

# 海水和高含盐量水中稳定同位素的精度测量与准确度优化

# PICARRO

应用文章 (AN039)

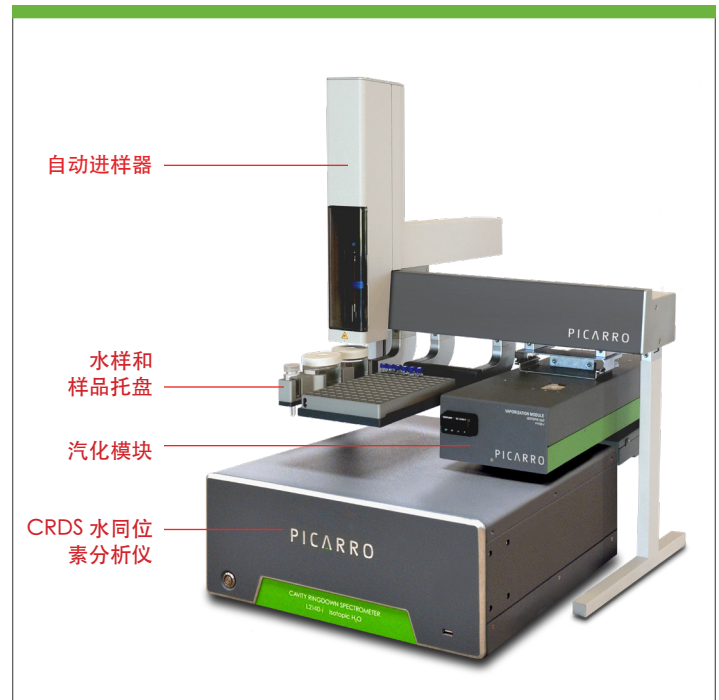
CRDS 水同位素分析仪系统专用盐衬管附件

## 摘要

水文学和海洋学领域的诸多应用需要精准地测量海水和高含盐量水中的水稳定同位素  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^2\text{H}$ 。光腔衰荡光谱 (CRDS) 分析仪能够对气相水同位素进行高精度测量。水样中的高含量溶解性总固体 (TDS) 会污染基于激光的光谱分析仪和外围设备, 对设备性能造成不利影响, 同时还需要经常进行清洁, 继而延长了停机时间。Picarro 盐衬管是一种使用简便、价格经济的附件, 能够保护同位素分析仪系统免受汽化器中盐积聚的影响。这种衬管可在几分钟内拆除、清洁和更换, 缩短了停机时间。Picarro 建议在每 24 小时的海水分析后对盐衬管进行清洁和更换。

## 水稳定同位素分析系统

Picarro 水稳定同位素分析系统 (右图) 用于分析离散水样品, 由自动采样器 (A0340)、高精度汽化器 (A0211) 和 L2130-*i* 或 L2140-*i* 光腔衰荡光谱 (CRDS) 水同位素分析仪组成。自动采样器会使用注射器从样品托盘中吸取少于 2  $\mu\text{L}$  的液态水, 并将其注入汽化器室。在此处, 液态水被汽化为气态, 并与载气 ( $\text{N}_2$  或零空气) 混合, 继而形成精确的、具有最佳浓度的水蒸汽。然后, 将水蒸汽缓慢释放至 CRDS 分析仪中以便分析。这会产生一种比同位素比值质谱仪 (IRMS) 更经济、更易用、通量更高的解决方案, 能够在水文学、海洋科学和古气候学等一系列研究应用中实现精准的同位素测量。



## 盐衬管附件

经证明, Picarro 水稳定同位素分析仪系统能够精准地测量海水 (含盐量高达 3.46%)<sup>1</sup> 和高含盐量水样品 (339.4 g/L)<sup>2</sup>。然而, 盐积聚可能会影响基于激光的光谱分析系统的精度、漂移和记忆效应。本应用说明介绍了 Picarro 盐衬管附件 (左图) 是如何保护同位素分析仪系统免受汽化器中盐积聚的影响, 以便实现最佳性能和精确测量效果。

<sup>1</sup> S.A. Walker et al., *Oxygen isotope measurements of seawater: A comparison of CRDS and IRMS*, *Limnology and Oceanography: Methods*

<sup>2</sup> Grzegorz Skrzypek and Douglas Ford, *Stable Isotope Analysis of Saline Water Samples on a CRDS Instrument*, *Environmental Science & Technology*

## 使用简便的不锈钢网插件

Picarro 盐衬管是一种价格经济的不锈钢网插件，可轻松快速地安装到 Picarro 高精度汽化器（右图）中。当注入溶解性总固体 (TDS) 高的水样在汽化器室内汽化时，衬管网格能够捕获高达 80% 的盐沉淀物。这显著减少了汽化器中盐的积聚，从而将海水分析的运行时间延长到 24 小时。这种插件可在几分钟内拆除、清洁和重新安装。

