

稳定同位素分析技术及应用概述

林国生 陈朝方 伍利兵 易志伟 吴飞龙 邱嘉兴 (拱北海关技术中心, 广东 珠海 519020)

摘要: 本文简述了稳定同位素一些重要概念和分析技术, 概述稳定同位素分析技术的主要应用, 并进行了展望。

关键词: 稳定同位素; 分析技术; 应用

同位素指具有相同质子数和不同中子数的原子, 在元素周期表中占据相同的位置, 如碳的 3 个主要同位素为 ^{12}C 、 ^{13}C 、 ^{14}C , 均有 6 个质子, 但中子数依次为 6、7、8。稳定同位素 (stable isotope) 是物理性质相对比较稳定, 没有放射性和辐射效应的同一元素的一些原子, 目前已有 300 多个, 反之为不稳定同位素或放射性同位素。以碳同位素为例, ^{12}C 、 ^{13}C 是稳定同位素, 而 ^{14}C 是放射性同位素。同位素之间在物理化学上存在差异, 使反应物和生成物在同位素组成有所不同, 即同位素效应, 是利用同位素进行科学研究的基础。稳定同位素无放射性, 安全、准确、不干扰自然, 具有综合长期地球化学变化和联系不同系统成分的能力, 起到时间、空间联络员独特作用, 其分析技术可在地球化学、追踪溯源等方面有重要应用。

1 稳定同位素分析技术

首先介绍与同位素分析技术相关概念: 同位素丰度、同位素比值 (R 值)、 δ 值、同位素标准、原子百分超。同位素丰度分绝对丰度和相对丰度。绝对丰度指某一同位素在所有稳定同位素总量中的相对份额, 常以该同位素与 ^1H (取 $^1\text{H}=10^{12}$) 或 ^{28}Si ($^{28}\text{Si}=10^6$) 的比值表示。相对丰度指同一元素各同位素的相对含量, 如 $^{12}\text{C}=98.892\%$, $^{13}\text{C}=1.108\%$ 。

同位素比值 (R 值) 指某一元素的重同位素原子丰度与轻同位素原子丰度之比, 如 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 D/H 等。但由于轻元素在自然界中相对丰度很高, 重同位素的相对丰度都很低, R 值很低不便比较, 实际工作中常采用 δ 值表示样品的同位素成分。 δ 值指样品的同位素比值 R_{Sp} 与一标准物质的同位素比值 (R_{St}) 比较结果。 δ (‰) = $(R_{\text{Sp}}/R_{\text{St}}-1) \times 1000$, 即样品同位素比值相对于标准物质同位素比值的千分差。

表 1 五种环境稳定同位素国际标准及其绝对同位素比率

元素	δ 符号	测量比率 (R)	国际标准物质	R 值, 国际标准
H	δD	$^2\text{D}/^1\text{H}$	标准平均大洋海水 (SMOW)	0.00015575
		$^2\text{D}/^1\text{H}$	标准南极轻降水 (SLAP)	0.0000089089
C	$\delta^{13}\text{C}$	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Pee Dee Belemnite (PDB)	0.0112372
			[美国南卡罗莱纳州白垩纪皮狄组层位中的拟箭石化石]	
N	$\delta^{15}\text{N}$	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	大气氮气	0.0036765
O	$\delta^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	标准平均大洋海水 (SMOW)	0.0020052

		$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	Pee Dee Belemnite (PDB) [碳酸盐样品氧同位素分析]	0.0020671
		$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	标准南极轻降水 (SLAP)	0.0018939
S	$\delta^{34}\text{S}$	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	Canyon Diablo Troilite (CDT) 铁陨石中的陨硫铁	0.0450045

