

大气浓度下 N_2O 、 CH_4 和 CO_2 中 氮、碳和氧稳定同位素比值的质谱测定

曹亚澄 孙国庆 韩 勇 孙德玲 王 曦

(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 利用一种带全自动预 GC 浓缩接口 (PreCon) 的同位素质谱计, 可以高精度地测定大气浓度下 N_2O 、 CH_4 或 CO_2 中的碳、氮、氧稳定性同位素比值。本文就采样、浓缩和质谱测定技术进行了一系列方法试验, 测得的结果准确可靠, 证实方法是可行的。其可应用于空气质量监测、以及大气化学、植物的呼吸作用和土壤气体发生的研究。

关键词 温室气体; 稳定同位素比值; 质谱分析

中图分类号 X131.1; O657.63 **文献标识码** A

人们将具有吸收地表红外辐射, 增加地表和近地层大气温度的气体称为温室气体。工业化以来, 人为活动的加剧, 大大地增加了排放到大气中的 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 的数量, 加剧了温室效应。 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 作为 3 种最主要的温室气体^[1], 它们对地表热辐射的吸收容量, 对温室效应的贡献和在大气中停留的时间各不相同。为了研究地球变暖和臭氧层破坏的问题, 人类对大气中这些微量气体的关注日趋强烈。

土壤作为这些温室气体的源和汇, 已有不少的研究报道, 但研究较多的是不同生态条件(土壤种类、耕作制度、气候、水分条件以及肥料施用量等)下, 土壤向大气发射这些气体的通量^[2~7]。监测浓度变化, 仅反映这些气体整个累积过程的情况, 但无法确定这些变化的原因。在精确水平($< 0.2\%$)上检测这些气体的稳定性同位素组成就有助于人们深化有关这些气体的源和汇的理解。利用轻元素(C、N、O)的稳定性同位素比值的变化的研究这些微量温室气体的来源和释放规律, 目前工作还做得很少。

由于这些气体在大气中的浓度较低, 限制了人们对于这些微量气体的地球累积的研究。国内外一些研究工作者曾利用多种浓缩装置和气相色谱和质谱(GC/MS)联机装置来测定这些微量气体中的稳定性同位素比值。通过获得的数据, 讨论了大气中的甲烷及其全球变化, 以及太平洋不同水域的硝化速率与其 N_2O 中 $^{15}N/^{14}N$ 比值的变化的规律等^[8~12]。但

使用传统技术时, 需要的样品气体量很大, 以 CH_4 工作为例, 一般做一个样品需要 50 L 的空气。而带有全自动预气相色谱(GC)浓缩接口(PreCon)的 Thermo Finnigan MAT-253 同位素质谱仪, 从理论上讲可测定 100 ml 空气中 N_2O 中的氮、氧同位素比值和 CH_4 中碳同位素比值^[13]。为解决实验上的具体技术问题, 我们从采样、浓缩和质谱测定技术上做了一系列试验, 对不同的气体编制了相应测定程序, 初步建立了大气浓度下 N_2O 、 CH_4 和 CO_2 中碳、氮和氧同位素比值质谱分析方法。

1 仪器简介

1.1 PreCon 接口

它是一种全自动预 GC 浓缩接口, 由 5 部分组成(图 1)。

1.1.1 样品瓶 两头带阀门的玻璃样品瓶, 体积为 100 ml。开始样品采集时, 用手动方式打开样品瓶两头的阀门, 让样品气体进入预浓缩系统。

1.1.2 化学阱 设有两种化学阱, 一种是填充有 $Mg(ClO_4)_2$ 和烧碱石棉剂的化学阱, 可以吸收和去除空气样品中 99.99% 的二氧化碳, 也可以捕获氦气流中的水分; 另一种是填充有 $CaSO_4 + CoCl_2$ 的化学阱, 只为了去除 He 载气中的水分。

1.1.3 冷阱 在 PreCon 中设有 2 个全自动的冷阱 T_2 和 T_3 及 1 个手动操作的冷阱 T_1 , 所有冷阱均由

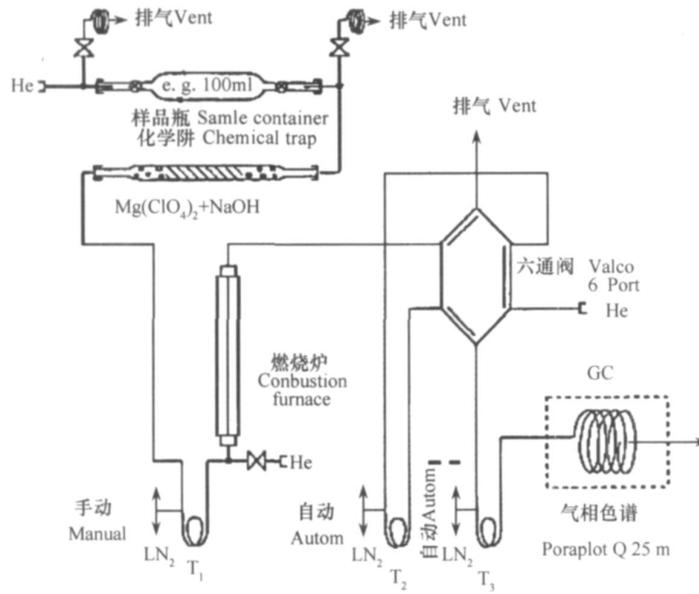


图 1 预浓缩装置示意图

Fig. 1 Sketch map of the pre-concentrating device (PreCon)

