

31-85

封管法制备有机碳同位素质谱分析样^①王楚 沈吉¹ 王苏民

(中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)

P 343.3

摘要 本文介绍了在分析有机质中稳定碳同位素时制备 CO₂ 的一种简单方法, 该方法可用于湖泊沉积物样品及各种物态的石油分馏物, 并且对其它有机化合物有很好的潜力。有机物样品在高温中灼烧生成 CO₂ 和 H₂O, 然后进行分离转移。该方法所需材料极其便宜, 设备简单, 并且在 8h 内可制备近 30 个样品, 适合我国一些中小实验室。

关键词 封管法 有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值

同位素, 湖泊沉积物, 质谱分析

在研究有机质的稳定碳同位素时, 人们常常需将有机质中的碳转化为二氧化碳, 然后在质谱仪上分析其 $\delta^{13}\text{C}$ 值。该方法首先由 Frazer, J. W. 1962 年创立^[1], 后经 Stuermer, D. H. 和 Peters, K. E. 等人改进^[2], 但对一般中小实验室而言, 该方法仍嫌复杂。Craig, H.^[4], Desmarais, D. J., Hayes, J. M.^[5] 和张鸿斌^[1] 等介绍的动态灼烧法虽操作方便, 但需较多实验设备。

本文介绍的封管法制备有机碳同位素质谱分析样, 所需材料便宜, 设备简单, 并在 8h 内可制备近 30 个样品, 实验中使用硼硅玻璃(光学玻璃)代替石英大大降低了实验费用和操作技术。此方法可用于各种物理状态的有机化合物样品, 适合我国一些中、小实验室。用此方法制备了江苏固城湖和内蒙呼伦湖二个湖泊沉积物样品, 在 MAT-251 质谱仪上测定其 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 取得了较好的结果。

(一) 原理和方法

搅拌均匀的有机化合物样品和粉末状氧化铜在高温中灼烧时, 氧化铜将有机化合物中的碳氧化为 CO₂, 同时有 H₂O 生成, 然后进行分离转移, 将得到的 CO₂ 用不同冷冻剂净化、测压、收集。

1. 实验试剂和材料 粉末状氧化铜首先用 800℃ 电炉在氧气流中灼烧 2—3h, 使之纯化, 冷却后保存在密封的瓶子里。标准壁厚硼硅玻璃管(15cm×9mm)使用前在 550℃ 加热 1h, 以清除污染。此外, 为了除去有机物在燃烧中生成的一些干扰碳同位素测定的杂质成份, 准备少许铜丝和银丝^[2], 铜丝需用乙醚清洗。

2. 实验步骤 将灼烧过的粉末状氧化铜 2g 放入一端封成弯钩的玻璃管中(图 1), 然后

① 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊沉积与环境开放实验室基金资助项目。

加入少许铜丝和银丝,再放入 2—3mg 有机质。装样品的方法由有机质的物理性质(气体、液体、固体、挥发性等)决定,气体必须用托氏(Toepfer)泵引入灼烧管^[6];液体可借助于一硼硅毛细管制成样品,在毛细管里面含有接近需要重量的有机液体(毛细管在 500℃ 时会自行破裂),高粘性液体可稍微加热,使之容易被毛细管吸上去;固体是称重后放入灼烧管。

用火头将预备好的灼烧管在 10—11cm 处拉细(否则在抽真空时粉末状样品及氧化铜易被吸入真空系统),然后接入真空管线上抽真空,当系统真空度达到 2Pa 时,用火头在拉细处将灼烧管封死。如果有有机物样品有高饱和蒸气压,抽真空时,灼烧管应浸在液氮中以避免样品损失。



图 1 灼烧管

Fig. 1 Combustion tube

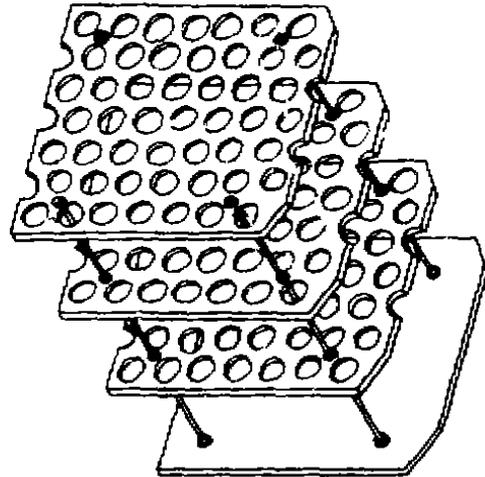


图 2 能装 49 个样品管的不锈钢架

Fig. 2 Stainless steel rack capable of holding 49 sample tubes for combustion

已制好的灼烧管水平放置在如图 2 所示的不锈钢架子上,使灼烧能成功的最重要因素是灼烧管中的氧化铜能否与样品充分接触。因此在装上架子以前,需使氧化铜与样品充分混合均匀(2g 氧化铜对达到这个要求似乎是合适的),接着将这个装有灼烧管的架子放入已预热的马弗炉内,马弗炉预先加热并稳定在 550℃,这样架子进入马弗炉 3—4min 即可达到 550℃,这个步骤发现能有利于使碳化最少。用炉温控制器保持这个温度 5.5h,因为多数类型有机物在 550℃ 灼烧一小时即已分解,但有些类型有机物(如甲烷)需要灼烧 5h 左右。灼烧后,架子可以从炉中移出来,或关闭电源让其在炉中自行冷却。

