

· 专论与综述 ·

# 轻稳定同位素环境检测样品的采集和前处理方法

傅慧敏<sup>1</sup>, 王巧环<sup>1</sup>, 孟龄<sup>1</sup>, 苏芝敏<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085;  
2. 北京京津冀区域生态环境变化与综合治理国家野外科学观测研究站, 北京 100085)

**摘要:** 稳定同位素技术已被广泛应用于环境领域的鉴定、溯源、CN循环、反应机理等研究, 检测样品的采集和前处理方法会直接影响研究结论。综述了目前在环境样品自然丰度的轻稳定同位素研究中, 已被认可的样品采集和前处理方法的应用与进展, 包括气体及其颗粒物样品、植物样品、沉积物样品、土壤样品、水样、生物样品和地质样品, 为进一步提高数据的准确性、可靠性和多样性提供技术支持。

**关键词:** 轻稳定同位素; 环境检测; 样品采集; 前处理方法

中图分类号: X830 文献标志码: A 文章编号: 1006-2009(2022)04-0010-05

## Methods for Collection and Pretreatment of Light Stable Isotope Environmental Detection Samples

FU Hui-min<sup>1</sup>, WANG Qiao-huan<sup>1</sup>, MENG Ling<sup>1</sup>, SU Zhi-min<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Beijing-Tianjin-Hebei Urban Megaregion National Observation and Research Station for Eco-Environmental Change, Beijing 100085, China)

**Abstract:** Stable isotope technology has been widely used in identification, traceability, CN cycle, reaction mechanism, etc. in the field of environment. The collection and pretreatment methods of detection samples directly affect the research conclusions. This paper summarized the application and progress of approved sample collection and pretreatment methods in the study of light stable isotopes of natural abundance of environmental samples, including gas and gaseous particulate samples, plant samples, sediment samples, soil samples, water samples, biological samples and geological samples, so as to provide technical support for further improving the accuracy, reliability and diversity of data.

**Key words:** Light stable isotope; Environmental monitoring; Sample collection; Pretreatment method

环境研究中主要关注的轻稳定同位素包括<sup>2</sup>H、<sup>13</sup>C、<sup>15</sup>N、<sup>18</sup>O、<sup>34</sup>S、<sup>37</sup>Cl等, 这些元素在自然界和生物体中参加各种化学反应和物理变化, 对其稳定同位素进行考察, 可以开展溯源、CN循环、气候环境等研究, 人为添加非自然丰度的标记试剂后还可以开展代谢过程、反应机理等研究。检测此类环境样品时, 通常依据仪器灵敏度控制进样量, 将目标元素转化为H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、SO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>Cl等气体引入检测器, 同时还要避免分馏和杂质气体的影响, 如N<sub>2</sub>O/CS/CO<sub>2</sub>、CO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>。如何采集和处理样品, 将目标元素离线或在线转化为指定的气体种

类, 会直接影响数据的准确性和可靠性。今综述目前常用于稳定同位素检测的环境样品采集和前处理方法, 为开展相关研究提供参考。

### 1 气体及其颗粒物样品

近年来, 大气污染越来越受关注, 通过大气环

收稿日期: 2022-01-27; 修订日期: 2022-06-12

基金项目: 国家科技基础资源调查专项基金资助项目 (2021FY100703)

