

秦德谛, 贺行良, 张媛媛, 等. 渤海东海海洋沉积物中碳氮稳定同位素标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2017, 36(1): 75-81.
QIN De-di, HE Xing-liang, ZHANG Yuan-yuan, et al. The Preparation of Carbon and Nitrogen Stable Isotopes Reference Materials Using Sediments from the Bohai and East China Seas[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1): 75-81.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2017.01.011】

渤海东海海洋沉积物中碳氮稳定同位素标准物质研制

秦德谛^{1,2}, 贺行良², 张媛媛², 李凤², 陈宇峰^{1,2}, 张培玉^{1*}

(1. 青岛大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266071;

2. 国土资源部海洋油气资源和环境地质重点实验室, 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 海洋沉积物中碳氮稳定同位素因其能够确定有机质的来源, 有助于了解碳循环、气候变化、有机质迁移转化而备受关注, 但其分析测试过程中尚缺乏海洋沉积物碳氮稳定同位素标准物质进行质量监控。本文依据 ISO 导则 35 和国家《一级标准物质技术规范》(JJG1006—1994), 研制了三个海洋沉积物碳氮稳定同位素标准物质 (MSCNI-1、MSCNI-2 和 MSCNI-3), 候选物样品分别采自我国渤海锦州湾湿地、东海闽浙近岸和东海冲绳海槽, 定值组分为总碳氮同位素 ($\delta^{13}\text{C} - \text{TC}$ 、 $\delta^{15}\text{N} - \text{TN}$) 和有机碳氮同位素 ($\delta^{13}\text{C} - \text{C}_{\text{org}}$ 、 $\delta^{15}\text{N} - \text{N}_{\text{org}}$), 定值方法采用元素分析-同位素比值质谱法 (EA-IRMS) 多家实验室协同定值。经检验, 三个标准物质候选物均匀性良好, 一年内定值组分均无显著变化, 具有良好的稳定性; $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的标准不确定度分别小于 0.15% 和 0.24%, 标准值和标准不确定度合理。该套标准物质是我国以海底沉积物为介质的基体型碳氮稳定同位素标准物质, 定值方法准确可靠, 可供海洋、地质及环境等相关领域实验室用于仪器校准、方法评价和质量监控等。

关键词: 海洋沉积物; 碳稳定同位素; 氮稳定同位素; 标准物质

中图分类号: P736.211; O613.71; O613.61

文献标识码: A

沉积物中碳氮稳定同位素 ($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$) 作为一种有效的指标, 可敏感标记不同地质时期中的空气、温度、降水等参数的变化^[1], 其研究成果已广泛应用于全球碳循环^[2]、气候变化、生物演化、有机质来源与迁移转化、地层对比等海洋生态环境、生物地球化学研究领域^[3]。海洋沉积物中碳氮稳定同位素值能够确定有机质的来源, 反映表层水生产力和陆源有机质的供应状况, 有助于了解碳循环及其气候变化响应^[4]。由于同位素之间物理、化学性质的不同, 生物在生存活动时利用环境中碳氮的同时改变了其同位素的比值, 即产生同位素效应 (isotopic effect)^[5]。通过检测海洋沉积物中有机碳氮稳定同位素值 ($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$) 以及 C/N 比值^[6], 即有可能对沉积物所在地的环境变化信息进行重建^[7], 从而可以更好地推测其环境演变过程; 碳氮稳定同位素的

示踪作用, 在河口、河流和海岸带等环境中的有机物质地球化学研究中同样得到了广泛应用^[8]。

目前, 尽管我国海洋地质调查及分析资料积累丰富, 并且各类技术规范中都明确规定了要使用标准物质进行样品分析测试质量监控, 然而至今国内尚无海底沉积物碳氮稳定同位素 ($\delta^{13}\text{C} - \text{TC}$ 、 $\delta^{15}\text{N} - \text{TN}$ 、 $\delta^{13}\text{C} - \text{C}_{\text{org}}$ 、 $\delta^{15}\text{N} - \text{N}_{\text{org}}$) 标准物质可用。截至 2015 年, 青岛海洋地质研究所、国家海洋局第二海洋研究所、国家地质实验测试中心等国内机构虽已成功研制出 13 个海洋沉积物国家一级标准物质 (GBW07333、GBW07334、GBW07357 等), 但这些海洋沉积物标准物质的定值仅涉及常量组分 (SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等) 和微量组分 (Cu 、 Cr 、 Nb 、 Co 、 Rb 、 U 、 Zr 等), 而在海底沉积物碳 ($\delta^{13}\text{C}$)、氮 ($\delta^{15}\text{N}$) 稳定同位素定值方面还属空白。中国石油勘探开发