将冷却后的灼烧管放入一套管内,将套管接入真空管线,用图 3 所示的方法打碎灼烧管,将气体转移,用不同冷冻剂收集、净化 CO₂ 气体,并对其进行测压(CO₂ 气体产率大于 90%)。

(二) 条件试验

1. 反应温度与 $\delta^{13}\text{C}$ 值 反应时间为 10h,不同反应温度条件下转化生成 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值

见表 1, 试验结果表明, 有机物样品的最佳反应温度为 500—650℃。

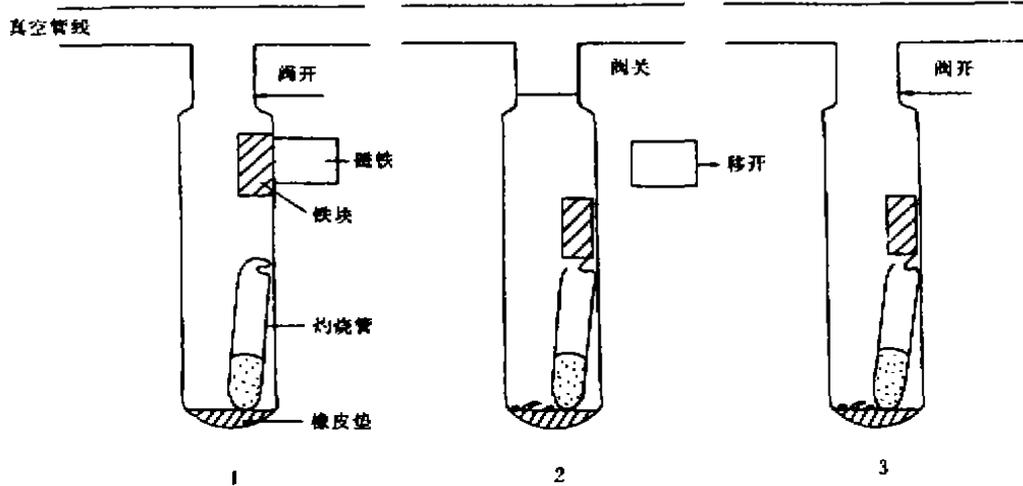


图 3 打碎灼烧管方法

1 抽真空, 2 打碎灼烧管, 3 转移气体

Fig. 3 Method of cracking combustion tube

表 1 反应温度(℃)与 δ¹³C(‰PDB)值

Tab. 1 Reaction temperature (°C) and δ¹³C (‰ PDB) values

δ ¹³ C 值 / 样号	温度 (°C)	300	400	450	500	550	600	650
GBW04407*		-23.42	-23.08	-22.86	-22.50	-22.48	-22.51	-22.52
GD ₂ **		-28.72	-28.05	-27.62	-26.50	-26.47	-26.48	-26.62

* 为四川石油管理局石油地质勘探开发研究院碳同位素工作标准(炭黑),
** 为湖泊沉积物样品。

2. 反应时间与 δ¹³C 值 反应温度为 550℃, 不同反应时间条件下转化生成 CO₂ 的 δ¹³C 值见表 2, 试验结果表明, 反应时间达到 5h, 样品的 δ¹³C 值趋于稳定。

表 2 反应时间(h)与 δ¹³C (‰ PDB)值

Tab. 2 Reaction time (hour) and δ¹³C (‰ PDB) values

δ ¹³ C 值 / 样号	时间 (h)	1	2	3	4	5	6	7
GBW04407		-24.56	-23.62	-23.31	-22.78	-22.50	-22.52	-22.51
GD ₂		-28.43	-28.11	-27.86	-27.52	-26.47	-26.48	-26.48

3. 精密度 对同一时间或不同时间制备的同一样品进行测定, 样品选用四川石油管理局地质勘探开发研究院碳同位素工作标准(GBW04407), 共进行了 8 次测试, 其 δ¹³C(‰

PDB)均值为 22.51, 均值标准偏差($1\sigma = \sqrt{\frac{z(\sigma_1 - \bar{\sigma})^2}{n(n-1)}}$)为 ±0.03。

4. 准确度 对国内外已知比值的工作标样进行测试,结果见表 3。可见,本实验方法完全能达到一般湖泊研究或石油研究中对稳定碳同位素比值准确度的要求。

表 3 $\delta^{13}\text{C}$ 实验值与已知值的比较

Tab. 3 Comparison of experimental $\delta^{13}\text{C}$ values and known $\delta^{13}\text{C}$ values

