

ISSN 0564-3929

Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao

土壤学报

第五十二卷

第一期

二〇一五年一月

科学出版社



中国土壤学会
科学出版社

主办
出版

2015

第52卷 第1期

Vol.52 No.1

《土壤学报》编辑委员会

主 编: 史学正

执行编委: (按姓氏笔画为序)

丁维新	巨晓棠	王敬国	王朝辉	史 舟	宇万太	朱永官
李永涛	李芳柏	李保国	李 航	吴金水	沈其荣	张玉龙
张甘霖	张福锁	陈德明	邵明安	杨劲松	杨明义	杨林章
林先贵	依艳丽	周东美	周健民	金继运	逢焕成	胡 锋
施卫明	骆永明	赵小敏	贾仲君	徐国华	徐明岗	徐建明
崔中利	常志州	黄巧云	章明奎	蒋 新	彭新华	雷 梅
窦 森	廖宗文	蔡祖聪	蔡崇法	潘根兴	魏朝富	

编辑部主任: 陈德明

责任编辑: 汪枏生 卢 萍 檀满枝

土 壤 学 报

Turang Xuebao

(双月刊, 1948 年创刊)

第 52 卷 第 1 期 2015 年 1 月

ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 52 No. 1 Jan., 2015

编 辑 《土 壤 学 报》编 辑 委 员 会

地址: 南京市北京东路 71 号 邮政编码: 210008

电话: 025 - 86881237

E-mail: actapedo@issas.ac.cn

Edited by Editorial Board of Acta Pedologica Sinica

Add: 71 East Beijing Road, Nanjing 210008, China

Tel: 025 - 86881237

E-mail: actapedo@issas.ac.cn

主 编 史 学 正

Editor-in-Chief Shi Xuezheng

主 管 中 国 科 学 院

Superintended by Chinese Academy of Sciences

主 办 中 国 土 壤 学 会

Sponsored by Soil Science Society of China

承 办 中国科学院南京土壤研究所

Undertaken by Institute of Soil Science,
Chinese Academy of Sciences

出 版 科 学 出 版 社

Published by Science Press

地址: 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717

Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China

印刷装订 北京中科印刷有限公司

Printed by Beijing Zhongke Printing Limited Company

总 发 行 科 学 出 版 社

Distributed by Science Press

地址: 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717

Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China

电话: 010 - 64017032

Tel: 010 - 64017032

E-mail: journal@mail.sciencep.com

E-mail: journal@mail.sciencep.com

国 外 发 行 中国图书贸易总公司

Foreign China International Book Trading Corporation

地址: 北京 399 信箱 邮政编码: 100044

Add: P. O. Box 399, Beijing 100044, China

国内统一刊号: CN 32-1119/P

国内邮发代号: 2-560

国外发行代号: BM45

定价: 60.00 元

国 内 外 公 开 发 行

ISSN 0564-3929



0 1>

9 770564 392156

碳氮稳定同位素检测能力的验证

——2013 年实验室间比对分析结果的汇总

曹亚澄 韩 勇 唐昊冶 王 曦 孙德玲 孙玉芳 孙晓丽

(土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

摘 要 稳定性同位素示踪技术,特别是碳、氮稳定性同位素已广泛地应用于农业化学、地球化学和环境化学。碳、氮同位素比值的质谱检测结果直接关系到示踪试验的可靠性。在目前缺乏富集碳、氮同位素的标准物质的条件下,通过实验室间的比对可以验证各实验室对碳、氮同位素比值检测能力、检测结果的准确性和可比性。我所在 2013 年组织和实施了一次由全国 14 个单位的检测实验室共 17 台仪器参加的农业、生态和环境样品中碳氮百分含量及其稳定性同位素比值的实验室间比对。我所制备了多种被检测的样品,有含碳氮的化学肥料、土壤和植物样品;在稳定性同位素富集度上,有自然丰度的和不同富集程度的同位素样品。除固体样品外,还有 3 种不同丰度的 N_2O 和 CO_2 气体样品。在进行检测结果的统计和评价时,采用 Z 比衡量各实验室检测结果的可信度。本文汇总了 2013 年实验室间比对的结果。

关键词 稳定性同位素比值;实验室间的比对;检测能力的验证

中图分类号 O657. 63; O613. 61

文献标识码 A

能力验证是利用实验室间比对活动来确定和区分实验室的检测和测量能力。实验室间比对活动是按照预先规定的测量条件,由两个或多个实验室对相同或类似的检测物品进行检测的组织、实施和评价^[1]。

国际标准化组织(ISO)和国际电工技术委员会(IEC)制定的国际标准文件 ISO/IEC-17025《校准和检测实验室能力的通用要求》十分重视利用实验室间的比对对检测能力进行验证。在实验室进行计量认证和实验室认可的评审过程中均要求实验室积极参加各种能力验证和比对计划,并可将其结果作为国家实验室认可委员会对已认可实验室监督活动的依据^[2-3]。

2013 年,我所(中国科学院南京土壤研究所)举办了两期全国性的“稳定性同位素示踪技术和同位素质谱分析技术”的系列讲座。在系列讲座活动中,我们认真周密地组织和实施了实验室间比对计划,以验证我所土壤与环境分析测试中心同位素质谱组以及全国农业、生态和环境研究领域多个单位的碳、氮稳定性同位素的检测能力。

1 检测能力验证的概念

1.1 实验室间比对的目的

实验室间比对的检测能力验证的目的有:确定某个实验室进行某种检测的胜任能力,并监控实验室持续能力;识别实验室存在的问题,并制定相应的补救措施;确定新的检测和测量方法的有效性和可比性;识别实验室间的差异;为标准物质赋值,并评估它们在检测程序中的适用性。

