

CRDS技术在水同位素测量中的技巧及 应用案例

第一届中国同位素水文学论坛

陈晓峰

2020年11月03日

chenxf@cen-sun.com

Picarro公司简介

- Picarro的光腔衰荡光谱(CRDS)技术的发展为快速、原位测量痕量气体及同位素的测量提供了基础。
- Picarro广泛地应用在温室气体浓度及同位素、水汽浓度及同位素、土壤气体通量的精确测量中，结合同位素示踪、同位素标记、同位素稀释等方法研究从树叶到生态系统的不同尺度的问题。
- 以Picarro为工具的科研工作频繁地发表在Nature: Climate Change, Nature: the ISME Journal, PNAS, Functional Ecology, Oecologia, Soil Biology and Biochemistry等等高影响因子的期刊上。



Picarro&世纪朝阳 公司介绍

- 为温室气体、痕量气体以及稳定同位素的测量提供行业领先的解决方案，广泛应用于许多科学研究领域。
- 拥有或经斯坦福大学独家授权超过**45**个光腔衰荡光谱专利。
- 全球总部，包括研发与生产中心，位于美国加州的硅谷地区。公司已成立超过**20**年。
- 至今在全世界超过**60**个国家及地区部署了多于**3000**台的Picarro分析仪。
- 北京世纪朝阳成立于**2000**年，于**2019**年成为Picarro的一级代理商，负责**Picarro**产品的销售及售后服务。公司在北京、南京、广州均设立办事处，“卓越的技术，专业的服务”是我们的立身之本。



PICARRO

PARTNER SPOTLIGHT

In each edition of the Picarro Pulse, we aim to feature one of our Partner organizations. This quarter, we are pleased to introduce everyone to **Cen-Sun** in China.

PROFILE

Company name: Beijing Cen-Sun Technology Development Co., Ltd. (Cen-Sun)

Location: Beijing, China

Website URL: www.cen-sun.com

Picarro Partner since: 2019



AN INTERVIEW WITH JIJUN WANG (RICHARD), CEN-SUN'S CEO

Q: What is your primary business/market?

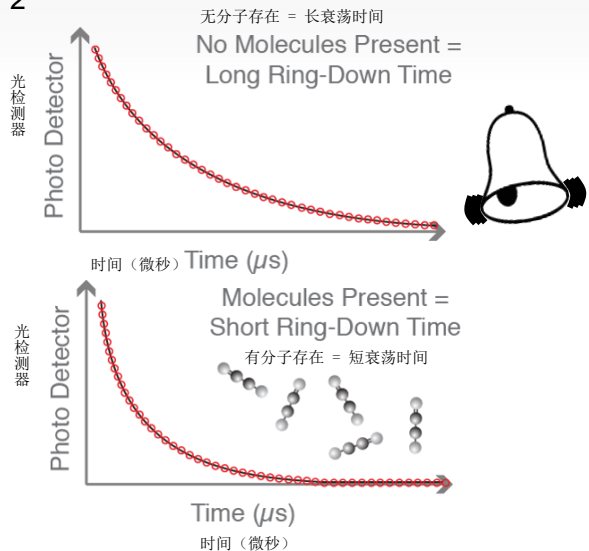
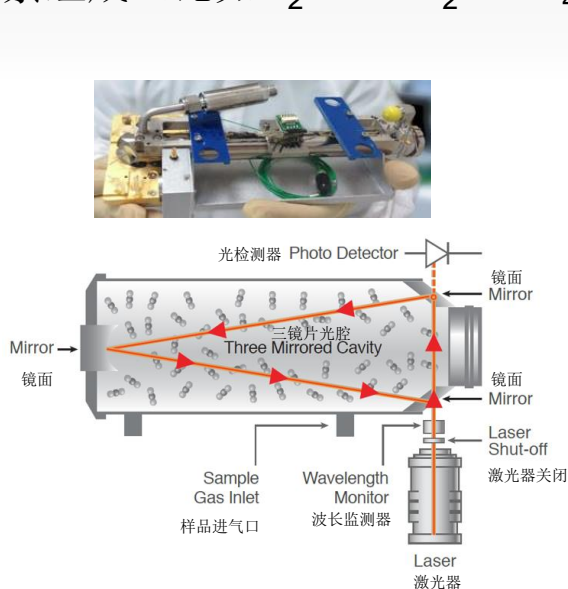
A: In the past, we mainly worked on distributing analytical instruments in the field of Chemistry and Chemical Engineering, new materials, Biotech and Pharmaceutical, and Environment. After adding the line of CRDS products, we entered the ecology and environment market, focusing mostly on air, water and soil

