

土壤和沉积物中有机碳稳定同位素制备系统的开发

谭扬, 吴学丽, 陈秋红

(中国科学院 烟台海岸带研究所 所级公共技术中心, 山东 烟台 264000)

摘要: 该设计根据同位素质谱仪对样品前处理的要求, 设计、安装一套土壤、沉积物样品有机碳燃烧和纯化系统。系统主体采用不锈钢气路结构, 燃烧单元利用石英燃烧管与管式炉, 纯化单元选用不锈钢管路添加填料的方法纯化产物。该系统避免了土壤和沉积物样品处理过程中产生的酸蒸汽对稳定同位素质谱仪的腐蚀, 保护大型仪器的平稳运行。

关键字: 碳稳定同位素;制备系统;土壤;沉积物

Development of stable isotope preparation system of organic carbon in soil and sediment system

Tan Yang, Wu Xeuli, ChenQiuHong

(Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264000, China)

Abstract: According to the requirements of isotope mass spectrometer for sample pretreatment, a set of organic carbon combustion and purification system for soil and sediment samples is designed and installed. The system adopts stainless steel gas circuit structure, the combustion unit uses quartz combustion tube and tubular furnace, and the purification unit uses stainless steel pipeline to add filler to purify the product. The system avoids the corrosion caused by acid steam and protects stable isotope mass spectrometer.

Keywords: carbon stable isotope; preparation system; soil; sediment

1 引言

作为天然的示踪物, 稳定同位素较放射性同位素具有安全、无污染、易控制的优点。土壤有机质稳定碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}$ 值) 是示踪土壤中发生的生物地球化学过程的重要工具, 在气候和植被恢复方面的研究已得到广泛应用。海洋沉积物中有机碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 能够确定有机质来源, 是区分海源和陆源有机质的敏感指标, 有助于获知碳循环沉积物循环的生物地球化学过程及其气候变化响应。但无机碳对有机碳同位素比值检测的影响较为明显。土壤和沉

积物中的无机碳主要以碳酸盐的形式存在，如图 1 所示无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏正，无机碳的存在会影响沉积物中有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的分析结果，对 $\delta^{13}\text{C}$ 的环境指示意义产生偏差。

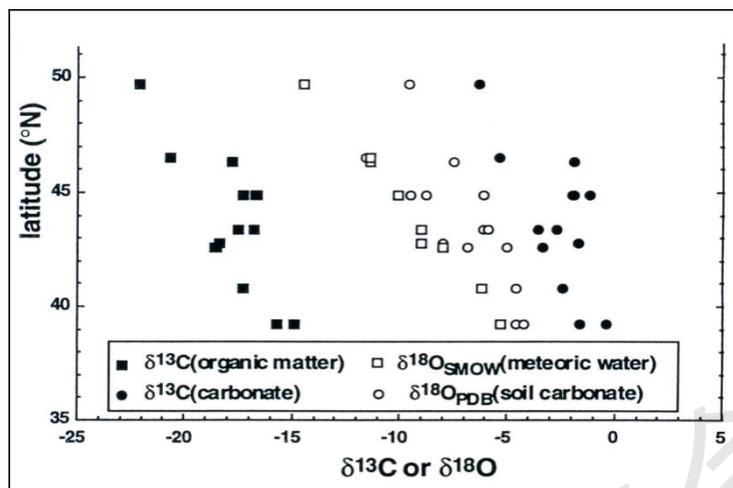


图 1 土壤中有机碳、无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布

目前去除沉积物中无机碳的常用方法有酸洗法和酸蒸法两种。酸洗法是利用盐酸去除土壤样品中的无机碳，再用超纯水洗掉盐酸。酸蒸法是利用酸蒸汽对样品进行原位处理^[1-3]。两种处理方法，盐酸与样品反应后，样品中会残留大量 Cl^- ， Cl^- 在测试的过程中会形成 HCl 蒸气， HCl 蒸气会严重腐蚀仪器的管路，对稳定同位素质谱仪的离子源腐蚀也是相当严重的，可导致测试样品数值不准确。但酸洗法在洗酸的过程中会损失一部分有机碳，也可导致测试结果出现偏差。而酸蒸法是利用酸蒸汽对样品进行原位处理，可避免有机碳的损失，但盐酸与无机碳反应后， Cl^- 以盐的形式存在于样品中，过多的 Cl^- 在测试过程中会形成酸蒸汽腐蚀仪器管路和离子源。