1.2 实验室间比对被检测样品的要求

从材料源中随机抽取次级样品,分发给参加检测的实验室,并同时进行检测;提供给参加实验室的检测样品必须充分均匀,以保证检测出现的任何极端结果均不因来自于检测样品存在的变异;被检测的样品可以有食品、水、土壤、植株及其他环境物质;包装和运输方法一定要保证被检测样品的稳定性和特性,不会发生任何变化。

1.3 实验室间比对检测能力的统计和评价

检测能力验证的结果通常需要转换成一个能

力统计量,以便根据测量值与中位值的偏差评定其检测项目的胜任能力。其统计和评定步骤是:(1)从多个已知具有较强检测能力的单位及多数参加比对的单位的检测结果中确定比对样品测量值的中位值“ X ”; (2)按参加单位对比对样品的测定差值 $(x - X)$ 列出,“ x ”是参加单位测定的结果, $(x - X)$ 也称为实验室结果偏离的差值; (3)统计量一般用 Z 比表示: $Z = (x - X)/S$,式中, S 为满足检测要求变动性的合适量值; (4)一般采用 Z 比分数评价检测的胜任能力:

- $|Z| \leq 2$ 测定的结果为满意
- $2 < |Z| < 3$ 测定的结果存在一定问题
- $|Z| \geq 3$ 测定的结果不准确; (5)可采用 Z 比分数图显示参加实验室间比对的检测能力。

2 材料与方法

2.1 实验室间比对样品的编号说明

QA(Quality Assurance)表示质量验证。被检测的有固体(化学肥料、植物、土壤等)样品和气体样品。“QAC”为碳稳定同位素的固体样品:QAC-1为 ^{13}C 自然丰度的尿素样品;QAC-2为 ^{13}C 自然丰度的植物样品;QAC-3为 ^{13}C 自然丰度的土壤样品;QAC-4为 ^{13}C 标记的植物样品;QAC-5为某种丰度 ^{13}C 标记的尿素样品;QAC-6为某种丰度 ^{13}C 标记的尿素样品。

“QAN”为氮稳定同位素的固体样品:QAN-1为 ^{15}N 自然丰度的尿素样品;QAN-2为 ^{15}N 自然丰度的植物籽粒样品;QAN-3为 ^{15}N 自然丰度的土壤样品;QAN-4为 ^{15}N 标记的土壤样品;QAN-5为 ^{15}N 标记的植物样品;QAN-6为某种丰度 ^{15}N 标记的尿素样品;QAN-7为某种丰度 ^{15}N 标记的尿素样品。

“QAQC”为 ^{13}C 标记的 CO_2 气体样品:QAQC-1、QAQC-2和QAQC-3是三种不同 ^{13}C 丰度的 CO_2 气体样品。

“QAQN”为 ^{15}N 标记的 N_2O 气体样品:QAQN-1、QAQN-2和QAQN-3是三种不同 ^{15}N 丰度的 N_2O 气体样品。

2.2 实验室间比对样品的制备

采用不同方法制备供实验室间比对的多种固体和气体样品。

尿素样品的制备:选用分析纯的试剂尿素作为碳、氮同位素自然丰度的尿素样品,细磨均一后分

装。不同丰度的碳、氮同位素的尿素样品是用上海化工研究院生产的高丰度的标记尿素,通过计算混合不同量的同质自然丰度尿素,配制成不同丰度的富集 ^{13}C 和 ^{15}N 的尿素。为了保证样品的均一性,先用溶剂溶解混合物,再浓缩结晶,然后细磨分装;制备了2种丰度的富集 ^{13}C 和富集 ^{15}N 的尿素样品。

植物样品的制备:选用天然的水稻样品作为碳、氮同位素自然丰度的植物样品,充分细磨均一。再选取示踪试验获得的富集 ^{13}C 的水稻茎秆粉末和富集 ^{15}N 的小麦籽粒粉末作为 ^{13}C 和 ^{15}N 的标记植物样品。

土壤样品的制备:选用普通的水稻土表层土样作为碳、氮同位素自然丰度的土壤样品。研磨后过100目筛,充分混均。选取 ^{15}N 示踪试验的水稻土表层土壤作为 ^{15}N 标记的土壤样品。

富集 ^{13}C 和 ^{15}N 气体样品的制备:富集 ^{13}C 的 CO_2 气体样品,是用上海化工研究院生产的高丰度 ^{13}C 的标记碳酸钡,以固体形态与不同量的同质自然丰度的碳酸钡经充分研磨混均制得不同 ^{13}C 丰度的碳酸钡粉末,然后在密闭的样品瓶中与盐酸反应产生不同 ^{13}C 丰度的 CO_2 气体。富集 ^{15}N 的 N_2O 气体样品,是用上海化工研究院生产的高丰度 ^{15}N 的标记硝酸钾,经计算以溶液形态与不同量的同质自然丰度的硝酸钾溶液混合成3种 ^{15}N 丰度的硝酸钾溶液,然后在密闭的样品瓶中经化学反应产生不同 ^{15}N 丰度的 N_2O 气体^[4]。

2.3 样品测试采用的仪器与方法

我所分析测试中心的同位素质谱组有4台仪器参加了这次比对样品的测试:(1)EA-Delta V元素分析仪-同位素质谱联用仪,仪器代码为“Tu”。对6个碳同位素固体样品,进行了碳百分含量和碳同位素比值($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}\text{‰}$)的测试;对7个氮同位素固体样品,进行了氮百分含量和氮同位素比值($\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}\text{‰}$)的测试^[5-8];(2)Vario MAX CN元素分析仪,仪器代码为“Tu-1”。分别对6个碳同位素固体样品和7个氮同位素固体样品测定了碳百分含量和氮百分含量;(3)Thermo MAT-253同位素质谱计(带PreCon装置);仪器代码为“Tu-A”。分别对3个不同丰度 ^{13}C CO_2 气体样品和3个不同丰度的 ^{15}N N_2O 气体样品的 ^{13}C atom%和 ^{15}N atom%进行了测定^[9-11];(4)Elementar IsoPrime 100同位素质谱计(带Trace gas装置);仪器代码为“Tu-B”,分别对3个不同丰度 ^{13}C CO_2 气体样品和3个不同丰度的 ^{15}N N_2O 气体样品的 ^{13}C atom%和 ^{15}N atom%进行了测定。