作者简介: 傅慧敏(1981—), 女, 江苏盱眙人, 工程师, 硕士, 主要研究方向为环境样品的仪器分析测试。

境监测,可以查明污染状况和来源,稳定同位素技术可用于此类研究。①气体样品。采样瓶和采样气袋经高纯  $N_2$  反复冲洗后用泵抽空,采集的样品可直接用于测定大气中  $CO_2$  的  $\delta^{13}C$  和  $\delta^{18}O$ <sup>[11]</sup>、 $CH_4$  的  $\delta^{13}C$ 、 $N_2O$  的  $\delta^{15}N$  和  $\delta^{18}O$ <sup>[22]</sup>,配置特定的采样管后还可以有针对性地采集样品。例如,与涂有  $NaHSO_3$  的 Sep-Pak 硅胶采样管连接,将  $NaHSO_3$  和半胱胺衍生法与 GC-IRMS 联用,可以测定大气中甲醛、乙醛的  $\delta^{13}C$ <sup>[3-4]</sup>;与涂有 2,4-二硝基苯肼(DNPH)的硅胶采样管连接,将 DNPH 衍生法与 GC-IRMS 联用,可以测定大气中甲醛、乙醛、丙酮等的  $\delta^{13}C$ <sup>[5]</sup>;与填有 Tenax TA 的吸附管连接,将热脱附仪与 GC-IRMS 联用,可以测定大气中挥发性有机物的  $\delta^{13}C$ <sup>[6]</sup>。②气体颗粒物样品。用带有石英膜的采样器采集,根据测试目的进行相应处理,将样品中的待测元素转化为目标物质,便于仪器检测。如多环芳烃颗粒物样品的抽提和分离采用经典方法<sup>[7]</sup>,得到的芳香烃用 GC-IRMS 测定  $\delta^{13}C$ <sup>[8]</sup>;硝酸盐颗粒物采样滤膜可置于水中超声,保留溶液,采用反硝化细菌法将  $NO_3^-$  转化为  $N_2O$  气体<sup>[9]</sup>,用 PreCon-IRMS 测定  $\delta^{15}N$  和  $\delta^{18}O$ ;铵盐颗粒物采样滤膜可置于水中超声,保留溶液,经过离子交换、分离提取  $NH_4^+$ ,将  $NH_4^+$  转化为沉淀物<sup>[10]</sup>,用 EA-IRMS 测定  $\delta^{15}N$ ;硫酸盐颗粒物采样滤膜可置于水中超声,保留溶液,加入  $BaCl_2$  得到  $BaSO_4$ <sup>[11]</sup>,用 EA-IRMS 测定  $\delta^{34}S$  和  $\delta^{18}O$ ;正构烷烃颗粒物采样滤膜可经有机溶剂萃取<sup>[12]</sup>,用 GC-IRMS 测定  $\delta^{13}C$ 。

## 2 植物样品

对于新鲜植物样品,应采集活性强的部位,非必需应避免采集新生和衰老的部位,样品瓶用封口膜密封,在  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  下保存<sup>[13]</sup>。采集树木年轮时,可以参考刘晓宏等<sup>[14]</sup>的方法获取树芯样品。根据实验目的,对样品进行相应的前处理。①总 C/N/H/O。将烘干样品研磨过筛(不低于 80 目)<sup>[15]</sup>处理成固体粉末,直接用 EA-IRMS 测定总  $\delta^{13}C$ 、总  $\delta^{15}N$ 、总  $\delta^2H$  和总  $\delta^{18}O$ <sup>[16]</sup>。②氨基酸。将样品密封于试管中,加入盐酸后在恒温干燥箱中水解,冷却后用  $N_2$  吹干,再用  $0.1\text{ mol/L}$  盐酸溶液溶解,过强阳离子交换柱,经氨水洗脱,采用衍生法<sup>[17-18]</sup>得到氨基酸酯,用 GC-IRMS 测定  $\delta^{13}C$ 。③ $H_2O$ 。采用真空抽提系统(Li-2000 型)处理样品,用 EA-

IRMS 测定抽提率  $>96\%$  水样<sup>[19]</sup>的  $\delta^2H$  和  $\delta^{18}O$ 。④硝化纤维素。植物粉末样品经有机溶剂萃取,以及次氯酸钠漂白、碱化、冲洗得到  $\alpha$ -纤维素,再经硝化液硝化、甲醇稳定、丙酮纯化得到硝化纤维<sup>[20]</sup>,用 EA-IRMS 测定  $\delta^2H$  和  $\delta^{18}O$ 。⑤脂肪酸。样品经过酸化和甲酯化,用  $C_6H_{14}$  萃取后分层得到含脂肪酸甲酯的样品<sup>[21]</sup>,用 GC-IRMS 测定  $\delta^{13}C$ 。⑥多环芳烃。在样品中加入无水硫酸钠,用正己烷-丙酮混合溶剂索氏抽提,转换为二氯甲烷溶剂,用凝胶渗透色谱净化淋洗液,浓缩后用 GC-IRMS 测定  $\delta^{13}C$ <sup>[22]</sup>。⑦正构烷烃。样品用二氯甲烷-甲醇混合溶剂超声、离心,提取上清液,用  $N_2$  吹干,萃取物经硅胶柱被分离为烷烃<sup>[23]</sup>,用 GC-IRMS 测定  $\delta^{13}C$ ,GC-TC-IRMS 测定  $\delta^2H$ 。

