

植物样品中稳定碳同位素的 EA-IRMS 系统分析方法

崔杰华, 祁 彪, 王颜红

(中国科学院沈阳应用生态研究所, 农产品安全与环境质量检测中心, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:通过多组实验对比, 分析并讨论了利用元素分析仪-稳定同位素比率质谱仪(EA-IRMS)联用技术测定植物样品中碳同位素比值的实验条件。初步建立了植物样品中稳定碳同位素组成的分析方法, 同时对系统分析的稳定性和精密度等进行了检验分析。结果表明: 当 IRMS 真空度为 7×10^{-8} kPa, 高压 3.0 kV, EA 系统 Carrier-He 载气流量在 $90 \sim 100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, Conflo-He 载气压力为 80 kPa, 氧喷条件为 $110 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 使用 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ 作为 EA 氧化柱氧化剂填料, 在严格控制样品残余和本底空白的条件下, 植物样品的测定精密度为 $\pm 0.20\%$, 测定值与给定值偏差 0.01% 。

关键词:元素分析仪-稳定同位素比率质谱仪系统(EA-IRMS); 植物样品; 稳定碳同位素

中图分类号: O 657. 63; O 613. 71; O 562. 6 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2008)01-24-06

Measurement of Stable Carbon Isotopic Composition of Plant Samples by EA-IRMS System

CUI Jie-hua, QI Biao, WANG Yan-hong

(*Inspection and Testing Center for Agro-product Safety and Environment Quality, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*)

Abstract: The stable carbon isotope composition in plant is a powerful tool for studying on carbon cycle, biogeochemistry and paleoenvironment. Element analysis-isotope ratio mass spectrometry (EA-IRMS) technology is a simple and precise method for measuring stable carbon isotopic composition. EA-IRMS technology was applied to determine carbon isotope composition of sample from environmental and geological fields. The suitable conditions for plant samples measurement on experimental results were chiefly ascertained through comparisons. Moreover, stability and linearity of EA-IRMS system, accuracy and precision of measurement were discussed and analysed. The results show that the measurement precision of carbon isotopes can be less than $\pm 0.2\%$ and the deviation of the measurement value is 0.01% when 7×10^{-8} kPa of the vacuum, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ oxidation furnace, $90\text{-}100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ of carrier-He flow rate, 80 kPa of Conflo-He pressure and $110 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ of oxygen injection.

Key words: elementary analysis-isotope ratio mass spectrometers (EA-IRMS); plant sample; carbon isotope

碳元素是主要的生命元素和自然组分,对生命体功能乃至整个生态系统的功能都起着非常重要的作用。碳稳定同位素在地质,环境,生物,农业以及生态系统等各领域的工作中都有着越来越广泛的应用。植物中稳定碳同位素分析是近年兴起的一项快速,可靠的技术^[1]。利用稳定碳同位素技术可以揭示植物中碳元素循环过程中所包含的物理,化学,代谢以及气候和环境等许多方面的信息^[2]。目前,对于植物中稳定碳同位素比值的分析和测定,报道较为详细、系统的方法尚不多见。

碳同位素分析的基本原理是在高温下以过量的氧气将样品中的碳元素氧化为 CO_2 ,然后将分离纯化得到的纯净 CO_2 气体送入质谱,测定其 $\delta^{13}\text{C}$ 值。与传统的多循环分析系统、通用分析系统以及密闭安瓶法^[3]相比较,EA-MS 方法简化了繁琐的前处理手续,大大降低了人为造成的试验误差,具有快速、高效、便捷的优点。而且 EA-MS 联用技术在湖海沉积物以及悬浮颗粒物等样品的碳,氮同位素测定中均能达到较好的精确度和准确度^[4-6]。随着近年来元素分析仪-质谱仪(EA-MS)联用技术的兴起和发展,稳定碳同位素的分析方法也得到了长足、快速的发展。本试验旨在确定采用 EA-IRMS 联用技术测定植物样品的稳定碳同位素的一般性试验条件及系统的稳定性,并针对植物样品稳定碳同位素测