不同内径的不锈钢毛细管组成。冷阱 T₁管中填充有镍丝,防止被冷凝的 CO₂变成冰粒。冷阱 T₂的 1 mm 内径的不锈钢管内也填充有镍丝,它能冻结空气样品中所有的 N₂O 或者由 CH₄氧化燃烧成的 CO₂,它是六通阀(Valco)的采样环。冷阱 T₃是由 0.5 mm 内径的不锈钢管组成,被分析组份从 T₂转移到 T₃,再次被冷冻。从 T₃移出液氮容器就开始 GC 分析,因此 T₃也称作柱头冷阱。

1.1.4 燃烧反应器 它是由一个温度能升到 1 000 的燃烧炉和一根内充有 3 根 0.13 mm 镍丝的内径为 0.8 mm 的铝质氧化管组成,它能将甲烷氧化成二氧化碳和水:



1.1.5 六通阀 (Valco) 它充当着 PreCon 和 GC 之间的开关。它是一个旋转阀,在 2 个固定的方向间旋转。旋转头上有 3 个孔,可根据孔的朝向和不同的毛细管,使 He 气流流进不同的途径。六通阀呈现两种工作方式(图 2): 顺时针旋转呈进样(Inject)工作方式,此时 He 气在 PreCon 端放空,不通过采样环。在 GC 端,He 气流通过采样冷阱 T₂和柱头冷阱 T₃,将采集到的组份注入 GC 的毛细管柱内。反时针旋转时,六通阀呈输入 (Load) 工作方式,即采样状态。此时采样冷阱 T₂浸在液氮中冷却,采样时间随测定要求而定。在采样时间内,所有的 N₂O 或由 CH₄氧化而产生的 CO₂冻结在 T₂中。与此同时,只有 He 气通过冷阱 T₃,并流入 GC 的毛细管柱。

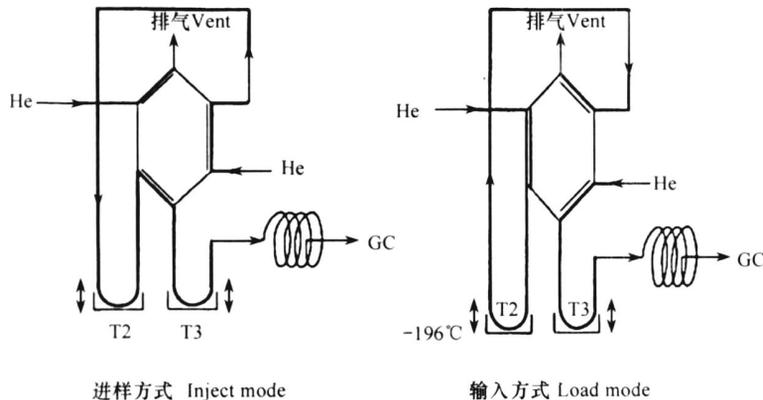


图 2 六通阀的两种工作方式

Fig. 2 Two working modes of valco

1.2 气相色谱仪器

使用的是 Trace GC,内装有 25 m 长、0.32 mm 内径的 Pora plot Q 石英毛细管柱。GC 参数:25 等温,样品压力:2.0 × 10⁵ Pa,恒流方式。阀门状态:关闭反吹系统,打开分流装置。

1.3 质谱仪器

主机为热电-菲尼根(Thermo Finnigan)公司生产的 MAT-253 质谱计,它配备有一个由 6 个法拉第杯组成的多离子接收系统。它具有一个灵活的开放式的平台,可根据用户要求与多种进样系统相连接。仪器的系统控制、数据采集和数据评价均由 ISODAT NT 计算机软件完成。

1.4 参比气体

为了获得准确和精密的结果,在进行 N₂O、CH₄和 CO₂中稳定同位素比值的质谱测定时需要 2 种参比气体。对 N₂O 测定,需要一瓶纯净的 N₂O 气体作为参比气体。用 Finnigan Delta plus 质谱仪,以日本 SHOKO 有限公司生产的稳定性同位素标准 N₂O 气体(¹⁵N_{Air} = - 0.320 ‰, ¹⁸O_{SMOW} = - 8.230 ‰)为标准,经 10 次双样比较测量得出此 N₂O 参比气体的 ¹⁵N_{Air} ‰值为 6.579 ± 0.030 (Air 系空气氮), ¹⁸O_{SMOW} ‰值为 30.56 ± 0.05 (SMOW 系维也纳标准平均海洋水)。对 CH₄和 CO₂测定,需要 CO₂参比气体。此气体为高纯钢瓶 CO₂气体,经用有证标准物 GBW 04407 炭黑标定,其 ¹³C_{PDB} 值为 - 23.73 ‰ (PDB 系南卡罗莱纳州白垩系皮狄组美洲拟箭石), ¹⁸O_{SMOW} 值为 - 28.89 ‰。

2 结果与讨论

在用带预浓缩装置(PreCon)的质谱计测定多种微量气体的稳定同位素比值时,应预先根据气体的特性分别编辑一个方法程序,输入计算机,然后由计算机自动执行。

2.1 N₂O 中 ¹⁵N 和 ¹⁸O 的测定

2.1.1 方法程序 抽空气样瓶,立即注入 100 ml 空气样。如果气样量少于 100 ml 时,须充入不含 N₂O 的惰性气体,使瓶内呈常压。将玻璃气样瓶装入 PreCon,待 He 气清扫过样品瓶接口后,打开样品瓶两头的阀门,用约 25 ml min⁻¹ 的 He 气流将空气样品吹进含烧碱石棉的化学阱,99.99% 的 CO₂ 被吸收。N₂O 和其他空气组份被捕获在 - 196 的冷阱 T₂ 中。采样 10 ~ 30 min 以后, T₂ 移出液氮容器,并通