样品	测定次数	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 均值	均值标准偏差(1 σ)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 报道值
GBW04407	8	-22.51	± 0.03	-22.43
CSIRO*	6	-22.34	± 0.04	-22.3

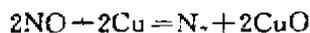
* 为澳大利亚石墨标准样。

(三) 方法讨论

原则上,本实验方法能用于各种有机化合物,本文主要限于湖泊沉积物样品和石油分馏物中饱和烃、芳香烃、异质原子化合物和沥青烯,有些样品中含有一定量的氮和硫,因此在灼烧管中加入少许铜丝和银丝是必要的。氮在氧气中燃烧生成 NO 、 NO_2 或 N_2O 等气体,理论上可以用简单的液氮冷冻方法将 NO 、 NO_2 与 CO_2 分开,因为 NO 的熔点为 -161°C 、在 2Pa 真空度及液氮温度下仍有相当大的蒸气压,因此不为液氮所冷冻; NO_2 (熔点 -9.3°C) 在干冰温度下仍为固体,但实际上^[2],氮的氧化物以 N_2O_3 (NO 、 NO_2) 的形态在液氮温度下与 CO_2 一起被冷冻下来,不能使 NO 与 CO_2 分开,当 CO_2 在干冰温度解冻时,下式的平衡向左移动



NO 又与 CO_2 一起放出,所以在分析中,必须采用其它方法除去这类化合物。另外常见的氮氧化物的杂质气体是 N_2O 、 N_2O 的质量数为 44,与 CO_2 质量数相等,在质谱分析中会严重干扰 CO_2 的碳同位素分析。除去氮氧化物的方法是用金属铜与之反应,除去生成的含氮气体。



含硫化合物在燃烧过程中形成各种硫的氧化物,硫的氧化物与银反应生成硫酸银固体,从而达到分离的目的。

异质原子化合物和沥青烯在灼烧管中出现轻微的炭化,表明没有完全灼烧,沥青烯大都很难灼烧。为了比较,沥青烯在石英管中用 900°C 灼烧,从表 4 可见,两种方法事实上给出相同的结果,在这种情况下,不完全灼烧没有引起碳同位素分馏。

表 4 二种灼烧方法所得沥青烯 $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB) 值比较

Tab. 4 Comparison of $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB) values of Asphaltenes obtained by two combustion methods

样 号	550°C 玻璃管	900°C 石英管	Δ
ASPh-1	-24.38	-24.23	+0.15
ASPh-2	-24.90	-24.97	-0.07
ASPh-3	-25.07	-25.02	+0.02
ASPh-4	-25.59	-25.65	-0.06
ASPh-5	-25.56	-25.60	-0.04
ASPh-6	-25.55	-25.57	-0.02
ASPh-7	-28.20	-28.10	+0.10
ASPh-8	-28.18	-28.53	-0.35
ASPh-9	-28.32	-28.13	+0.19
ASPh-10	-28.40	-28.23	+0.17

本文得到中国科学院贵阳地球化学研究所张鸿斌副研究员部分指导,图件由桑婉玉同志清绘,谨此深表感谢。

参 考 文 献

- [1] 张鸿斌. 有机碳、氢同位素质谱分析样静态制备技术. 地球化学, 1986, 18(2), 108—112.
- [2] 郑淑慧、郑斯成和莫志超. 稳定同位素地球化学. 北京, 北京大学出版社, 1986, 271—288.
- [3] Belcher, R., *Submicro methods of organic analysis*, Amsterdam Elsevier Pub. Co. 1966, 41
- [4] Craig, H., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1953, 3, 53—59.
- [5] Desmarais, D. J. & Hayes, J. M., *Anal. Chem.* 1976, 48, 1651—1652.
- [6] Frazer, J. W., *Microchim. Acta*, 1962, 993—999.
- [7] Stuemer, D. H., Peters, K. E. & Kaplan, L. R., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1978, 42, 989—997.
- [8] Zvi Sofer, *Analytical Chemistry*, 1980 52(8), 1389—1391.

A METHOD OF SEALING TUBE TO PREPARE SAMPLES FOR MASS SPECTROMETRIC ANALYSIS OF ORGANIC CARBON ISOTOPES

Wang Chu Shen Ji Wang Sumin

(*Nanjing Institute of Geography & Limnology, Academia Sinica, Nanjing 210008*)

Abstract

A simplified method in preparation of CO₂ is introduced for the analysis of stable carbon isotope ratios of organic matter so as to be applied to petroleum fractions in different physical states and lacustrine sediments. The method has good potential to include a large variety of other organic compounds, when combusted at high temperature the organic compounds produce CO₂ and H₂O, which will be followed by separation and conversion. Materials used in the method are inexpensive, and about 30 samples per 8 hours a day can be prepared. It is very suitable for some medium-scale and small-scale laboratories of our country.

Key words Sealing tube, organic carbon, δ¹³C value