土壤和沉积物检测有机碳中碳稳定同位素的基本工作原理是：首先通过酸洗法或酸蒸法将样品中的碳酸盐、碳酸氢盐等无机碳除去，然后将酸处理好的样品用锡舟包裹好，输送到 EA 中将样品中的有机碳通过燃烧氧化的方法制得 CO_2 ， CO_2 直接相连到质谱仪中进行检测。在质谱仪的离子源中通过热电离方式将 CO_2 气体电离为 CO_2^+ ，通过电场加速和磁场偏转将离子束分开，并分别在不同的 Faraday 杯上检测 m/e 44、45 和 46 的信号，然后根据 Craig 分馏理论公式计算出 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值。这套系统自投入使用以来一直运转正常，已为所内外科人员提供了大量分析测试服务，取得预期成效。但我所样品具有海岸带土壤、潮间带土壤、海底沉积物等无机碳含量较高的特殊性，样品均需酸处理，由于其目前基本配备主要针对不含无机碳的 C 同位素分析，由于大量测试酸性样品对整套设备的腐蚀较为严重，制约了设备的平稳运行，会对正常科研工作顺利开展产生不利影响。随着时间推移，还将会减少仪器设备的服务年限，降低仪器测量的准确性。

为兼顾仪器的平稳运行和测试结果的准确性，根据同位素质谱仪对样品前处理的要求，设计、安装一套沉积物样品有机碳燃烧和纯化系统，实现土壤、沉积物样品中碳同位素的离线制备和双路进样对 CO₂ 碳同位素进行测试。经实验，该系统能够解决同位素质谱测定的样品前处理问题，同时保障仪器平稳运行和满足实验室大批量样品的前处理需求。

2 系统总体设计

土壤、沉积物有机碳的碳同位素是稳定同位素地球化学研究中重要的发展方向。碳同位素的测定离不开酸前处理方法，有效避免酸对仪器的腐蚀以及对测试数据的影响是测试结果准确可靠的关键。目前传统的有机碳燃烧和纯化系统以石英玻璃为主，如图 2 所示，该类型前处理装置存在以下缺点：

- (1) 加工制作复杂，需要熟练的玻璃工进行加工制作；
- (2) 日常维护困难，易导致玻璃破碎，冷阱部分经常需要液氮冷却，对玻璃的品质相对要求较高，维护成本较高；
- (3) 燃烧管部分经常高温加热，更换频次较高，需要根据装置大小进行定制，无市售产品。

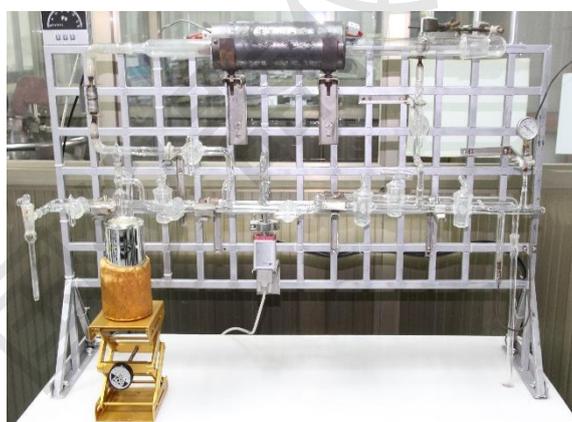


图 2 传统石英玻璃纯化系统

本设计研制的有机碳燃烧和纯化系统采用不锈钢结构，整个管路选用高纯净不锈钢管（常规气路用钢管），连接管路的阀门采用常规气路用阀门，具有以下优点：

- (1) 燃烧管部分采用常规元素分析仪用石英燃烧管，无需定做；
- (2) 日常维护简易，更换部件更易于操作，无需熟练玻璃工进行日常维护，该系统安装模式易于操作、固定简单；
- (3) 密封性能好；
- (4) 可直接为国内拥有同位素质谱仪且需要测试沉积物有机碳稳定同位素的客户提供设备定制服务。