过六通阀的转换,将被分析组份转移至 - 196 的 T₃ 冷阱内,转换阀的另一头与色谱柱相连接。待 T₃ 移出液氮容器即开始进行 GC 分析。

每隔 30 s 连续 3 次向质谱计的离子源内送入 N₂O 参比气体,接收杯 Cup2、Cup3 和 Cup4 上分别接收到 m/z 44 [¹⁴N¹⁴N¹⁶O]⁺、m/z 45 [¹⁴N¹⁵N¹⁶O]⁺ 和 m/z 46 [¹⁴N¹⁴N¹⁸O]⁺ 的离子流,使 m/z 44 的峰强控制在 1.5 ~ 2.0 V。一般设定 2 号峰为标准样品峰。在 235 s 左右出现 N₂O 峰,其比值线为倒峰。由于载气中仍残留极少量的 CO₂,而且其 45/44 的同位素比值超过 N₂O 约 530 ‰,因此气相色谱必须完全地将 CO₂ 峰和 N₂O 峰分开,CO₂ 峰最好先于 N₂O 40 s 出峰。

根据 2 号工作标准 N₂O 峰和样品峰的 m/z 44、m/z 45 和 m/z 46 3 种离子流强度的比值,可得出样品中的 N₂O 相对于工作标准 N₂O 的 ¹⁵N 值和 ¹⁸O 值。根据工作标准 N₂O 标定的值,即可将 N₂O 中氮、氧同位素比值校正成 ¹⁵N_{Air} 和 ¹⁸O_{SMOW},即相对于空气 N₂ 的 ¹⁵N 值和相对于标准平均海洋水的 ¹⁸O 值。在测定富集 ¹⁵N 的 N₂O 气体样品时,根据 ¹⁵N 值也可获得 ¹⁵N 原子 % 值,即该样品气体中 N₂O 的 ¹⁵N 富集度。

2.1.2 测定结果 按编辑 N₂O 测定方法程序,首先由含 303 μl m⁻³ N₂O 的钢瓶压缩空气确定为同一稳定气源的气体样品,测定其 N₂O 的氮、氧稳定同位素的比值。经 10 次测量,其平均 ¹⁵N_{Air} ‰ 为 6.943,平均 ¹⁸O_{SMOW} ‰ 为 44.95,标准差分别为 ±0.129 和 ±0.396 (表 1)。

表 1 钢瓶压缩空气中 N₂O 的稳定性同位素比值的重复测定值

Table 1 Repeated measurements of N stable isotope ratios of N₂O in compressed air in a steel cylinder

测定次数 Measurement number	¹⁵ N _{Air} ‰	¹⁸ O _{SMOW} ‰
1	6.745	44.72
2	6.913	44.57
3	6.848	45.15
4	7.025	45.38
5	7.131	44.88
6	6.968	45.72
7	6.874	45.25
8	6.993	44.50
9	6.807	44.75
10	7.127	44.70
X	6.943	44.95
S. D	±0.129	±0.396

注:钢瓶压缩空气中含 303 μl m⁻³ 的 N₂O。Note: Concentration of N₂O in the compressed air is 303 μl m⁻³

与此同时,分 5 d 采集实验室外的空气作样本,分析其稳定同位素的比值。从结果(表 2)看出,在不同日期虽然 ^{15}N 值有微小的变化,但变化值仅在 0.5 内。两次重复测定也吻合得很好,一般不超过 0.2。

表 2 不同日期空气中 N_2O 的稳定性同位素比值的重复测定值

Table 2 Repeated measurements of N stable isotope ratios of N_2O in air samples collected on different dates

测定日期 Date	$^{15}\text{N}_{\text{Air}} \text{‰}$	$^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰}$
2006-02-13 A	6.540	45.11
B	6.753	44.89
2006-02-14 A	6.337	44.88
B	6.488	44.91
2006-02-15 A	6.707	44.76
B	6.667	44.99
2006-02-17 A	6.966	44.68
B	6.918	44.74
2006-02-21 A	6.665	45.36
B	6.473	44.70

某院校从各地采集了数十个气体样品,在我们分析的 N_2O 氮、氧稳定同位素比值的结果中发现,多数样品的 ^{15}N 值在 6~8 之间,而 ^{18}O 值在 43~45 之间,但有 2 个南极样品呈现异常。为了证实其结果,我们在 5 d 内进行了重复测量。结果显示(表 3),无论 ^{15}N 还是 ^{18}O ,其重现性均很好。

表 3 同一南极空气样品中 N_2O 氮、氧同位素比值的重复测定值

Table 3 Repeated measurements of N and O isotope ratios of N_2O in the same air sample collected from Antarctica

样品 Sample No.	测定日期 Date	$^{15}\text{N}_{\text{Air}} \text{‰}$	$^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰}$
A	2006-05-17	-14.13	34.79
	2006-05-22	-14.01	35.11
B	2006-05-18	-16.35	27.36
	2006-05-22	-16.13	27.35

注:取样量为 25 ml Note: Sampling volume is 25 ml for measurement

我们也用同样方法程序测定了 15 ml 培养试验气体样品中 N_2O 的 ^{15}N 富集度,不同的样品出现了不同的 ^{15}N 丰度,从对照空气样品 0.367 原子% (0.367 atm %),直至试验样品 N_2O ^{15}N 丰度达 6.25 原子%。结果(表 4)也显示,尽管取样量只有 15 ml,但在两次平行采样瓶中测得的 N_2O ^{15}N 丰度误差较小。图 3 和图 4 分别为对照空气样品和培养试验样品测定 N_2O ^{15}N 和 ^{15}N 丰度的谱图。

