

# 植物水：准确分析含有机污染物水中的水稳定同位素

# PICARRO

应用文章 (AN040)  
CHEMCORRECT™  
微燃烧模块™ - (MCM)

## 引言

在全球范围内，Picarro 光腔衰荡光谱 (CRDS) 仪已成为广被采用的标准设备，能够分析离散液体水样品、环境水汽以及固体基质提取水中的水稳定同位素。该仪器具有使用简便、价格经济、占用空间小和性能可靠等特点，是很有吸引力的同位素比质谱仪 (IRMS) 替代品-IRMS 是此前唯一能够进行此类分析的仪器。Picarro CRDS 水分析仪和其它激光光学系统 (LAS) 在 1) 古气候学领域的冰芯、2) 水文学领域的地表水、地下水和雨水及 3) 海洋学领域的海水等应用迅速获得成功。然而，随着地球科学家们不断扩大使用此类设备，实现各种水分析应用，他们遇到了有机分子产生干扰的情况，这些干扰会影响同位素测量的效果。事实上，同行评审的出版物<sup>1,2</sup> 曾指出，某些有机物（包括在植物水分中所发现的一些有机物）会改变水光谱曲线的基线，或具有其自身的光谱特征--这些特征与水的特征相重叠，从而导致  $\delta D$ 、 $\delta^{18}O$  或  $\delta^{17}O$  同位素读数出现偏差。

消除水样品中有机污染物影响的可行方法有两种。第一种是对有机物产生的信号进行光谱处理，第二种是采用物理方法来去除有机化合物。无论是单独使用一种方法还是将它们加以综合运用，人们都对这两种方法加以极大的关注。无论是单项技术还是这些技术的组合都未形成适用于所有被有机物污染样品的直接测试方法。于是，Picarro 开发了两种产品，在助力科学家们记录植物水分和类似成分样品的精确水同位素数据方面，发挥了重要的作用。

ChemCorrect 是一款软件，能够分析每个样品的光谱特征，并使用从特征信息中所提取的数据来确定分析是否受到痕量碳氢化合物的影响。在决定是否必须采用其它方法来分析某个样品时非常有用。目前，即使激光光谱学家们可以获得一些来自水样中有机物的光谱信息，但是利用这些数据来校正水同位素比值的方法仍不足以被采信。迄今为止，这种努力都需要使用极其耗时的训练集和后期数据处理，并且通常被认为太过严苛而不能用于常规分析实验。无论怎样，使用数据来标记有问题的样品是一种处理任何可疑数据集有效且有用的工具。

微燃烧模块 (MCM) 是一种独特的外围设备，可在水汽中所夹带的有机污染物进入分析仪之前将其氧化。尽管使用活性炭或固相萃取等几种方法曾被尝试用来去除水中的有机化合物，但这些方法都不能将水中的有机物除净。通常，萃取技术要么是选择性太强而不能萃取所有的有机物，要么是容易受到同位素组分分馏的影响。经证明，在通向分析仪的气流中使有机物燃烧，能够针对植物水分样品产生令人满意的结果。

在本应用文章中，我们将通过分析合成植物水来描述这些颇具特色的解决方案及其被证实的效果。

<sup>1</sup> West et al (2010), RCM, 24, 1948-1954

<sup>2</sup> Brand et al (2009), RCM, 23, 1879-1884

# ChemCorrect

根据光谱失真的性质，有机污染物可分为以下三大类：

1. 通常，大于 8 个原子的大分子化合物不会影响光谱（在浓度达水样品的 10-20% 时）。大多数化合物都属于这一类。当存在这些污染物时，Picarro 分析仪会报告准确无误的同位素数值，而不会产生偏差或增加噪音。
2. 约 6-8 个原子的化合物具有不可分辨的宽光谱峰，会对目标分子的吸收基线有影响。首先，该基线不会对所报告的数值产生任何系统性偏差。由于光学吸收是一种线性的加成过程，因此水汽光谱会“漂浮”在污染物基线的上方。CRDS 的线性动态范围确保该项技术对这些基线偏移尤其不敏感。然而，在某些情况下，这种基线偏移会随波长产生光谱倾斜或弯曲。较大的偏移可能会导致测量偏差并降低仪器的精度。
3. 小分子化合物（具有少于 6-8 个原子）可能具有光谱可分辨的吸收峰，这些峰会干扰被测水汽所产生的吸收峰。这可能会导致报告的同位素比值出现系统性误差。其中的一个例子是甲醇，其在该光谱区域具有极为复杂的吸收光谱，并且会引起所报告的同位素数值出现较大的偏移。