2.1 系统的设计

该系统的工作原理详见设计图 3：将样品放入燃烧管的前端，系统抽真空至 3.5Pa 后，停止抽真空，燃烧管稳定在 860°C 后，用吸铁石将样品推入燃烧管的中部，并缓缓地充入 0.02MPa 的高纯氧气，随着样品温度的升高，在燃烧管内大量氧气及氧化剂氧化铜的作用下，样品充分燃烧，反应 15~20min 后，打开连接冷阱的球阀，生成的气体被冷阱（液氮和无水乙醇混合）冷凝收集，燃烧产生杂质气体打开真空泵排出。纯化后的气体和水汽再次用冷阱收集，再次排除杂质气体，最终生成的 CO₂ 被释放到样品管中待测，水汽被化学阱吸收。

本系统的管路采用高纯净不锈钢管路，在管路连接、真空密闭及质控方面与传统玻璃材质的系统不同。该系统在设计上，既要充分地将样品中的有机碳转化为 CO₂ 气体，减少同位素的分馏，又要保证系统密闭，避免空气中的 CO₂ 混入系统内。且该系统的燃烧部分，主要由石英玻璃构成，石英材质的燃烧管与不锈钢材质的气路需要紧密连接。如图 3 所示，管路连接处选用两通、三通球阀，简化了管路并有效地控制了生成气体的走向。

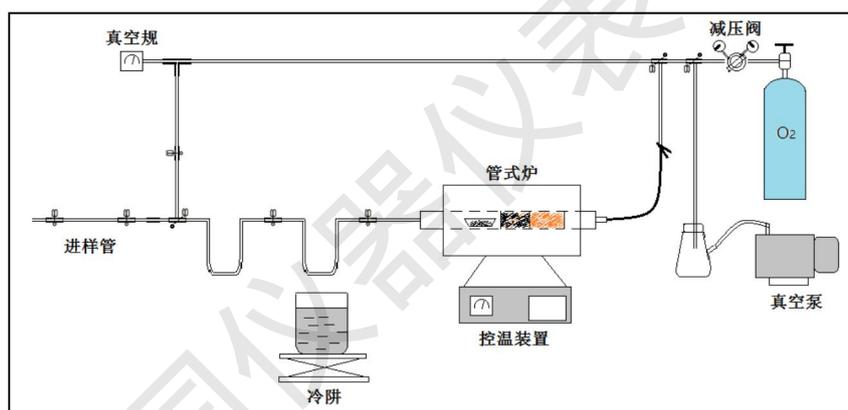


图 3 系统设计示意图

2.2 系统的搭建

根据设计图纸进行了系统的搭建工作，首先根据系统的尺寸要求，定做了适合系统的实验台和铝合金框架。并根据真空要求采购了真空泵、真空规。燃烧炉部分，根据燃烧管的长度和孔径进行了定制。燃烧管及接口采用德国 Elementar 公司元素分析仪的燃烧管和接头，无需定做，更易于更换和操作。具体的实物如图 4。



图4 系统实物图

系统的燃烧部分：燃烧炉最高温度可达 1200°C，温度波动 $\pm 5^\circ\text{C}$ ，实际操作时的炉温采用 860°C。燃烧管内填助燃剂氧化铜并用石英棉进行填充。样品装在一端绑有铁丝的坩埚内，通过磁铁移动样品，如图 5。

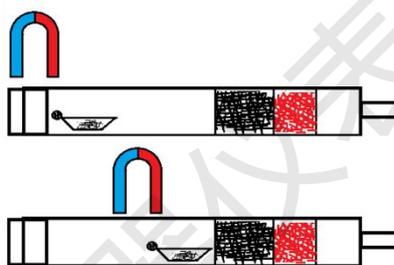


图5 燃烧管示意图

冷阱部分是纯化样品的关键。为了促使样品燃烧产生的 CO_2 更好地凝结，同时不堵塞管路，项目组在冷阱内部加入了直径 0.1mm 的镍丝，见图 6。镍丝具有良好的机械强度、抗腐蚀及较高的耐热强度，适用于制作真空器件、电子仪器元件、化工生产强碱的滤网等。冷阱管中加入镍丝，可有效地让 CO_2 气体凝结在镍丝上， CO_2 气体均匀地附着在镍丝周围，而不是大量地凝结在冷阱管的管壁上，造成管壁堵塞，影响杂质气体的排出。另外，当冷阱撤除液氮，挥发 CO_2 时，镍丝有一定的导热性，可有效帮助 CO_2 的挥发，进而减少同位素的分馏。