表 4 平行采样瓶中 N_2O ^{15}N 富集度的重复测定值

Table 4 Repeated measurements of ^{15}N enrichment of N_2O in parallel sampling bottles

样品编号 Sample No.		$^{15}\text{N} \text{‰}$	$^{15}\text{N} \text{ atm } \%$
CSWT SO6-154	A	1.116	0.367
	B	1.772	0.367
CSWT SO5-023	A	24.93	0.376
	B	20.57	0.374
CSWT SO4-064	A	164.6	0.427
	B	158.0	0.425
CSWT SO3-064	A	446.7	0.529
	B	446.4	0.529
CSWT SO6-064	A	506.5	0.551
	B	529.0	0.558
CSWT SO2-074	A	3 676	1.690
	B	3 605	1.670

注:采样瓶的体积为 18.5 ml,测定时仅能抽取 15 ml 样品。Note: Volume of the sampling bottle is 18.5 ml, of which only 15 ml is available for measurement

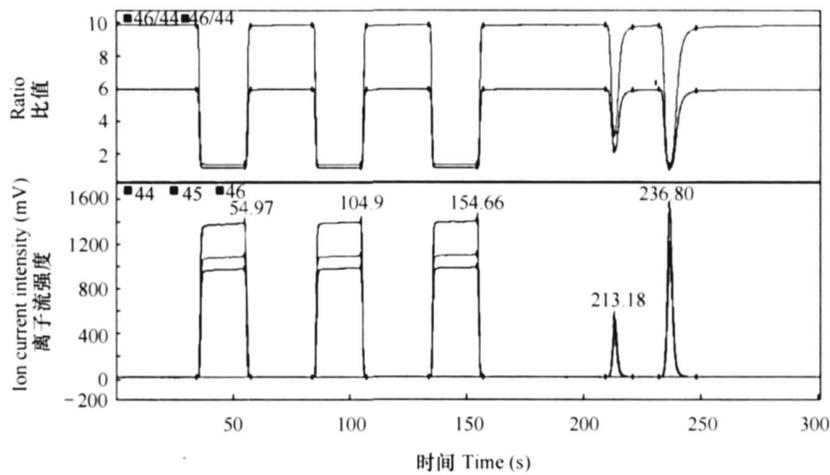
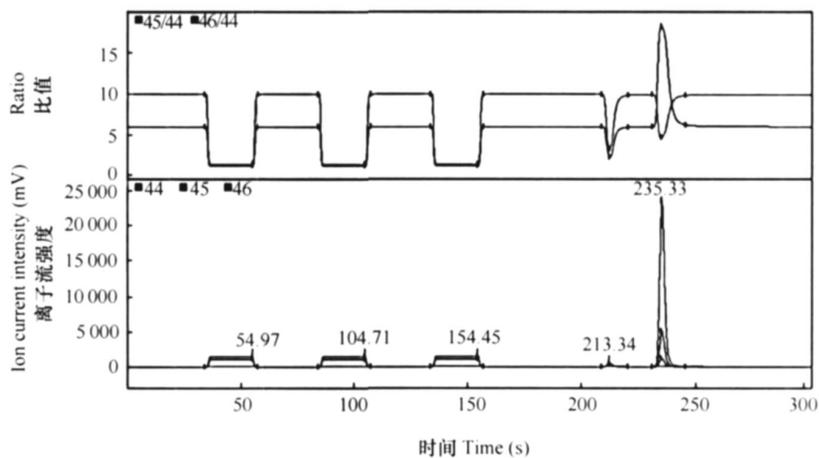
经过多种样品气体的测试,证明 N_2O 与残留微量 CO_2 分离是有效的。在设定的条件下,两峰的出峰时间仅差 23 s, CO_2 没有影响 N_2O 的测定。从 N_2O 峰强也可看出,设定在冷阱 T_2 中采样 700 s 是可行的,已有足够的 N_2O 气体供质谱分析用。

2.2 CH_4 中 ^{13}C 的测定

2.2.1 方法程序

向抽空的玻璃样品瓶中注入 100 ml 空气样品。如果气样量少于 100 ml 时,须充入不含 CH_4 的惰性气体,使瓶内呈常压。用手动方式使冷阱 T_1 浸在液氮容器中,并使燃烧炉升温至 1 000。将样品瓶装上 PreCon 上,待 He 气吹扫过样品瓶接口后,打开样品瓶两端的阀门,用 He 气流将空气样品吹进 T_1 。在 -196 温度下,仅挥发性组份 (N_2 、 O_2 、Ar、 CH_4) 通过冷阱进入到 1 000 的燃烧炉中,其中有一根充有 3 根 0.13 mm 镍丝的铝质氧化管。在其间 CH_4 被氧化成 CO_2 和 H_2O 。随后由 CH_4 产生的 CO_2 被冷阱 T_2 采样,转移进 T_3 ,流入 GC 进行进一步地分离。

每隔 30 s 连续 3 次向质谱计的离子源内送入标定过的标准 CO_2 气体。此时,接收杯 Cup2、Cup3 和 Cup4 分别接收的是 m/z 44 [$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$] $^+$ 、 m/z 45 [$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$] $^+$ 和 m/z 46 [$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$] $^+$ 的离子流。调节参比气体的输入量,使 m/z 44 峰强在 2~3 V,仍设定 2 号峰为标准样品峰。在 870 s 左右出现 CH_4 峰,其比

