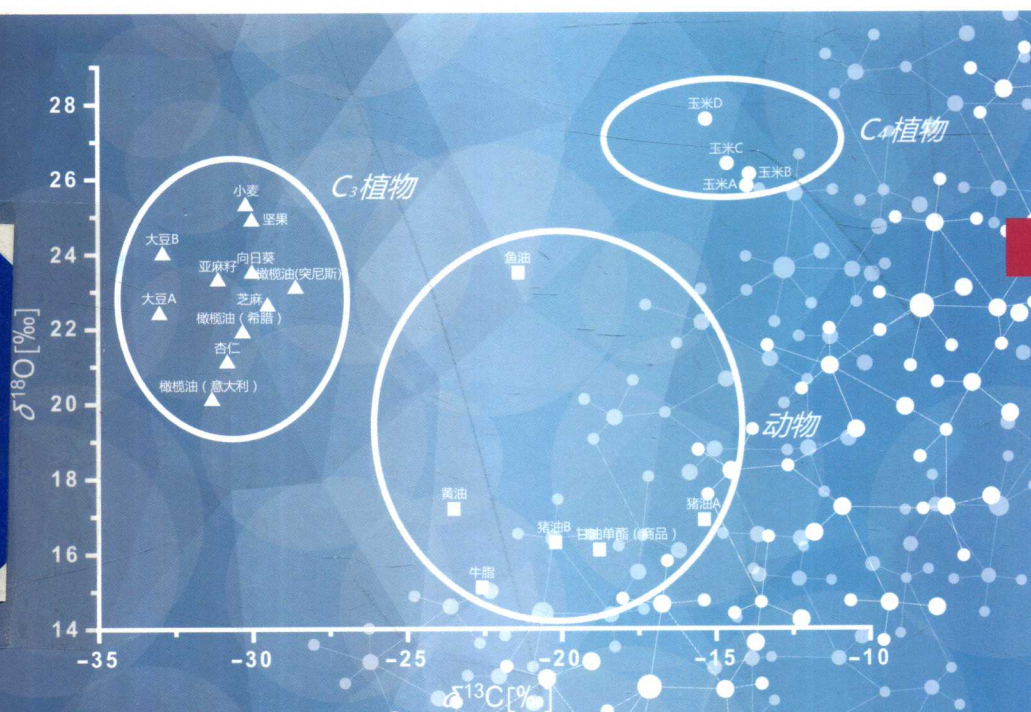


Compound-specific
Stable Isotope Analysis

特定化合物 稳定同位素分析

〔德〕 迈克·约赫曼 托尔斯滕·施密特 著
冒德寿 王 晋 李智宇 汤 峨 译



科学出版社

特定化合物稳定同位素分析

Compound-specific Stable Isotope Analysis

[德] 迈克·约赫曼 托尔斯滕·施密特 著

冒德寿 王 晋 李智宇 汤 峨 译

科学出版社

北 京

图字: 01-2017-2101 号

内 容 简 介

本书首先简要回顾了稳定同位素的发展历史。其次,介绍了同位素丰度、同位素效应和同位素分馏的不同表达方法。再次,对特定化合物稳定同位素分析所需技术设备及通用程序进行了详细阐述,其中包括气相-同位素比值质谱仪所采用的衍生化和微萃取等样品前处理技术。同时,关于特定化合物稳定同位素分析过程中十分重要的参比和校准问题,作者也给予了清晰的描述。最后,详尽列举了特定化合物稳定同位素分析技术在食品真实性、法医学、考古学、兴奋剂检测、环境科学和地外物质等领域的应用实例。在特定化合物稳定同位素分析应用的一般性结论部分,也介绍了同位素数据处理与数据展示方面的应用。此外,也重点展望了特定化合物稳定同位素分析的仪器发展趋势。

本书既可作为食品学、法医学和环境科学等领域学生的讲座指南,也可从事该领域研究的科学家提供咨询参考。

© The Royal Society of Chemistry, 2012

All rights reserved.

This Chinese translation is published with the permission of the copyright owner of the book.

图书在版编目(CIP)数据

特定化合物稳定同位素分析/(德)迈克·约赫曼(Maik A Jochmann),
(德)托尔斯滕·施密特(Torsten C Schmidt)著;冒德寿等译. —北京:科学出版社, 2018.9

书名原文: Compound-specific Stable Isotope Analysis

ISBN 978-7-03-058675-9

I. ①特… II. ①迈… ②托… ③冒… III. ①化合物-稳定-同位素比 IV. ①O611.7

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第205201号

责任编辑:张析宇 倩/责任校对:李影

责任印制:肖兴/封面设计:东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年9月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2018年9月第一次印刷 印张:19 1/2

字数:520 000

定价:138.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

编译委员会

著 者	迈克·约赫曼	托尔斯滕·施密特		
主 译	冒德寿	王 晋	李智宇	汤 峨
副主译	王 凯	蒋举兴	汤建国	朱东来
	杨 柳	刘凌璇	李源栋	吴亿勤
	雷 声	尤映雪		
译 者	杨国荣	洪 鎏	王昆淼	吴 俊
	李佳睿	蔡炳彪		
审 校	冒德寿	王 晋	汤 峨	