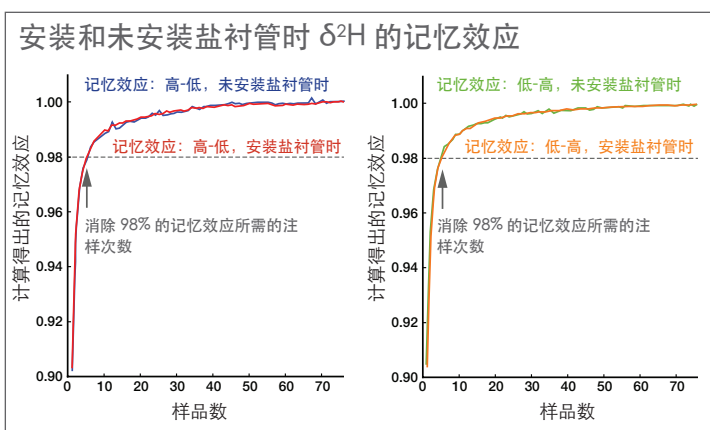
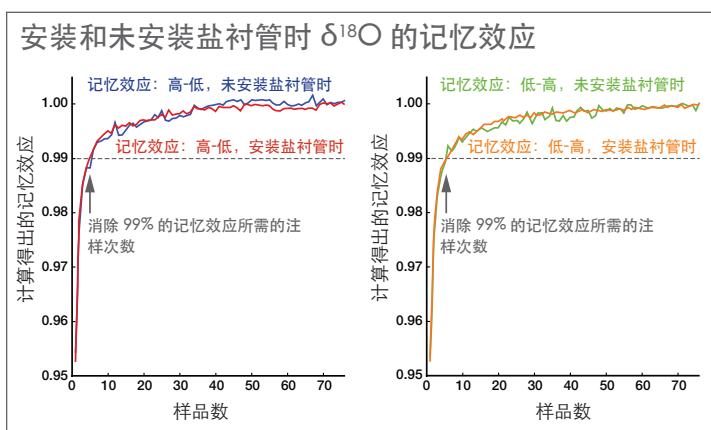


## 测试样品溶液

使用 1) 去离子水和 2) 盐度为 4% 的海水进行测试，从而确定在安装和未安装盐衬管时的记忆效应、精度和漂移。将 100% 去离子水、Kona Deep 瓶装水和 Instant Ocean 海盐进行混合，制备盐度为 4% 的样品溶液。对每种测试使用的特定测试方法及结果进行说明。

## 测试 1: 安装和未安装盐衬管时的去离子水

记忆效应测试图显示，在汽化器中安装和未安装盐衬管时，都需要注入相同数量的样品来消除  $\delta^{18}\text{O}$ （左下）中 99% 和  $\delta^2\text{H}$ （右下）中 98% 的记忆效应。总体而言，是否安装盐衬管基本不影响注样性能。



## 测试方法

对具有已知低同位素数值的第一个样品进行连续 76 次注样，然后对具有高同位素数值的第二个样品进行连续 76 次注样。每个图的 100% 数值（计算得出的记忆效应 = 1.00）由最终 30 次注样（47-76）的平均值计算得出。该计算方法最大限度地减弱了早期注样的记忆效应并保持相对大的样本尺寸。

记忆效应（高-低）: 已知低同位素数值的第一个样品的测量值 ( $d_{1m}$ ) 与第二个样品的计算值 ( $d_{2c}$ ) 之间的差值除以第一个样品的计算值 ( $d_{1c}$ ) 与第二个样品的计算值 ( $d_{2c}$ ) 之间的差值得出的百分比数值。记忆效应百分比 =  $(d_{1m} - d_{2c}) / (d_{1c} - d_{2c}) \times 100\%$ 。

记忆效应（低-高）: 已知高同位素数值的第二个样品的测量值 ( $d_{2m}$ ) 与第一个样品的计算值 ( $d_{1c}$ ) 除以第二个样品的计算值 ( $d_{2c}$ ) 与第一个样品的计算值 ( $d_{1c}$ ) 之间的差值得出的百分比数值。记忆效应百分比 =  $(d_{2m} - d_{1c}) / (d_{2c} - d_{1c}) \times 100\%$ 。

表 1 (下表) 显示, 在安装和未安装盐衬管时  $\delta^{18}\text{O}$  的精度和漂移都是相同的。在安装和未安装盐衬管时  $\delta^2\text{H}$  的精度也是相同的, 但安装盐衬管时  $\delta^2\text{H}$  漂移会更好一些。

表 1 – 安装和未安装盐衬管时去离子水的精度和漂移测试

	规格		未安装盐衬管时的测量值		安装盐衬管时的测量值	
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
精度 (%)	<0.025	<0.1	0.01	0.05	0.01	0.05
漂移 (%)	<0.2	<0.8	0.06	0.33	0.06	0.2