图3 自然丰度样品 N₂O 测定谱图Fig. 3 Mass spectrum of N₂O in the sample of natural-abundance图4 富集¹⁵N 样品 N₂O 测定谱图Fig. 4 Mass spectrum of N₂O in the ¹⁵N-enriched sample

值线为正峰。

由于此钢瓶 CO₂参比气体是经标定过的 CO₂ 气体(代号 Lab. Gas),所以根据 2 号标准 CO₂峰和样品峰的 m/z44、m/z45 和 m/z46 三种离子流强度的比值,即可立即得出由样品中 CH₄转化成的 CO₂相对于国际碳同位素 PDB 的值,即 ¹³C_{PDB} ‰。

2.2.2 测定结果 以含量 2.02 μL L⁻¹ CH₄的钢瓶压缩空气作为同一气源,每次抽取 25 ml 注入 100 ml 体积的玻璃样品瓶中,并用惰性气体充成常压,连续测量 9 次。从结果(表 5)可以看出,重复测定的重现性良好,此钢瓶压缩空气中 CH₄的平均 ¹³C_{PDB} 值为 -33.54 ‰,标准差为 ±0.196。这样的测量精度完全能满足研究工作的需要。表 6 的结

果也证实了这点,在同一地点同一天 5 个时间段的空气中 CH₄碳同位素比值的很小。

试验样品气体中,CH₄的含量可以相差很大。为了满足仪器测量的要求,即 m/z46 的峰值不能超过输出电压 50 V,所以应根据其浓度抽取不同的 ml 数进入 100 ml 体积的玻璃样品瓶中。在 CH₄浓度极高时,只能取 1 ml 左右的气体样品。表 7 显示了不同采样 ml 数对 CH₄的碳同位素比值没有任何影响,4 次试验的重复测量误差均在 0.3 个 值以内。

图 5 显示空气中 CH₄浓度与仪器 m/z44 离子流强度呈直线相关,相关系数为 0.983。图 6 是空气样品 CH₄的测定谱图,从谱图中可以看到在 870 s 左右仅出现一个由 CH₄氧化生成的 CO₂峰,其比值线为正峰。

表 5 钢瓶压缩空气中 CH₄ 的碳同位素比值的重复测定值

Table 5 Repeated measurements of carbon isotope ratios of CH₄ in compressed air in a steel cylinder

测定次数 Measurement number	m/z 44 离子流强度 Ion current intensity of m/z 44 (V)	¹³ C _{FDB} ‰
1	1.919	- 33.39
2	1.670	- 33.26
3	1.934	- 33.54
4	1.597	- 33.34
5	1.878	- 33.72
6	1.551	- 33.64
7	1.800	- 33.87
8	1.723	- 33.47
9	1.821	- 33.60
\bar{X}		- 33.54
S. D		±0.196

注: 钢瓶压缩空气中含 2.02 μl L⁻¹ 的 CH₄, 取 25 ml 测定 Note: Concentration of CH₄ in a compressed air sample is 2.02 μl L⁻¹, sampling 25 ml for measurement

表 6 不同时间空气中 CH₄ 碳同位素比值的测定值 (2005 年 11 月 22 日)

Table 6 Measurements of carbon isotope ratios of CH₄ in air samples collected at different times on November 22, 2005

测定时间 Time	¹³ C _{FDB} ‰
10 : 00	- 28.57
11 : 00	- 28.63
12 : 00	- 28.98
13 : 00	- 28.95
14 : 00	- 29.10

表 7 不同采样体积对 CH₄ 碳同位素比值的影响

Table 7 Effect of sampling quantity (ml) on carbon isotope ratio of CH₄

样品编号 Sample No.	采样体积 Volume of sampling (ml)	¹³ C _{FDB} ‰
Y-2	15	- 33.28
	25	- 33.19
Y-4	15	- 36.99
	25	- 36.76
Y-8	15	- 47.81
	25	- 47.64
Y-9	15	- 47.65
	25	- 47.43

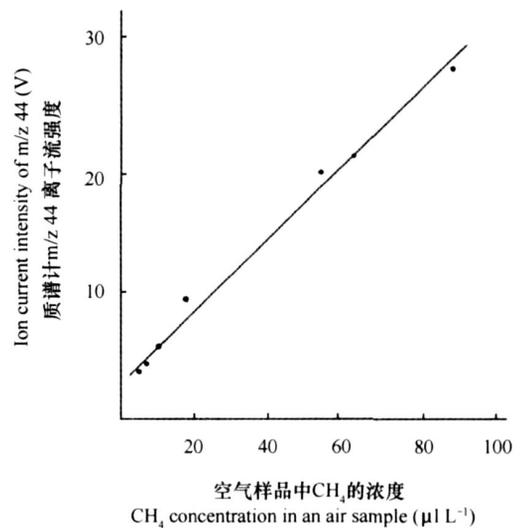


图 5 空气中 CH₄ 浓度与仪器 m/z 44 离子流强度的相关性

Fig. 5 Correlation of CH₄ concentration in an air sample with ion current intensity of m/z 44