定过程中应注意的一些问题进行探讨和分析。

1 试验仪器与原理

1.1 仪器构成

EA-IRMS 分析系统主要由三部分组成:Flash EA 1112 型元素分析仪,配有 AS200 型自动进样器;连续流接口装置 Conflo III;Thermo Finnigan DELTAplus XP 稳定同位素比率质谱仪(IRMS),装置结构示于图 1;这三部分仪器装置均为美国 Thermo Finnigan 公司产品。

Flash EA 1112 主要由氧化柱、还原柱、吸水柱和分离柱等部分构成,其主要功能是将样品中的碳转化为 CO_2 ;Conflo III 通过整流将 CO_2 引入 IRMS,构成了 EA-IRMS 的进样系统;IRMS 由离子源、质量分析器、离子流检测器、真空系统、供电系统和数据处理系统等部件构成,主要用以进行稳定性碳同位素的分析。

1.2 试验原理简述

被测样品在锡舟的紧密包裹下通过 AS200 被送入 EA 氧化柱中,样品在过氧环境中瞬间高温分解,形成的含碳、氮、氧、硫等各成分的混合气体在高纯氦气(99.999%)的运载下依次通过还原柱、吸水柱和分离柱进入进样系统 Conflo III;在此过程中,样品中的碳最终转化成 CO_2 ,并通过色谱分离柱与其他气体分离、纯化; CO_2

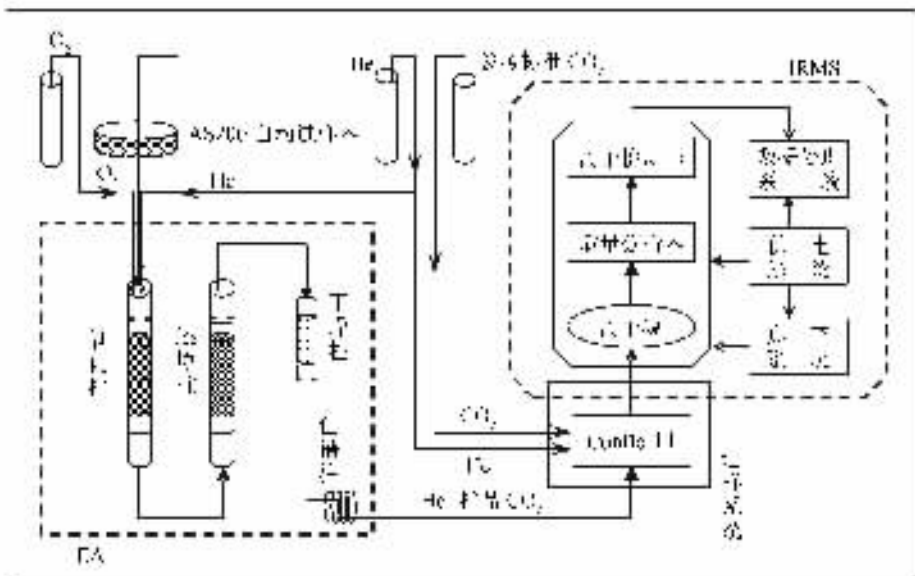


图 1 EA-IRMS 系统主要装置结构

Fig. 1 Main structure of EA-IRMS system

经过 Conflo III 整流后在高纯氦气(99.999%)的运载下被送入 IRMS 的离子源中;离子源将 CO_2 样品中的原子、分子电离成为离子,质量分析器将离子按照质荷比的大小分离开,以离子检测器测量、记录离子流强度,用高纯 CO_2 (99.995%) 作为参考标准,得出质谱图;最后通过数据处理系统进行计算,测得样品的碳同位素比值。

2 试验方法

2.1 样品制备和称样原则

2.1.1 样品制备 为了准确测定植物中的碳同位素比值,需要将植物样品按照一定的要求进行处理和制备。将植物样品清洗干净,等间距置于 $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱中干燥 12 h。同时,样品在干燥过程中要注意防止因局部过热而导致表面炭化。将充分干燥后的植物样品粉碎,并使之混合均匀,用玛瑙研钵研磨至 0.250 mm (60 目) 以下,常温干燥保存,备用。