收稿日期: 2016-06-30; 修回日期: 2016-10-25; 接受日期: 2017-01-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41406076); 中国地质调查局矿评专项 (12120113022000)

作者简介: 秦德谛, 硕士研究生, 环境科学与工程专业。E-mail: sdlyzhangzhiqiang@163.com。

通讯作者: 张培玉, 博士, 教授, 从事环境生物地球化学研究。E-mail: envbio@163.com。

科学研究所、四川石油管理局石油地质勘探开发研究院、胜利石油管理局地质科学研究所等虽已研制出两个炭黑中有机碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)标准物质(GBW04407和GBW04408)^[9],但它们存量少,不能满足广大实验室较长时间内的需求;且均属纯品型标准物质,在实际使用中都未曾考虑样品的实际基体效应,难以监控、校正样品基体效应对碳氮稳定同位素值测定结果的影响;而氮稳定同位素($\delta^{15}\text{N}$)标准物质至今尚未研制。国际原子能机构(IAEA)、美国地质调查局(U. S. Geological Survey, USGS)等国外机构研制并定值的有机碳($\delta^{13}\text{C}$)、氮($\delta^{15}\text{N}$)同位素相关的标准物质种类较多,涉及的类别不仅包括纯品类型的同位素标准参考物质(IAEA-600^[10]、USGS-40^[11]等),而且还包括沉积物、土壤、生物样品等天然基体的同位素标准参考物质(High Organic Content Sediment Standard OAS/Isotope、Low Organic Content Soil Standard OAS/Isotope),但价格十分昂贵,不利于在我国实验室的推广。

因此,针对当前我国在海洋沉积物碳氮稳定同位素标准物质方面的需求,研制涵盖我国潮间带、近岸、深海等海域沉积物中碳氮稳定同位素自然基体型标准物质具有重要的意义。实验室依据《国家一级标准物质技术规范》(JJG1006—1994)和《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF1343—2012),开展了一批海洋沉积物中碳氮稳定同位素标准物质的研制工作,为提高我国海洋沉积物碳氮稳定同位素分析测试水平、取得较好的海洋科学研究成果提供技术支撑。

1 标准物质候选物的采集与制备

1.1 候选物的采集制备与特征

本文所研制的海洋沉积物碳氮稳定同位素标准物质候选物,为了涵盖“潮间带—海岸带—深海”区域,由近至远地分别在我国渤海锦州湾湿地、东海闽浙近岸、东海冲绳海槽三个海域采集表层沉积物,相应的标号为MSCNI-2、MSCNI-1和MSCNI-3。标准物质候选物的采样站位如图1所示,候选物的采样方式以抓斗或箱式取样器为主,样品采集后保存于聚乙烯塑料桶内,密封低温避光储存,同时记录各站位的经纬度、水深和样品描述:MSCNI-1(26°29′40.92″N,125°12′27.36″E);水深744.1 m;青灰色,无味,质软,黏性,黏土质。MSCNI-2(40°57′38.91″N,121°48′21.32″E);潮间带;黄褐色,无味,质软,弱黏性,黏土质。MSCNI-3(28°26′