译者序

稳定同位素是指原子序数相同、质量数不同且不具有放射性的核素。在自然界中,物质不断与外界环境进行物质交换,其稳定同位素特征受气候、环境和代谢途径等因素影响而发生分馏现象,从而形成了独特的稳定同位素指纹。这种指纹是物质的自然标签,与物质所处环境密切相关,且不随化学添加剂的改变而改变,因此,稳定同位素技术在溯源、真实性鉴定和转化反应表征等方面具有其他技术无法比拟的优势,已在自然科学许多研究领域(食品真实性、法医学、环境科学、考古学、兴奋剂检测和地外物质等)中日益显示出广泛的适用性和广阔的应用前景。依据分析样品的种类,稳定同位素分析可以分为全样品稳定同位素分析(BSIA)、特定化合物稳定同位素分析(CSIA)和特定位置稳定同位素分析(PSIA)等三种方法,其中,只有CSIA方法能够实现复杂基质中多种化合物的同时快速测定,故其能在分子层面上为各种应用提供更为详尽的信息和更加广阔的视角。

目前国内虽出版了数种稳定同位素专著或译著,如郑永飞的《稳定同位素地球化学》、林光辉的《稳定同位素生态学》、顾慰祖的《同位素水文学》和黄福堂的《特定化合物同位素分析》等,但还很稀缺,尤其是缺少较系统全面、深入浅出地介绍关于CSIA基础性知识和前沿发展的读物。德国杜伊斯堡-埃森大学迈克·约赫曼教授所著的 *Compound-specific Stable Isotope Analysis*, 是首次针对复杂混合物中单一化合物稳定同位素分析而出版的专门教材。出版这本译著,就是为满足这些需求的一种尝试。

本书的翻译和出版得到了英国皇家化学会出版社的授权;得到了教育部“长江学者和创新团队发展计划”(IRT17R94)、云南省中青年学术和技术带头人后备人才(2014HB001)、中国烟草总公司科技重大专项(110201802001、110201801005 (XX-05))和云南中烟工业有限责任公司科技计划(2017JC02和2018XY01)等项目的资助。英国Warwick大学化学系的尤映雪同学,以及昆明理工大学材料科学与工程学院的李佳睿同学对本书的翻译和编辑提供了许多宝贵意见和建议,在此致以衷心的感谢。

由于译者学识水平有限,书中难免有错误和不当之处,敬请读者批评指正。

冒德寿

2018年7月16日

英文版前言

近二十年来,气相色谱和液相色谱等分离技术与同位素比值质谱相结合的方法在很大程度上推动了稳定同位素分析在科学领域的迅速发展,如今这种方法通常被称为特定化合物稳定同位素分析。

特定化合物稳定同位素分析最初应用于地球化学,现已成为地球微生物学、食品科学、考古学和环境科学等多种学科分支中最强大的分析工具之一。与此同时,基于特定化合物稳定同位素分析获得的大量科学发现,对常见社会问题也产生了影响,如体育竞技中的兴奋剂检测、食品真实性判别和法医学鉴定。因此,这些领域内越来越多的优秀学生 and 科研人员会面临稳定同位素的分析测定和数据解析工作。然而,到目前为止,该方法几乎没有出现在大学分析化学课程中。同位素比值质谱仪的先驱者之一——Karl E. Habfast 曾指出:同位素比值质谱仪及有关样品制备和测定方法是高度专业化的,只有经过专业训练和具备丰富经验的人员才能在该热点领域顺利地完成工作^[1]。此外,同位素比值质谱仪与色谱分离仪联用技术还要求从业人员在分离原理与实践方面具有扎实的基础。虽然,一般情况下,稳定同位素分析已成为某些教材中的主题,特别是在其主干学科地球化学中,但特定化合物稳定同位素分析在这些教材中却极少受到重视。我们希望通过完全专注于复杂混合物中单一化合物的稳定同位素分析来填补这一空白。因此,本书既可作为稳定同位素分析课程的讲座指南,也可为从事该领域研究的科学家提供咨询参考。

本书第1章简要回顾了稳定同位素的发展历史。第2章首先是对稳定同位素的术语解释,同时,作为稳定同位素分析的应用基础,还介绍了同位素丰度、同位素效应和同位素分馏不同表达方法等内容。第3章详细介绍了从质谱仪通过接口组件连接到气相色谱分离系统等技术设备的原理。液相色谱-同位素比值质谱仪被作为一节单独的内容进行讨论。为确保同位素分析的准确度,第4章专门阐述了气相色谱-同位素比值质谱仪或液相色谱-同位素比值质谱仪测定前必要的样品前处理步骤,如分析底物的预浓缩和衍生化方法。第5章讨论了特定化合物稳定同位素分析过程中极为重要的参比和校准问题,其采用的方法与定量分析有很大不同,这一点对初学者而言,往往难以理解。第6章举例说明了特定化合物稳定同位素分析法在六个不同领域的成功应用:食品真实性鉴定、法医学、考古学、兴奋剂检测、环境科学和地外物质。我们将稳定同位素的应用、数据处理及数据展示一起进行讨论,重点是基于特定化合物稳定同位素分析得到的基本结论。第