2.1.2 称样原则 植物样品中富含碳素,因此称样量不宜过大。一般情况,植物样品的称样量要求其形成的 CO_2 离子流强度应在标准参考气的离子流强度线性范围之内,因此,就需要根据不同植物样品中碳含量以及被测气体进入 IRMS 所产生的离子流强度大小来确定样品的称样量。本方法在确定以 $1.5\sim 5\text{ V}$ 作为实验测定的线性范围时(参见 3.1),根据预试验统计,通常以植物碳素平均含量为 40% 计,样品适宜的称样量一般应在 $0.1\sim 0.25\text{ mg}$ 之间为宜。

此外,由于植物样品称样量较小,在将称取的样品以锡舟包裹时,要特别注意锡舟包裹的紧密性。称样时,在锡囊中称量好样品后,用弯曲的镊子将锡囊置于洁净平磁板上,并用镊子轻轻镊紧锡囊侧壁使之闭合;以侧面平置锡囊,用一只镊子压住其底部,以另一只镊子的扁平面适当用力刮压锡囊使之侧壁完全闭合成扁平状;然后将其叠成小方块或小圆球状,并将其压紧。注意每折叠一次需用镊子扁平面用力挤压其折叠面,尽量将锡舟中的空气排挤干净,否则空气中的 CO_2 会影响到样品测定值的准确性。

2.2 载气条件的确定

EA-IRMS 系统使用两路高纯氦气作为载气:一是 Carrier-He 载气,输送样品燃烧生成的气体经 EA 进入 Conflo III,以 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 计量流量;二是 Conflo III-He 载气,将样品气体和标

准参考气体经 Conflo III 被交替输送到质谱仪,以压力单位 kPa 计量。载气的流量影响到样品产生的离子流强度、样品峰的峰形以及本底值的情况,因此要首先确定适量的载气条件。

2.2.1 Conflo III-He 载气条件的确定 Conflo III-He 载气在一定程度上影响着测定灵敏度,而对测定精度影响极小^[7]。通入 60kPa 的标准 CO_2 气体($\delta^{13}\text{C}$ 值为 -24.340),改变 Conflo III-He 压力,对应产生的离子流强度和 $\delta^{13}\text{C}$ 值示于图 2。

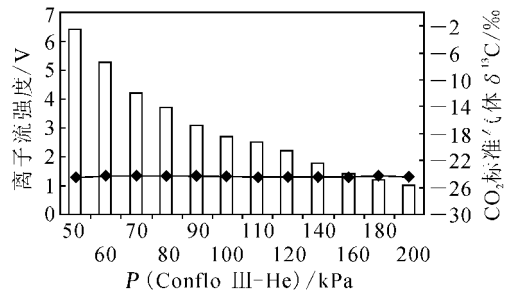


图 2 Conflo III-He 压力对离子流强度和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响

Fig. 2 Influence of different pressures of Conflo-He for ion intensity and $\delta^{13}\text{C}$

改变 Conflo III-He 载气压力,等量进入 IRMS 的标准 CO_2 气体所产生的离子流强度随着载气压力的增大而逐渐衰减,而同位素比值基本没有变化。Conflo III-He 压力由 50 kPa 增加到 110 kPa,离子流强度衰减了 60% 以上,其灵敏度和精密密度差别在质谱线性变化范围内。

在测定植物样品时,如果使用较大的 Conflo-He 载气压力,可能使样品反应产生的 CO_2 被大幅度稀释,离子流强度过小,达不到质谱要求的线性范围;而过小的载气压力又往往使得样品峰加宽拖尾,造成样品气体的残留,同样影响测定准确度。考虑这两方面影响,为了保证足够的离子流强度,同时兼顾较好的峰形,Conflo III-He 载气压力选择 80 kPa 比较理想。

2.2.2 EA 系统 Carrier-He 载气流量的确定

Conflo III-He 压力恒定为 80 kPa,改变 Carrier-He 流量,测定一组等量的相同植物样品 SN001,其样品离子流强度和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化示于图 3。

样品离子流强度总体呈非线性递减,在 $80\sim 90\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时降幅很大,其对灵敏度的影