PICARRO

Picarro光腔衰荡光谱技术

光腔衰荡光谱学(CRDS): 测量时间, 而非吸收强度

光腔衰荡光谱技术利用气态分子独特的红外吸收光谱来量化浓度及同位素组成 (比如 H_2O 、 CO_2 、 CH_4 、 N_2O)。



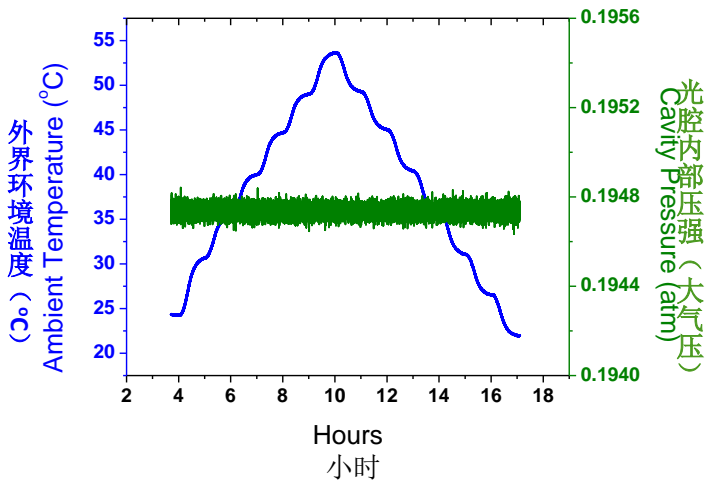
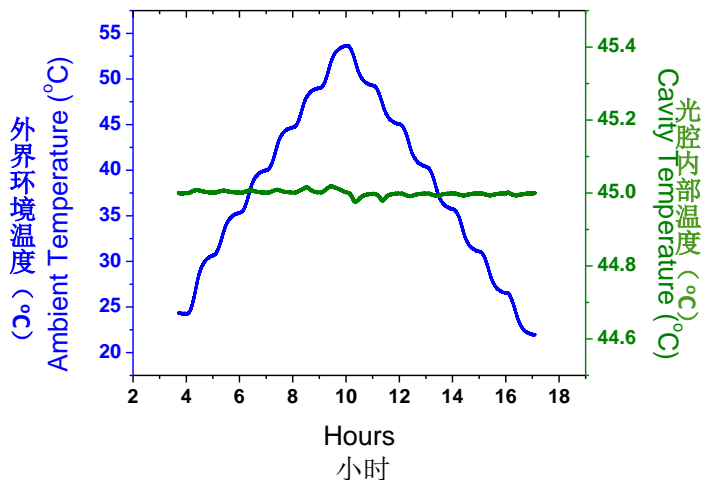
- 三镜片小光腔 ~ 体积约35毫升: 更好的漂移性能, 更快的响应时间
- 有效长光程 (> 10公里): 更低的检测下限
- 基于时间的测量: 噪声更小, 精度更高

久经考验的性能 - 温度与压强控制的重要性

严格控制光腔内部的环境条件，这样即使外界条件突然发生大变化（比如说把温度提高约30°C），对仪器的内部环境也不会有影响：

光腔温度稳定性 ($\pm 0.005\text{ }^{\circ}\text{C}$)

