

质谱-元素分析仪测定有机氧同位素组成

张庆乐, 文启彬, 刘卫国, 王 政, 曹蕴宁, 宁有丰

(中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪国家重点实验, 陕西 西安 710073)

摘要: 对质谱-元素分析仪(TC/EA-MS)系统测定有机物的实验条件进行了探讨, 通过不同条件下对几种有机物的实验对比, 给出了利用TC/EA-MS在线测定有机物氧同位素组成的实验条件。结果表明: 当GC温度为85℃, 炉温为1325℃, 载气氮压为0.08~0.10MPa, 高压为3kV, 参考气CO₂的压力为0.05MPa时, 测定的实验结果误差小于0.05%, 达到实验要求。

关键词: 质谱学; 有机氧同位素组成测量; 氧同位素; 质谱-元素分析仪(TC/EA-MS)

中图分类号: O 657.63; O 613.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2002)04-0220-05

研究表明^[1-3], 有机氧的同位素组成可以作为反映气候和环境变化的一种有效替代指标。但限于技术手段, 以前的有机氧同位素分析方法如镍管裂解法^[4-7]等, 需要复杂的样品处理过程, 时间长, 效率低, 涉及较多的人为因素, 不可避免存在实验误差。有机物的氧同位素组成是生物地球化学和古环境研究的有效手段, 质谱-元素分析仪(TC/EA-MS)技术可以实现高精度、自动在线分析有机物样品的氧同位素组成, 为有机物氧同位素的应用研究提供了很好的机会。采用德国Finnigan公司生产的TC/CEMS机组进行有机氧的在线自动分析时, 避免了人体因素带来的误差, 具有精度高、速度快、稳定性良好的优点。本工作对此机组的实验条件进行测试, 通过不同条件下对几种有机物的实验对比, 以设定有机氧同位素分析实验的最佳条件。

1 仪器结构及性能

TC/EA-MS机组是专门用于测试有机物氧同位素组成的一套仪器(结构图示于图1)。该机组为单路进样, 各阀门均为气动阀。首先取几毫克样品放在小银舟内排尽里面空气, 压成米粒大小的圆球状, 然后将样品放进进样器内, 让其在高温下裂解与石墨反应生成CO₂气体, 最后利

用高纯氮气作为载气, 将产生的CO₂气体送入质谱仪中进行测试。样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值利用高纯氮气作为参考气通过对比来计算。氮压的大小、参考气CO₂的大小, 都影响实验测定结果, 需要做条件实验来确定其 $\delta^{18}\text{O}$ 值。

2 实验条件测试

2.1 载气压的确定

该机组进样(待测样及标样)均以高纯氮气作为载气。而载气压的大小直接影响测试结果, 因此, 为保证测试的稳定可靠, 必须选择合适的载气压。在本实验中通过改变不同的氮压测试其氧同位素值比较其测试结果, 所测结果列于表1。结果表明, 载气压应选在0.08~0.10MPa为宜。

表1 载气压力对 $\delta^{18}\text{O}$ 值的影响

Table 1 Effect of $\delta^{18}\text{O}$ value on pressure of carrying gas

$p(\text{He})/10^{-5}\text{Pa}$	$V(\text{sample})/\text{L}$	$\delta^{18}\text{O}(\text{SMOW})/\%$
0.7	3~5	0.019
0.8	2.6~5	0.004
0.9	3.2~5	0.006
1.0	2.6~7	0.005
1.1	3~6	0.015

收稿日期: 2002-07-29

基金项目: 国家重点基础研究发展规划研究项目(G1999043400); 国家自然科学基金资助项目(40023003)和中国科学院创新工程项目(KZCX1-Y-05, KZCX2-108)

