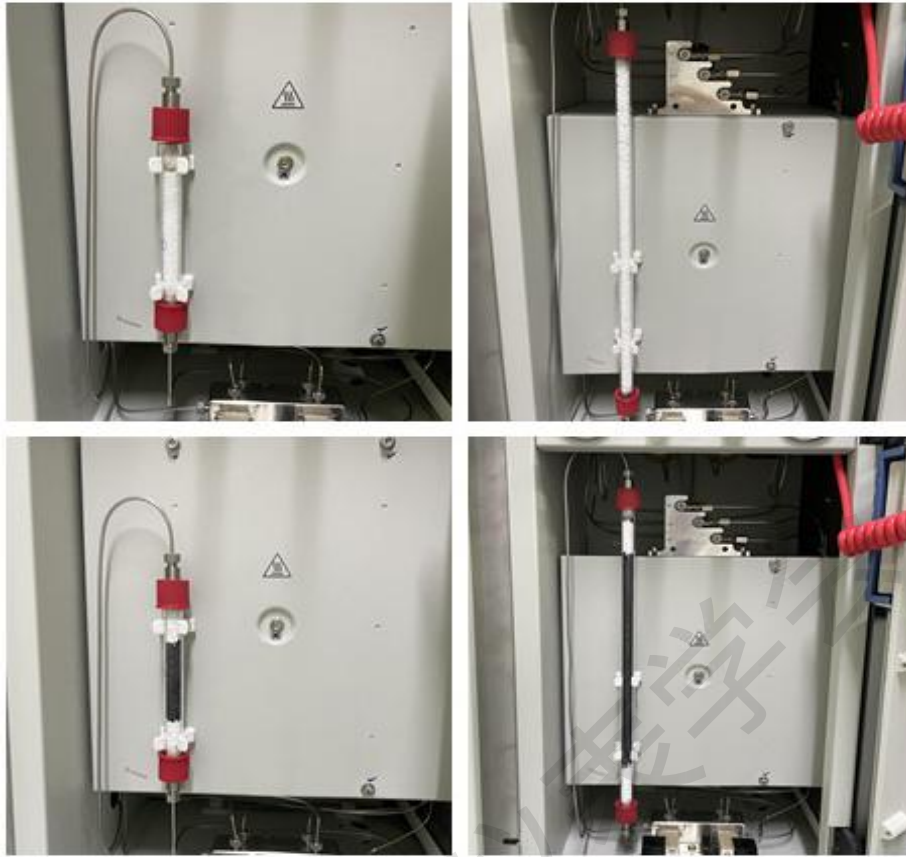


图 4 除水阱加长改进前（左）后（右）对比

2.3.3 仪器最优分析参数优化：寻找不同土壤/植物/水体样品类型的仪器最适测定条件。主要包括 EAflash Method 的调试和优化，例如反应管的温度、oven 炉温、carrier 和 reference 流速、Conflo IV Interface 中 Sample Dilution 和 Reference Dilution 的设置等，其次是质谱 Method 的调试，例如：On-Off test、Auto Focus、Instrument Control 中 Available Jump Calibration（跳峰）校准等（如表 1）。最后需要对仪器的精密度和准确度进行测试。达到的效果是标准物质的 SD 值达到要求，标准样品的测定值在参考范围之内。

表 1 改进前后部分参数对比

名称	参数名称	改造前	改造后
EA-Flash Method	Temperature—Left Furnace	1350°C	1380°C
EA-Flash Method	Temperature—Oven	55°C	60°C
EA-Flash Method	Flow—Carrier	Off	10mL/min
EA-Flash Method	Flow—Carrier/Referrence	80mL/min	100mL/min
MS-Method-Evaluation	Peak Delection@CO——start	235.00s	255.00s
Parameter	Detection(s)		
.....