## 3 沉积物样品

表层沉积物样品用采泥器采集,去除石头、塑料、杂草后装入密封袋中冷冻干燥保存。根据实验目的,对样品进行相应的前处理。①总 C/N 和有机 C/N。将样品真空冷冻干燥后研磨过 100 目筛,用 EA-IRMS 测定总  $\delta^{13}C$  和总  $\delta^{15}N$ ;取适量研磨后的粉末样品,加入盐酸去除无机碳<sup>[24]</sup>,清洗至中性后冷冻干燥,捣碎研匀得到粉末样品,用 EA-IRMS 测定有机 C/N 同位素( $\delta^{13}C_{org}$  和  $\delta^{15}N_{org}$ )。②多环芳烃。在样品中加入无水硫酸钠和铜片,用二氯甲烷索氏萃取,萃取液经化学反应得到芳香烃组分,用二氯甲烷洗脱,将洗脱液氮吹浓缩,用 GC-C-IRMS 测定多环芳烃单体的  $\delta^{13}C$ <sup>[25]</sup>。③磷酸盐。早期样品提取主要采用 SEDEX 法,后期有研究者在此基础上针对不同样品进行了提取方法的改进<sup>[26]</sup>,获得的固体  $Ag_3PO_4$  样品用 EA-IRMS 测定  $\delta^{18}O_p$ 。④多氯联苯(PCBs)和多溴联苯醚(PBDEs)。将样品与中性氧化铝和弗罗里硅土混合,用 Ace-Hex 混合溶液索氏抽提,经复合酸性硅胶柱后用 Hex-Dcm 混合溶液洗脱,再用复合氧化铝硅胶柱和弗罗里硅土柱分别净化收集 PCBs 和 PBDEs 洗脱液,经旋蒸浓缩,用  $N_2$  吹至近干,异辛烷定容<sup>[27]</sup>,用 GC-IRMS 测定有机物的  $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{37}Cl$  和  $\delta^{81}Br$ 。⑤脂肪酸。样品经脂肪酸提取、纯化、衍生化得到脂肪酸甲酯<sup>[28]</sup>,用 GC-TC-IRMS 测定  $\delta^2H$ 。⑥正构烷烃。样品经过提取和纯化<sup>[29]</sup>得到正构烷烃产物,用 GC-IRMS 测定  $\delta^{13}C$ ,用 GC-TC-IRMS 测定  $\delta^2H$ 。