作者简介: 张庆乐(1979~), 男(汉族), 河北宁晋人, 硕士研究生, 同位素质谱专业

E-mail: sanggg345@sohu.com



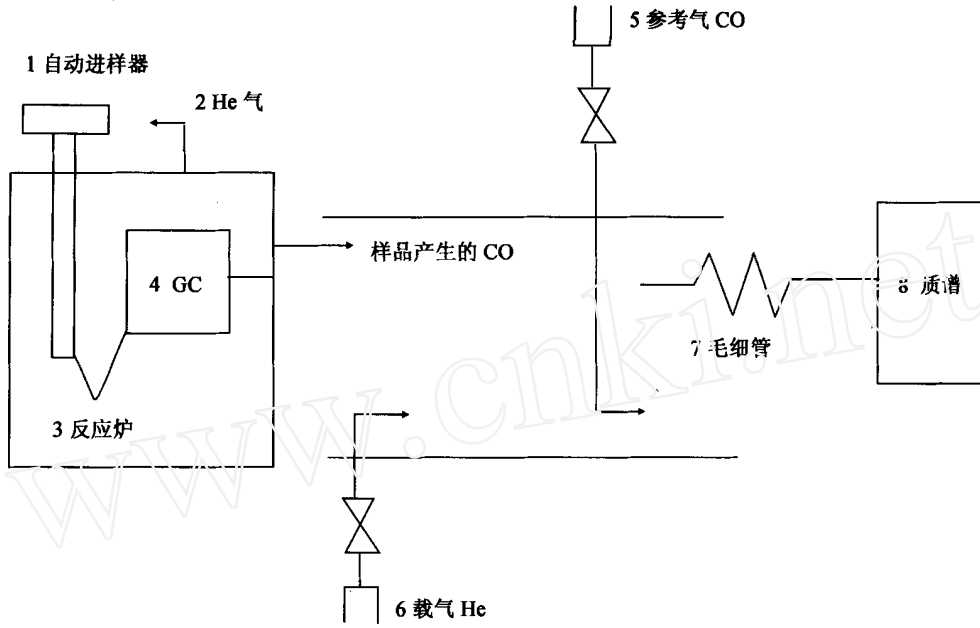


图 1 TC/EA-MS 结构图

Fig 1 Structure graph of TC/EA-MS

2.2 参考气及样品进样量的确定

参考气和样品进样量的大小是影响 $\delta^{18}\text{O}$ 值的另一关键因素。比较参考气进样量与样品进样量的变化情况, 其实验结果列于表 2。

参考气和样品进样量的变化结果显示, 标样量从 1.8~ 5.1 V 所测氧同位素误差均小于 0.03%, 仪器测定对参考气要求在以上一个较宽范围, 而标样进样量为 1.8、2.2、2.5、3.2 V 更好一些。在选择标样进样量后, 样品进样量可控制

在 2~ 5 V 为最佳选择。

2.3 TC/EA-MS 机组的稳定性

用高纯参考气 CO 进样, 连续进 9 次样, 测其 $\eta(^{12}\text{C}^{18}\text{O}/^{12}\text{C}^{16}\text{O})$ 及 $\eta(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$, 应满足 $\eta(^{12}\text{C}^{18}\text{O}/^{12}\text{C}^{16}\text{O}) < 0.008\%$, $\eta(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) < 0.01\%$ 。测试数据列于表 3。由以上可知: $\eta(^{12}\text{C}^{18}\text{O}/^{12}\text{C}^{16}\text{O}) = 0.002\% < 0.008\%$, $\eta(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) = 0.002\% < 0.008\%$, 满足实验要求。

表 2 参考气和样品进样量的选择

Table 2 Quantitative selection of reference gas and samples

样峰/V (Sample peak)	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$									
	1.8 V	2.0 V	2.2 V	2.5 V	2.9 V	3.2 V	3.7 V	4.1 V	4.7 V	5.1 V
1.8	0.00	-0.12	-0.07	0.02	-0.04	0.03	0.09	0.02	0.01	-0.01
2.0	0.12	0.00	0.05	0.15	0.09	0.16	0.22	0.14	0.14	0.11
2.2	0.07	-0.05	0.00	0.09	0.03	0.10	0.16	0.09	0.08	0.06
2.5	-0.02	-0.15	-0.09	0.00	-0.06	0.01	0.07	-0.01	-0.01	-0.04
2.9	0.04	-0.09	-0.03	0.06	0.00	0.07	0.13	0.05	0.05	0.02
3.2	-0.03	-0.16	-0.10	-0.01	-0.07	0.00	0.06	-0.02	-0.02	-0.05
3.7	-0.09	-0.22	-0.16	-0.07	-0.13	-0.06	0.00	-0.08	-0.08	-0.10
4.1	-0.02	-0.14	-0.09	0.01	-0.05	0.02	0.08	0.00	0.00	-0.03
4.7	-0.01	-0.14	-0.08	0.01	-0.05	0.02	0.08	0.00	0.00	-0.03
5.1	0.01	-0.11	-0.06	0.04	-0.02	0.05	0.10	0.03	0.03	0.00

表 3 稳定性的测定

Table 3 Measurement of stabilization

测量次数 (Measuring times)	同位素比值	
	$\eta(^{12}\text{C}^{18}\text{O}/^{12}\text{O}^{16}\text{O})$	$\eta(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$
1	0.20	0.20
2	0.02	0.02
3	0.00	0.00
4	0.07	0.07
5	-0.09	-0.09
6	-0.04	-0.04
7	-0.12	-0.12
8	-0.01	-0.01
9	-0.01	-0.01