光腔压强稳定性 (± 0.0002 大气压)



* 将分析仪置于人工环境试验箱中，控制箱内温度上升（然后再下降），在整个过程中让分析仪测量同一瓶压缩气体。

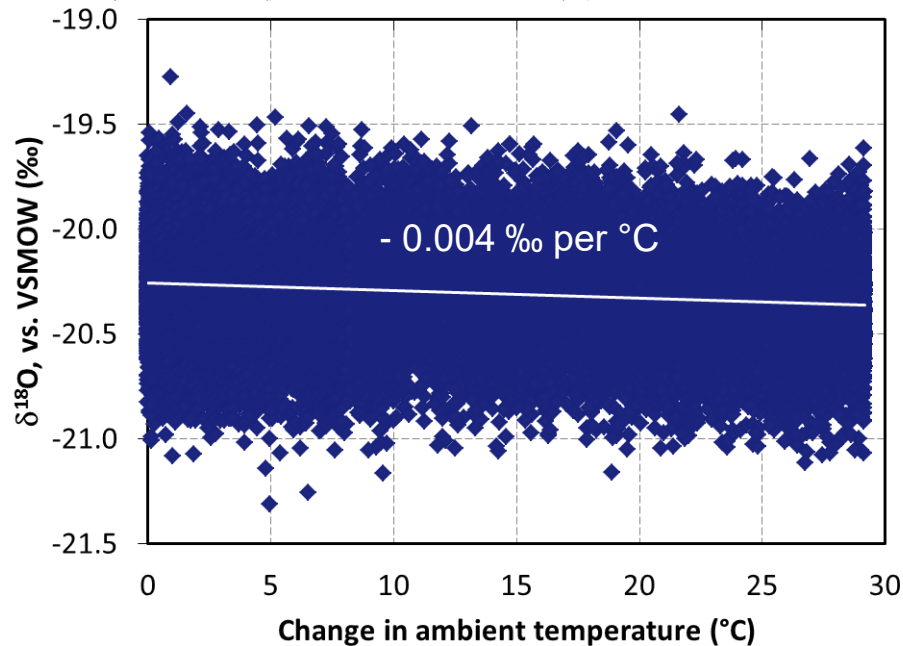
环境温度的变化对 $\delta^{18}\text{O}$ 的测量无影响

30° C 的环境温度变化对 $\delta^{18}\text{O}$ 没有显著影响

- 采集数据长达约8小时
- 任何与温度相关的变化都在分析仪的噪声范围之内

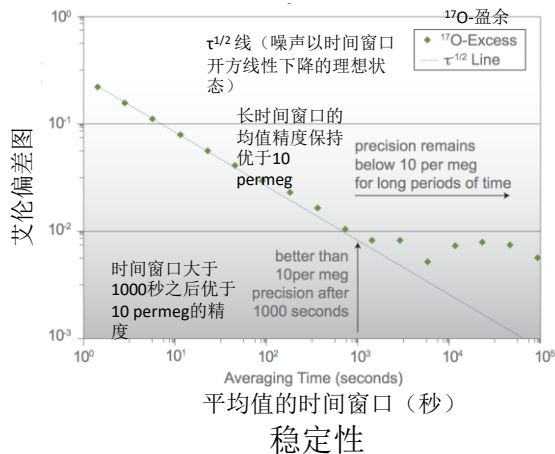
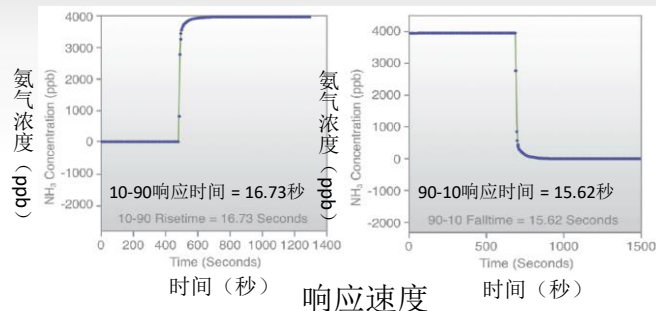