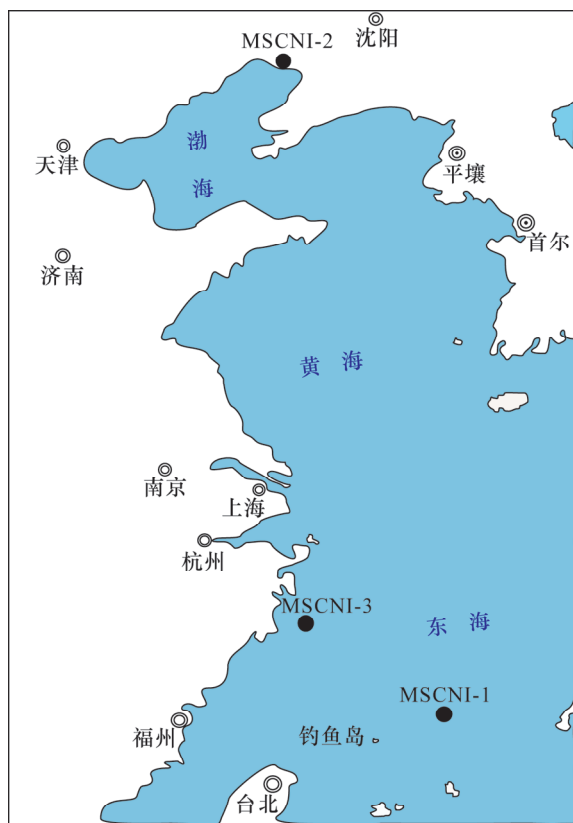


图1 候选物采样站位图

Fig. 1 Location maps of sediment samples

19.59″N,122°06′18.04″E);水深34.4 m;灰褐色,无味,质软,弱黏性,黏土质。

1.2 候选物的制备

将采集的样品置于洁净处晾干,敲碎,检出杂物,放入50 kg高铝瓷球磨机内,加少许球石轻度球磨1 h左右出料,该粗碎样品过20目筛,弃除筛上物。然后将样品置于60℃烘箱内低温干燥48 h后放入洁净的高铝瓷球磨机中磨细,球磨时间由经检验使200目(-74 μm)样品达到99%以上所需时间而定。加工后的样品暂存于聚乙烯塑料大桶内密封保存。在出料的同时分取若干小瓶,供均匀性初检之需,分取样品贯穿于出料的全过程,取样数目对样品整体有充分代表性。样品经均匀性初检合格后,分装至30 mL棕色玻璃瓶中,每瓶质量为20 g。为保持样品的长期稳定性,瓶口缠绕Parafilm® M封口膜后室温避光保存。

2 候选物均匀性和稳定性检验

2.1 候选物检验及定值分析方法

本实验进行的沉积物中碳氮稳定同位素候选物检验分析方法为元素分析-同位素比值质谱(EA-

IRMS,美国 Thermo Finnigan 公司)联用分析技术。该方法亦是目前国内外实验室在测定碳氮同位素($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$)时普遍采用、经实践检验的准确、可靠的分析方法^[12-13]。该方法是将待测试样包裹于锡囊内,置于元素分析仪(EA)中,在过量氧气下高温燃烧,样品中的碳、氮生成碳氧化物和氮氧化物的混合气体,在载气的带动下通过装有 Cr_2O_3 、Cu、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ 填料的石英管,最终转换成 CO_2 和 N_2 ,在载气的带动下经连续流接口(ConFlo)进入同位素比值质谱仪进行碳氮稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$)组成分析^[14-15]。测定海洋沉积物中总碳、总氮同位素($\delta^{13}\text{C}-\text{TC}$ 、 $\delta^{15}\text{N}-\text{TN}$)时,是将样品直接进样分析测试。测定有机碳氮同位素($\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{org}}$ 、 $\delta^{15}\text{N}-\text{N}_{\text{org}}$)时,需事先将样品中的无机碳氮矿物经酸化处理后再进样分析测试^[16]。

酸化处理大致过程为^[4]:取适量样品 0.50 g 于 10 mL 具盖聚丙烯离心管中,缓慢滴加 5 mL 10% 的盐酸,待剧烈反应结束后,盖紧,充分摇匀后于室温下静置,敞口反应 8~12 h,期间再次摇匀 2~3 次。之后,于 2000 r/min 转速下离心 5 min,取出后弃除上清液。加入 5 mL 高纯水,充分摇匀后离心 5 min,弃除上清液,共重复 4 次,至上清液洗至近中性,将上述酸化处理好的样品于 -20°C 预冻后,再于 -50°C 以下真空冷冻干燥 48 h。样品干燥后,在离心管内用玻璃棒或称样勺捣碎、研匀,待上机测定。

2.2 候选物均匀性检验及数据统计分析

本次海洋沉积物碳氮稳定同位素候选物的子样,是从出料的全过程中随机抽取的,抽取样数 25 瓶(即 $m=25$),子样质量约 30 g,每份子样做双份分析($N=25\times 2=50$)。

本文对于测定结果的判断采用单因素方差分析(单因素 F 检验法)检验。此法通过组间方差和组内方差的比较来判断各组测量值之间有无系统误差,如果两者之比小于统计检测的临界值,即 $F < F_{0.05}(v_1, v_2)$,说明标准物质均匀性良好;否则不均匀^[17-18]。

均匀性检验结果统计于表 1 中,在正常的精度测试下,三个标准物质候选物的 $\delta^{13}\text{C}-\text{TC}$ 实测值 F 为 1.04~1.25, $\delta^{15}\text{N}-\text{TN}$ 实测值 F 为 1.22~1.38, $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{org}}$ 实测值 F 为 1.16~1.36, $\delta^{15}\text{N}-\text{N}_{\text{org}}$ 实测值 F 为 1.38~1.54,均小于临界值 $F_{0.05}(24,25)=1.96$,表明标准物质候选物的均匀性良好。