表 4 参考气 CO 的不同进样量 $\delta^{18}\text{O}$ 的测量值Table 4 Measurement values of $\delta^{18}\text{O}$ with quantity of reference gas CO

峰高/V	$\eta(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$
1.1	0
1.4	-0.2
2.0	-0.1
2.2	-0.1
2.5	0
2.9	0
3.2	0
4.1	0
4.6	0
5.1	0
5.9	-0.1
6.4	-0.1
6.5	0
7.3	-0.3
7.9	0
8.3	-0.5

2.4 TC/EAMS 机组的线性范围

改变参考气 CO 的进样量测量 TC/EAMS 机组的线性范围, 其 ^{18}O 、 ^{16}O 峰高和比值列于表 4, 其关系示于图 2。由图 2 可知, 利用该仪器测定 $\delta^{18}\text{O}$ 值的线性范围为 2.5~5.1 V。

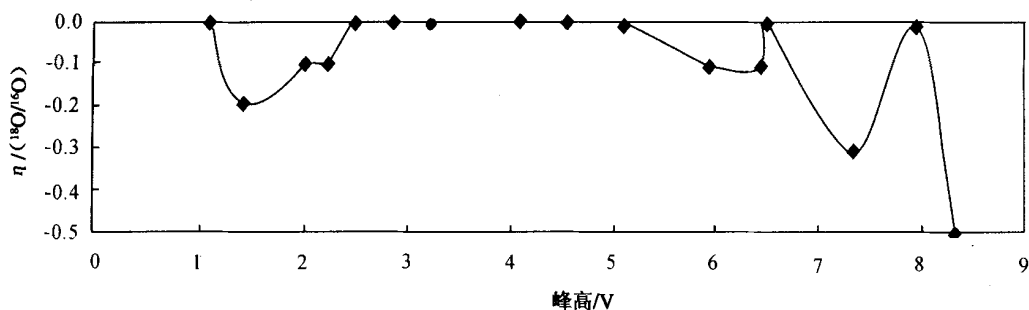


图 2 氧同位素比值与氧离子流强度关系曲线

Fig 2 Correlation of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios with oxygen ion intensities

3 结果和讨论

在以上实验条件下(GC 温度为 85 , 炉温为 1325 , 炉 He 压 0.16 MPa, 柱压 0.11 MPa, 高压 3 kV), 用纤维素($\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) = 2.90%) 作为样品, 测定该机组的标准偏差。其实验结果列于表 5。

平均值: 2.904% ;

标准偏差:

$$\left\{ \frac{(x_i - \bar{x})^2}{(n-1)} \right\}^{1/2} = 0.021\% ;$$

平均值的标准偏差:

$$\left\{ \frac{(x_i - \bar{x})^2}{(n-1)n} \right\}^{1/2} = 0.006\% ;$$

准确度: 2.90% - 2.904% = -0.004%。

用纤维素($\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) = 2.40%) 作样品,

测试实验结果列于表 6。

表 5 用纤维素($\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) = 2.90%)

作为样品 $\delta^{18}\text{O}$ 的测量值

Table 5 Measuring value of $\delta^{18}\text{O}$ using cellulose ($\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) = 2.90%) as samples

测试号 (No.)	V (样品) /V	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) /%
569	3.3	2.932
570	1.6	2.896
571	2.7	2.899
572	1.6	2.835
573	4.0	2.927
574	5.8	2.985
575	7.6	2.885
576	3.1	2.865
577	3.2	2.905
578	2.1	2.910
579	5.1	2.902

表 6 用纤维素($\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) = 2.40%)
作样品 $\delta^{18}\text{O}$ 的测量

Table 6 Measuring value of $\delta^{18}\text{O}$
using cellulose ($\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) = 2.40%) as samples

测试号(N.o.)	V (样品)/V	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)/%
591	1.0	2.416
592	3.9	2.429
593	10.6	2.441
594	10.1	2.441
595	4.8	2.365
596	2.8	2.442
597	1.4	2.417
598	3.1	2.366
599	5.2	2.440
600	6.1	2.403
601	5.9	2.390

平均值: 2.419% ;

标准偏差:

$$\left\{ \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right\}^{1/2} = 0.028\% ;$$