7 章简要介绍了该领域的仪器发展趋势,集中在多维色谱仪与同位素比值质谱仪的联用,单体化合物点特异性同位素分析方法,以及有机分子中氯、溴同位素在线分析的最新发展等。

如今,通过互联网可以获取所有科学领域的信息。因此,在每章结尾部分我们选择了一些读者可能感兴趣的网络链接,便于读者补充信息或更深入地了解特定主题。

写书有点像潜水寻找有价值的沉船残骸,你永远不知道会遇到什么,但最好的情况是,通过努力你肯定会找到一些有价值的东西甚至宝藏。在本书创作过程中,我们确实体会到了这种感觉。尽管我们在稳定同位素分析方面有着丰富的经验,但通过本书的撰写,我们自身依然受益匪浅。同时,我们还发现:已经废除的基本原则有时可能会引导我们更好地认识该领域的重要发展并指出新的研究方向。特定化合物稳定同位素分析领域令人兴奋的新应用为未来研究工作创造了新的机会。我们希望将自己在特定化合物稳定同位素分析方面的痴迷与激情传递给读者,然而该方法也存在一定的局限性,也期望读者和我们一起推动该方法的进一步发展。也许一些年轻读者会跨越职业边界,并且像我们一样被特定化合物稳定同位素分析所吸引。

致谢

非常感谢 Alfred V. Hirner(杜伊斯堡-埃森大学环境分析化学系)提供了 6.7 节中地外物质有关的内容,同时也感谢 Bernd Malonn(赛默飞世尔科技有限公司,德国德赖艾希)在需要时就技术问题进行的共同讨论。

在本书形成的各个阶段,以下同事参与了部分章节的修订:

第 1 章: Charles B. Douthitt(赛默飞世尔科技有限公司), Roland Diaz-Bone, Dorothea M. Kujawinski 及 Ursula Telgheder(杜伊斯堡-埃森大学仪器分析化学系)。

第 3 章: Willi A. Brand(马克斯-普朗克生物地球化学研究所,耶拿), Charles B. Douthitt(赛默飞世尔科技有限公司), Armin Meyer(Isodetect 公司,慕尼黑), Wolfgang Schrader(马克斯-普朗克煤炭研究所,米尔海姆), Lijun Zhang(杜伊斯堡-埃森大学仪器分析化学系)。

第 4 章: Thomas B. Hofstetter(瑞士联邦水科学与技术研究所,杜本多夫), Michaela Blessing(法国地质研究与矿产局,奥尔良), Wolfram Meier-Augenstein(苏格兰作物研究所稳定同位素实验室,邓迪), Thomas Piper(瑞士兴奋剂分析实验室,洛桑)。

第 5 章: Arndt Schimmelmann(印第安纳大学伯明顿分校地质科学系,印第安纳), Willi A. Brand(马克斯-普朗克生物地球化学研究所,耶拿), Tyler B. Coplen(美国地质勘探局,弗吉尼亚州莱斯顿市)。

第6章：(食品、法医、考古和兴奋剂) Sabine Schneiders(联邦德国联邦刑事警察局，威斯巴登)；(食品) Dieter Juchelka(赛默飞世尔科技有限公司，不莱梅)和 Markus Greule(马克斯-普朗克化学研究所，美因茨)；(法医、考古) Wolfram Meier-Augenstein；(兴奋剂) Mario Thevis(德国体育大学，科隆)；(环境) Thomas B. Hofstetter, Michaela Blessing；(地外物质) Martin Sulkowski(杜伊斯堡-埃森大学环境分析化学系)。

在此，非常感谢他们在评论文本草稿时所花费的时间和精力，从而大幅改进了本书内容，并避免了某些错误和误解。然而，作为作者，我们将对本书中存在的任何缺陷全面负责，并欢迎读者提出任何批评性的意见和建议。最后，我们还要感谢在校学生示范性测量、文本草稿、大量评述及讨论方面做出的贡献。我们尤其感谢 Daniel Tabersky(现任于瑞士苏黎世工业大学，苏黎世)， Andreas Kremser, Dorothea M. Kujawinski, Kamil Michalski, Marcel Schulte, Jens-Benjamin Wolbert, Oliver Wurfel 和 Lijun Zhang(杜伊斯堡-埃森大学仪器分析化学系)对本书写作的投入。

参考文献

- [1] I. T. Platzner, K. Habfast, A. J. Walder and A. Goetz, *Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry*, J. Wiley, Chichester, New York, 1997.

