

团体标准

T/ NAIA×××-××××

枸杞中碳、氮稳定同位素比值的测定 稳定同位素分析仪法

Determination of stable isotopic ratio of carbon, nitrogen in wolfberry- stable
isotope ratio mass spectrometry method

2023-××-××发布

2023-××-××实施

宁夏化学分析测试协会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：宁夏农产品质量标准与检测技术研究所、宁夏化学分析测试协会。

本文件主要起草人：开建荣、李彩虹、刘霞、王彩艳、牛艳、单巧玲、王晓静、苟春林、石欣、王芳、杨静、赵子丹、王晓菁、闫玥、纪丽香、张小飞。

本文件为首次发布。

枸杞中碳、氮稳定同位素比值的测定 稳定同位素分析仪法

1 范围

本文件规定了稳定同位素分析仪法测定枸杞中碳、氮稳定同位素比值的方法。

本文件适用于枸杞中碳、氮稳定同位素比值的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 符号和缩略语

下列符号适用于本文件。

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$: 碳稳定同位素丰度比，即碳稳定同位素 ^{13}C 与 ^{12}C 的原子丰度比。

$\delta^{13}\text{C}$: 碳稳定同位素比值，即样品的碳稳定同位素丰度比相对于参考物质的碳稳定同位素丰度比的千分差。

$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$: 氮稳定同位素丰度比，即氮稳定同位素 ^{15}N 与 ^{14}N 的原子丰度比。

$\delta^{15}\text{N}$: 氮稳定同位素比值，即样品的氮稳定同位素丰度比相对于参考物质的氮稳定同位素丰度比的千分差。

V-PDB: 美国南卡罗莱纳州白垩纪皮狄组层位中的拟箭石化石，是碳稳定同位素比值的国际基准物质（Vienna Pee-Dee Belemnite）。

Air- N_2 : 空气中氮气， $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}=(3676.5\pm 8.1)\times 10^{-6}$ ， $\delta^{15}\text{N}=0\text{‰}$ ，是氮稳定同位素比值的国际基准物质。

EA-IRMS: 元素分析-稳定同位素比值质谱仪。

5 原理

固体样品粉未经氧化铜催化在高温条件下燃烧，产物经还原、除杂、吸水后，样品中的碳、氮转化为可检测的气体，通过色谱分离，采用稳定同位素分析仪测定转化后的二氧化碳（ CO_2 ）和氮气（ N_2 ）中碳、氮稳定同位素比值，再通过结果校正，得出碳、氮稳定同位素比值。

6 试剂或材料

警示: 氧气属于化学性质活泼的助燃气体, 使用氧气高压钢瓶时应确保不漏气, 并定期检漏, 应与其他可燃气体分开存放, 且避免接触油脂类物质。

6.1 C、N 模式需要的材料

6.1.1 氦气 (He): 纯度 $\geq 99.999\%$, 作为仪器运行的载气及信号稀释气体。

6.1.2 氮气 (N_2): 纯度 $\geq 99.999\%$, 作为氮稳定同位素比值测定的参考气。

6.1.3 二氧化碳 (CO_2): 纯度 $\geq 99.995\%$, 作为碳稳定同位素比值测定的参考气。

6.1.4 氧气 (O_2): 纯度 $\geq 99.999\%$, 作为燃烧样品的助燃气体。

6.1.5 氧化铜: 细线状, 粒径 0.5mm, 作为氧化剂。

6.1.6 铜: 线状, 作为还原剂。

6.1.7 银: 丝状, 吸收卤素等杂质。

6.1.8 石英棉。

6.1.9 锡舟: $4 \times 4 \times 11$ mm。

6.3 有证标准物质

可选择国际原子能机构 (IAEA) 认可的或其他获得权威机构认可的, 并附有证书的稳定同位素标准物质, 可参见附录A。

7 仪器设备

7.1 EA-IRMS: 配有固体自动进样器和自动稀释气体装置。

7.2 高速粉碎机: 24000 r/min。

7.3 样品筛: 孔径 0.180 mm。

7.4 电子天平: 感量 0.001 mg。

8 样品

8.1 试样制备

枸杞样品制备: 取适量样品用高速粉碎机粉碎, 形成粉末状后过孔径0.180 mm样品筛, 装入样品瓶中, 放干燥器中保存, 待测。

8.2 标准物质及质控样品包样

选取2-3种有证标准物质, 所选标准物质的同位素比值范围, 应覆盖待测样品同位素比值。以所选的某一有证标准物质或实验室内部质控样作为质控样, 称取适量的有证标准物质及质控样品于锡舟中, 包裹紧实, 备用。

9 试验步骤

9.1 仪器调试

元素分析-稳定同位素比值质谱仪使用前，应先确保仪器工作环境、气密性、离子源的真空度均符合要求，按照仪器操作规程将各项参数调整至测试所需范围（仪器参数参见附录B），并检验其测试稳定性（其中CO₂、N₂的气体稳定性小于0.06‰），确认样品分析及数据采集系统均处于正常状态。

9.2 同位素比值的测定

称取样品约4 mg于锡舟中，并包样。测C同位素比值时，应采用稀释气体程序，来稀释CO₂气体。

10 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 5%。

附录 A

(资料性附录)

有证标准物质

表 A.1 碳稳定同位素有证标准物质示例

标准物质	化学成分	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	认可机构
B2155	蛋白质	-26.98 ± 0.13	Elemental Microanalysis 公司一级标准物质
IAEA-600	咖啡因	-27.771 ± 0.043	国际原子能机构 (IAEA)
B2174	尿素	-37.32 ± 0.017	Elemental Microanalysis 公司一级标准物质

表 A.2 氮稳定同位素有证标准物质示例

标准物质	化学成分	$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	认可机构
B2155	蛋白质	5.94 ± 0.08	Elemental Microanalysis 公司一级标准物质
IAEA-600	咖啡因	1.0 ± 0.2	国际原子能机构 (IAEA)
IAEA-N-2	硫酸铵	20.3 ± 0.2	国际原子能机构 (IAEA)

附录 B

(资料性附录)

稳定同位素分析仪工作条件¹⁾

B.1 气密性：阱电流 (trap current) 为200 uA时，背景扫描后各指标应满足表B.1的条件，表明仪器无泄漏，气密性好。

表 B.1 不同分子量的电流大小

分子量	电流/A
18 (H ₂ O)	$<5 \times 10^{-10}$
28 (N ₂)	$<1 \times 10^{-10}$
32 (O ₂)	$<5 \times 10^{-11}$
40 (Ar)	$<1 \times 10^{-11}$
44 (CO ₂)	$<4 \times 10^{-11}$

B.2 离子源的真空度：低真空小于 5×10^{-2} mbar，高真空小于 5×10^{-6} mbar。

B.3 C、N模式仪器参数设置见表B.2。

表 B.2 C、N 模式元素分析仪和质谱仪的参数

C、N模式元素分析仪参数	C模式质谱参数	N模式质谱参数
燃烧管温度：920℃	加速电压：3964 V	加速电压：4162V
还原管温度：600℃	捕集电流：200 uA	捕集电流：400 uA
载气 (He)：220mL/min	电子能量：100 eV	电子能量：100 eV
助燃气 (O ₂)：40mL/min	排斥极电压：-5.12 V	排斥极电压：-5.59 V
载气压力 (He)：1150mbar	磁场强度：4000 mA	磁场强度：3000 mA

¹⁾ 非商业性声明：附录 B 所列参数是在元素分析仪型号为 Vario PYRO cube，同位素质谱仪型号为 Isoprime 100，此处列出仅为提供参考。