样品测试方法均按仪器与实验室操作手册所示进行。

3 结果与讨论

3.1 固体样品的分析结果

用元素分析仪和元素分析仪-同位素质谱联用仪两种仪器测定了 6 种含碳和 7 种含氮固体比对样品的碳和氮百分含量,结果列于表 1 和表 2。结果表明,无论是用热导(TCD)还是用质谱作为检测器,测定的结果基本一致。在碳含量的数值上,热导较质谱的测定结果略高。这是两种检测方式存在的系统差异,其差值在可接受的范围内。用元素分析仪-同位素质谱联用仪(EA-IRMS)分析了 6 个固体比对样品中的碳同位素比值和 7 个固体比对样品中的氮同位素比值。由于固体样品中包含有自然丰度样品和不同富集度的标记同位素的样品,因此样品间的 δ 值相差很大,但我们测定的结果均很准确。所有 13 个固体比对样品的 Z 比分值均小于

2,属满意的结果(表 3 和表 4)。

3.2 气体样品的分析结果

气体比对样品有两种:不同富集度的¹³C 标记 CO₂气体和不同富集度的¹⁵N 标记 N₂O 气体。我们用两个厂家(A 和 B)生产的同位素质谱仪器进行了测定。与我们验收 IsoPrime 同位素质谱仪时观察到的现象一致,两台质谱仪器的测定结果存在着系统误差,随同位素丰度的增高差值越大(表 5 和表 6)。为了使测定的结果具有可比性,必须对仪器间的测定结果进行校正。首先,应在两台不同的同位素质谱仪器上同时测定 8~10 个不同富集度的标记气体样品,绘制出校正曲线(图 1 和图 2),获得校正系数,然后以一台仪器的测定值为基点进行校正。我们选择的是以 A 质谱仪器的测定值为基点,对 B 质谱仪器的测定值进行校正。经校正以后,无论是氮同位素的值还是碳同位素的值均十分吻合。这在其他单位的测试结果上也得到了验证,如表 5 中的仪器代码 M-A,与表 6 中的 D-A 和 L-B。

表 1 实验室比对样品的碳百分含量的分析结果
Table 1 Comparison between laboratories in analysis of carbon contents in samples(C %)

仪器代码 Device code	样品编号 Sample No.								
	QAC-1			QAC-2			QAC-3		
	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>
Tu	19. 62		- 0. 70	40. 78		- 0. 21	1. 46		- 0. 14
Tu-1	20. 50	20. 19	0. 39	42. 60	41. 04	1. 24	1. 56	1. 47	1. 29

仪器代码 Device code	样品编号 Sample No.								
	QAC-4			QAC-5			QAC-6		
	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>
Tu	39. 73		- 1. 07	19. 40		- 1. 10	19. 24		- 1. 06
Tu-1	42. 90	41. 82	0. 55	20. 50	20. 08	0. 68	20. 25	20. 05	0. 64

表 2 实验室比对样品的氮百分含量的分析结果
Table 2 Comparison between laboratories in analysis of nitrogen contents in samples (N %)

仪器代码 Device code	样品编号 Sample No.											
	QAN-1				QAN-2				QAN-3			
	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>		<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>		<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>	
Tu	46. 42		- 0. 05		2. 44		- 0. 25		0. 140			0. 05
Tu-1	46. 30	46. 5	- 0. 13		2. 59	2. 48	0. 69		0. 150	0. 139		0. 58

仪器代码 Device code	样品编号 Sample No.											
	QAN-4				QAN-5				QAN-6			
	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>		<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>		<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>	
Tu	0. 113		- 0. 05	1. 82		0. 32	46. 90		0. 69	46. 69		0. 17
Tu-1	0. 129	0. 140	0. 79	1. 91	1. 79	1. 27	46. 33	46. 39	- 0. 08	46. 20	46. 49	- 0. 25

表 3 实验室比对样品的碳同位素比值 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}\text{‰}$) 的分析结果

Table 3 Comparison between laboratories in analysis of carbon isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}\text{‰}$) in samples

仪器代码 Device code	样品编号 Sample No.								
	QAC-1			QAC-2			QAC-3		
	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>
Tu	-21.75	-21.88	0.37	-29.32	-29.24	-0.27	-25.68	-25.80	0.48

仪器代码 Device code	样品编号 Sample No.								
	QAC-4			QAC-5			QAC-6		
	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>
Tu	366.8	372.2	-1.75	783.6	789.1	-0.61	2 732	2 723	0.42

表 4 实验室比对样品的氮同位素比值 ($\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}\text{‰}$) 的分析结果

Table 4 Comparison between laboratories in analysis of nitrogen isotope ratios ($\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}\text{‰}$) in samples

仪器代码 Devicecode	样品编号 Sample No.								
	QAN-1			QAN-2			QAN-3		
	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>
Tu	-2.48	-2.30	-0.39	7.66	6.76	1.91	5.01	4.51	1.02

仪器代码 Device code	样品编号 Sample No.											
	QAN-4			QAN-5			QAN-6			QAN-7		
	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>	<i>x</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>
Tu	512.7	515.0	-0.23	5 529	5 414	0.85	526.3	526.0	0.08	1 890	1 942	-1.66