目 录

译者序

英文版前言

第 1 章 特定化合物稳定同位素分析简介	1
1.1 稳定同位素分析的发展历史	1
1.2 稳定同位素分析的仪器设备	1
1.2.1 稳定同位素分析的质谱方法	1
1.2.2 稳定同位素分析技术的分类	3
1.2.3 BSIA 和 CSIA 的基本原理	4
1.3 CSIA 中 GC-IRMS 及 LC-IRMS 的发展历史	6
1.4 稳定同位素分析中的光谱方法	7
1.5 网络资源	8
参考文献	8
第 2 章 稳定同位素和同位素分馏的基本概念	11
2.1 原子模型和核素	11
2.2 稳定同位素	14
2.2.1 同位素的稳定性和丰度	14
2.2.2 相对原子质量	16
2.2.3 同位素异数体、同位素异构体、同位素取代分子	17
2.3 自然丰度和表达方式	18
2.3.1 同位素分数	18
2.3.2 同位素自然丰度的变化	19
2.3.3 同位素比值	20
2.3.4 δ 标度及局限性	21
2.4 同位素分馏和表达方式	24
2.4.1 热力学和动力学的同位素效应	24
2.4.2 同位素分馏因子、同位素分馏及同位素差异	25
2.5 同位素物质平衡	28
2.6 传输过程中的物理动力学同位素分馏	28
2.7 不同系统条件下的同位素分馏因子	31
2.7.1 封闭系统的可逆反应	31
2.7.2 封闭系统的不可逆反应	33

2.7.3 开放系统的可逆反应	36
2.7.4 开放系统的不可逆反应	36
2.8 网络资源	37
参考文献	38
第3章 特定化合物稳定同位素分析的仪器	40
3.1 同位素比值质谱	40
3.1.1 真空系统	41
3.1.2 离子源和聚焦光束	44
3.1.3 扇形磁场下的离子分离	49
3.1.4 离子收集和信号通道	55
3.1.5 离子校正	60
3.2 进样系统	65
3.2.1 双路进样系统	65
3.2.2 连续流进样系统	67
3.2.3 开口分流系统	67
3.2.4 标准气体进样系统	69
3.3 连续流 IRMS 的外围设备	70
3.4 CSIA 中的 GC-IRMS	73
3.4.1 碳、氮同位素比值分析	73
3.4.2 氢同位素比值分析	83
3.4.3 氧同位素比值分析	89
3.5 CSIA 中的色谱学	91
3.5.1 分离的基础知识	91
3.5.2 CSIA 中的峰检测	98
3.5.3 CSIA 中的载气、载气流速以及 GC 柱	100
3.5.4 多重检测	102
3.6 LC-IRMS	103
3.6.1 化学反应接口	104
3.6.2 移动带或移动线接口	105
3.6.3 湿法化学燃烧接口	107
3.6.4 氧化反应炉	108
3.6.5 膜分离单元	110
3.6.6 LC-IRMS 分离柱	111
3.7 网络资源	113
参考文献	113

第4章 特定化合物稳定同位素分析中的样品制备	118
4.1 范围	118
4.2 取样、样品保管与储存	118
4.3 样品处理	120
4.3.1 一般评论	120
4.3.2 挥发性化合物的样品处理	121
4.3.3 半挥发性化合物的样品处理	123
4.4 衍生化	128
4.4.1 总则与校正	128
4.4.2 衍生化反应概述	133
参考文献	138
第5章 特定化合物稳定同位素分析的引用方法和质量保证	141
5.1 准确度、不确定度、精密度和误差	141
5.2 国际基准标准物质和有证标准物质	142
5.2.1 综述	142
5.2.2 氢元素及氧元素的校准和标准物质	144
5.2.3 碳元素的校准和标准物质	147
5.2.4 氮元素的校准和标准物质	150
5.2.5 硫元素的校准和标准物质	151
5.2.6 氯元素及溴元素的校准和标准物质	152
5.3 稳定同位素数据的标准化	153
5.3.1 以工作或标准气体的真实同位素组成为参照的标准化	153
5.3.2 以某种标准物质为参照的标准化	154
5.3.3 两点标准化	155
5.4 CSIA 的校准	156
5.5 重复性、再现性、线性、稳定性、检测限及总不确定度	162
5.6 CSIA 中的质量保证和质量控制	168
5.7 网络资源	170
参考文献	171
第6章 特定化合物稳定同位素分析的应用	176
6.1 范围	176
6.2 食品真实性及相关领域	179
6.2.1 范围	179
6.2.2 光合作用中碳固定的同位素分馏效应	180
6.2.3 芳香物、香料和精油	186