#### 4 土壤样品

土壤的稳定同位素检测可用于生态系统循环和来源分析研究。采集土壤样品时,应按照需求确定采样深度,浅表面土壤的划分更细。表层土壤受人类和生物活动干扰较强,一般采集地表下 2 cm ~ 3 cm 的土壤,此层土壤的有机质稳定,样品采集后须去除石头、杂草等杂质。土壤水宜采集根系集中的土层或者土壤剖面,浅层土壤宜采集表层 2 cm 以下的土壤,样品瓶用封口膜密封,于 -20 °C 保存<sup>[13]</sup>。根据实验目的,对样品进行相应的前处理。①碳酸盐 C、总 C/N 和有机 C/N。将样品风干或于 70 °C 烘干后过 100 目筛,用 GasBench-IRMS 测定碳酸盐  $\delta^{13}\text{C}$ 、总  $\delta^{13}\text{C}$ 、总  $\delta^{15}\text{N}$  和有机 C/N ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  和  $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ ) 的测定参照沉积物方法。②  $\text{H}_2\text{O}$ 。鲜土样或冰冻保存的土样均可用真空抽提系统 (Li-2000 型) 处理,用 EA-IRMS 测定  $\delta^2\text{H}$  和  $\delta^{18}\text{O}$ 。③土壤 DOC 和微生物 MBC。用  $\text{K}_2\text{SO}_4$  提取样品,浸提液经处理变成粉末,用 EA-IRMS 测定  $\delta^{13}\text{C}$ <sup>[30-31]</sup>。④多环芳烃。将过 100 目筛的样品加入固相萃取柱,经有机试剂多次淋洗得到洗脱液<sup>[32]</sup>,用 GC-IRMS 测定多环芳烃单体的  $\delta^{13}\text{C}$ 。⑤磷酸盐。早期常用 Hedley 法<sup>[33]</sup> 提取不同形态的磷,后在此基础上提取方法有所改进<sup>[34-40]</sup>,用 EA-IRMS 测定  $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ 。⑥铵盐、硝酸盐和亚硝酸盐。用化学方法将样品中 3 种无机氮转化为  $\text{N}_2\text{O}$ ,用 Pre-con-IRMS 测定  $\delta^{15}\text{N}$ ,前处理可参照文献方法<sup>[37]</sup>。⑦正构烷烃。样品经 5A 分子筛吸附,环己烷-正戊烷混合溶剂洗脱、分离、富集<sup>[38]</sup>,用 GC-IRMS 测定正构烷烃单体的  $\delta^{13}\text{C}$ 。⑧苯系物。通过抽气使样品中的苯系物通过 Tenax TA 管吸附<sup>[39]</sup>,经热脱附后,用 GC-IRMS 测定苯系物单体的  $\delta^{13}\text{C}$ 。

#### 5 水样

水是重要的天然溶剂,物质可以通过水在自然界与人类生态系统之间循环,水的稳定同位素测定可用来研究污染源和整个生态系统的物质循环过程。降水(雪)样品应在雨(雪)发生期采集,采集和存储过程均要避免水分蒸发。当地下水无法直接采集时,可用深层土壤水、泉水或井水替代。样品采集后立即用不透水薄膜密封,液体水样于低温 (3 °C ~ 4 °C) 保存<sup>[13]</sup>。根据实验目的,对样品进行相应的前处理。①可溶性无机 C。水样去除悬浮颗粒物后,用 Gasbench II -IRMS<sup>[40]</sup> 或 CRDS 测定

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ <sup>[41]</sup>。②  $\text{H}_2\text{O}$ 。海水汽化蒸馏后经离子交换树脂过滤,淡水直接经离子交换树脂过滤,达到较低的电导率<sup>[40]</sup>,用 Gasbench II -IRMS 或 EA-IRMS 测定  $\delta^2\text{H}$  和  $\delta^{18}\text{O}$ 。③磷酸盐。水样经化学反应和过滤得到磷酸盐沉淀粉末<sup>[26]</sup>,用 EA-IRMS 测定  $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ 。④硝酸盐。水样中的  $\text{NO}_3^-$  经离子交换树脂和不同的化学试剂分两次处理,得到不同处理模式下的两种  $\text{AgNO}_3$  粉末<sup>[42]</sup>,分别用 EA-IRMS 测定  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{15}\text{N}$ 。⑤氨基氮。水样过滤去除悬浮物,进行 DON、KTN 消解预处理,有机质中的氨基氮转变为铵盐形式进行蒸馏、吸收、干燥等预处理<sup>[43]</sup>,用 EA-IRMS 测定  $\delta^{15}\text{N}$ 。⑥无机氯。将水样过滤,测定  $\text{Cl}^-$  浓度后,经沉淀提纯得到  $\text{AgCl}$ ,再与碘甲烷反应得到氯甲烷<sup>[44]</sup>,用 GC-IRMS 测定  $\delta^{37}\text{Cl}$ 。⑦硫酸盐。将水样过滤,经沉淀提纯得到  $\text{BaSO}_4$ <sup>[45]</sup>,用 EA-IRMS 测定  $\delta^{34}\text{S}$ 。⑧邻苯二甲酸酯。水样经正己烷液液萃取<sup>[46]</sup>,萃取液用 GC-IRMS 测定邻苯二甲酸酯单体的  $\delta^{13}\text{C}$ 。⑨氯代烷烃、甲苯和氯甲苯。将固相微萃取与 GC-IRMS 联用<sup>[47]</sup>,测定水中挥发性有机单体的  $\delta^{13}\text{C}$ 。⑩氯霉素。水样经硅烷化衍生<sup>[48]</sup>,氯霉素用 GC-IRMS 测定单体的  $\delta^{13}\text{C}$ ,用 GC-TC-IRMS 测定单体的  $\delta^2\text{H}$ 。⑪悬浮颗粒物。用滤膜过滤水样,滤膜上颗粒物的处理和检测参照沉积物方法。