2.3 候选物稳定性检验及数据统计分析

标准物质的稳定性是指在规定时间内和环境条件下,标准物质的特性量值保持在规定范围内的

表 1 均匀性检验方差分析结果

Table 1 Variance analysis results of homogeneity test

样品编号	测试参数	平均值 $X(\text{‰})$	标准偏差 $S(\text{‰})$	实测值 F	不确定度 u_{bb}
MSCNI-1	$\delta^{13}\text{C}-\text{TC}$	-8.15	0.08	1.04	0.0109
MSCNI-2		-18.67	0.04	1.25	0.0117
MSCNI-3		-10.59	0.03	1.08	0.0065
MSCNI-1	$\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{org}}$	-20.86	0.08	1.36	0.0306
MSCNI-2		-23.67	0.05	1.26	0.0157
MSCNI-3		-22.54	0.08	1.16	0.0232
MSCNI-1	$\delta^{15}\text{N}-\text{TN}$	4.01	0.1	1.22	0.0311
MSCNI-2		6.27	0.14	1.27	0.0472
MSCNI-3		4.71	0.13	1.38	0.0523
MSCNI-1	$\delta^{15}\text{N}-\text{N}_{\text{org}}$	3.78	0.11	1.54	0.0486
MSCNI-2		6.34	0.16	1.48	0.07
MSCNI-3		4.83	0.15	1.38	0.0592

能力,与标准物质的粉碎粒度、有无易变成分、储存条件等密切相关。时间间隔愈长,标准物质的稳定性就越好。本文对经均匀性检验合格的标准物质候选物,在贮存温度为室温下,按照先密后疏的原则分别在 0、1、3、6、12 个月时定期取样分析,对其总碳氮同位素值($\delta^{13}\text{C}-\text{TC}$ 、 $\delta^{15}\text{N}-\text{TN}$)、有机碳氮同位素值($\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{org}}$ 、 $\delta^{15}\text{N}-\text{N}_{\text{org}}$)进行 4 份平行样测定。

本文运用直线拟合法进行稳定性检验^[19],若 $|b_1| < t_{0.05} \cdot S \cdot b_1$ (式中, b_1 为拟合直线的斜率, t 表示最后一次稳定性试验的时间, $S \cdot b_1$ 为斜率的不稳定度),则表明样品是稳定的。

稳定性检验结果(表 2)表明,在室温贮存条件下,对候选物样品一年内 5 次不同时间(间隔 0、1、3、6、12 个月)测试结果的平均值经稳定性直线拟合法 t -检验,计算得到的拟合直线斜率 b_1 均不显著, $|b_1| < t_{0.05} \cdot S \cdot b_1$,因而未检测到不稳定性,表明一年内样品是稳定的,其稳定性、有效期与国外相同(相似)标准物质基本一致。

2.4 最小取样量

“最小取样量”实际上是指能“保证样品足够均匀的最小取样量”的简称,是标准物质的一个重要特性指标,是标准物质证书中的一项重要内容^[20]。MSCNI-1、MSCNI-2 和 MSCNI-3 的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 均匀性检验测定时的取样量分别为 5 mg 和 30 mg。均匀性检验的一项重要任务是同时确定最小取样量,一般情况下,标准物质证书中给出的最小取样量都是该标准物质均匀性检验时所使用的取样量,因此本次研制的候选物质测定 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的最小取样量分别确定为 5 mg 和 30 mg,并且在定值和使用时应保证用量不少于该量。

表 2 稳定性检验数据统计

Table 2 Data statistics of stability test

样品编号	测试参数	平均值 $X(\%)$	标准偏差 $S(\%)$	斜率 (b_1)	$S \cdot b_1$	$t_{0.05}$ $\times S \cdot b_1$	不确定度 u_s
MSCNI-1	$\delta^{13}\text{C} - \text{TC}$	-8.21	0.05	0.0007	0.0057	0.0182	0.0685
	$\delta^{15}\text{N} - \text{TN}$	3.99	0.04	0.0053	0.004	0.0126	0.0474
	$\delta^{13}\text{C} - \text{C}_{\text{org}}$	-20.78	0.03	0.0055	0.0027	0.0085	0.032
	$\delta^{15}\text{N} - \text{N}_{\text{org}}$	3.8	0.04	0.0013	0.0048	0.0154	0.058
MSCNI-2	$\delta^{13}\text{C} - \text{TC}$	-18.65	0.04	0.0029	0.0041	0.013	0.0492
	$\delta^{15}\text{N} - \text{TN}$	6.3	0.01	0.0005	0.0014	0.0045	0.017
	$\delta^{13}\text{C} - \text{C}_{\text{org}}$	-23.61	0.05	0.0088	0.0028	0.009	0.034
	$\delta^{15}\text{N} - \text{N}_{\text{org}}$	6.5	0.04	-0.0013	0.0052	0.0167	0.0628
MSCNI-3	$\delta^{13}\text{C} - \text{TC}$	-10.64	0.06	-0.0107	0.0047	0.0149	0.0561
	$\delta^{15}\text{N} - \text{TN}$	4.7	0.03	0.0022	0.003	0.0094	0.0355
	$\delta^{13}\text{C} - \text{C}_{\text{org}}$	-22.53	0.02	-0.0033	0.0018	0.0056	0.0213
	$\delta^{15}\text{N} - \text{N}_{\text{org}}$	4.8	0.06	-0.0013	0.0067	0.0213	0.0806