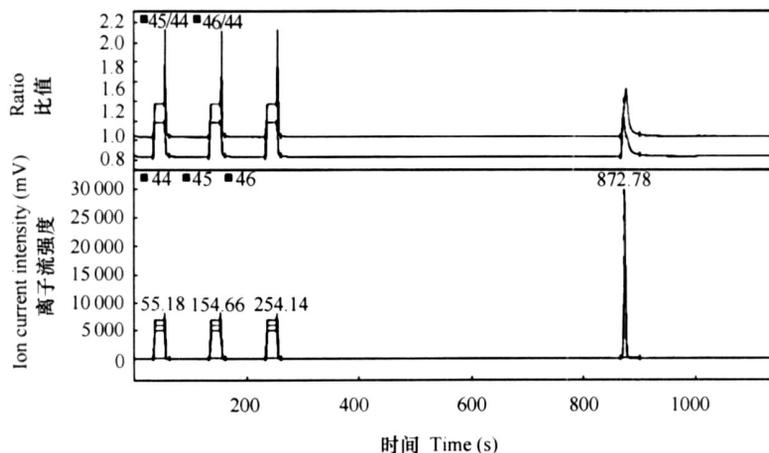


图 6 空气样品 CH₄ 的测定谱图

Fig. 6 Mass spectrum of CH₄ in the air sample

2.3 CO₂中 ¹³C和 ¹⁸O的测定

2.3.1 方法程序 基于大气中 CO₂的浓度远高于 CH₄和 N₂O,且极易被液氮冻结,所以分析 CO₂时,不采用 100 ml 的玻璃气样瓶,而特制了一种体积只有 5 ml 的钢制样品管。向抽空的样品管内注入约 5 ml 的空气样品。将化学阱更换成仅吸收载气中水份的填充有 CaSO₄ + CoCl₂的阱。样品管装于 PreCon 上,待 He 气吹扫过样品管接口后,打开样品管两端的阀门,用 He 气将样品气体吹进 - 196 的冷阱 T₂,冻结 CO₂,采样时间为 60 s。当冷阱 T₂离开液氮瓶时,解冻析出的 CO₂随即被转移至冷阱 T₃中,然后流入 GC 色谱柱中进行分离。

每隔 30 s 连续 3 次向质谱计的离子源内送入标定过的标准 CO₂气体,使 m/z44 峰强达 10 ~ 15 V。此时接收杯 Cup2、Cup3 和 Cup4 分别接收的是 m/z 44 [¹²C¹⁶O¹⁶O]⁺、m/z 45 [¹³C¹⁶O¹⁶O]⁺和 m/z 46 [¹²C¹⁶

O¹⁸O]⁺的离子流。此 CO₂标准气体的代码为“Lab. Gas”,设定 3 号峰为标准样品峰,在 214 s 左右出现 CO₂峰,样品 m/z44 的峰强一般在 10 V 以上,其比值线为正峰。

根据 3 号标准 CO₂峰和样品峰的 m/z 44、m/z 45 和 m/z 46 3 种离子流的强度比,即可得出样品 CO₂的 ¹³C_{PDB} ‰和 ¹⁸O_{SMOW} ‰。

2.3.2 测定结果 将样品管抽成真空后,到室外打开阀门,使样品管内充满室外空气。另外,分别抽取 5 ml 同一气源的钢瓶压缩空气注入多个抽成真空的样品管内。经 8 或 9 次的重复测量,获得较好的 CO₂中碳、氧同位素比值的结果(表 8)。由于是同一源的压缩空气,所以测定钢瓶压缩空气中 CO₂的 ¹³C_{PDB} 和 ¹⁸O_{SMOW}的结果更稳定,测定误差更小。即使是室外空气,无论是碳同位素,还是氧同位素的值其测定误差也均小于 0.5。

表 8 两种空气中 CO₂ 的碳、氧稳定同位素比值的重复测定

Table 8 Repeated measurements of C and O stable isotope ratios of CO₂ in two air samples

测定次数 Measurement number	室外空气样品 Ambient air sample		钢瓶压缩空气样品 Compressed air sample	
	¹³ C _{PDB} ‰	¹⁸ O _{SMOW} ‰	¹³ C _{PDB} ‰	¹⁸ O _{SMOW} ‰
1	- 4.51	- 3.14	- 7.02	- 9.67
2	- 4.14	- 3.09	- 7.33	- 9.82
3	- 4.13	- 3.22	- 7.03	- 9.56
4	- 5.15	- 2.85	- 7.31	- 10.08
5	- 4.59	- 3.44	- 7.50	- 9.95
6	- 5.05	- 2.35	- 7.52	- 10.05
7	- 4.03	- 2.81	- 7.33	- 9.71
8	- 4.91	- 3.45	- 7.84	- 9.98
9			- 7.70	- 9.98
X	- 4.56	- 3.04	- 7.40	- 9.76
S. D	±0.44	±0.37	±0.27	±0.19

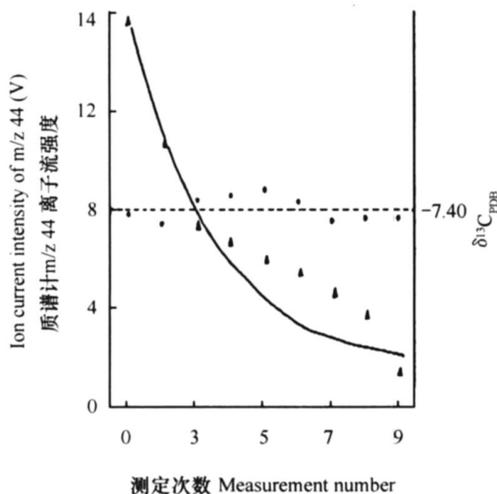


图 7 仪器 m/z 44 峰强对 CO₂ 碳同位素比值的影

Fig. 7 Effect of m/z 44 peak intensity on determination of carbon isotope ratio of CO₂