#### 6 生物样品

生物用自己的方式适应环境、改变环境,生物体内稳定同位素的测定可用于环境变化<sup>[49]</sup>、溯源<sup>[50]</sup>、食物链<sup>[51]</sup> 和污染源等研究<sup>[52]</sup>。昆虫可用采样器采集,样品先用盛有乙酸乙酯<sup>[49]</sup> 或无水乙醇<sup>[53]</sup> 的采样瓶处理,在 8 h 内置冰箱中于 -20 °C 保存。水域生物样品的采集可以参考李峥等<sup>[51]</sup> 和徐军等<sup>[54]</sup> 的方案,鸟类生物样品的采集可以参考李继荣等<sup>[55]</sup> 的方法。根据实验目的,对样品进行相应的前处理。①脂质体。将生物组织粉碎研磨成粉,加入甲醇-氯仿混合溶液超声,经去离子水超声清洗后烘干。脱脂处理会影响  $\delta^{15}\text{N}$  的测定,未经脱脂的样品用 EA-IRMS 测定  $\delta^{15}\text{N}$ ,脱脂后的样品用 EA-IRMS 测定  $\delta^2\text{H}$  和  $\delta^{13}\text{C}$ ,也可以用 LC-IRMS<sup>[50]</sup> 测定  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{15}\text{N}$ 。②脂肪酸。生物组织粉末样品经脂肪提取后发生甲酯化反应<sup>[56]</sup>,产物用 GC-IRMS 测定脂肪酸单体的  $\delta^{13}\text{C}$ 。③氨基酸。提取生物样品中的氨基酸,经生化得到易气化的

产物<sup>[57]</sup>,用GC-IRMS测定氨基酸单体的 $\delta^{15}\text{N}$ 。④蛋白。牛奶样品经离心脱油脂、酸化反应、过滤得到酪蛋白<sup>[58]</sup>,用EA-IRMS测定 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ ;肉类样品用索氏抽提器提取粗脂肪,剩余物质为粗蛋白<sup>[59]</sup>,用EA-IRMS测定 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 。⑤甲醛。生物样品粉碎后,其含有的甲醛与DNPH发生衍生化反应<sup>[52]</sup>,用GC-IRMS测定 $\delta^{13}\text{C}$ 。⑥骨胶原。骨头样品经过清洗、冻干、研磨、盐酸浸泡、NaOH浸泡、冲洗、浓缩、冷冻干燥<sup>[60]</sup>后得到骨胶原样品,用EA-IRMS测定 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 。