响较大。而随着载气流量增大,在一定程度上起到了从内部“封堵”EA 气路漏点的作用,降低了测量本底,提高了测定准确度。在 $90\sim 100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,样品离子流强度和 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对稳定。此后,随着流量增大,空白校正幅度也在变小,从而使 $\delta^{13}\text{C}$ 值略微偏小。

加大 Carrier-He 载气流量既降低本底又稀释样品,利弊兼有。对于碳含量较高的植物而言,所产生的离子流强度一般较大,对样品的稀释影响很小,加大 Carrier-He 流量降低本底干扰的方法是可行的。因此测定植物样品时选择 $90\sim 100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 流量值,可使反应样品的离子流强度进入仪器的线性较好的范围。

2.3 氧喷条件的确定

上述两种载气条件确定后,准确称取 6 份植物样品各 $(0.20\pm 0.05)\text{ mg}$, 分别在 $80、90、100、120、130\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 5 种不同氧喷条件下试验,记录样品进样后连续反应产生的离子流强度,考察样品是否反应完全,结果列于表 1。氧气喷入量较小时,第一次反应产生的离子流强度较小,且在第二次反应时有 $40\sim 80\text{ mV}$ 的残留量;而在 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 喷量以上时,第一次反应即可完全。可见,加大氧气喷量也是增加对植物样品氧化程度的一种有效手段,而过大的氧气喷入量对还原炉有损害,氧喷量只需保证样品完全反应即可。因此设置 EA 1112 系统 $110\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的氧喷量对于植物样品测定较为合适。

2.4 参考气条件的确定

参考气和样品进样量的大小是影响 $\delta^{13}\text{C}$ 值

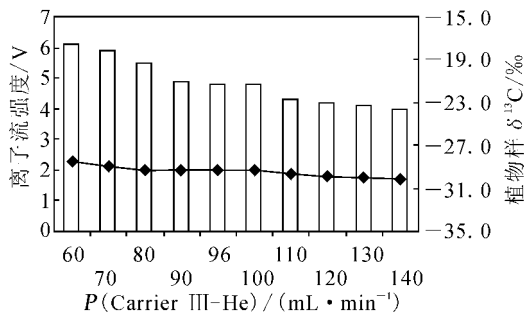


图 3 Carrier-He 压力对离子流强度和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响

Fig. 3 Influence of different pressures of Carrier-He for ion intensity and $\delta^{13}\text{C}$

表 1 不同氧气喷量对反应的影响
Table 1 Influence of different oxygen injections

氧气喷入量 /($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	离子流强度/V	
	第一次反应	第二次反应
80	3.25	0.08
90	3.98	0.04
100	4.34	0.02
110	4.36	0
120	4.37	0
130	4.36	0

的另一关键因素。比较参考气进样量与样品进样量的变化情况,参考气进样量的离子流强度在 $2\sim 5\text{ V}$ 时所测碳同位素误差均小于 0.05% ;参考气流量过高,容易造成本底值升高,影响本次或下次样品的测定值,同时样品的离子流强度相对偏低,也会造成测定值产生偏差;参考气流量过低,样品离子流强度相对偏高,同样会产生测定值的偏差。因此,参考气流量控制在 $110\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 为最佳,同时通过对 Conflo III 装置上参考气压力调整,使进样量的离子流强度在 $2\sim 5\text{ V}$ 。

2.5 EA 系统温度的确定

氧化温度直接影响到样品是否充分被氧化,从而关系到 $\delta^{13}\text{C}$ 值的稳定性。设置 Conflo III-He 压力为 80 kPa , EA 系统 Carrier-He 流量为 $96\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 氧喷量为 $110\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 参考气流量为 $110\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 测定一组等量 $(0.20\pm 0.05)\text{ mg}$ 植物样品 SN001, 在不同氧化温度下反应,记录样品进样后连续反应产生的离子流强度和 $\delta^{13}\text{C}$ 值,考察样品是否反应完全,结果列于表 2。