* L2130-i 有代表性的数据



是什么让Picarro与众不同？

- 仪器设计制造追求最高的性能，长期漂移最低。
 - 最优能达到ppt级别的灵敏度。
 - 把用户端的仪器校正降到最少甚至没有。
- **Picarro**是如何实现同类产品中最卓越的测量？
 - 以**基于时间测量**的技术来获得高质量的吸收光谱。
 - **独有的波长监测器**保证了无扭曲的光谱频率轴。
 - **精准**的温度和压力控制。
 - 对被测组分进行**水汽浓度影响的更正**，使得测量在变化的湿度下能保持稳定。
 - 精选**制造分析仪所用的材料**以优化仪器响应时间与归零时间。
 - 受其他气体的**干扰最小**。
 - 以**产品质量驱动**的制造工艺专注于仪器性能的一致性和可靠性。



PICARRO

Picarro水同位素的配置及应用领域

水同位素产品线

L2130-i 最受欢迎的三相水同位素分析仪($\delta^{18}\text{O}$ 和 δD)，
不管在实验室还是在野外。

L2140-i 水中三种氧同位素与 δD 的高精度测量与研究。

与相关周边配件：

- 高精度水蒸气仪
- 自动进样器用于液体注射
- 标样传输模块 (SDM)
- 微燃烧模块 (MCM)
- 感应加热模块 (IM)
- 连续液态水进样器 (CWS)
- ChemCorrect™
- 气液双模式套件



配置方案

SDM 用于环
境水汽
生态水文学
大气科学



L2130-i or L2140-i



CWS 用于连续实
时液态水分析
独有的技术
水文学
海洋学



IM 用于结合水
独有的技术
植物生理学
生态水文学
食品掺假鉴定



MCM 用于植物与土壤水
独有的技术
生态水文学



蒸汽仪及自动进样器
用于液态水与水汽分析
同位素实验室
水文学 海洋学 古气候学

PICARRO

CRDS技术在测量水同位素中的挑战和建议

水同位素用户的挑战和建议

用CRDS或任何其他激光技术测量水同位素，都面临着挑战：

1. 测样速度...记忆效应
2. ^{17}O -盈余的精度
3. 水样有机物污染...光谱干扰
4. 含盐样品有盐分残留
5. 所有系统都会随时间而漂移...校准问题
6. 水会挥发...妥善保存标样
7. 移动部件可能会坏掉...针筒的寿命

有用的参考文献包括：

- Picarro community: http://www.picarro.com/community/community_info
- van Geldern and Barth (2012), L&O: Methods, 10, 1024–1036
- LIMS for Lasers
- Wasenaar, Coplen and Aagarwal (2014), Environmental Science and Technology, 48, 1123-1131