## 7 地质样品

地质样品稳定同位素的测定可用于了解岩石、矿物、流体的成因与物质来源<sup>[61]</sup>。地质样品较为复杂,应按种类采集和前处理。①矿石。选择有代表性且纯度高的矿石部分,破碎研磨过200目筛,用GasBench-IRMS测定碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 。硫同位素样品加 $\text{Cu}_2\text{O}$ ,在高温真空条件下变为 $\text{SO}_2$ ,用EA-IRMS<sup>[62]</sup>或LA-MC-ICP-MS<sup>[63]</sup>测定 $\delta^{34}\text{S}$ 。矿石 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的测定分别参照《水中氢同位素的锌还原法测定》(DZ/T 0184.19—1997)和《硅酸盐及氧化物矿物中氧同位素组成的五氟化溴法测定》(DZ/T 0184.13—1997)<sup>[63]</sup>。②原油。原油加石油醚过夜、沉淀后得到脱沥青质组分,经柱分离,饱和烃和芳烃馏分分别用正己烷和苯冲洗,非烃馏分用乙醇冲洗<sup>[64]</sup>。饱和烃馏分用GC-IRMS测定单体的 $\delta^{13}\text{C}$ ,用GC-TC-IRMS测定单体的 $\delta^2\text{H}$ 。③天然气水合物的岩芯。真空收集DK1、DK2和DK钻孔采集的含天然气水合物的岩芯样品,在液氮中储存运输,根据形态和分布采取不同的处理方法<sup>[65]</sup>,单体烷烃用GC-IRMS测定 $\delta^{13}\text{C}$ ,用GC-TC-IRMS测定 $\delta^2\text{H}$ 。④化石。化石粉加酸去除碳酸盐,洗净后风干,用EA-IRMS测定有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ <sup>[66]</sup>。化石粉末样品用二氯甲烷-丙酮混合溶液索氏抽提,抽提物采用固相分离,淋洗液冲洗<sup>[67]</sup>,单体正构烷烃用GC-IRMS测定 $\delta^{13}\text{C}$ ,用GC-TC-IRMS测定 $\delta^2\text{H}$ 。⑤岩石。烃源岩样品预处理参照陈祖林等<sup>[68]</sup>的方法,用GC-IRMS测定芳烃类单体化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 。⑥冰芯。用冰芯包裹气体融化-再凝结提取装置提取冰芯包裹气体<sup>[69]</sup>,经高纯氮气流载入气体稳定同位素质谱测定 $\delta^{18}\text{C}$ <sup>[70]</sup>。⑦天然气和煤气。地质油气样品采用固相萃取<sup>[71]</sup>分离提取挥发性烃类化合物,用GC-IRMS测定单体烃的 $\delta^{18}\text{C}$ 。

## 8 结语

稳定同位素技术已被广泛应用于食品、药品、环境等领域。由于大多数样品不能满足直接进样的要求,需要进行分离、富集、衍生化、沉淀等前处理,将其转化为含有目标元素且满足仪器进样要求的形态或物质,因而样品的采集和前处理方法会直接影响研究结论。文章总结了目前常用于稳定同位素检测的环境样品采集和前处理方法,在此基础上加以完善,可以为开展鉴定、溯源、反应机理等研究提供技术支持。

### [参考文献]

- [1] 刘立新,周凌晞,夏玲君,等. 气体稳定同位素质谱法分析本底大气 $\text{CO}_2$ 的 $^{13}\text{C}$ 和 $^{18}\text{O}$ [J]. 环境科学学报,2012,32(6): 1299-1305.
- [2] 祁彪,崔杰华,王颜红,等. 大气 $\text{CH}_4$ 中碳稳定同位素组成的PreCon-GC/C-IRMS系统测定[J]. 核农学报,2009,23(6): 1036-1042.
- [3] 郭送军,谭吉华,文晟,等. 大气乙醛碳同位素分析方法的研究[J]. 环境监测管理与技术,2012,24(1): 32-37.
- [4] 余应新,文晟,冯艳丽,等. 亚硫酸氢钠和半胱胺衍生法测定大气甲醛中碳同位素的研究[J]. 分析化学研究报告,2006,34(6): 737-777.
- [5] 郭送军,文晟,谭吉华,等. 广州市大气典型羰基化合物碳同位素组成初探[J]. 环境化学,2009,28(2): 272-275.
- [6] 王佳妮,张晗,洪振宇,等. 热脱附-单体稳定同位素技术测定挥发性有机物[J]. 分析化学研究报告,2016,44(9): 1342-1347.
- [7] 朱坦,孙韧,张林,等. 大港地区大气颗粒物中多环芳烃分布及污染源识别的研究[J]. 中国环境科学,1998,18(4): 292-298.
- [8] 彭林,白志鹏,朱坦,等. 燃煤烟尘和机动车尾气中PAHs分子化合物的稳定碳同位素研究[J]. 中国矿业大学学报,2005,43(2): 218-221.
- [9] 张雯淇. 长三角大气颗粒物中硝酸盐的氮氧稳定同位素( $\delta^{15}\text{N}$ , $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\Delta^{17}\text{O}$ )示踪研究[D]. 南京:南京信息工程大学,2020:28-29.
- [10] KAWASHIMA H, KURAHASHI T. Inorganic ion and nitrogen isotopic compositions of atmospheric aerosols at Yurihonjo, Japan: Implications for nitrogen sources[J]. Atmospheric Environment,2011,45: 6309-6316.
- [11] 魏英,郭照冰,葛鑫,等. 硫氧同位素示踪南京北郊大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中硫酸盐来源[J]. 环境科学,2015,36(4): 1182-1186.
- [12] 郭送军,文晟,谭吉华,等. 2002年华北沿海特大沙尘单体长链正构烷烃的碳同位素组成[J]. 科学通报,2006,51(4): 436-441.
- [13] 林光辉. 稳定同位素生态学[M]. 北京:高等教育出版社,2013:33-34.
- [14] 刘晓宏,刘禹,徐国保,等. 树木年轮稳定同位素分析样品前