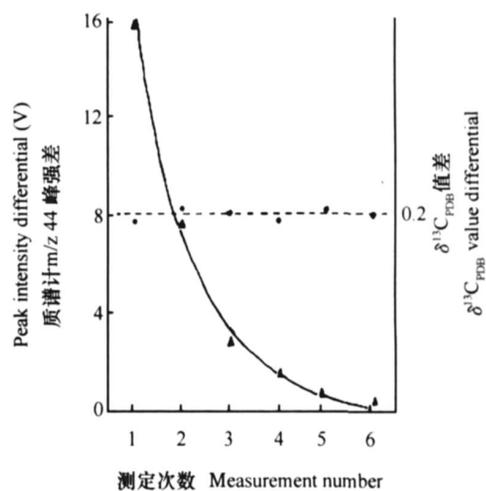


图 8 仪器 m/z 44 峰强差对 CO₂ 碳同位素比值重复测量的影响

Fig. 8 Effect of m/z 44 peak intensity differential on repeated measurements of carbon isotope ratio of CO₂

用钢瓶压缩空气为样品,抽取不同的 ml 数进样,试验质谱仪 m/z 44 的峰强对 CO_2 碳同位素比值测定的影响。从图 7 可以看出,在 m/z 44 的峰强 6~14 V 间对测定结果没有影响,其比值波动在 0.27 值范围内。在实际样品测定时,也同样试验了 m/z 44 的峰强差对重复测量结果的影响,图 8 和表 9 显示了试验的结果。两次测定时,

m/z 44 的峰强相差值从 0.36 V 至 16 V 时,两次重复测定间结果相差最大的为 0.34 值,多数在 0.2 个 值左右。说明对 CO_2 的碳、氧同位素比值的测定而言,抽取气样的 ml 数对获得的 $^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 的值影响不大。同时也看出,同一样品瓶内的样品,两次抽取测定的结果吻合得很好,说明方法的重现性良好。

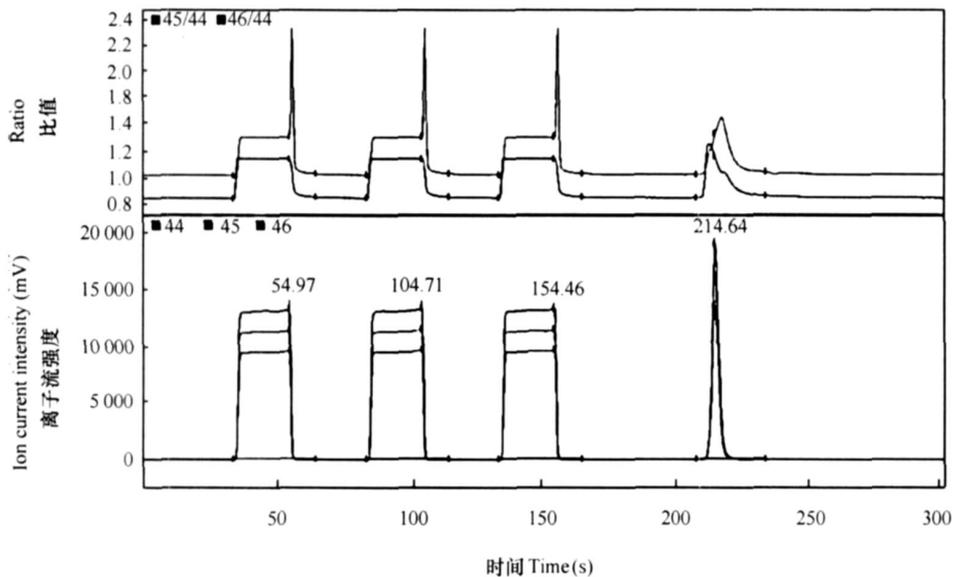


图 9 空气样品 CO_2 的测定谱图

Fig. 9 Mass spectrum of CO_2 in the air sample

表 9 两次测定同一瓶的 CO_2 碳、氧稳定同位素比值的重现性

Table 9 Repeatability of measurements of C and O stable isotope ratios of CO_2 in the air sample from the same bottle

样品编号 Sample No.	m/z 44 的峰强 m/z 44 peak intensity (V)	峰强差 Peak intensity differential (V)	$^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ‰	$^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ‰	^{13}C 值差 ‰ ^{13}C value differential
FAC 80 A	21.03	0.36	- 12.82	- 7.86	0.20
B	21.39		- 13.01	- 7.85	
FAC 27 A	15.57	0.56	- 12.74	- 9.58	0.34
B	15.01		- 13.08	- 9.89	
FAC 03 A	5.534	1.71	- 9.51	- 9.38	0.14
B	7.244		- 9.39	- 8.44	
FAC 06 A	25.04	2.84	- 19.06	- 8.95	0.22
B	22.20		- 18.84	- 8.95	
FAC 02 A	10.60	7.73	- 16.36	- 10.05	0.28
B	18.33		- 16.64	- 9.61	
FAC 14 A	1.69	15.83	- 12.52	- 8.59	0.15
B	17.52		- 12.68	- 8.26	

钢瓶压缩空气中 CO₂ 的 ¹³C_{PDB} 的平均值为 - 7.40,这与有关文章发表的大气圈 CO₂中碳同位素分布的 ¹³C_{PDB} 值为 - 7 一致^[14],证明采用本方法得到 CO₂的 ¹³C_{PDB} 值准确可靠。图 9 为空气样品 CO₂的测定谱图。