表 5 实验室比对 CO₂ 气体样品的 ¹³C 丰度 ($^{13}\text{C atom}\%$) 的分析结果

Table 5 Comparison between laboratories in analysis of ¹³C abundance ($^{13}\text{C atom}\%$) in CO₂ gas samples

仪器代码 Device code	样品编号 Sample No.					
	QAQC-1		QAQC-2		QAQC-3	
	测定值	校正后值	测定值	校正后值	测定值	校正后值
	Measured value	Calibrated value	Measured value	Calibrated value	Measured value	Calibrated value
Tu-A	1.53	—	2.50	—	3.48	—
M-A	—	—	—	—	3.46	—
Tu-B	1.52	1.53	2.48	2.50	3.44	3.48

表 6 实验室比对 N₂O 气体样品的 ¹⁵N 丰度 ($^{15}\text{N atom}\%$) 的分析结果

Table 6 Comparison between laboratories in analysis of ¹⁵N abundance ($^{15}\text{N atom}\%$) in N₂O gas samples

仪器代码 Device code	样品编号 Sample No.					
	QAQN-1		QAQN-2		QAQN-3	
	测定值	校正后值	测定值	校正后值	测定值	校正后值
	Measured value	Calibrated value	Measured value	Calibrated value	Measured value	Calibrated value
Tu-A	0.517	—	1.51	—	2.51	—
D-A	0.518	—	1.51	—	2.54	—
Tu-B	0.498	0.514	1.41	1.51	2.33	2.50
L-B	0.500	0.515	1.40	1.50	2.36	2.52

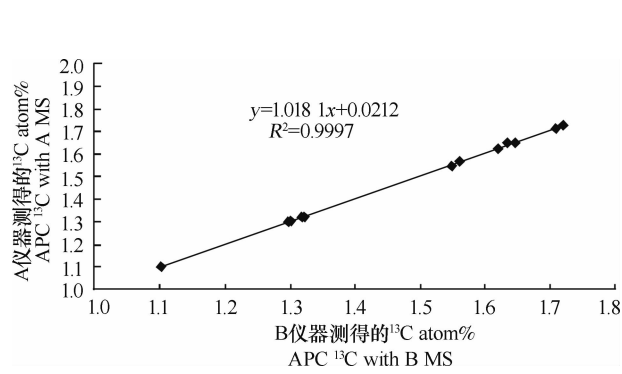


图 1 两种型号仪器对¹³C 分析结果的校正曲线
Fig. 1 Calibration curves of the analyses of ¹³C of two mass spectrometers different in mode

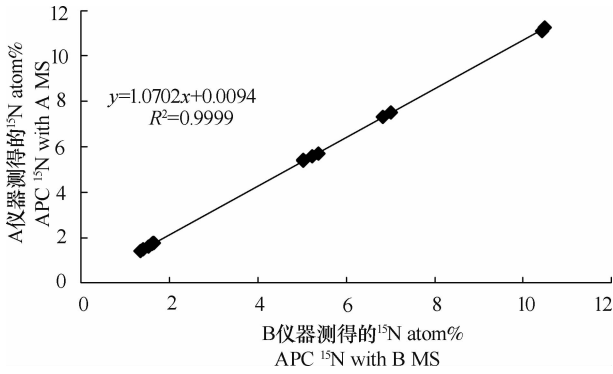


图 2 两种型号质谱仪器对¹⁵N 分析结果的校正曲线
Fig. 2 Calibration curves of the analyses of ¹⁵N of two mass spectrometers different in mode

3.3 实验室间比对分析结果的汇总

全碳和全氮百分含量分析结果的汇总：在 2013 年实验室间比对计划的实施中，共有 14 个农业、生态和环境研究领域的单位，17 台仪器参加了固体比对样品全碳和全氮百分含量的测试。各单位及仪器测定结果 Z 比分数的汇总情况如图 3 和图 4 所示。从两张汇总图可以看出，有的单位（如图 3 中的 E 和 L，以及图 4 中的 H 和 D 的结果十分不准确，特别对高含量样品的测试。而很多单位对一些样品的测试结果 Z 比分数也超过了 2，属有问题的数值。应该从仪器测试条件的优化和样品的精确称量上解决出现的问题。在所有 17 台测试仪器中，仪器代码为 Tu 和 Tu-1 我所的测定结果属于较精密和准确的数值。

碳和氮同位素比值分析结果的汇总：有 17 个单位和实验室参加了 2013 年实验室间比对计划的碳和氮同位素比值的测试，各单位对不同样品的分析结果的 Z 比分示于图 5 和图 6。图 5 是碳同位素比值分析结果的汇总。可以看出，仪器代码为 J、H、F、A 和 O 单位的有些样品的分析结果均属不准确的分析结果。有的结果偏离很大。仪器代码为 Tu 我所的 6 个测定结果的 Z 比分数均小于 2，属满意的数值。图 6 是 7 个氮同位素比值分析结果的汇总，同样可以看出，仪器代码为 J、H、F、A、K 和 L 单位的有些样品测试结果严重离群，Z 比分数大于 3。虽然仪器代码为 Tu 我所的 7 个分析结果的 Z 比分散，但均小于 2，仍属满意的数值。