植物样品中的碳元素几乎都是有机态碳,无碳的矿物包裹体,所以相对易于氧化充分。由表 2 可以看出, $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时植物样品即可充分氧化,无残留,与曹蕴宁等^[8] 研究结果相一致。且在温度达到 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值更趋于稳定,不会产生碳同位素分馏。基于对植物样品的充分氧化,同时考虑到仪器系统对温度的要求, EA 1112 系统开机通 Carrier-He 载气恒定 2.5 h 后升温,设置氧化柱温度为 $980\text{ }^\circ\text{C}$, 还原柱温度为 $640\text{ }^\circ\text{C}$, 分离柱温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 对植物样品有机碳的氧化和 CO_2 气体的纯化分离能达到较好的效果。

表 2 不同氧化温度对反应的影响

Table 2 Influence of different oxidation temperatures

氧化温度/℃	第一次反应		第二次反应	
	离子流强度/V	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	离子流强度/V	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$
550	3.89	-28.167	0.07	-34.334
650	4.10	-28.373	0.04	-32.563
750	4.24	-29.065	0.02	-35.456
850	4.31	-29.285	0	—
950	4.36	-29.302	0	—
980	4.35	-29.298	0	—
1 000	4.35	-29.297	0	—

2.6 氧化炉氧化剂填料的选择

EA 氧化柱通常选用的氧化剂填料主要有两种:氧化铜-铜 (CuO/Cu) 和氧化铬-氧化钴 ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$), 根据所测定样品的不同, 选择其中之一作为填料。但据研究报道, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的氧化能力优于 CuO/Cu , 用 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ 作为氧化柱填料能够更为真实地反映样品的同位素组成^[7], 而且相对于氧化铜柱, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ 柱在高温下不易破裂^[9]。此外, 通过长期实验观察发现, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ 柱对于植物样品氧化较为完全, 同时氧化剂使用时间也较长, 还具有便于清理、更换的优点。所以, EA 装置的氧化柱选用 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ 作为氧化剂填充料更为有效。

3 结果与讨论

3.1 EA-IRMS 系统的稳定性及线性范围

在确定的 EA-IRMS 系统条件下, 连续测定 10 组标准 CO_2 气体相对于工作标准高纯 CO_2 气体的 $\delta^{13}\text{C}$ vs wst 值, 统计 EA-IRMS 系统的稳定性和线性范围, 结果列于表 3。计算其标准偏差为 0.018‰ (稳定性指标), 达到仪器所要求的 0.05‰ 范围, 故系统稳定性可靠。

在 EA-IRMS 系统条件相同的情况下, 对 10 组不同进气量的标准 CO_2 气体进行测定, 其不同离子流强度的 $\delta^{13}\text{C}$ 值列于表 4。从表 4 中可以看出, 离子流强度范围为 1.0~7.5 V, 其总体线性 $R=0.045\text{‰}/\text{V}$, 符合仪器指标 $0.06\text{‰}/\text{V}$ 。通常以 1.5~5 V 作为实验的线性范围, 其线性指标 $R=0.029\text{‰}/\text{V}$, 优于总体线性。

3.2 氧化柱氧化能力的变化及其累积影响

根据试验观察和重复连续测定检验, 本试验

表 3 EA-IRMS 系统的稳定性

Table 3 Stability of EA-IRMS system

标准峰组数	相对于工作标准 CO_2 比值
	$/(\delta^{13}\text{C} \text{ vs wst})/\text{‰}$
1	-0.02
2	0.01
3	-0.02
4	-0.03
5	0.00
6	0.02
7	0.01
8	-0.01
9	-0.02
10	0.02
标准偏差	0.018

所确定的系统条件可使一般植物样品完全反应。对于植物样品, 氧化柱氧化能力的下降速度很慢, 远低于土壤等样品测定时的下降速度。

在测定 300 个植物样品后发现, 碳同位素比值和平均值之间未出现显著偏差, 样品残余的离子流强度最大达到 100 mV。氧化炉中的 Cr_2O_3 颜色无明显变化, Co_3O_4 稍有变黑。经重复使用表明, 未变色的 Cr_2O_3 依然有较强的氧化能力。而 Co_3O_4 变色是因为与含硫和含卤素物质反应所致^[8], 所以测定植物样品并不会导致氧化柱的整体氧化能力迅速下降。测定后期出现较小的偏差, 主要是因柱内堆积有一定量的灰烬, 使样品与氧化剂不能充分接触, 造成少量残留, 从而影响到下一个样品的测定值。因此, 可在产生残留的样品反应后进行放空氧化, 使其残留完全反应, 以减小这种累积效应, 一般 2~3 次氧化后, 其残留基本会被消除完全。但这种重复氧化的