Picarro水同位素快速测样技术

Picarro液体水同位素分析仪标准高精度模式测样速度较慢，每天只允许测试27个样品。

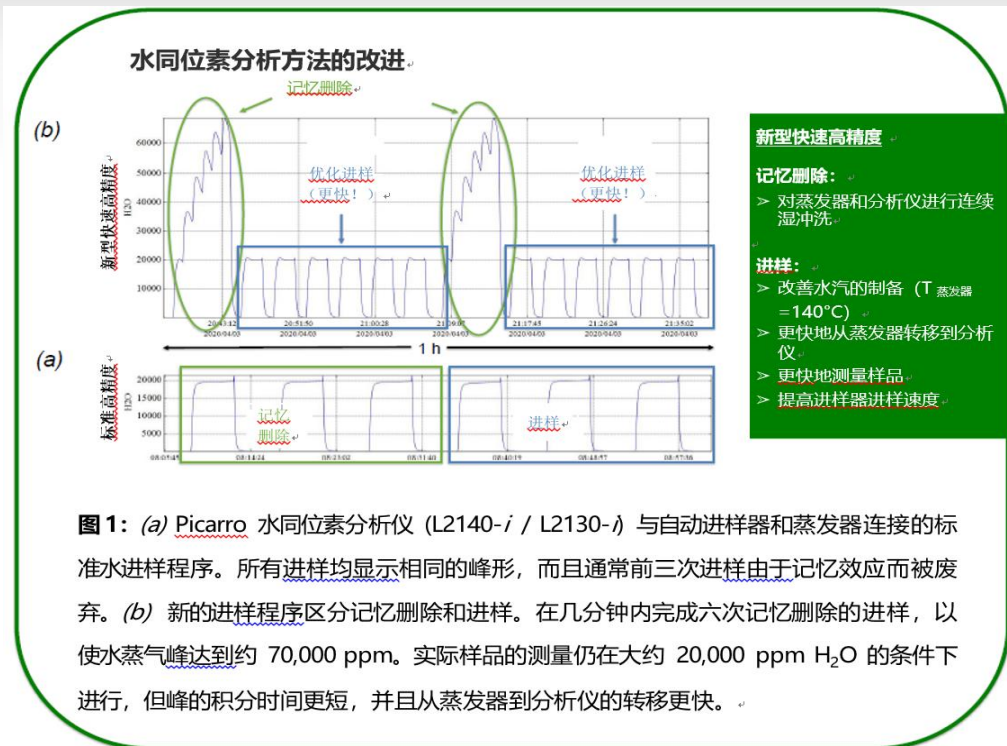
为了提供更高的测样速度，Picarro目前正在研究两种新的测量模式。这些新的模式大大降低记忆效应,因此,总测量时间减少2 - 3倍。

Mode	Injection volume [μL]	Injection time [min]	Samples/day	δ ¹⁸ O precision [‰]	δD precision [‰]
Typical Performance					
HP/Standard mode	1.8	54	27	0.01	0.05
Express mode	1.8	28	60	0.01	0.05
Survey mode	2.5	9.5	150	0.05	0.11
Current specifications	1.8	54	27	0.025	0.1

记忆效应的去除

Picarro优势-大多数同位素测量技术都受到样品对样本记忆的影响:

- 稳定的
- 可重复的
- 最重要的是, 可预测的
- 在四次注射后, 我们保证我们的分析仪能达到:
 - 98% 的最终真实 δD 值
 - 99% 的最终真实 $\delta^{18}O$ 值



PICARRO

L2140-i

^{17}O 盈余, $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$

为什么要测量 ^{17}O 盈余？

L2140-i: 为何要测三种氧同位素与 ^{17}O -盈余?