3 特征值分析及定值

本次定值,是多家实验室均采用元素分析-同位素比值质谱(EA-IRMS)分析方法进行协同定值,联合定值了海洋沉积物样品中总碳、总氮同位素($\delta^{13}\text{C} - \text{TC}$ 、 $\delta^{15}\text{N} - \text{TN}$)和有机碳、有机氮同位素($\delta^{13}\text{C} - \text{C}_{\text{org}}$ 、 $\delta^{15}\text{N} - \text{N}_{\text{org}}$)共 4 个特性量值。首先,采用夏皮罗-威尔克法(Shapiro-Wilk)对 8 家实验室定值数据平均值的正态性进行检验;然后,分别采用格拉布斯法(Grubbs)和狄克逊法(Dixon)同时检验,剔除离群值;最后,用科克伦法(Cochran)检查各组数据之间是否等精度。当数据是等精度时,计算出总平均值和标准偏差测定组数^[21]。

3.1 参加定值的单位及各单位定值溯源性分析

本次采用实验室协同定值的原则,邀请了 中国地质调查局青岛海洋地质研究所、中国科学院东北地理研究所、国家海洋局第三海洋研究所、中国科学院地质与地球物理研究所、国家海洋局第二海洋研究所、中国科学院地球化学研究所、中国科学院水利部水土保持研究所、中国科学院广州地球化学研究所等 8 家常年从事碳氮稳定同位素样品测试的、有资质的权威实验室参与定值。

表 3 国际标准物质对比结果

Table 3 Comparison of analytical results of the international standard samples

质控样	测试参数	标准值 (%)	测量值(%)							
			实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	实验室 7	实验室 8
IAEA-600	$\delta^{13}\text{C}$	-27.77 ± 0.04	-27.77	-27.75	-27.77	-27.76	-27.78	-27.77	-27.75	-27.774
	$\delta^{15}\text{N}$	1.0 ± 0.2	1.06	1.06	1.18	1.07	1.00	0.88	1.11	1.02
USGS-40	$\delta^{13}\text{C}$	-26.39 ± 0.09	-26.41	-26.41	-26.39	-26.37	-26.40	-26.36	-26.35	-26.35
	$\delta^{15}\text{N}$	-4.52 ± 0.12	-4.54	-4.51	-4.56	-4.45	-4.42	-4.54	-4.52	-4.47

每个实验室在测量过程中,都强调每个过程的量值溯源性,均使用了国际有证标准物质进行同步质量监控,以验证定值分析方法的可靠性,并且按照标准物质研制要求进行数据处理和定值^[21],确保定值的可靠性和检验测试结果的准确性。表 3 的测试值为测试单位提供的密码质控国际标准物质样品(IAEA-600、USGS-40)全部原始数据的平均值,客观地反映了定值测试情况。由表 3 的对比结果可见,密码质控样品所统计的碳氮同位素的本次实测结果的平均值与标准值均一致,未超过认定值的不确定度范围。由此,可以佐证本项目研制的标准物质的量值与国际原子能机构(IAEA)、美国地质调查局(USGS)等研制的有证标准物质的量值具有较好的可比性。

3.2 平均值的统计处理

对各实验室计算得到的平均值进行正态性检验、离群值检验和等精度检验。由统计结果得出,三个标准物质的 4 个定值指标($\delta^{13}\text{C} - \text{TC}$ 、 $\delta^{15}\text{N} - \text{TN}$ 、 $\delta^{13}\text{C} - \text{C}_{\text{org}}$ 、 $\delta^{15}\text{N} - \text{N}_{\text{org}}$)正态分布检验的 W 值均大于表列临界值 $W_{0.95}(n, p)$,全部属正态分布;经 Dixon 法和 Grubbs 法共同检验,此次 8 家实验室定值分析数据的平均值中,均无离群值,各家定值平均数据均予以保留,并参与后续的统计计算;利用 Cochran 法进行等精度检验中的 C 值均小于表列临界值 $C(0.05, m, n)$,置信水平 95% 时的科克伦检验临界值),全部为等精度。

3.3 定值结果及不确定度评估

本次研制的三个海洋沉积物碳氮稳定同位素标准物质(MSCNI-1、MSCNI-2、MSCNI-3)的认定值均为 4 项($\delta^{13}\text{C} - \text{TC}$ 、 $\delta^{15}\text{N} - \text{TN}$ 、 $\delta^{13}\text{C} - \text{C}_{\text{org}}$ 、 $\delta^{15}\text{N} - \text{N}_{\text{org}}$)。所有测试项目均呈正态分布,且数据组数满足要求。因此,以总体平均值作为标准值的最佳估计值,以 $U_{\text{char}} = S/\sqrt{n}$ 作为平均值的标准不确定度的估计值。