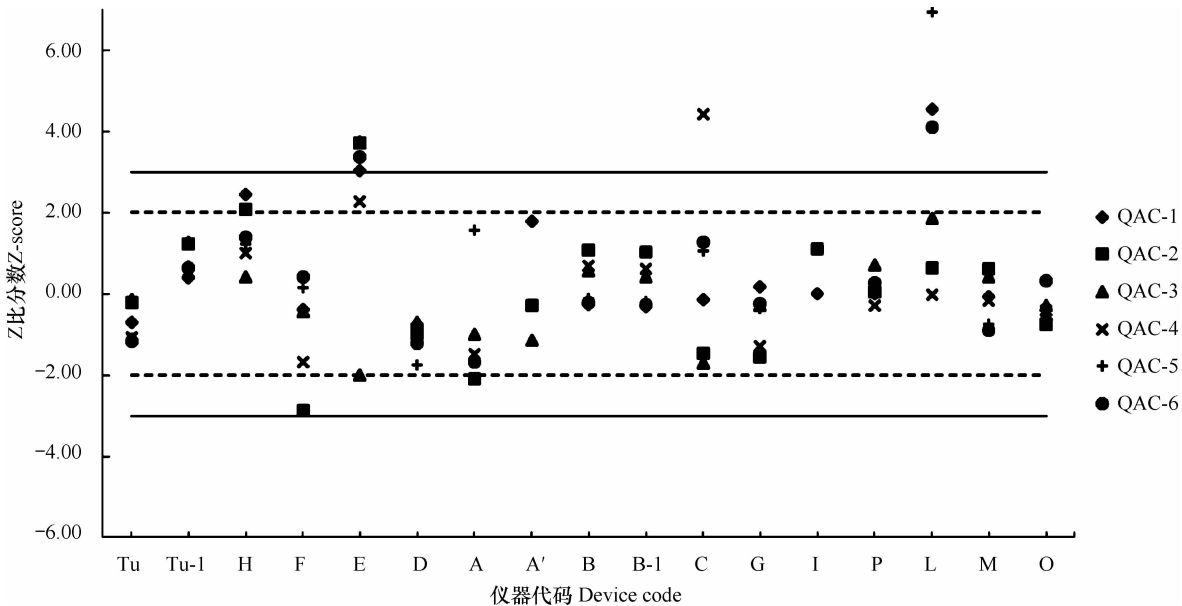


图 3 全碳含量分析结果汇总
Fig. 3 Summary of the analyses of total C
<http://pedologica.issas.ac.cn>

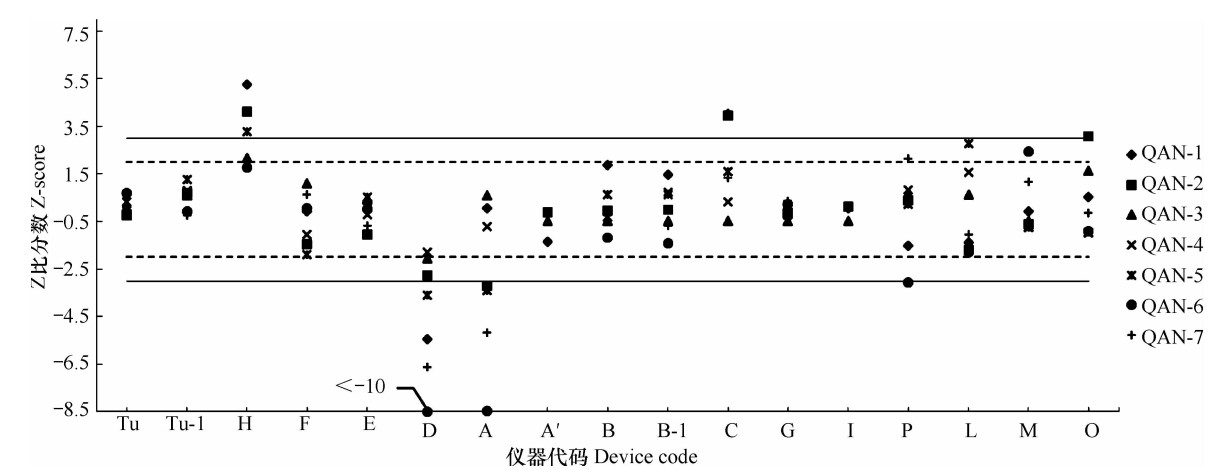


图 4 全氮含量分析结果汇总
Fig. 4 Summary of the analyses of total N

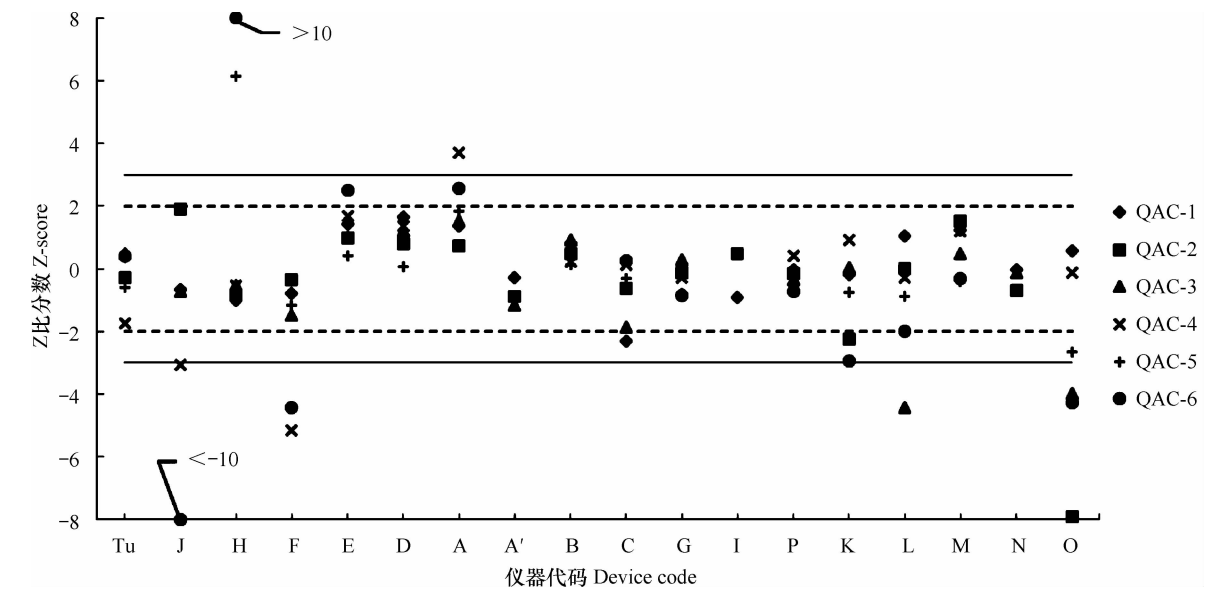


图 5 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}\text{‰}$ 分析结果汇总
Fig. 5 Summary of the analyses of $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}\text{‰}$