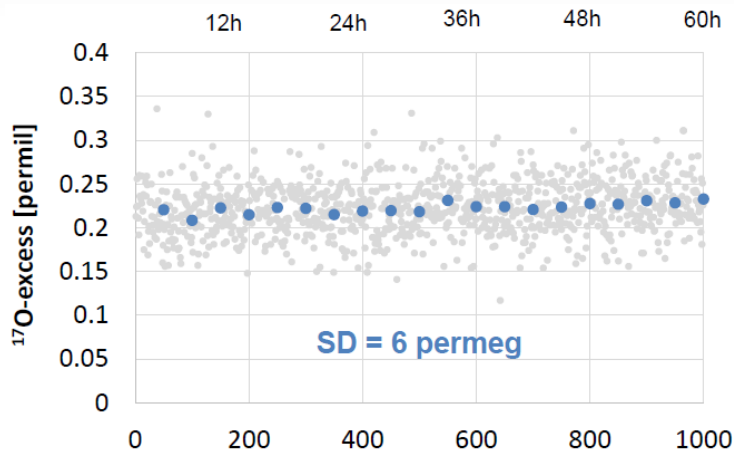
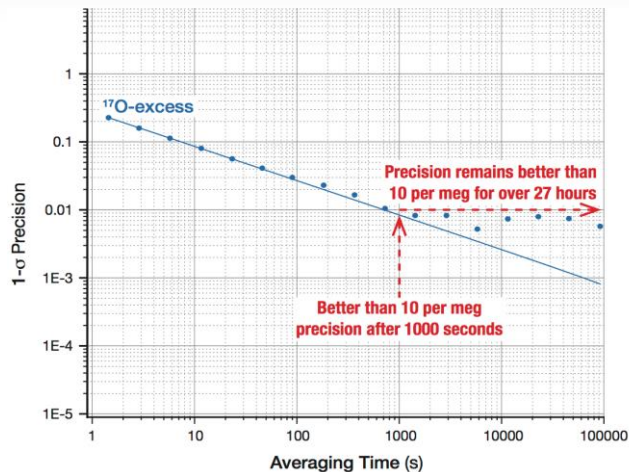
- ^{17}O -盈余三氧同位素数据已被用于限制研究气象学过程、植物分级分离分馏过程、动物代谢以及其他各种物理和化学过程。而仪器测量精度是成功将这种有前景的新型示踪技术剂成功应用于一系列科学问题的关键。
- 单测 $\delta^{17}\text{O}$ 是没有什么用的:
 - 所有偏好 ^{18}O 的自然过程，都是两倍于对 ^{17}O 的影响
 - 结果就是 $\delta^{17}\text{O} \sim 0.5 \delta^{18}\text{O}$
- 如果 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{17}\text{O}$ 都能测定到一个足够的精度， ^{17}O 的小异常就比较明显了：

$$^{17}\text{O} - \text{盈余} = \delta'^{17}\text{O} - 0.528\delta'^{18}\text{O}$$

- 当前测量 ^{17}O -盈余的技术复杂、昂贵且耗时：
全球 < 10个实验室用传统的IRMS技术来测定 ^{17}O -盈余。

^{17}O -盈余

- 迄今为止，CRDS 的 ^{17}O -盈余测量精度只达到10-15 permeg。利用新的测样方法，它可以达到更好的精度。改进的方法不需要任何硬件更改，而仅需要修改进样程序。



使用新的进样程序进行水中 ^{17}O -盈余测定的重现性试验。灰色数据点为单次进样的 ^{17}O -盈余值（每次进样需要3.7 min, SD=30 permeg）。蓝色数据点为50次进样的 ^{17}O -盈余值的平均值。50次进样的平均值的标准偏差仅为6 permeg。