本文采用 JJF1343—2012 推荐的标准值的不确定度评定方法,对碳氮同位素标准物质的不确定度进行分析,主要从其均匀性不确定度(u_{bb} ,见表 1)、稳定性不确定度(u_s ,见表 2)和定值不确定度(u_{char} ,见表 4)三部分考虑,将这三部分不确定度按照平方和开方的方法叠加,就给出标准物质的合成标准不确定度(u_{CRM})^[21]:

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{bb}^2 + u_s^2 + u_{char}^2}$$

将标准物质的特性量值的合成标准不确定度 u_{CRM} 乘以包含因子 k (一般取 $k = 2$, 对应置信概率 95%),即为标准物质特性标准值的标准不确定度 (U_{CRM}): $U_{CRM} = k \cdot u_{CRM}$ 。

标准物质的标准值和标准不确定度分别为: MSCNI-1 的 $\delta^{13}C - TC (\text{‰}) = -8.22 \pm 0.15$, $\delta^{13}C - C_{org} (\text{‰}) = -20.79 \pm 0.11$, $\delta^{15}N - TN (\text{‰}) = 3.99 \pm 0.14$, $\delta^{15}N - N_{org} (\text{‰}) = 3.80 \pm 0.18$; MSCNI-2 的 $\delta^{13}C - TC (\text{‰}) = -18.68 \pm 0.12$, $\delta^{13}C - C_{org} (\text{‰}) = -23.63 \pm 0.09$, $\delta^{15}N - TN (\text{‰}) = 6.25 \pm 0.13$, $\delta^{15}N - N_{org} (\text{‰}) = 6.48 \pm 0.21$; MSCNI-3 的 $\delta^{13}C - TC (\text{‰}) = -10.64 \pm 0.12$, $\delta^{13}C - C_{org} (\text{‰}) = -22.57 \pm 0.12$, $\delta^{15}N - TN (\text{‰}) = 4.68 \pm 0.15$, $\delta^{15}N - N_{org} (\text{‰}) = 4.78 \pm 0.24$, 详细列于表 4。数据分析其 $\delta^{15}N$ 定值不确定度水平与国外标准物质相当,因其是基体型标准物质, $\delta^{13}C$ 定值不确定度水平较国内外相关纯品型标准物质稍高。

表 4 标准物质的标准值和不确定度

Table 4 Certified values and uncertainty of the standard samples

样品编号	测试参数	算术平均值 $X_a (\text{‰})$	标准偏差 $S (\text{‰})$	定值	标准值 (‰)	标准
				不 确 定 度 u_{char}		不 确 定 度 u_{CRM}
MSCNI-1	$\delta^{13}C - TC$	-8.22	0.05	0.0188	-8.22	0.15
	$\delta^{15}N - TN$	3.99	0.1	0.0368	3.99	0.14
	$\delta^{13}C - C_{org}$	-20.79	0.09	0.0306	-20.79	0.11
	$\delta^{15}N - N_{org}$	3.8	0.11	0.0402	3.80	0.18
MSCNI-2	$\delta^{13}C - TC$	-18.68	0.07	0.0252	-18.68	0.12
	$\delta^{15}N - TN$	6.25	0.1	0.0363	6.25	0.13
	$\delta^{13}C - C_{org}$	-23.63	0.07	0.0236	-23.63	0.09
	$\delta^{15}N - N_{org}$	6.48	0.12	0.0417	6.48	0.21
MSCNI-3	$\delta^{13}C - TC$	-10.64	0.05	0.0189	-10.64	0.12
	$\delta^{15}N - TN$	4.68	0.1	0.0343	4.68	0.15
	$\delta^{13}C - C_{org}$	-22.57	0.14	0.0489	-22.57	0.12
	$\delta^{15}N - N_{org}$	4.78	0.17	0.0611	4.78	0.24

4 结论

本次研制的标准物质在研制过程严格按照 ISO 导则 35 和《国家一级标准物质规范》的要求执行。所采集的标准物质候选物样品涵盖了“潮间带—海岸带—深海”由近至远的海洋沉积物,具有较好的区域代表性。该套标准物质是国内首套以海底沉积物为介质的基体型碳氮稳定同位素标准物质,较国内外研制的纯品型标准物质定值信息丰富、组分多;其均匀性、稳定性均达到国家一级标准物质要求,标准值和定值不确定度合理。

该套标准物质的应用范围广,不仅可应用于分析仪器的检定与校准,还可校正与监控样品实际基体效应对 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ 测试结果的影响,尤其对实际样品测试中的样品前处理过程(如盐酸除无机碳过程等)具有较好的质量监控与评价作用。可作为实验室内工作标准物质,用作其日常测试中样品前处理流程与仪器分析等测试过程的质量监控,以供海洋、地质、生态和环境等相关领域学者用于校准实验仪器、评价分析方法、控制检测质量,保证实验检测结果的权威性、公正性、可比性和准确性。