ChemCorrect 软件平台从光谱参数（从每个样品采集）中获取统计数据，而光谱参数产生于在高度精确的温控和压控下将原始衰荡数据转换为光谱曲线的过程（所有的 Picarro 浓度和同位素数值由此计算而得）。在数据采集期间，分析仪会计算原始数据点与拟合光谱输出之间的残差以及斜率和曲率等基本的基线特征，以便评估数据质量。由于测定水同位素的数学算法依赖于纯气体组分相关的参数，有机小分子能够在峰宽和高度上对纯水的光谱产生明显且可测得的差异。有机大分子会显著影响基线。与相同实验设置下的标准水样相比，针对这些有机物污染的样品计算得出的残差拟合值和基线参数会发生显而易见的变化（向所有客户提供的标准数据中包含了残差和基线数据）。我们已经针对 ChemCorrect 开发并测试了各项标准，精确地计算与纯水数据的偏差，使得含有有机杂质的样品都会被标出来。举例来说，可以通过以下任一方式来触发红色标记：

- 样品残差与标样残差的平均值相差  $1.5\sigma$
- 样品基线偏移与标样基线偏移的平均值相差  $18\sigma$
- 样品基线曲率与标样基线曲率的平均值相差  $3\sigma$

如果触发某个标记，则可以执行多项操作。首先，您可以使用 Picarro 的微燃烧模块 (MCM) 来除去这些污染。其次，尝试一些离线样品处理方法，例如使用活性炭。

---

parameters XY Plot d(18\_16) Mean d(D\_H) Mean d18O x dD Source **Summary** Detail Instructions

**ChemCorrect™**

Source: C:\Desktop\Chemcorrect\HIDS2092\_IsoWater\_20151123\_230218 - Copy.csv  
 Instructions C:\Desktop\Chemcorrect\L2130\_chemcorrect\_inst\_avg\_orgeval\_10.csv  
 Standards C:\Desktop\Chemcorrect\standards.csv

Sample	Name	Calibrated d <sup>18</sup> O Mean	Calibrated d <sup>2</sup> H Mean	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> + alcohols	relative %deviation	Uncalibrated d <sup>18</sup> O precision	Uncalibrated d <sup>2</sup> H precision	slope	curvature
1	PicarroZero	0.29	1.64				0.08	0.86		
2	PicarroMid	-20.57	-158.51				0.05	0.77		
3	PicarroDepl	-29.62	-235.34				0.05	0.56		
4	20120025W	-9.06	-94.94				0.08	0.77		
5	20110230W	-12.01	-109.59				0.05	0.13		
6	20110230C	-13.61	-108.62				0.02	0.04		
7	20150182W	2.64	15.39		4.40	9.31	0.06	0.67		5.38
1	PicarroZero	0.48	3.08				0.03	0.18		
8	20110222C	-13.27	-114.21				0.06	0.48		
9	20120835W	0.13	-8.81		4.33	8.99	0.05	0.48		5.38
10	20110222W	-11.63	-115.28				0.04	0.58		
1	PicarroZero	0.43	1.98				0.05	0.75		
2	PicarroMid	-20.48	-158.18				0.06	0.92		
3	PicarroDepl	-29.56	-235.18				0.06	0.60		

**Legend**  
 \* (asterisk) The detail information generating this value has exceptions.  
 (grey) Ignore this Injection Detail row.  
 (cyan) The supplied isotopic standard.  
 (green) Unknown sample, no contamination, GOOD.  
 (yellow) Unknown sample, trace contamination, PROBABLY GOOD.  
 (red) Unknown sample, heavy contamination, NOT RELIABLE.