应对水分析时光谱干扰的两种方法

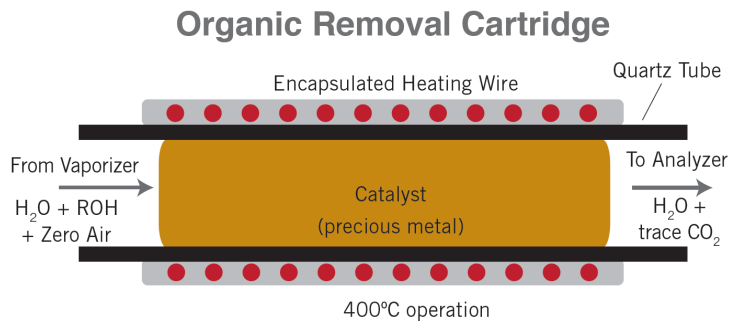
1) ChemCorrect™

- 识别和标记光谱干扰的软件
- 用甲醇和乙醇溶液测试，直到：
5% EtOH, 0.1% MeOH 和其他化合物

Sample	Name	Calibrated 40% MeOH	Calibrated 40% EtOH	CH3OH	CH4	Other
02	EtOH/OW	9.90	9.90			
03	EtOH/OW	4.97	17.97			
03	EtOH/OW	-31.48	-345.15			
04	EtOH/OW	-4.90	-41.90			
1	EtOH/OW	1.99	1.99			
2	EtOH/OW	1.99	1.99			
3	EtOH/OW	1.99	1.99			
4	EtOH/OW	1.99	1.99			
5	EtOH/OW	1.99	1.99			
6	EtOH/OW	1.99	1.99			
10	EtOH/OW	1.97	-4.12			5.5x10 ⁻¹¹
11	EtOH/OW	1.96	-36.99			
12	EtOH/OW	1.99	-34.99			
13	EtOH/OW	1.99	-34.99			
14	EtOH/OW	1.99	-34.99			
15	EtOH/OW	1.99	-34.99			
16	EtOH/OW	1.99	-34.99			
17	EtOH/OW	1.99	-34.99			
18	EtOH/OW	1.99	-34.99			
19	EtOH/OW	1.99	-34.99			
20	EtOH/OW	1.99	-34.99			
21	EtOH/OW	1.99	-34.99			
22	EtOH/OW	1.99	-34.99			

2) 微燃烧模块 (MCM)

- 通过燃烧有机物产生二氧化碳和水来消除在线有机干扰
- 与高精度汽化仪直连 (A0211)