5 参考文献

- [1] Apolinarska K, Woszczyk M, Obremaska M. Late Weichselian and Holocene palaeoenvironmental changes in Northern Poland based on the Lake Skrzyńka record [J]. *Boreas*, 2012, 41(2): 292-307.
- [2] Grafenstein U V, Belmecheri S, Eicher U, et al. The oxygen and carbon isotopic signatures of biogenic carbonates in Gerzensee, Switzerland, during the rapid warming around 14,685 years BP and the following interstadial [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2013, 391(Part B): 25-32.
- [3] 陈立雷,张媛媛,贺行良,等. 海洋沉积物有机碳和稳定氮同位素分析的前处理影响[J]. *沉积学报*, 2014, 32(6): 1046-1051.
Chen L L, Zhang Y Y, He X L, et al. The research on sample-pretreatment of organic carbon and stable nitrogen isotopes in marine sediments [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2014, 32(6): 1046-1051.
- [4] Galka M, Apolinarska K. Climate change, vegetation development, and lake level fluctuations in Lake Purwin (NE Poland) during the last 8600 cal. BP based on a high-resolution plant macrofossil record and stable isotope data ($\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$) [J]. *Quaternary International*, 2014, 328/329: 213-225.

- [5] Affek H P, Zaarur S. Kinetic isotope effect in CO₂, degassing: Insight from clumped and oxygen isotopes in laboratory precipitation experiments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 143: 319 – 330.
- [6] 王毛兰, 赖建平, 胡珂图, 等. 鄱阳湖表层沉积物有机碳、氮同位素特征及其来源分析[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(4): 1019 – 1025.
- Wang M L, Lai J P, Hu K T, et al. Compositions and sources of stable organic carbon and nitrogen isotopes in surface sediments of Poyang Lake [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(4): 1019 – 1025.
- [7] Ranjan R K, Routh J, Ramanathan A, et al. Elemental and stable isotope records of organic matter input and its fate in the Pichavaram Mangrove-Estuarine sediments (Tamil Nadu, India) [J]. *Marine Chemistry*, 2011, 126(1–4): 163 – 172.
- [8] Volvoikar S P, Nayak G N, Mazumdar A, et al. Reconstruction of depositional environment of a tropical estuary and response of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and TOC/TN signatures to changing environmental conditions [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2014, 139: 137 – 147.
- [9] 全国标准物质管理委员会编著. 中华人民共和国标准物质目录 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2013.
- National Administrative Committee for Certified Reference Material. Reference Material General and Statistical Principles for Certification [M]. Beijing: China Jiliang Publishing House, 2013.
- [10] Schimmelmann A, Qi H, Coplen T B, et al. Organic reference materials for hydrogen, carbon, and nitrogen stable isotope-ratio measurements: Caffeines, *n*-alkanes, fatty acid methyl esters, glycines, *L*-valines, polyethylenes, and oils [J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88: 4294 – 4302.
- [11] Qi H, Coplen T B, Mroczkowski S J, et al. A new organic reference material, *L*-glutamic acid, USGS41a, for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ measurements—A replacement for USGS41 [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2016, 30(7): 859 – 866.
- [12] Molero G, Aranjuelo I, Teixidor P, et al. Measurement of ^{13}C and ^{15}N isotope labeling by gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry to study amino acid fluxes in a plant-microbe symbiotic association [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25(5): 599 – 607.
- [13] Garbaras A, Bružas E, Remeikis V. Stable carbon isotope ratio ($\delta^{13}\text{C}$) measurement of graphite using EA-IRMS system [J]. *Materials Science*, 2015, 21(2): 309 – 313.
- [14] 崔杰华, 祁彪, 王颜红. 植物样品中稳定碳同位素 EA-IRMS 系统分析方法 [J]. *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 [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2008, 29(1): 24 – 29.
- [15] Gentile N, Rossi M J, Delémont O, et al. $\delta^{15}\text{N}$ measurement of organic and inorganic substances by EA-IRMS: A speciation-dependent procedure [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 405(1): 159 – 176.
- [16] 张媛媛, 贺行良, 孙书文, 等. 元素分析仪-同位素比值质谱仪测定海洋沉积物有机碳稳定同位素方法初探 [J]. *岩矿测试*, 2014, 32(6): 1046 – 1051.
- Zhang Y Y, He X L, Sun S W, et al. A preliminary study on the determination of organic carbon stable isotope of marine sediment by element analyzer-isotope ratio mass spectrometer [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 32(6): 1046 – 1051.
- [17] Botha A, Ellison S, Linsinger T, et al. Outline for the revision of ISO Guide 35 [J]. *Accreditation and Quality Assurance*, 2013, 18(2): 115 – 118.
- [18] 袁建, 王亚平, 许春雪. 湖泊沉积物中磷形态标准物质研制 [J]. *岩矿测试*, 2014, 33(6): 857 – 862.
- Yuan J, Wang Y P, Xu C X. Preparation of phosphorus speciation reference materials from lake sediments [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(6): 857 – 862.
- [19] 全国标准物质管理委员会编著. 标准物质定值原则和统计学原理 [M]. 北京: 中国质检出版社, 2011.
- National Administrative Committee for Certified Reference Materials. Reference Material General and Statistical Principles for Certification [M]. Beijing: China Zhijian Publishing House, 2011.
- [20] 王毅民, 王晓红, 何红蓼, 等. 地质标准物质的最小取样量问题 [J]. *地质通报*, 2009, 28(6): 804 – 807.
- Wang Y M, Wang X H, He H L, et al. The minimum sampling mass of geostandards reference materials [J]. *Geological Bulletin of China*, 2009, 28(6): 804 – 807.
- [21] 韩永志. 标准物质的定值 [J]. *化学分析计量*, 2001, 10(5): 38 – 39.
- Han Y Z. Certification of certified reference materials [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2001, 10(5): 38 – 39.