方法试验证实,改进的样品管很适用,5 ml 体积的进样量对测定 CO₂的碳、氧同位素比值是合适的。另外,在冷阱 T₂中冷冻浓缩样品 60 s,使 m/z 44 峰强在 10 V 左右,将有助于确保结果的稳定性。

3 结 论

一系列方法试验后证实,预 GC 浓缩系统 (Pre-Con) 组合了全自动样品清扫和预浓缩过程,并能产生纯化的气体样品,以保证同位素比值质谱分析的样品浓度。小于 100 ml 的样品,采用 Pre-Con 技术、GC 分离和同位素质谱的测定,就可以精确地得到微量温室气体的稳定同位素比值。

改进方法程序,使预 GC 浓缩系统 (Pre-Con) 完全适用于 N₂O 中氮、氧同位素分析,CH₄中碳同位素分析和 CO₂中碳、氧同位素分析,显示了系统功能的多样性。

整个测定方法包括了采样技术、浓缩技术和质谱分析技术。经过摸索和试验表明,用于大气浓度下 N₂O、CH₄和 CO₂中碳、氮、氧同位素比值的质谱分析方法是可行的,测得的结果准确可靠,可应用于空气质量的监测,以及大气化学、植物呼吸作用和土壤气体发生的研究。

参 考 文 献

[1] 朱兆良,邢光熏编著. 氮循环——维系地球生命生生不息的一个自然过程. 北京:清华大学出版社,暨南大学出版社,2002. 79~87. Zhu Z L, Xing G X. eds. Nitrogen Cycling (In Chinese). Beijing: Tsinghua University Press, Jinan University Press, 2002. 79~87

[2] 蔡祖聪. 土壤痕量气体研究展望. 土壤学报, 1993, 30(2): 117~124. Cai Z C. Prospects for the research on soil trace gases (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1993, 30(2): 117~124

[3] 丁维新,蔡祖聪. 沼泽甲烷排放及其主要影响因素. 地理科学, 2002, 22: 619~625. Ding W X, Cai Z C. Methane emission from mires and its influencing factors (In Chinese). Scientia Geographica Sinica, 2002, 22: 619~625

[4] 龚子同主编. 土壤环境变化. 北京:中国科学技术出版社,1992. 295~304. Gong Z T. ed. Environmental Change of Soil (In Chinese). Beijing: China Science and Technology Press, 1992. 295~304

[5] Cai Z C, Xing G X, Yan X Y, *et al.* Methane and nitrous oxide emissions from rice paddy fields as affected by nitrogen fertilizers and water management. Plant and Soil, 1997, 196: 7~14

[6] Xu H, Cai Z C, Tsuruta H. Soil moisture between rice-growing seasons affects methane emission production, and oxidation. Soil Science Society of America Journal, 2003, 67: 1 147~1 157

[7] Xing G X, Zhu Z L. Preliminary studies on N₂O emission fluxes from upland soils and paddy soils in China. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 1997, 49: 17~22

[8] Wuebbles D J, Hayhoe K. Atmospheric methane and global change. Earth-Science Reviews, 2002, 57: 177~210

[9] Kim K R, Craig H. Nitrogen-15 and Oxygen-18 characteristics of nitrous oxide: A global perspective. Science, 1993, 262: 1 855~1 857

[10] Yashida N, Norimoto H, Hirano M, *et al.* Nitrification rates and ¹⁵N abundance of N₂O and NO₃⁻ in the Western North Pacific. Nature, 1989, 342: 895~897

[11] Elkins J W, Wofsy S C, McElroy M B, *et al.* A quatic sources and sinks for nitrous oxide. Nature, 1978, 275: 602~606

[12] Tanaka N, Rye D M, Rye R, *et al.* High precision mass spectrometric analysis of isotopic abundance ratios in nitrous oxide by direct injection of N₂O. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1995, 142: 163~175

[13] Brand W A. Pre-Con: A fully automated interface for the pre-GC concentration of trace gases in air for isotopic analysis. Isotopes Environment Health Stud., 1995, 31: 277~284

[14] 郑淑蕙,郑斯成,莫志超编著. 稳定同位素地球化学分析. 北京:北京大学出版社,1986. 68~80. Zheng S H, Zheng S C, Mo Z C. eds. Analysis on Stable Isotopic Geochemistry (In Chinese). Beijing: Beijing University Press, 1986. 68~80

**DETERMINATION OF NITROGEN, CARBON AND OXYGEN STABLE ISOTOPE
RATIOS IN N₂O, CH₄, AND CO₂ AT NATURAL ABUNDANCE LEVELS
BY MASS SPECTROMETER**

Cao Yacheng Sun Guoqing Han Yong Sun Deling Wang Xi

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

Abstract The increasing effect of greenhouse gases is arousing more and more concern of the people in the world and soil as both a source and a sink of these trace gases has been studied. Accurate determination of stable isotope composition of these trace gases will help people trace their sources and find out their release patterns. Isotopic mass spectrometers with a fully automated interface for pre-GC concentration (PreCon) of trace gases can be used with high precision to determine stable isotope ratios of carbon, nitrogen, and oxygen in N₂O, CH₄, and CO₂ at atmospheric concentrations. A series of tests including sampling, concentrating, and mass spectrometric determination were conducted, and accurate and reliable results were obtained, confirming that the method is feasible and applicable to air quality monitoring and the study of atmospheric chemistry, plant respiration, and soil gas generation.

Key words Greenhouse gas; Stable isotope ratio; Mass spectrometer