OK Source Instruction Set Standards Export Spreadsheet Exit

图 1. ChemCorrect 颜色编码输出概要。蓝绿色表示该样品是由用户指定的标准样品，绿色表示样品分析有效且无任何有机物污染迹象，黄色表示样品含有痕量有机物且同位素数值略有偏移，红色表示样品分析严重受到有机污染物的影响。

## 微燃烧模块 (MCM)

微燃烧模块 (MCM) 是 Picarro 一项突破性技术；在样品汽化和同位素比值测量相结合的完全在线过程中，科学家们运用该技术首次消除了有机物对水同位素分析的干扰。MCM 安装在水汽化器 (Picarro A0211) 和任何 L21x0-*i* 系列 Picarro 水同位素分析仪之间，可实现无缝操作。

MCM 迫使来自汽化器的所有气态样品，通过以空气作为载气的封闭式加热元件，由此发生的氧化过程会将有机物有效转化为微量的二氧化碳和新生水。加热元件是一种可以轻松更换的自给式微反应器元件。这种独特的设计能够以极低的功率要求运行，适合进行现场操作使用。

MCM 已经证明它可以有效去除常见醇类和工业产品所产生的光谱干扰，包括醇类、萜烯和绿叶挥发物的多组分混合物。由于新生水的产生，它对含有总有机物 < 0.35% (许多植物提取物的通常浓度) 的样品具有最佳效果。在某些饮料中发现的高浓度醇类不会在 MCM 中得以完全分解。但是，该过程具有高度可再现性，并且能够生成高精度的指纹数据。

图 2

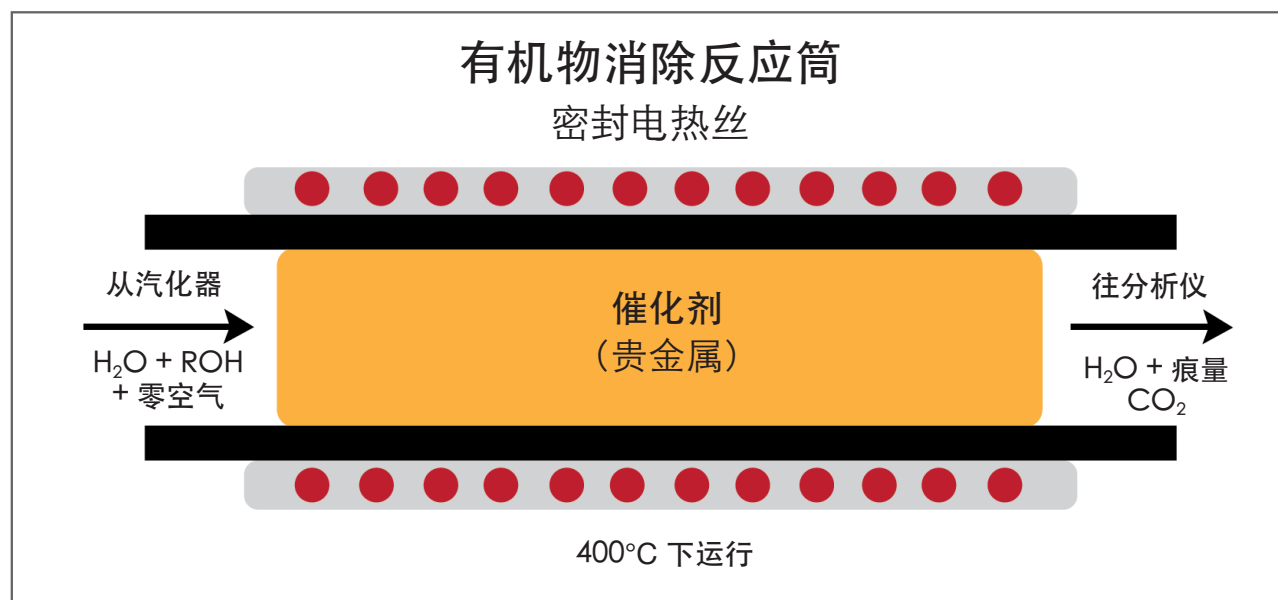


图 2. 氧化滤芯内发生的有机氧化过程示意图，滤芯由裹装有加热元件并填充有催化材料的石英管组成。氧化反应将水汽中所夹带的有机物转化为  $H_2O$  和  $CO_2$ 。