平均值的标准偏差:

$$\left\{ \frac{(x_i - \bar{x})^2}{(n-1)n} \right\}^{1/2} = 0.008\% ;$$

准确度: 2.40% - 2.410% = - 0.004%。

由以上分析可看出, 在以下实验条件下: 载气氮压在 0.08~ 0.10 MPa, 高压为 3 kV, CO 参考气的压力为 0.05 MPa, 标准峰在 3~ 5 V, 样品的峰值在 2~ 5 V, GC 温度为 85 °C, 炉温为 1325 °C, 测定的氧同位素实验结果偏差 < 0.05%, 其精度与镍管裂解法基本一致, 但操作

方法简便, 减少了人为误差。用本方法测定一个样品从装样到测定完成所需时间为 12 min (镍管裂解法的时间为 13 h), 在工作效率上有明显提高。

参考文献:

- [1] Yeh Hsuehwen, Wang Weimin. Factors Affecting the Isotopic Composition of Organic Matter: (1) Carbon Composition of Terrestrial Plant Materials [J]. Proc Natl Sci Coun ROC (B), 2001, 25(3): 137~ 147.
- [2] 陈明扬, 赵惠敏. 7.3~ 1.9 Ma 期间中国黄土高原碳同位素记录与古季风气候[J]. 科学通报, 1997, 42(2): 174~ 176.
- [3] Quade J, Cerling TE. Expansion of C₄ Grasses in the Late Miocene of Northern Pakistan: Evidence From Stable Isotopes in Paleosols[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1995, 115: 91~ 116.
- [4] 陶发祥, 姜洪波, 洪业汤, 等. 改进的有机氧同位素分析法[J]. 科学通报, 1996, 41(11): 1017~ 1020.
- [5] Edwards TWD, Buhqy WM, Elgood RJ. An Improved Nickel-Tube Pyrolysis Method for Oxygen Isotope Analysis of Organic Matter and Water [J]. Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 1994, 114: 179~ 183.
- [6] Brenninkmeijer CAM, Mook WG. A Batch Process for Direct Converting of Organic Oxygen and Water to CO₂ for ¹⁸O/¹⁶O Analysis[J]. Int J Appl Rad Isot, 1981, 32: 137~ 141.
- [7] Thompson P, Gray J. Determination of ¹⁸O/¹⁶O in Compounds Containing C, H and O [J]. Int J Appl Rad Isot, 1997, 28: 411~ 415.

Measurement of Oxygen Isotopic Composition of Organic Matter by TC/EA-MS

ZHANG Qing-le, WEN Qi-bin, LU Wei-guo,
WANG Zheng, CAO Yun-ning, NING You-feng

(State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, IEE, CAS, Xi'an 710073, China)

Abstract The oxygen isotopic composition in organic matter is a powerful tool for studying on biogeochemistry and paleoenvironment. TC/EA-MS technology is a simple and precise method for oxygen isotopic composition. TC/EA-MS technology is used to realize the high precise on-line analysis for the oxygen isotopic composition in organic materials. In this work, the Finnigan TC/EA-Delta plus system is used to determine oxygen isotopic composition of cellulose. The results show that the precision of measurement of oxygen isotopes is less than 0.05% under the experimental condition of 0.05 MPa for reference gas CO₂, 0.08 MPa for GC temperature and 0.08~0.10 MPa for carrying gas.

Key words mass spectrometry; measurement of oxygen isotope composition in organic matter; TC/EA-MS

新书推荐

癌症研究中的质谱

Mass Spectrometry in Cancer Research

【编者】 John Roboz, 2002年3月25日CRC Press 出版。

【ISBN】 : 084930167X。

【简介】 目前癌研究成为一种多学科的课题, 其中复杂的结构和治疗问题需要采用能够互相促进、协作的方法, 如生物化学操作、色谱或电泳(Electrophoretic) 分离及质谱法。本书介绍了质谱仪的工作原理; 简要介绍在生物、药理学中的应用, 综合了2001年6月以来1800篇参考文献; 列举了大量的目前广泛应用的方法和技术; 介绍了这些技术主要应用于以下领域: 1) 职业和环境致癌物; 2) 抗神经塑料(Antineoplastic) 和化学预防(Chemopreventive) 试剂; 3) 相关的蛋白质、液体、核酸和共轭糖(Glycoconjugates); 概述了生物学家和内科医生所应用的相关仪器及方法, 为质谱工作者简要回顾了癌生物学和医学的一些重要概念。

本书为质谱工作者提供生物、医学、药理学或环境科学研究方面的参考, 同时适用于从事理论医学的内科医生和理论/工业研究的管理者阅读参考。