6.2.4 酒精饮料·····	195
6.2.5 蜂蜜·····	198
6.2.6 果汁·····	199
6.2.7 食用油·····	200
6.2.8 天然兴奋剂: 可可、咖啡、茶叶·····	203
6.3 法医学·····	204
6.4 考古学·····	209
6.5 兴奋剂检测·····	215
6.5.1 类固醇同位素分析方法·····	219
6.5.2 未来发展·····	221
6.6 环境科学·····	221
6.6.1 范围·····	221
6.6.2 有机化合物的来源数值·····	222
6.6.3 来源解析·····	225
6.6.4 环境系统中同位素分馏效应的应用·····	238
6.6.5 延伸阅读·····	255
6.7 地外物质·····	255
6.7.1 氢的稳定同位素·····	256
6.7.2 氮的稳定同位素·····	258
6.7.3 碳的稳定同位素·····	259
6.7.4 其他稳定同位素·····	262
6.8 一般结论·····	262
6.9 网络资源·····	265
6.9.1 常用链接·····	265
6.9.2 欧洲同位素应用项目·····	265
参考文献·····	266
第7章 特定化合物稳定同位素分析的新进展·····	278
7.1 范围·····	278
7.2 GC-GC 和 GC×GC·····	278
7.3 MC-ICP-MS 分析特定化合物稳定同位素·····	282
7.4 含氯和含溴特定化合物的稳定同位素测定·····	284
7.5 特定位置同位素比值分析·····	286
参考文献·····	287
附录·····	290
缩略词表·····	293
参考文献·····	296

第1章 特定化合物稳定同位素分析简介

1.1 稳定同位素分析的发展历史

自20世纪40年代以来^[1], 稳定同位素分析(stable isotope analysis, SIA)已被广泛应用于不同科学的分支领域。SIA最初主要应用于地球化学的特性研究, 集中在影响同位素差异变化的基本方面, 包括: ①热力学; ②化学动力学; ③同位素质量(如扩散过程); ④原子间相互作用力(热扩散过程)^[2]。与此同时, Urey、Bigeleisen及其他科学家等建立了这些过程的理论基础^[3-5]。此外, 随着同位素比值质谱仪(isotope ratio mass spectrometers, IRMS)的不断改进, 包括多个法拉第杯收集器的采用及更好电子倍增器的更换, 同位素丰度测量的精密度得到逐步提升^[6,7]。在此期间, SIA分析应用方面的开创性工作当属基于化石碳酸盐岩 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 同位素比值测定建立的古温标范围^[1,8,9]。1939年, Nier和Gulbransen观察发现: 自然界中的碳具有不同的同位素组成, 其中, ^{13}C 在生物体及其遗骸(如煤、天然气和石油)中的含量比石灰石中碳酸盐少, 该结论为利用同位素比值研究生物化学过程及相互作用提供了一种新方法^[10,11]。氮、氧、氢和硫等元素的同位素丰度变化给地球地壳、大气层演变及生命起源研究提供了新思路^[2]。早期有关同位素分馏导致稳定同位素天然丰度的变化, 能够用于非放射性天然或人工示踪剂, 从而对地质循环、生态系统、生物体和化学反应中的复杂地球化学和生物过程进行跟踪^[1,12]。

1.2 稳定同位素分析的仪器设备

1.2.1 稳定同位素分析的质谱方法

如今, 可采用各种质谱或光谱技术和仪器来测定重元素和轻元素的同位素比值, 但质谱法仍是最重要的技术手段^[13]。

一般来说, 所有质谱仪均能够测量同位素丰度, 但具有 $10^{-4}\sim 10^{-6}$ 精密度的专用质谱仪是自然丰度水平下同位素比值测定的必要条件^[13,14]。采用扇形磁场仪与法拉第杯收集器相结合的技术可以获得如此高的精密度, 从而通过不同质荷比离子流的同时检测实现同位素比值的测定。对于重元素, 可采用热电离^[15], 或近期更常使用的电感耦合等离子体作为离子源, 如热电离质谱^[15](thermal ionization mass spectrometry, TIMS)和多接收器电感耦合等离子体质谱(multicollector-inductively

coupled plasma-mass spectrometry, MC-ICP-MS)^[16-18]。本书将集中讨论轻元素碳($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)、氮($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)、氧($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$)、硫($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$)和氢($^2\text{H}/^1\text{H}$)，这些元素代表了生物系统中的主要元素。在进入 IRMS 之前，这些元素将被转换成低分子量气体如 CO_2 、 N_2 、 CO 、 SO_2 和 H_2 等，并通过密闭气体源电子轰击后被离子化(第 3 章)。同位素比值质谱仪最早由 Alfred Nier 及其同事在 20 世纪 40 年代设计开发(图 1.1)，原则上它仍然是现代所有仪器的基础^[6,19,20]。De Laeter 和 Kunz 写了一本关于 Alfred Nier 及其质谱仪发展的有趣的传记评论^[21]。关于质谱仪更详细的讨论请参考第 3 章。