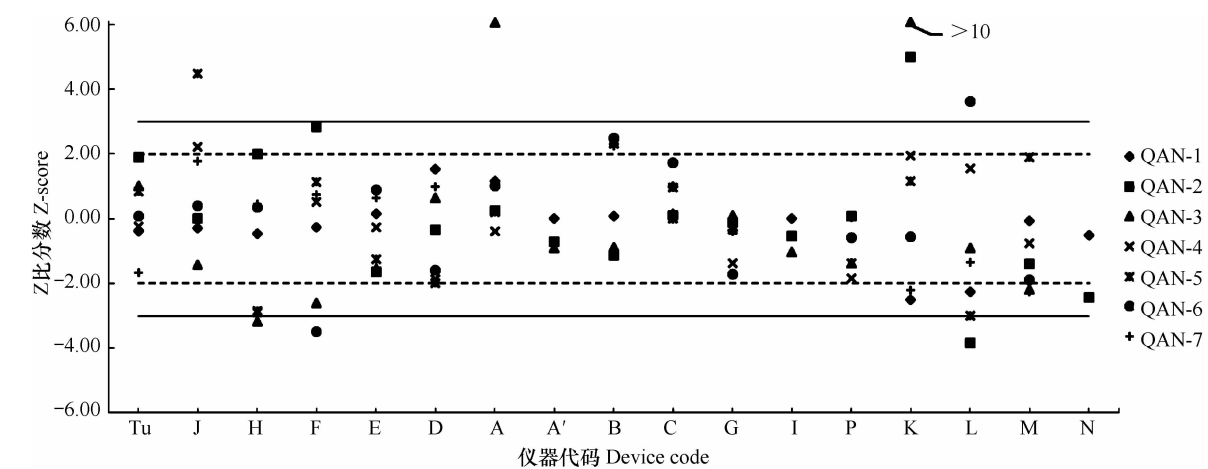


图 6 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}\text{‰}$ 分析结果汇总
Fig. 6 Summary of the analyses of $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}\text{‰}$

4 结 论

从测试的结果比较可见,在稳定性同位素碳和氮的测定结果的准确性方面,我所分析测试中心在农业、生态和环境研究领域的单位中占有显著的优势,处于领先地位。通过参加 2013 年实验室间的比对,我所同位素质谱组明确了检测碳、氮稳定性同位素的胜任能力,识别了全国多个实验室间的差异,增强了我所实验室和送样科研人员的信心。

参 考 文 献

- [1] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-RL02:2010, 能力验证规则. 北京: 中国质检出版社, 2010. China National Accreditation Service of Conformity Assessment. CNAS-RL02: 2010, Rule for proficiency testing (In Chinese). Beijing: China Zhijian Publishing House, 2010
- [2] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-CL01:2006, 检测和校准实验室能力认可准则. 北京: 中国质检出版社, 2006. China National Accreditation Service of Conformity Assessment. CNAS-CL01:2006, Approve criterion for the competence of testing and calibration laboratories (In Chinese). Beijing: China Zhijian Publishing House, 2006
- [3] 曹亚澄,孙国庆,黄钺,等. 利用实验室间国际比对验证¹⁵N丰度的测定能力. 分析测试技术与仪器, 2001, 7(2): 67—70. Cao Y C, Sun G Q, Huang Y, et al. Proficiency testing of ¹⁵N abundance determination by inter-laboratory comparisons (In Chinese). Analysis and Testing Technology and Instruments, 2001, 7(2): 67—70
- [4] 曹亚澄,钟明,龚华,等. N₂O产生法测定土壤无机态氮¹⁵N丰度. 土壤学报, 2013, 50(1): 113—119. Cao Y C, Zhong M, Gong H, et al. Determining ¹⁵N abundance in ammonium, nitrate and nitrite in soil by measuring nitrous oxide produced (In

- Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2013, 50(1): 113—119
- [5] 王旭,张福松,丁仲礼. 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, 2006, 27(2): 104—109. Wang X, Zhang F S, Ding Z L. Changes in the combustion transformation capability of EA-Conflo-IRMS and their impacts on nitrogen and carbon isotope ratio measurement (In Chinese). Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2006, 27(2): 104—109
- [6] 崔杰华,祁彪,王颜红. 植物样品中稳定碳同位素的 EA-IRMS 系统分析方法. 质谱学报, 2008, 29(1): 24—29. Cui J H, Qi B, Wang Y H. Measurement of stable carbon isotopic composition of plant samples by EA-IRMS system (In Chinese). Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2008, 29(1): 24—29
- [7] Avak H, Hilkert A, Pesch R. Forensic studies by EA-IRMS. Isotopes Environmental Health Study, 1996, 32: 285—288
- [8] Kevin R C, Brian F. Small-sample methods for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ analysis of the diets of marsh meiofaunal species using natural-abundance and tracer-addition isotope techniques. Marine Ecology Progress Series, 2002, 240: 85—92
- [9] 曹亚澄,孙国庆,韩勇,等. 大气浓度下 N₂O、CH₄和 CO₂中氮、碳和氧稳定同位素比值的质谱测定. 土壤学报, 2008, 45(2): 249—258. Cao Y C, Sun G Q, Han Y, et al. Determination of nitrogen, carbon and oxygen stable isotope ratios in N₂O、CH₄ and CO₂ at natural abundance levels by mass spectrometer (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2008, 45(2): 249—258
- [10] Tanaka N, Rye D M, Rye R, et al. High precision mass spectrometric analysis of isotopic abundance ratio in nitrous oxide by direct injection of N₂O. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1995, 142: 163—175
- [11] Brand W A. PreCon: A fully automated interface for the pre-GC-concentration of trace gases in air for isotopic analysis. Isotopes Environmental Health Study, 1995, 31: 277—284