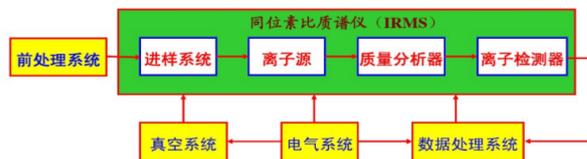
同位素标准: δ 值大小与采用的标准有关, 同位素分析时先要选择合适标准, 不同样品的比较采用同一标准才有意义。国际通用同位素标准由国际原子能委员会 (IAEA) 和美国国家标准和技术研究所 (NIST) 颁布。同位素标准物质一般要求: ①组成均一性质稳定; ②数量较多, 便于长期使用; ③化学制备和同位素测量的手续简便; ④大致为天然同位素比值变化范围的中值, 便于大多数样品测定。

原子百分超 (Atom percent excess) 又叫过量原子百分比、富集度, 指稳定同位素的浓度超过其在自然界存在数值的百分数, 即 $\text{APE} = A - A_{\text{自}}$ (A —实际丰度值; $A_{\text{自}}$ —自然丰度值)。根据工作原理不同, 目前稳定同位素分析技术主要有稳定同位素比质谱仪 (IRMS) 和波长扫描光腔衰荡光谱仪 (WS-CRDS) 二种。

1.1 同位素比质谱仪 (IRMS)

利用离子光学和电磁原理, 按照质荷比 M/e 进行分离测定样品的同位素质量和相对含量。主要用于测定同位素丰度, 对测量准确度、精密度和丰度灵敏度的要求较高, 分析中均以气体形式进行, 故有气体质谱仪之称。

IRMS的基本结构



核心部分:

进样系统、离子源、质量分析器、离子检测器

图 1 IRMS 基本结构

测量主要步骤: ①将本分析样品以气体形式送入离子源; ②把被分析的元素转变为电荷为 e 阳离子, 应用纵电场将离子束准直成为一定能量的平行离子束; ③利用电、磁分析器将离子束分解成不同 M/e 比值的组分; ④记录并测定离子束每一组分的强度; ⑤应用计算机程序将离子束强度 (离子流信号强度) 转化为同位素丰度;

⑥将待测样品与工作标准相比较,得到相对于工作标准的同位素比值。

同位素质谱仪配置不同,检测项目也不同,如TC/EA-IRMS主要用于测定水中O的 δ 值,GCC-IRMS用于测定有机液体单分子化合物中C、N的 δ 值,Gas Bench II-IRMS用于测定碳酸盐中C、O及水中H、O的 δ 值。

1.2 波长扫描光腔衰荡光谱仪 (WS-CRDS)

理论依据:几乎所有小的气相分子(如 CO_2 、 H_2O 、 NH_3)均具有特有的近红外吸收光谱,在负压条件下,每种微小的气相分子都能在其特征吸收波长处特征光谱线。但由于痕量气体吸收形成的峰太低而不能检测到,如何有效解决这个问题是关键。WS-CRDS通过极度扩大光程路径,可以在极短时间内监测到ppb,甚至ppt水平。工作原理:待测气体通过泵进入腔体,光源发射特定波长激光,经过腔体内反光系统的连续反射,光强度以指数级迅速衰减直至为零,衰减被光电感应器实时记录,其强度与目标气体的浓度成正比。

2 稳定同位素技术应用

2.1 稳定同位素标记示踪

基本原理:自然界中一种元素的同位素组成(自然丰度)是相对恒定的,元素的同位素具有相同的化学性质,同一元素的同位素间存在质量差异。对研究目标化合物进行同位素人为标记,使同位素比值与自然丰度形成较大差异,从而实现目标化合物的转化、代谢、赋存形态等研究。

2.2 自然丰度比较判别

利用研究对象的自然丰度比差异,揭示差异,解释相关反应过程、形成机理等。稳定同位素技术主要应用领域:

2.2.1 在地质地球化学的应用

研究轻元素(H、O、C、N、S等)稳定同位素在岩石圈、土壤圈、水圈、大气圈、生物圈和环境以及星体丰度变化及机理、在各种天然过程中化学行为,并以此指导研究天然和环境物质来源、迁移过程及所经历物理化学反应。