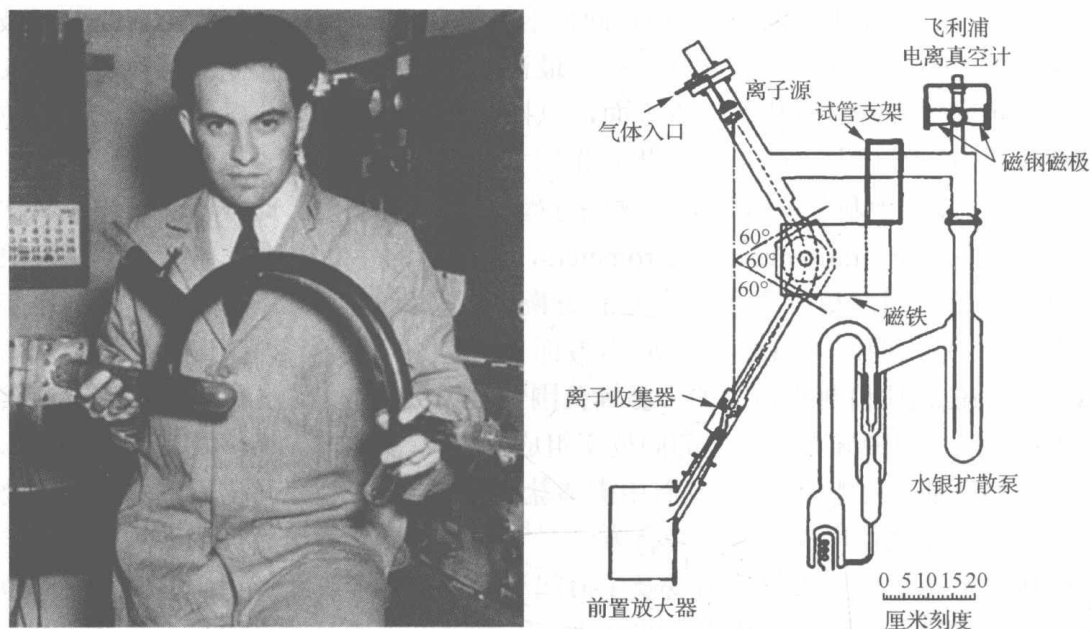


图 1.1 Nier 质谱仪。左侧是 1940 年拍摄的 Alfred O. Nier (1911—1994) 的照片，他曾利用此玻璃质谱仪进行了有关铀裂变的测量。右侧描绘了 Nier 的 60° 扇形磁场质谱仪示意图^[6]。重印经美国物理研究所许可(照片和图片源于文献[21]，经 Wiley InterScience 许可转载)

通常，分析物转化为气态是以“离线”方式进行的；对于有机物质，一般是样品在密封石英管中进行还原燃烧(燃烧管)，而燃烧产物在真空管线中被低温纯化后，通过“双路黏滞进样系统”或“双路进样系统”^[22]转移到 IRMS。双路进样系统最初由 Murphy 引入用于热气体扩散研究^[23]，McKinney 及同事将这套系统与 IRMS 进行联用，可以被认为是高精度同位素比值质谱仪的诞生。正如第 3 章所述，对于这里所讨论的生物相关元素而言，配置现代双路进样系统可以获得相对较高的精密度($<0.10\%$)^[14]。直到 20 世纪 70 年代中期，这种配置有双路进样系统的气相色谱-同位素比值质谱仪(gas chromatography isotope ratio mass spectrometry, GC-IRMS)才开始用于同位素比值的测定。

现如今，人们可以区分双路进样或黏滞流-同位素比值质谱(dual inlet isotope ratio mass spectrometry, DI-IRMS)与连续流-同位素比值质谱(continuous flow

isotope ratio mass spectrometry, CF-IRMS): 前者是将样品以气体形式直接引入 IRMS, 而后者是通过惰性载气(氦气)将样品气体引入 IRMS 的离子源。