TESTING OF PROFICIENCY FOR MEASUREMENT OF CARBON AND NITROGEN STABLE ISOTOPES

Cao Yacheng Han Yong Tang Haoye Wang Xi Sun Deling Sun Yufang Sun Xiaoli

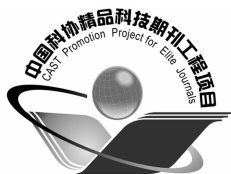
(State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract Stable isotope tracer techniques, especially the use of carbon and nitrogen stable isotopes have been extensively applied in agricultural chemistry, geochemistry, and environmental chemistry. Calibration of mass spectrometers for precision in analysis of carbon and nitrogen isotope ratios are directly related to the reliability of the tracer experiments. Currently, as reference materials enriched in carbon and nitrogen stable isotopes are not readily available for calibration, it is advisable to verify accuracy of the instruments and comparability of their analyses through comparison between laboratories in carbon and nitrogen isotope ratio detection capability. For that, in 2013, a total of 14 testing laboratories and a total of 17 sets of equipment all over the country were invited to participate in the comparison sponsored by the Institute of

Soil Science, Chinese Academy of Sciences. Agricultural, ecological and environmental samples were used in the test for comparison. The institute also prepared a variety of test samples, including carbon and nitrogen-containing chemical fertilizers, soils and plant samples. For analysis of stable isotopes, samples natural in isotope abundance and different in isotope enrichment level were also prepared. Besides solid samples, there were 3 kinds of N_2O and CO_2 gas samples different in isotope abundance for analysis. The Z score method was used to measure reliability of the analysis in each laboratory. In this paper, comparisons between the 14 laboratories were summarized in 2013.

Key words Stable isotope ratio; Inter-laboratory comparison; Measurement proficiency testing

(责任编辑:汪枳生)



综述与评论

农业土壤学研究:侯光炯学术思想形成之考察——纪念侯光炯先生诞辰 110 周年..... 申丽娟 丁恩俊 陈绍兰等(1)

土壤多样性研究趋势与未来挑战 任圆圆 张学雷(9)

土壤磷酸盐氧同位素分析方法和应用研究进展 张 晗 王佳妮 郭庆军等(19)

研究论文

土壤制图中多等级代表性采样与分层随机采样的对比研究 杨 琳 朱阿兴 张淑杰等(28)

河南省典型淋溶土土系划分研究 鞠 兵 吴克宁 李 玲等(38)

黄土坡面细沟侵蚀发育过程与模拟 吴淑芳 刘政鸿 霍云云等(48)

黄土丘陵区小流域土壤有效水空间变异及其季节性特征 高晓东 吴普特 张宝庆等(57)

科尔沁沙丘-草甸相间地区表土饱和和导水率的土壤传递函数研究 孙 丽 刘廷玺 段利民等(68)

砒砂岩风化物对土壤水分特征曲线及蒸发的影响 张 磊 齐瑞鹏 张应龙等(77)

稳定同位素²⁰²Hg 稀释技术测定土壤汞有效性——与化学提取方法比较 郑顺安 徐志宇 王 飞等(87)

土壤提取液中酰基高丝氨酸内酯的气相色谱-质谱检测方法优化 生弘杰 宋 洋 卞永荣等(95)

复合污染土壤中土霉素的吸附行为及其对土壤重金属解吸影响的研究 陈励科 马婷婷 潘 霞等(104)

污染区千金子和酢浆草根际土壤中 PAHs 结合态残留的梯度分布 王意泽 高彦征 彭安萍等(112)

土壤磷解吸特性对菜稻轮作田间渗漏水总磷浓度的影响 章明清 李 娟 孔庆波(120)

湖区小麦-玉米轮作模式下不同施肥措施调控氮磷养分流失研究 谭德水 江丽华 谭淑樱等(128)

鄱阳湖洲滩湿地土壤-水-植物系统中磷的静态迁移研究 徐 进 徐力刚 丁克强等(138)

菇菜套作对土壤微生物群落的影响 陈 敏 王军涛 冯有智等(145)

黄土高原油松根际土壤酶活性及真菌群落多样性研究——以黄龙山林场为例 褚洪龙 李 莎 唐 明(154)

硅介导番茄青枯病抗性的土壤定量蛋白质组学研究 陈玉婷 林威鹏 范雪滢等(162)

有机无机肥配施对红壤旱地花生生理特性、产量及品质的影响 许小伟 樊剑波 陈 晏等(174)

氮素富集对青藏高原高寒草甸土壤有机碳迁移和累积过程的影响 李林森 程淑兰 方华军等(183)

长期施肥下黑土活性有机质和碳库管理指数研究 何翠翠 王立刚 王迎春等(194)

火烧和保留采伐剩余物对土壤有机碳矿化的影响 吴君君 杨智杰 刘小飞等(203)

研究简报

碳氮稳定同位素检测能力的验证——2013 年实验室间比对分析结果的汇总 曹亚澄 韩 勇 唐昊冶等(212)