The Preparation of Carbon and Nitrogen Stable Isotopes Reference Materials Using Sediments from the Bohai and East China Seas

QIN De-di^{1,2}, HE Xing-liang², ZHANG Yuan-yuan², LI Feng², CHEN Yu-feng^{1,2}, ZHANG Pei-yu^{1*}

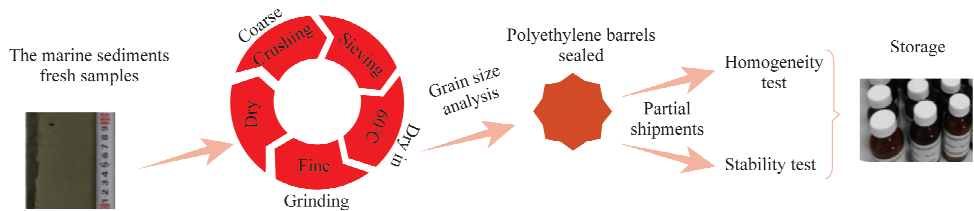
(1. Institute of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China;

2. The Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Land and Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China)

Highlights:

- The reference materials of natural carbon and oxygen isotopes were first based on the marine sediments in China.
- It contained more certified values of elements: the total carbon and nitrogen isotope ($\delta^{13}\text{C-TC}$, $\delta^{15}\text{N-TN}$) and organic carbon and nitrogen isotope ($\delta^{13}\text{C-C}_{\text{org}}$, $\delta^{15}\text{N-N}_{\text{org}}$).
- The uncertainty level of $\delta^{15}\text{N}$ value in the certified material is comparable to the imported standards.

Abstract: The stable isotope of carbon and nitrogen ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) in marine sediments have received much attention as they can be used to trace



the sources of organic matter and are helpful in understanding the carbon cycle, climate change and the transformation of organic matter in the ambient environment. However, during stable carbon and nitrogen isotopic analysis and testing, the standard reference materials for quality control are limited. Three reference materials of carbon and nitrogen stable isotope (MSCNI - 1, MSCNI - 2 and MSCNI - 3) have been developed from marine sediments in the Bohai Jinzhou Bay, the coast of Fujian and Zhejiang in the east part of the China sea and the ocean through Okinawa within the East China Sea, respectively. All of these reference materials have certified values of the total carbon and nitrogen isotope ($\delta^{13}\text{C-TC}$, $\delta^{15}\text{N-TN}$) and organic carbon and nitrogen isotope ($\delta^{13}\text{C-C}_{\text{org}}$, $\delta^{15}\text{N-N}_{\text{org}}$) which were determined by an inter-laboratory comparison of 8 participating laboratories, using Element Analysis-Isotope Ratio Mass Spectrometry (EA-IRMS). The analytical results indicate that three reference materials were homogeneous (in Table 1) and stable (in Table 2) as the certified values had no statistically variations within a year. The standard uncertainties of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ were less than 0.15% and 0.24% (in Table 4), respectively. Both of the certified values and uncertainties are within acceptable limits. The reference materials of natural carbon and oxygen isotopes were initially developed based on marine sediments in China. The test method was accurate and reliable, thus it is anticipated that it can be used for instrument calibration, method evaluation and quality control in related laboratories such as marine, geological and environmental fields.

Key words: marine sediments; carbon stable isotopes; nitrogen stable isotopes; reference materials