- 处理方法探讨[J]. 冰川冻土, 2010, 32(6): 1242 - 1250.
- [15] 杨旭升, 李安, 宋乐, 等. 元素分析 - 同位素比值质谱法同时测定蔬菜中碳、氮同位素的前处理方法优化[J]. 核农学报, 2020, 34(S1): 96 - 103.
- [16] 童成英, 何守阳, 丁虎, 等. 茶叶产地与品质的元素、同位素鉴别技术研究进展[J]. 生态学杂志, 2018, 37(5): 1574 - 1583.
- [17] 徐春英, 李玉中, 梅旭荣, 等. 小麦籽粒氨基酸碳氮稳定同位素的测定与分析[J]. 中国农业科学, 2009, 42(2): 446 - 453.
- [18] 孟靖, 张姗姗, 喻文娟, 等. 气相色谱 - 燃烧 - 同位素比值质谱法测定枸杞氨基酸  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$  值[J]. 分析实验室, 2019, 38(9): 1080 - 1084.
- [19] 张露, 赵妮, 戈建珍, 等. 基于稳定同位素技术的果草吸水深度研究: 以洛川塬不同果-草复合系统为例[J]. 草业科学, 2021, 38(4): 726 - 737.
- [20] 尚华明, 刘晓宏, 张瑞波, 等. 用于气候分析的树木年轮稳定同位素资料获取方法与质量控制[J]. 沙漠与绿洲气象, 2012, 6(1): 56 - 61.
- [21] 刘瑀, 姚敬元, 李颖, 等. 预处理方法对海洋微藻脂肪酸萃取量及其碳稳定同位素组成的影响[J]. 海洋环境科学, 2015, 34(3): 457 - 461.
- [22] 焦杏春, 王广, 叶传永, 等. 应用单体碳同位素分析技术探析农田土壤中多环芳烃的植物降解过程[J]. 岩矿测试, 2014, 33(6): 863 - 870.
- [23] 刘虎. 中国湖泊水生植物叶蜡氢同位素地球化学[D]. 北京: 中国科学地球环境研究所, 2019: 20 - 32.
- [24] 常文博, 李凤, 张媛媛, 等. 元素分析 - 同位素比值质谱法测量海洋沉积物中有机碳和氮稳定同位素组成的实验室间对比研究[J]. 岩矿测试, 2020, 39(4): 535 - 545.
- [25] 王小云. 南海沉积物中多环芳烃单体碳同位素的测定[D]. 成都: 成都理工大学, 2016: 49 - 51.
- [26] 杨小红, 张瑞雪, 王敬富, 等. 磷酸盐氧同位素示踪环境中磷的来源与转化: 原理、方法与应用[J]. 地球与环境, 2021, 49(3): 325 - 335.
- [27] 黄晨晨. 基于单体多维稳定同位素技术的沉积物中持久性有机污染物微生物厌氧降解研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2021: 30 - 32.
- [28] 刘岚. 我国典型潮间带沉积物中脂肪酸化学丰度及其氢同位素分布特征[D]. 西安: 陕西科技大学, 2021: 16 - 19.
- [29] 许元斌. 山西公海过去 15 ka 以来的湖泊沉积物长链正构烷烃单体碳/氢同位素及其古气候意义[D]. 兰州: 兰州大学, 2014: 16 - 18.
- [30] WU J, O'DONNELL A G. Procedure for the simultaneous analysis of total and radioactive carbon in soil and plant materials[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1997, 29: 199 - 202.
- [31] BLAGODATSKAYA E, YUYUKINA T, BLAGODATSKY S, et al. Turnover of soil organic matter and of microbial biomass under C3 - C4 vegetation change: Consideration of  $^{13}\text{C}$  fractionation and preferential substrate utilization[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2011, 43(1): 159 - 166.
- [32] 谢曼曼, 刘美美, 王淑贤, 等. 土壤中多环芳烃单体碳同位素分析的分离净化方法研究[J]. 岩矿测试, 2021, 40(6): 962 - 972.
- [33] HEDLEY M J, STEWART J W B, CHAUHAN B S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations[J]. Soil Science Society of America Journal, 1982, 46(5): 970 - 976.