1.2.2 稳定同位素分析技术的分类

依据拟进行同位素比值分析样品的种类(全样品或单一化合物), 可对稳定同位素分析的技术进行分类(图 1.2)。

稳定同位素分析技术

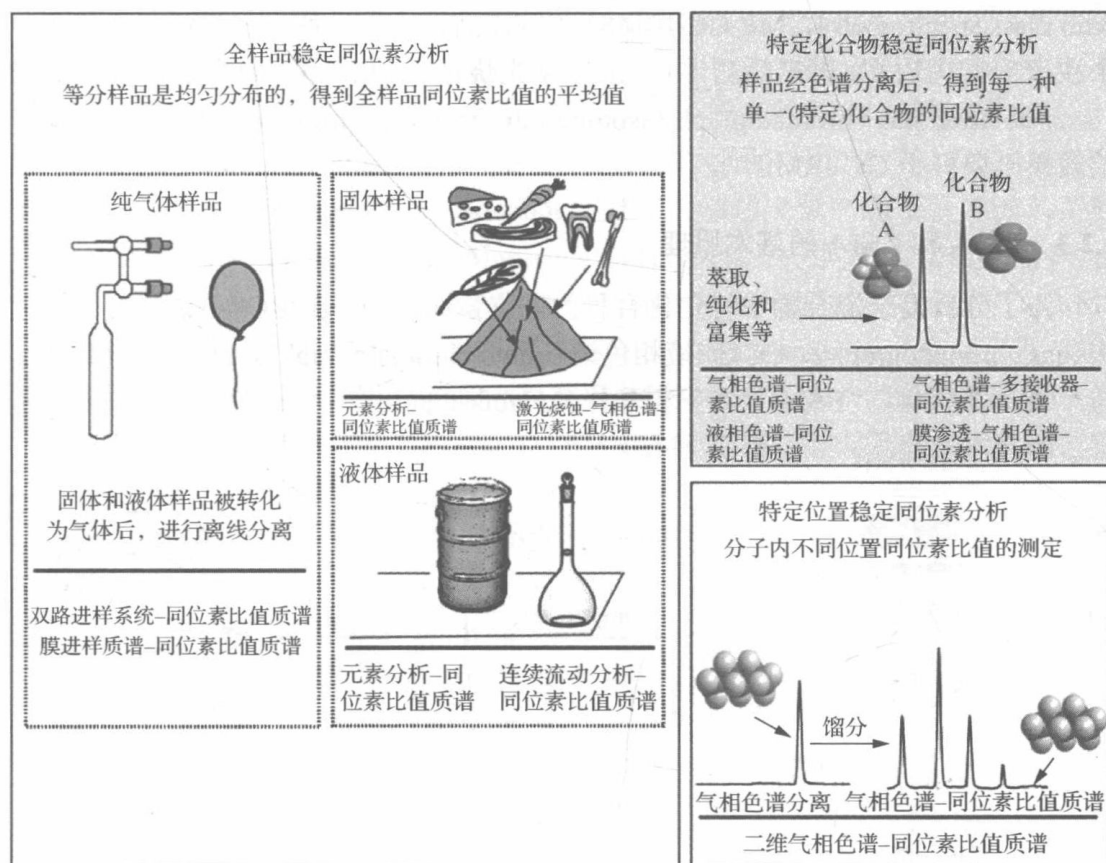


图 1.2 稳定同位素比值分析中各种 IRMS 技术的区别, 具体描述见正文

全样品稳定同位素分析(bulk stable isotope ratio analysis, BSIA)是对样品中所有化合物的同位素比值进行测定, 如果对单个化合物的同位素比值进行分析, 该技术则被称为特定化合物稳定同位素分析(compound-specific isotope analysis, CSIA)。另外一种有趣的稳定同位素应用技术就是分子内特定原子同位素比值的测定, 遵循 CSIA 技术的命名原则, 该项技术被称为特定位置稳定同位素分析(position-specific isotope analysis, PSIA)^[14]。

尤其值得一提的是, 现有开发出的各种样品前处理设备已能满足特定的分析需求。本书关注的重点是 GC-IRMS 和液相色谱-同位素比值质谱(liquid chromat-

graphy isotope ratio mass spectrometry, LC-IRMS) 技术, 仅讨论少数几种前处理技术, 关于分析大气、碳酸盐和水等样品所采用的特殊前处理设备的信息, 请参考相关文献^[24-26]。对水体样品进行全样品同位素分析时, 需要配备一种平衡装置, 以控制氧和氢的交换^[24]或水及有机物质在玻璃碳中的转化温度高于 1400°C ^[27,28]。

当对痕量气体进行分析时, 可以采用膜进样质谱-同位素比值质谱(membrane inlet mass spectrometry isotope ratio mass spectrometry, MIMS-IRMS)^[30,31]和膜渗透-气相色谱-同位素比值质谱(membrane permeation gas chromatography isotope ratio mass spectrometry, MP-GC-IRMS)^[32]等样品预浓缩设备^[29]。当测定样品在一个狭窄空间内时(如树年龄测定), 采用激光烧蚀-气相色谱-同位素比值质谱仪(laser ablation gas chromatography isotope ratio mass spectrometry, LA-GC-IRMS)的效果则要优于 GC-IRMS^[33]。

1.2.3 BSIA 和 CSIA 的基本原理

为了分析复杂混合物中特定化合物的同位素比值, 可通过 CF-IRMS 与气相色谱谱(gas chromatography, GC)或液相色谱谱(liquid chromatography, LC)联用来实现。与“CSIA”类似, “BSIA”这个术语由 K.Habfast 提出^[24,34,35]。图 1.3 分别展示了