图 6 镍丝（直径 0.1mm）

样品的收集部分：样品管（如图 7 所示），样品管两端加了两个两通，方便样品管抽真空和取样。样品管的一端用石英棉密封了一段高氯酸镁，用来吸收 CO_2 内的水汽，有效地提高了样品的纯度。

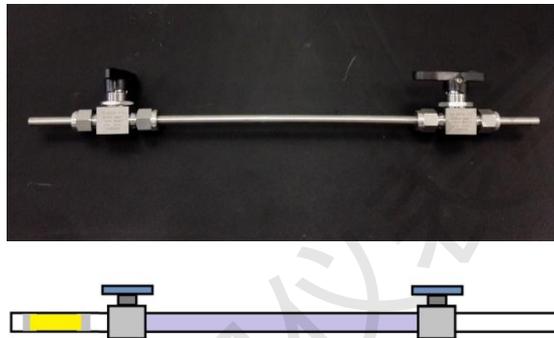


图 7 样品管示意图

2.3 系统的调试

系统搭建成功后，开展了一系列针对调试系统参数的测试与验证工作。首先，利用两种不同 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}\text{‰}$ 值的碳黑工作标准进行炉温的测试。结果如图 8 所示。炉温过低，会导致样品燃烧不够充分，同位素分馏，因而测试数值有偏差，当炉温在 875°C 以上时，两种标样的 $\delta^{13}\text{C}$ 值趋于稳定。故炉温选择了 875°C 。

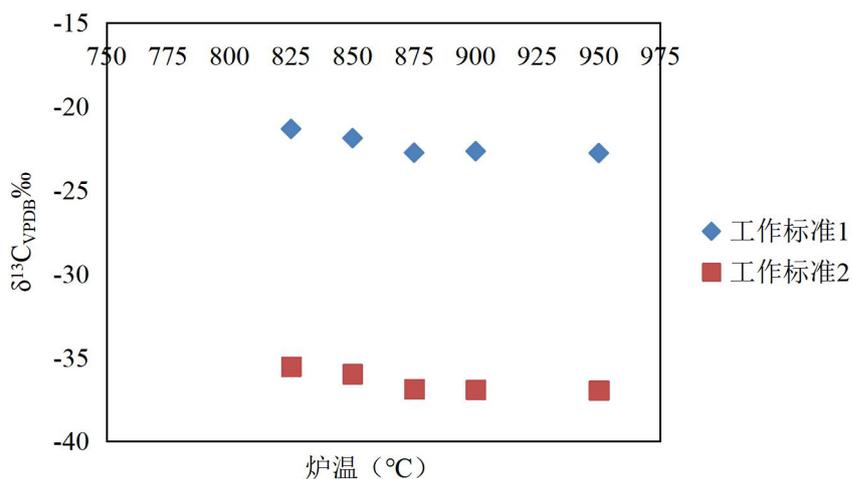


图 8 炉温对测试结果的影响

系统真空度对测试结果也会产生影响，如图 9 所示。将系统真空度设定在 20、10、6、4、3.5Pa 下，分别用工作标准进行测试，发现在真空度小于 6Pa 情况下，工作标准的 $\delta^{13}C_{VPDB}\text{‰}$ 值趋于正常，故真空度选择小于 6Pa。真空度过大，系统内的杂质气体较多，样品燃烧产生的 N_2O 气体对 CO_2 的测定影响最大， CO_2 气体与 N_2O 气体分子量相同，影响测试结果。