- [34] ZOHAR I, SHAVIV A, KLASS T, et al. Method for the analysis of oxygen isotopic composition of soil phosphate fractions[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(19): 7583 - 7588.
- [35] TAMBURINI F, BERNASCONI S M, ANGERT A, et al. A method for the analysis of the  $\delta^{18}\text{O}$  of inorganic phosphate extracted from soils with HCl[J]. European Journal of Soil Science, 2010, 61: 1025 - 1032.
- [36] WEINER T, MAZEH S, TAMBURINI F, et al. A method for analyzing the  $\delta^{18}\text{O}$  of resin-extractable soil inorganic phosphate[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011, 25(5): 624 - 628.
- [37] 曹亚澄, 张金波, 温腾, 等. 稳定同位素示踪技术与质谱分析在土壤、生态、环境研究中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 2018: 128 - 143.
- [38] 张逐月, 刘美美, 谢曼曼, 等. 5A 分子筛吸附混合溶剂洗脱 - 气相色谱 - 同位素质谱分析土壤中正构烷烃单体碳同位素[J]. 岩矿测试, 2012, 31(1): 178 - 183.
- [39] 王世成, 李波, 孙辞, 等. GC-C-IRMS 测定污染场地土壤中苯系物单体碳同位素比值[J]. 环境监测管理与技术, 2021, 33(2): 46 - 48.
- [40] 王华, 吴夏, 蓝高勇, 等. Gasbench II - IRMS 稳定同位素质谱法高精度测定环境水体中  $\delta\text{D}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  同位素比值: 实验室间对比研究[J]. 地质学报, 2015, 89(10): 1804 - 1813.
- [41] 刘朔江, 杨庶, 刘梦梦, 等. 溶解无机碳稳定同位素分析样品的前处理方法及黄渤海夏季数据初步分析[J]. 环境化学, 2021, 40(7): 2115 - 2124.
- [42] 任玉芬, 张心昱, 王效科, 等. 北京城市地表河流硝酸盐氮来源的氮同位素示踪研究[J]. 环境工程学报, 2013, 7(5): 1626 - 1640.
- [43] 乔芳婷, 邢贝米, 张炜杰, 等. 污水中不同形态氮稳定同位素预处理方法探究[J]. 环境化学, 2017, 36(6): 1244 - 1254.
- [44] 刘君, 王莹, 苏媛娜, 等. 基于连续流同位素质谱的地下水无机物氮稳定同位素测试方法及影响因素研究[J]. 岩矿测试, 2021, 40(6): 80 - 89.
- [45] LIU C Q, LANG Y C, SATAKE H, et al. Identification of anthropogenic and natural inputs of sulfate and chloride into the karstic ground water of Guiyang, SW China: combined  $\delta^{37}\text{Cl}$  and  $\delta^{34}\text{S}$  approach[J]. Environ. Sci. Technol., 2008, 42: 5421 - 5427.
- [46] 吴珍, 刘慧, 黄咸雨, 等. 液液萃取对邻苯二甲酸酯单体稳定碳同位素比值分馏的影响初探[J]. 岩矿测试, 2012, 31(6): 1028 - 1032.
- [47] 张琳, 张永涛, 刘福亮, 等. 固相微萃取 - 气相色谱同位素质谱法测定水中挥发性有机物单体碳同位素[J]. 分析实验室, 2010, 29(4): 25 - 29.
- [48] 谢玲娟. 基于稳定同位素分析的水沙中氯霉素降解规律研究[D]. 武汉: 长江科学院, 2020: 24 - 30.

(下转第20页)