方法也只是在一定程度上减小影响,要保证氧化柱的氧化能力,及时清理氧化柱中的样品灰烬是非常必要的。此外,要在测定一定批次的样品后及时更新氧化柱的氧化剂填料,才能保证样品测定结果的准确性。

3.3 EA-IRMS 系统测定植物 $\delta^{13}\text{C}$ 的准确度和精密度

在本试验所确定的系统条件下,分别于 2006 年和 2007 年分两次称取 8 份等量的国际标准物质 Urea($\delta^{13}\text{C}$ PDB=45.38‰)和 8 份等量的同一植物样品 SN002,进行连续测定,其测定值列于表 5。

由表 5 可知,EA-IRMS 系统两次测定碳同位素准确度均为 $45.38‰ - 45.37‰ = 0.01‰$;对植物碳稳定同位素两次测定的精密度均在 $\pm 0.20‰$ 以内,符合仪器测定要求,且具有较好的短期和长期重现性。

表 4 EA-IRMS 系统的线性

Table 4 Linearity of EA-IRMS system

标准峰组数	离子流强度 /V	相对于工作标准 CO_2 比值 /($\delta^{13}\text{C}$ vs wst)/‰
1	0.98	0.13
2	1.54	0.07
3	2.08	0.04
4	2.79	0.02
5	3.64	0.01
6	4.48	-0.01
7	5.10	-0.05
8	6.09	-0.09
9	6.68	-0.15
10	7.55	-0.22
线性	$\delta^{13}\text{C}$ vs wst = -0.0452 V + 0.16	

表 5 EA-IRMS 系统测定植物 $\delta^{13}\text{C}$ 的准确度和精密度

Table 5 Accuracy and precision of measurement of carbon isotopic composition in plant samples by EA-IRMS system

样品	Urea(2006 年)	Urea(2007 年)	SN002(2006 年)	SN002(2007 年)	
	1	45.25	45.49	12.89	12.83
	2	45.49	45.42	12.54	12.72
	3	45.39	45.48	12.61	12.55
$\delta^{13}\text{C}$ vs PDB	4	45.36	45.26	12.89	12.79
/‰	5	45.46	45.54	12.86	12.58
	6	45.27	45.25	12.61	12.80
	7	45.50	45.29	12.93	12.88
	8	45.27	45.26	12.55	12.65
参考值	-45.38±0.17		—		
准确度和精密度(n=8)	-45.37±0.10	-45.37±0.12	-12.74±0.17	-12.73±0.12	

注:实验测定值准确度和精密度以 mean±SD 格式表示,标准参考值为国际原子能机构(IAEA)公布值。

4 小 结

在本方法所用仪器配置下,EA-IRMS 系统测定植物样品中稳定碳同位素比值的适宜条件为:充分干燥植物样品,称样量 0.1~0.25 mg;EA1112 氧化柱以 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ 作氧化剂填充料,EA 系统开机通 Carrier-He 载气恒定 2.5 h 后逐步升温,氧化柱温度 980 °C,还原柱温度 640 °C,分离柱温度 40 °C,EA 系统 Carrier-He 载气流量 90~100 mL·min⁻¹,氧喷量 110 mL·min⁻¹;Conflo III-He 载气压力为 80 kPa;参考气流量控制在 110 mL·min⁻¹,使其产生的离

子流强度在 2~5 V 之间。

文献报道的对植物样品稳定碳同位素测定的偏差一般均在 0.2‰ 左右。在本试验条件下,测量精确度和重现性较好,完全满足测定要求。同时,与传统的离线分析系统相比较,本系统分析方法具有称样量小、样品前处理简化、氧化充分、系统稳定性更可靠、准确度和精密度高、分析更快速、便捷等特点,有利于对植物类样品中稳定碳同位素组成的高效测定和分析。