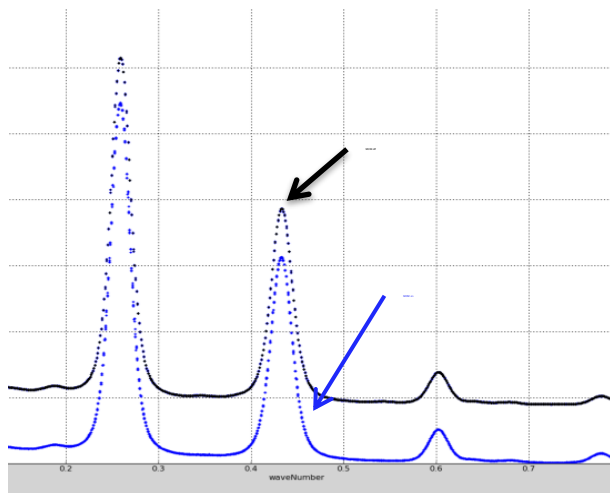
附有MCM的汽化仪后部

MCM在线时的精细光谱

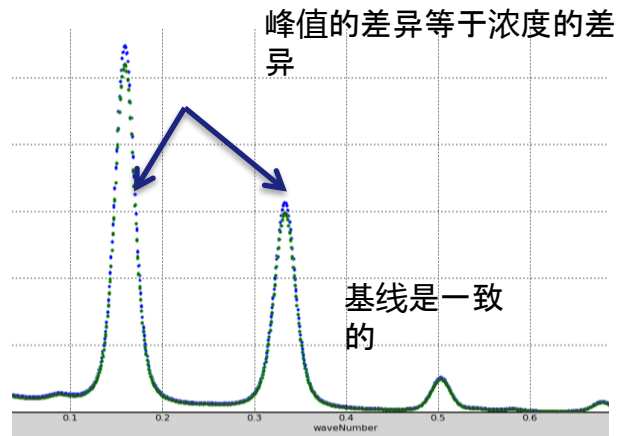
- 高分辨率数据显示，MCM如何破坏性地消除干扰，如乙醇和甲醇



受污染的样品在MCM 打开和关闭时候的光谱

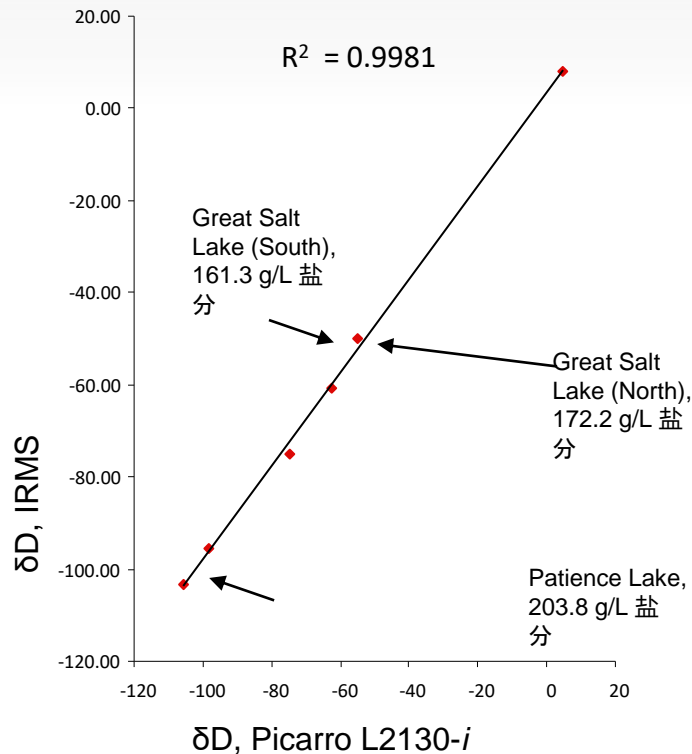


受污染样品与干净样品在MCM打开时的比较



MCM开启后，与真实同位素值的偏差不超过0.1‰和0.2‰，同未使用MCM测量时的偏差相差两个数量级。

Picarro汽化仪 - 优良的高盐耐受性



- Picarro和IRMS数据的比较结果很好
- 美国、加拿大和非洲内陆盐湖的6个样品
- 高精度汽化仪可测试总盐度达20%的样品
- 每1000次注射需要清理下汽化仪中的盐分累积

盐衬管 (C0354)

测量高盐分水样而不会弄脏汽化仪

- 带盖沿的不锈钢网片
 - 插入汽化器注入口
 - 可清洗，可重复使用
 - 可沉淀超过80%的注射样中的盐份
 - 保护汽化器免受盐的影响，减少清洗频率和停机时间。
-
- 测试高盐样品时选择10微升注射器；
 - 测试过程中穿插测试去离子水，放置针头堵塞。



PICARRO


校准策略
二级标样

为什么要用二级标样?

- 三种国际水标样:
 - VSMOW2 – 维也纳标准平均海水2
 - SLAP2 – 标准南极轻降水2
 - GISP – 格陵兰冰盖降水
- 国际一级标准昂贵, 样品有限 (20 mL需要约\$250)

	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)	^{17}O -excess (‰)	$\delta^{17}\text{O}$ (‰)
VSMOW2	0 ± 0.02	0 ± 0.3	0	0
SLAP2	-55.50 ± 0.02	-427.5 ± 0.3	0	-29.6968
GISP	-24.76 ± 0.09	-189.5 ± 1.2	0.022 ± 0.011	-13.16 ± 0.05


Defined and accepted by IAEA


Needs to be defined; currently
only peer-reviewed
(Schoenemann et al., 2013)

为什么要用二级标样？

- 每个实验室可以制定自己的二次标准或工作标准：
 - 局部降水(是个变量)
 - 当地自来水(是个变量，与当地降水相关：-5至-20‰)
 - Kona Deep, Destiny深海水(~0‰)
 - 来自高山地区的雪或冰(同位素贫化)
 - 从全球各地的同事那里取水(是个变量)
- 从Picarro获得的一年二级水标样供应：
 - 50毫升的水标样可填充约30个2mL的A/S小瓶或约200个250 ul A/S瓶
 - 2毫升小瓶最多可用一周
 - 250微升的小瓶可用3-4天
- 三级标准用于监测漂移程度 (例如，本地自来水)

感谢你的关注

Thanks for your attention

欢迎关注世纪朝阳公众号，关注更多Picarro应用及使用方法！



世纪朝阳