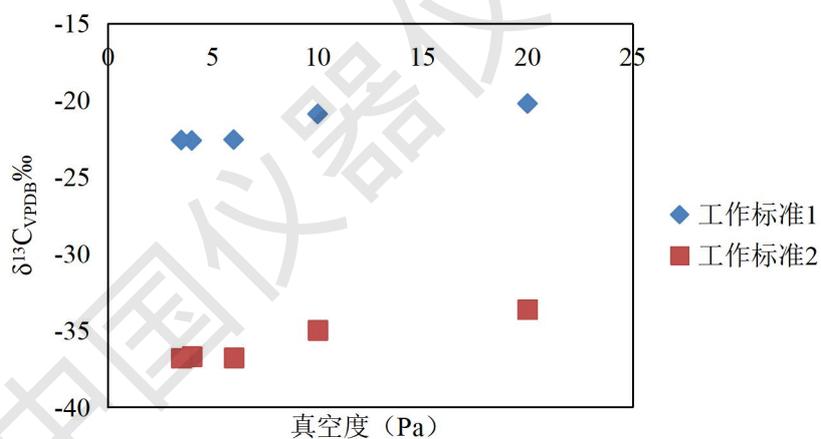


图 9 真空度对测试结果的影响

系统经调试后在真空度 6Pa，管式炉设定温度 875°C 下，对样品进行测试，空白样品的信号低于 200mV，如图 10 所示，满足项目设定的技术参数。

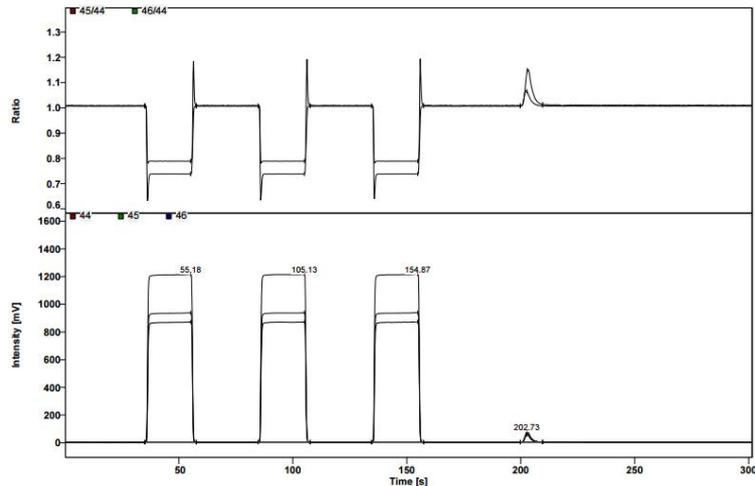


图 10 空白值信号

2.4 系统的应用

利用设定好的系统参数，对 GBW04407 和 GBW04408 两种国家标准物质进行测试，其测试结果如表 2 所示。两种标样分别进行了 5 次检测，5 次测量的标准偏差分别为 0.04‰和 0.08‰，均满足同位素质谱对 $\delta^{13}\text{C}$ 测试标准偏差小于 $\pm 0.2\text{‰}$ 的要求。

表 2 两种标准物质的测试结果

样品号	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}\text{‰}$	
	GBW 04407	GBW 04408
1	-22.49	-36.76
2	-22.59	-36.77
3	-22.55	-36.83
4	-22.55	-36.95
5	-22.57	-36.76
平均	-22.55±0.04	-36.81±0.08
值,S.D		
参考值	-22.43	-36.91

3 结语

本设计研制的有机碳燃烧和纯化系统，可有效处理酸化后土壤和沉积物中的有机碳，避免了酸化样品对同位素质谱仪器的腐蚀，更加科学有效地解决以下科研问题：

- (1) 该前处理系统利用不锈钢管路代替玻璃管路，有效地提高了系统维护、管理的效

率，组装、更换部件更为便捷；

(2) 酸化后的土壤、沉积物样品通过该系统的制备和提纯，大大提高了测量精度，避免了酸对同位素质谱的腐蚀；

(3) 通过改变燃烧炉的温度和系统真空度，研究了该系统的最佳工艺点：炉温 875℃、真空度 < 6pa。

该项目所建系统，自投入使用以来，为科研人员提供了稳定可靠的测试数据，特别是无机碳含量高的沉积物、土壤样品，该系统有效地保护了同位素质谱，减少了仪器的腐蚀、损耗，还提供了稳定、可靠的测试数据。

参考文献：

- [1] 谭扬，吴学丽.样品处理方法对海洋沉积物有机碳稳定同位素测定的影响..《海洋环境科学》,2018(52,2):35-41
- [2] Leilei Xiao, Yuechao Zhang, Fanghua Liu, Yang Tan, Shiling Zheng, Yunshen You, Oumei Wang. A new insight into the strategy for methane production affected by conductive carbon cloth in wetland soil: Beneficial to acetoclastic methanogenesis instead of CO₂ reduction. *Soil Biology and Biochemistry. Science of the Total Environment*, 2018 (643):1024–1030
- [3] Yuan Li, Haibo Zhang, Chen Tu, et al. Sources and fate of organic carbon and nitrogen from land to ocean: Identified by coupling stable isotopes with C/N ratio. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2016 (181): 114-122.