## 1. 实验验证

按照以下比例，将有机物含量总计为 0.348%（体积比例）的合成植物溶液与具有未知同位素成分的去离子 (DI) 水进行混合（参见表 1）：

表 2

成分	植物模拟溶液中的体积比 (%)
甲醇	0.047
乙醇	0.281
正己醇	0.006
叶醇	0.003
乙醛	0.011

表 1. 合成植物溶液中所用有机成分的列表及其体积比。

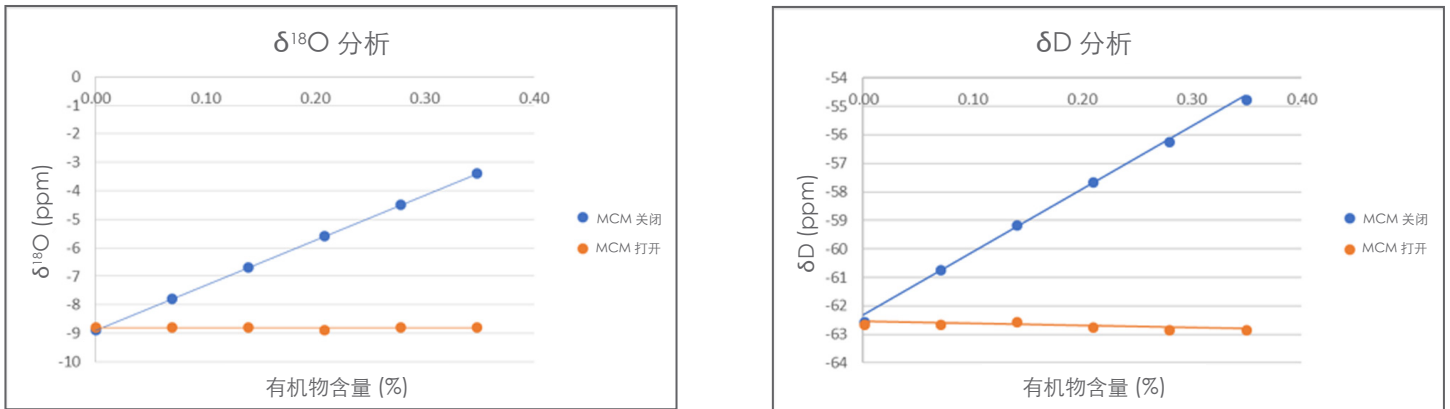
使用相同的去离子 (DI) 水，进一步稀释合成植物溶液，制备成 0% 至 0.348% 六种有机溶液。

## 2. 分析和结果

在附装有 MCM 的 Picarro 水分析仪上分析这六个样品。样品分别在打开 MCM（氧化有机污染物）和关闭 MCM（无氧化）时分析。



图 3



当关闭 MCM 时，对于  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  而言，随着有机物浓度增加，与不含有机物的水的同位素数值偏差呈线性递增趋势。 $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  的偏差分别高达为 5.5‰ 和 7.5‰。

当打开 MCM 时， $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  与真实同位素数值偏差不会超过 0.1‰ 和 0.2‰。这些偏差完全在国际原子能机构 (IAEA) 2016 WICO 关于水文学应用的专业测试中针对  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  而设定的最大可接受偏差 0.2‰ 和 1.5‰ 内<sup>1</sup>。

## 使用 ChemCorrect 和 MCM 来开发水分析方法

如果 Picarro 用户不了解其水样品是否被有机物污染或者不了解有机物污染的程度，那么我们建议采用以下方法：

在 L2130-*i* ( $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$ ) 或 L2140-*i* ( $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{17}\text{O}$  或  $\delta\text{D}$ ) 上配备安装 ChemCorrect 和 MCM。在自动采样器托盘中，将两个标样置于一组样品前。使用自动采样器软件来设置一次测试，对每个标样和样品分别进行一次注样。打开 MCM 进行测试。在确定对样品进行完全分析之前，这种测试一整套样品并通过 ChemCorrect 来检验结果的方法比较高效省时。

在 ChemCorrect 中对结果进行后期处理会产生以下信息：

对于以绿色和黄色突出显示测试结果的样品，用户可以对每个样品进行多次注样以便执行完整的样品分析，从而获得最精确的测量值。对于以红色突出显示的样品，表明其有机物含量过高而使 MCM 难以奏效。我们建议执行进一步的有机物去除步骤，或使用替代的同位素测量技术。尽管双路进样 IRMS 不容易受到醇类和其它烃类所产生的光谱的干扰，连续流 IRMS 可能具有与激光光学装置类似的准确度偏差。

## 结论

有机物污染水样所产生的干扰是激光光学仪器面临的一个为人熟知的问题。为了去除有机物并实现可靠的同位素分析，Picarro 提供了一项适用于其水同位素系统的全集成无缝解决方案。

<sup>1</sup> L. Wassenaar et al, Seeking excellence: An evaluation of 235 international laboratories conducting water stable isotope analyses by isotope-ratio and laser-absorption spectrometry, *Rapid Commun Mass Spectrom.* 2018;32:393–406.