土壤厚度的划分标准与案例研究 易 晨 李德成 张甘霖等(220)

积盐条件下土壤酸化过程的特异性研究 王媛华 段增强 赵 宇等(228)

四川省不同区域水稻氮肥施用效果研究 张 智 王伟妮 李 昆等(234)

小叶锦鸡儿灌丛化对退化沙质草地土壤孔隙特征的影响 李宗超 胡 霞(242)

信息

《土壤学报》2013 年度优秀论文评选揭晓 (241)

封面图片:黄土坡面细沟形态发育过程(由吴淑芳提供)

CONTENTS

Reviews and Comments

Agricultural soil science research: Formation of Hou Kuangchun's academic thought—Celebrate 110th anniversary of Mr Hou Kuangchun's birth	Shen Lijuan, Ding Enjun, Chen Shaolan, et al. (8)
Study on pedodiversity: Status quo and future challenges	Ren Yuanyuan, Zhang Xuelei(17)
Advance in study on method for oxygen isotopic analysis of phosphate in soil and its application	Zhang Han, Wang Jiani, Guo Qingjun, et al. (26)

Research Articles

A comparative study of multi-grade representative sampling and stratified random sampling for soil mapping	Yang Lin, Zhu A-xing, Zhang Shujie, et al. (37)
Classification of Typical Argosols of Henan Province at soil series level of Chinese Soil Taxonomy	Ju Bing, Wu Kening, Li Ling, et al. (47)
Development of rill erosion on loess slope and its simulation	Wu Shufang, Liu Zhenghong, Huo Yunyun, et al. (55)
Spatial variability of available soil moisture and its seasonality in a small watershed in the hilly region of the Loess Plateau	Gao Xiaodong, Wu Pute, Zhang Baoqing, et al. (66)
Prediction of saturated hydraulic conductivity of surface soil in sand-dune-and-meadow interlaced region of Horqin with pedo-transfer functions method	Sun Li, Liu Tingxi, Duan Limin, et al. (75)
Effects of amendment of aeolian sandy soil and loess with soft sandstone on soil water retention curve and evaporation	Zhang Lei, Qi Ruipeng, Zhang Yinglong, et al. (85)
Comparison between stale isotope ²⁰² Hg dilution technique and chemical extraction in determining Hg availability in two typical soils of China	Zheng Shunan, Xu Zhiyu, Wang Fei, et al. (94)
Optimization of determination of N-acyl-homoserine lactones in soil solution with Gas-Chromatography-Mass Spectrometry	Sheng Hongjie, Song Yang, Bian Yongrong, et al. (102)
Sorption behavior of oxytetracycline in complex contaminated soil and its effects on desorption of heavy metals in the soil	Chen Like, Ma Tingting, Pan Xia, et al. (111)
Gradient distribution of bound-PAH residues in different layers of rhizosphere soils of moleplant and wood sorrel growing in polluted regions	Wang Yize, Gao Yanzheng, Peng Anping, et al. (118)
Soil P desorption characteristics and their effects on total P concentration in percolating water in fields under vegetable-rice rotation system	Zhang Mingqing, Li Juan, Kong Qingbo(127)
Effects of fertilization controlling nitrogen and phosphorus loss from farmland under wheat-maize rotation in Nansi Lake region	Tan Deshui, Jiang Lihua, Tan Shuying, et al. (137)
Static transfer of phosphorus in the soil-water-plant system of beach wetlands in Poyang Lake	Xu Jin, Xu Ligang, Ding Keqiang, et al. (144)
Changes in soil microbial community in response to tomato- <i>Agaricus bisporus</i> interplanting	Chen Min, Wang Juntao, Feng Youzhi, et al. (152)
Soil enzyme activity and fungal community diversity in rhizosphere of <i>Pinus tabulaeformis</i> Carr. growing on Loess Plateau— A case study of Huanglongshan forest farm	Chu Honglong, Li Sha, Tang Ming(161)
Soil quantitative proteomic analysis of silicon-mediated resistance of tomato (<i>Solanum lycopersicum</i>) to <i>Ralstonia solanacearum</i>	Chen Yuting, Lin Weipeng, Fan Xueying, et al. (172)
Effect of manure combined with chemical fertilizer application on yield, kernel quality and physiological characteristics of peanut to red soil in subtropical China	Xu Xiaowei, Fan Jianbo, Chen Yan, et al. (181)
Effects of nitrogen enrichment on transfer and accumulation of soil organic carbon in alpine meadows on the Qinghai-Tibetan Plateau	Li Linsen, Cheng Shulan, Fang Huajun, et al. (192)
Effect of long-term fertilization on labile organic matter in and carbon pool management index of black soil	He Cuicui, Wang Ligang, Wang Yingchun, et al. (202)
Effect of prescribed burning and reservation of logging residues on soil organic carbon mineralization	Wu Junjun, Yang Zhijie, Liu Xiaofei, et al. (210)

Research Notes

Testing of proficiency for measurement of carbon and nitrogen stable isotopes ...	Cao Yacheng, Han Yong, Tang Haoye, et al. (218)
Criteria for partition of soil thickness and case studies	Yi Chen, Li Decheng, Zhang Ganlin, et al. (227)
Specificity of soil acidification affected by salt accumulation	Wang Aihua, Duan Zengqiang, Zhao Yu, et al. (233)
Effects of nitrogen fertilization on rice in different regions of Sichuan Province	Zhang Zhi, Wang Weini, Li Kun, et al. (240)
Effects of shrub (<i>Caragana microphylla</i> Lam) encroachment on soil porosity of degraded sandy grassland	Li Zongchao, Hu Xia(248)

Cover Picture: Rill morphological development process on loess slope (by Wu Shufang)