3 测试验证

3.1 精密度

通过串联和加长两种方式进行除水阱改进后，在固体模式下测试 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ ，精密度要求：对有证标准物质 wheat flour standard OAS (Cat No.B2157) 进行 10 次平行测定，要求 SD 值： $C < 0.15$ ， $N < 0.15$ 。如表 2 所示，标准物质的重复性均较好，SD 值均小于 0.15，符合规定要求。

表 2 精密度测试

改进方式	测定元素	测定值(‰)										平均值	绝对偏差/SD值
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
串联	$\delta^{15}\text{N}$	2.82	2.88	2.98	2.71	2.86	2.84	2.82	2.87	2.73	2.64	2.81	0.07
串联	$\delta^{13}\text{C}$	-27.19	-27.13	-27.19	-27.22	-27.20	-27.21	-27.24	-27.22	-27.27	-27.19	-27.20	0.04
加长	$\delta^{15}\text{N}$	2.91	2.79	2.88	2.83	2.98	2.73	2.90	2.79	2.94	2.77	2.85	0.07
加长	$\delta^{13}\text{C}$	-27.28	-27.19	-27.23	-27.25	-27.15	-27.19	-27.16	-27.19	-27.27	-27.21	-27.21	0.04

3.2 准确度

除水阱改进后,包括串联和加长两种方式,在固体模式下选择有证标准物质 wheat flour standard OAS (Cat No.B2157)测试 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$,要求在证书规定的参考标准值范围内。如表3所示,测试结果均在标准物质证书标示值的范围之内,准确性良好(3个平行)。

表3 准确度测试

改进方式	测定元素	标准值(‰)	测定值(‰)	平均值	平均绝对偏差/SD 值
串联	$\delta^{15}\text{N}$	-2.85 ± 0.17	2.84	2.93	0.06
			3.01		
			2.96		
串联	$\delta^{13}\text{C}$	-27.21 ± 0.13	-27.20	-27.28	0.07
			-27.33		
			-27.31		
加长	$\delta^{15}\text{N}$	-2.85 ± 0.17	2.70	2.74	0.05
			2.71		
			2.81		
加长	$\delta^{13}\text{C}$	-27.21 ± 0.13	-27.23	-27.19	0.03
			-27.17		
			-27.18		

4 结论

元素分析仪与稳定同位素比质谱仪联用下,通过改进除水阱的填料及长度,将建立不同类型样品所的对应该仪器测定的最优参数。在测试样品的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 和 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 时,将除水阱串联或加长除水阱的长度,并将填料更换为高氯酸镁和碳吸附剂结合,解决了频繁更换除水阱的问题,而且测试样品的峰型变化不大,对于分析结果没有造成影响,测试样品量增加,样品的测试效率提高,最终找到保证设备的优化状态下适合测定的仪器最优分析参数。此外,通过改进后有证标准物质进行测试验证表明,平均绝对偏差SD均符合要求,方法的精密度均较好;其测定值均在证书标示值范围内,证明此次改进准确可靠。

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] 张琳, 陈宗宇, 刘福亮, 贾艳琨, 张向阳, 陈立. 水中氢氧同位素不同分析方法的对比[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 160-163.
- [3] 程青, 赵建梅, 庞丽勤. 全自动碳硫元素分析仪的使用和日常维护[J]. 江苏教育学院学报(自然科学), 2013, 29(3): 45-46.
- [4] Sidle WC. Environmental isotopes for resolution of hydrology problems[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 1998, 52: 389-410.
- [5] Flenker U. Isotope ratio mass spectrometry-history and terminology in brief[J]. Drug Testing and Analysis, 2012, 4: 893-896.
- [6] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.
- [7] 黄达峰等. 同位素质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [8] Dawson TE, Mambelli S, Plamboeck AH, Templer PH, Tu KP. Stable isotopes in plant ecology[J]. Annual Review of Ecology and Systematics, 2002, 33: 507-559.
- [9] Sternberg LSLOR. Oxygen stable isotope ratios of tree-ring cellulose: the next phase of understanding[J]. New Phytologist, 2009, 181: 553-562.
- [10] Olsen J, Seierstad I, Vinther B, Johnsen S, Heinemeier J. Memory effect in deuterium analysis by continuous flow isotope ratio measurement[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2006, 254: 44-52.