## 测试方法

在连续 160 次注样的过程中测量具有已知同位素数值的去离子水样品。

测试 1 结果: 由于精度、漂移、记忆性能基本保持不变, 因此去离子水的测量性能不会受到盐衬管插件的影响。

## 测试 2: 安装盐衬管时 4% 的海水溶液

表 2 (下表) 显示, 精度和漂移虽然会差于安装盐衬管时去离子水的测量值, 但仍然保持在水同位素系统规格范围内或非常接近这些规格。

表 2 – 安装盐衬管时 4% 海水溶液的精度和漂移

	规格		安装盐衬管时的测量值	
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
精度 (%)	<0.025	<0.1	0.03	0.08
漂移 (%)	<0.2	<0.8	0.13	0.33

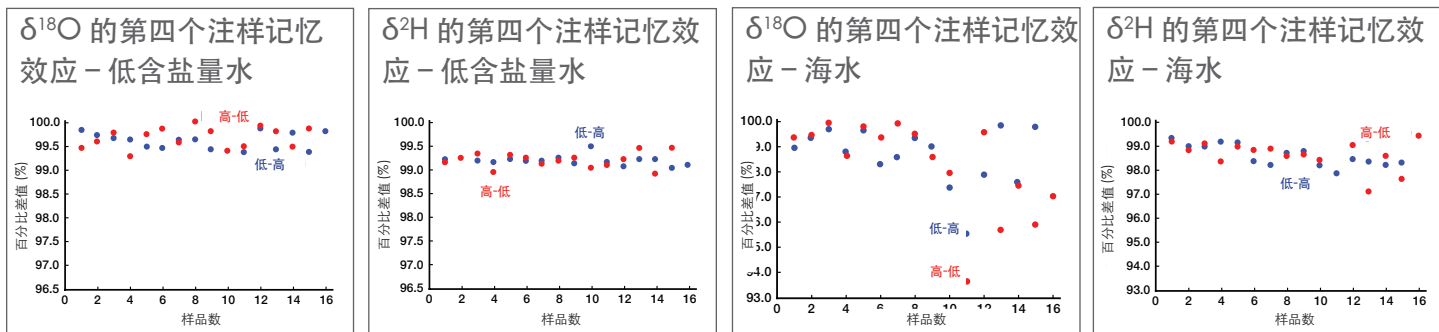
## 测试方法

在连续 160 次注样的过程中测量盐度为 4% 的海水样品。

测试 2 结果: 安装盐衬管时 4% 海水溶液的精度和漂移性能保持在水同位素系统规格范围内或非常接近这些规格。

## 测试 3: 安装盐衬管时的记忆性能评估

记忆效应测试图（左下）显示了  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^2\text{H}$  的两种低盐度水样之间的百分比差值。对于低盐度水，安装盐衬管时的记忆性能保持稳定。记忆效应测试图（右下）显示了  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^2\text{H}$  的两种海水样品之间的百分比差值。对于盐度为 4% 的海水，在共计 200 次注样（连续运行约 30 小时）后记忆性能开始下降。



### 测试方法

在两个  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^2\text{H}$  低盐度水样与两个  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^2\text{H}$  海水样品之间交替进行 10 次注样。对于  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^2\text{H}$  的低盐度水样品（左上）与  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^2\text{H}$  的海水样品（右上），显示每 10 次注样的第 4 次注样之间的百分比差值。

有关高-低和低-高测量值的百分比差值的相关释义，请参阅“测试方法 1”。

**测试 3 结果：**对于低盐度水，安装盐衬管时的记忆性能保持稳定。然而，对于盐度为 4% 的海水，在共计 200 次注样（连续运行约 30 小时）后记忆性能开始下降。这表明需要清洁和更换盐衬管。

### Picarro 盐衬管附件清洁建议事项

盐衬管会捕获高达 80% 的盐沉淀物（按重量计），以保护汽化器室免受盐积聚的影响。这确保了记忆效应、精度和漂移规格要求。Picarro 建议在每 24 小时的海水分析后对盐衬管进行清洁和更换，以防止水同位素分析仪系统性能因汽化器中发生盐积聚而下降。

与清洁汽化器室所需的时间（大约 24 小时）相比，清洁和更换盐衬管会最大限度地缩短停机时间（几分钟）。建议执行以下清洁步骤：

1. 执行与更换汽化器隔垫相同的程序从汽化器中拆下盐衬管；
2. 将盐衬管浸泡在热水中达 5 分钟，使盐积聚物溶解；
3. 使用去离子水冲洗盐衬管；
4. 对盐衬管进行干燥处理；
5. 如果仍然可以看到盐颗粒，则重复第一步。

如果主要清洁程序未完全溶解掉盐残留物，则尝试以下操作。

选择 1：将盐衬管放入去离子水浴中进行超声波清洁。

选择 2：将盐衬管浸泡在温和的酸性溶液（pH 值约为 2）中达 3 分钟，并用去离子水进行冲洗。