(下转第 41 页)

- MS evaluation of thymus (*Thymus vulgaris* L.) oil composition and variations during the vegetative cycle[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2002, 29(4): 691-700.
- [6] 张 继, 刘阿萍, 杨永利, 等. 百里香挥发性成分研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2004, 41(4): 890-892.
- [7] 白 岩, 刘 明, 魏春雁, 等. 百里香属植物化学成分研究进展[J]. 农业与技术, 1999, 19(5): 52-53.
- [8] 张知侠. 百里香芳香油化学成分的研究[J]. 西北农业学报, 2004, 13(3): 151-153.
- [9] 杨敏丽, 郝凤霞, 韩 军. 宁夏固原百里香挥发油化学成分的 GC-MS 研究[J]. 宁夏大学学报: 自然科学版, 2004, 25(4): 353-354.
- [10] 钟瑞敏, 王羽梅, 曾庆孝, 等. 芳香精油在食品保藏中的应用性研究进展[J]. 食品与发酵工, 2005: 93-94.
- [11] 何 坚, 孙宝国. 香料化学与工艺学-天然、合成、调和香料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995: 111-113.
- [12] 罗嘉梁, 宋永芳. 百里香精油化学成分研究[J]. 林产化学与工业, 1989, (3): 51.
- [13] Goodner K L, MAHATTANATAWEE K, PL-OTTO A, et al. Aromatic profiles of *Thymus hyemalis* and Spanish *Thymus vulgaris* essential oils by GC-MS/GC-O[J]. Industrial Crops and Products, 2006, 24: 264-264.
- [14] 国家药典委员会. 中国药典一部[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [15] HEDHILI L, ROMDHAN M, PLANCHE H, et al. Towards gas chromatography-mass spectrometry coupling protocols for both identifying and quantification essential oils of *Thymus capitatus* Hoff et Link[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1 064(1): 129-134.
- [16] 杨荣华. 百里香精油挥发性成分的研究[J]. 中国调味品, 2001, (9): 22-24.
- [17] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986.
- [18] 吴剑峰, 叶桂存, 王天玲. 天然药物化学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2003: 167-177.

=====

(上接第 29 页)

参考文献:

- [1] 冯虎元, 安黎哲, 王勋陵. 环境条件对植物稳定碳同位素组成的影响[J]. 植物学通报, 2000, 17(4): 312-318.
- [2] FURQUHAR G D, EHLERINGER J R, HUB-ICK K T. Carbon isotope discrimination and photosynthesis [J]. Ann Rev Plant Physical Plant Mal Bial, 1989, 40: 503-537.
- [3] 郑永飞, 陈江风. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 28-29.
- [4] VIZZINI S, SARA G, MICHENER R H, et al. The role and contribution of the seagrass *Posidonia oceanica* (L.) Delile organic matter for secondary consumers as revealed by carbon and nitrogen stable isotope analysis[J]. Acta Oecologica, 2002, 23(4): 277-285.
- [5] KEVIN R C, BRIAN F. Small-sample methods for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ analysis of the diets of marsh meiofaunal species using natural-abundance and tracer-addition isotope techniques[J]. Marine Ecology Progress Series, 2002, 240: 85-92.
- [6] 曹建平, 黄奕普, 刘广山, 等. 海洋悬浮颗粒物中氮同位素的 EA-IRMS 法测定[J]. 台湾海峡, 2003, 22(1): 1-8.
- [7] 王 政, 刘卫国, 文启彬. 土壤样品中氮同位素组成的元素分析仪-同位素质谱分析方法[J]. 质谱学报, 2005, 26(2): 71-75.
- [8] 曹蕴宁, 刘卫国, 宁有丰, 等. 氧化条件对样品有机碳同位素测定的影响因素讨论[J]. 地球学报, 2005, 26(Sup): 55-56.
- [9] 邓广勇, 王 萍, 陆泽波. CHNS 元素分析仪燃烧反应管温度的设置及破裂原因分析[J]. 分析仪器, 1999, 3: 56-57.