2.2.2 在农业、土壤生态研究的应用

稳定同位素技术在这块应用较早,研究及应用方面包括科学施肥、作物营养代谢、生物固氮、土壤呼吸等。如:作物的氮营养及代谢运转研究,加藤忠司等应用($^{15}\text{NH}_4$) $_2\text{SO}_4$ 及 K^{15}NO_3 研究大豆对氮素的吸收、分配及运转规律表明作为基肥施用的铵态氮的吸收率相对低,只有27%,但在开花前追肥的吸收率可到68%,硝态氮的吸收率以始花期追肥者最高,达91%。类似应用还有肥料的利用/转化效率(^{13}C 、 ^{15}C)、氮素的硝化和反硝化过程(^2H 、 ^{15}N 、 ^{18}O)、有机质年龄及周转率的测定、土壤新根年龄测算、土壤微生物呼吸等。

2.2.3 在林业、草地等生态研究的应用

森林、草地生态系统中,稳定同位素技术应用最为

广泛,如植被水分利用、胁迫,植物光合效率,气候演变、调控,根际生态过程,树轮环境响应,微生物活动等。近年来,C、N、S同位素自然丰度变异应用于环境污染研究已成为稳定同位素应用研究中一个新探索领域,并已进行很多有意义的工作。

2.2.4 在温室气体研究的应用

稳定同位素可用于提供大气中痕量气体在各空间尺度上的释放信息,辨识其源汇,已广泛被应用于研究如 CO_2 、 CH_4 、 CO 和 N_2O 等大气痕量气体的产出机理、源汇识别和各源贡献率的确定上。由于存在同位素分馏效应,不同来源的温室气体(如甲烷)具有不同的同位素特征,各种温室气体源的稳定同位素组成在很大程度上取决于产生过程。因此,利用轻元素(C、N、O)的稳定性同位素比值的变化研究这些微量温室气体的来源和释放规律。如生物质燃烧和化石燃料燃烧等热作用来源的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 较大,通过细菌作用产生的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 较小。如果所测甲烷样品 ^{13}C 较小,可能来源于细菌等贫 ^{13}C 的源,反之则可能来源于生物质或化石燃料燃烧等富 ^{13}C 的源。当然气体样品的同位素值可能是多种源的混合结果,利用碳同位素示踪可得到 CH_4 来源信息。

2.2.5 在食品安全领域的应用

同位素的自然分馏效应是同位素溯源技术的基本原理和依据。自然界中,生物体不断与外界环境进行物质交换,体内同位素组成受气候、环境、生物代谢类型等因素影响而发生自然分馏效应,使不同来源的物质中同位素自然丰度存在差异,该差异携有环境因子的信息,可反映生物体所处的环境条件。生物体中同位素组成是物质的自然属性,可作为物质的一种“自然指纹”,区分不同来源,与该生物体生长环境密切相关,而且不随化学添加剂改变而改变,为食品产地溯源提供一种科学的、独立的、不可改变的,以及随整个食品链流动的身份鉴定信息。该信息可以直接判断来源地,还可作为一种监督、检查手段,确证货物是从认证的有机土地上生产的,确定标签上的声明和可追溯文档的真实性。

在该应用中,常用的同位素包括H、O、C、N、S、B、Sr和Pb,不同同位素组成受气候、地形、土壤及生物代谢类型等因素的影响其变化规律也有很大差异。

参考文献:

- [1] 高祥,许鹏翔,刘艳等.稳定同位素质谱技术在结构及反应机理上的应用[J].分析试验室 2010,27(11):1-3.
- [2] 郭波莉,魏益民,潘家荣.同位素指纹分析技术在食品产地溯源中的应用进展[J].农业工程学报,2007,23(3):284-288.

作者简介:

林国生(1983-),男,工程师,从事油气、化矿金产品检测。

基金项目:拱北海关关级项目,项目编号:ZH2017-32