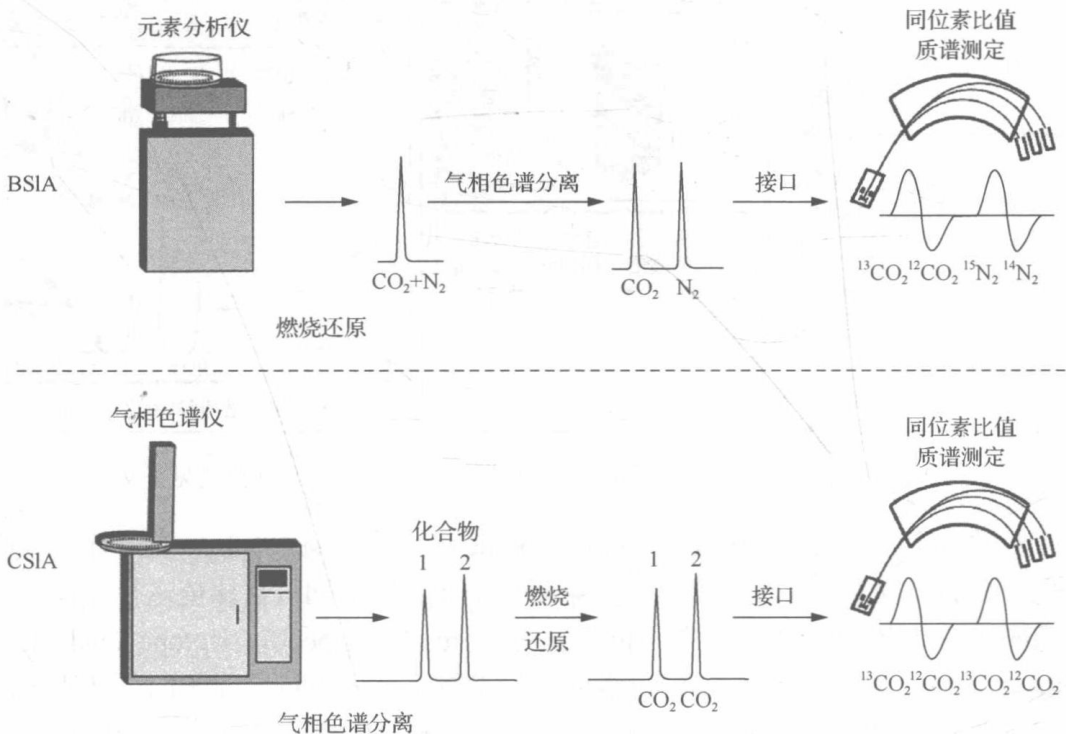


图 1.3 BSIA 与 CSIA 的对比: 在 BSIA(上图)中, 样品经元素分析仪燃烧和还原后转化为 CO_2 和 N_2 , 利用 GC 分离后通过接口或进样系统被导入 IRMS; 在 CSIA(下图)中, 复杂混合物首先被 GC 或 LC 分离, 分离出的单一化合物经在线燃烧和还原后被导入 IRMS

利用元素分析-同位素比值质谱(elementary analyzer-isotope ratio mass spectrometry, EA-IRMS)和 GC-IRMS 进行 BSIA 和 CSIA 分析的技术原理。当采用 BSIA 技术时,在进行气相色谱分离之前,化合物首先被转化为低分子量气体(CO_2 、 N_2 、 CO 、 SO_2 和 H_2),然后同时分析整个样品多种元素的同位素比值^[36];而采用 CSIA 技术时,复杂化合物首先通过 GC 或者 LC 进行分离,然后转化成低分子量的气体分子,最后进入 IRMS 进行分析。CSIA 可以获取单个化合物同位素比值的差别,但是一次分析仅能测定分离化合物中某一种元素的同位素比值。

与 BSIA 技术比较,利用 GC-IRMS 或 LC-IRMS 进行 CSIA 分析的优势在于样品的在线制备或转移更为便捷和高效,且能在某一次数据采集运行周期内,完成复杂样品中不同化合物的同时检测,从而显著降低了所需的样品容量^[37]。

文献中常出现 GC 或 LC 与 IRMS 联用技术有关的多种术语,这可能让不熟悉的用户感到困惑。Douthitt^[36]和 Sessions^[22]发表的综述文献有助于读者深入了解 CSIA 技术中与仪器相关的术语。Matthews 和 Hayes 提出了同位素比值扫描-气相色谱-质谱(isotope ratio monitoring-GC-MS, IRM-GC-MS)概念^[22,36],类似于 GC-MS 中分子定量分析采用的选择离子扫描模式(selected ion monitoring, SIM)^[14]。尽管这个术语经常被使用,本书中我们不再使用,因为非专业人员可能很容易误认为它是有机质谱仪的另一种检测模式,从而与 IRMS 的根本差异及测量天然同位素丰度高精度的要求相混淆。

“GC-IRMS”术语是在 20 世纪 80 年代^[22]被提出来的,涉及 GC 与 IRMS(作为检测器)联用技术。现在已使用其他缩略词用于描述气相色谱分离后的化学转换本质,包括:用“C”代表气相色谱-燃烧-同位素比值质谱(GC-C-IRMS),用“P”或“py”代表气相色谱-热转移-同位素比值质谱(GC-P-IRMS, GC-py-IRMS),或不经修改直接使用“GP”代表气相色谱-通用-同位素比值谱(GC-GP-IRMS)。赛默飞世尔科技有限公司将“热化学分解”和“热转移”(TC)等术语用于商品化仪器的命名,以更加准确地描述其化学本质,一般被描述成热裂解或“铬裂解”(错误描述)。为避免误解,本书通常使用 GC-IRMS 或 LC-IRMS,并明确指出待测元素。

1992 年,在旧金山举行的第 203 届美国化学会研讨会上^[38,39],Martin Schoell 以标题形式提出了“CSIA”这一术语,但 Hayes 等在 1990 年发表的 *Compound-specific isotopic analyses: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes* 一文中已经用到这个术语^[40]。尽管 CSIA 原则上涉及单一化合物同位素比值测定的所有方法,包括混合物中单一化合物的离线分离^[41]或纯物质的全样品分析,但在本书中,我们将其局限于利用色谱方法在线分离后与 IRMS 联用,进而对单一化合物进行分析这种最常见的方法范畴内。