

利用实验室间国际比对验证¹⁵N丰度的测定能力

曹亚澄*, 孙国庆, 黄 钺, 孙德玲, 朱明芳

(中国科学院南京土壤研究所, 土壤与环境分析测试中心, 江苏 南京 210008)

摘要:参加了由FAO/IAEA组织的全氮和¹⁵N丰度检测能力验证的实验室国际间的比对。两年的比对结果表明, 我们实验室对3个植株样品全氮和¹⁵N丰度的测定值与指定值十分吻合, 检测结果准确。此项计划的实施, 证明了本实验室的检测能力和在国际实验室间的水平

关键词:全氮百分含量; ¹⁵N丰度; 检测能力验证

中图分类号: O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1006-3757(2001)02-0067-04

在等同采用国际标准化组织和国际电工技术委员会共同制订的ISO/IEC导则25(1990)《校准和检测实验室能力的通用要求》的CNACL 201-99《实验室认可准则》中, 十分重视建立在实验室间比对(interlaboratory comparisons)之上的检测能力验证(Proficiency Testing)。它的主要目的在于确定某个实验室进行某个项目的检测能力, 以及监控实验室的持续能力, 并能识别实验室间的差别。中国实验室国家认可委员会(CNACL)规定, CNACL能力验证计划对于已获CNACL认可的实验室和申请CNACL认可的实验室, 以及其他获得国家质量技术监督局承认或授权的实验室是必须参加的。

中国科学院南京土壤研究所土壤与环境分析测试中心是经国家质量技术监督局批准的计量认证合格单位, 其开展的检测项目之一为“土壤和生态环境样品中碳、氧、氮元素稳定同位素的质谱分析”。自1999年开始, 我中心连续2年参加了由联合国粮农组织(FAO)和国际原子能机构(IAEA)组织的有关全氮和¹⁵N丰度检测能力验证的实验室国际间的比对, 称之为EQA(External Quality Assurance)计划。该组织从材料源中随机抽取次级样品, 同时分发给世界各国参加考核的实验室进行检测, 中国仅有我们实验室参加了此项考核。每年有3个植株盲样, 并设定参加考核实验室的代号。各实验室在完成检测任务后, 将结果返回该组织, 由她负责进行参比值

的确定, 能力统计量的计算和各参加实验室的检测能力的评价。在检测能力评价时, 一般采用Z比分数: $[Z] \leq 2$ 为满意; $2 < [Z] < 3$ 为有问题; $[Z] \geq 3$ 为不满意。也可采用图表显示其检测能力, 并表示出各个实验室检测结果间的差别。

1 实验方法

1.1 仪器设备

仪器为美国菲尼根(Finnigan)质谱公司生产的Finnigan MAT-251同位素质谱计, 其数据采集和处理系统已经过改造^[1]。该仪器现在既可用双样比较法精密测量氮同位素的比值, 也可用单路三束法测定生物样品的¹⁵N丰度。

1. 仪器为90°偏转磁质谱, 电离电压10 k eV, 加速电压10 kV, 分辨本领 $m/\Delta m = 200$ 。

2. 接收和测量 m/z 28、29和30离子流强度的放大器高阻值分别为 $3 \times 10^8 \Omega$ 、 $3 \times 10^{10} \Omega$ 、 $1 \times 10^{11} \Omega$ 。

1.2 样品制备

参照自编的《植株样品全氮和¹⁵N丰度分析的标准操作方法》进行FAO/IAEA所分发植株盲样的分析测定。

1. 用半微量凯氏(Semimicro Kjeldahl)法测定样品的全氮含量^[2]。称取0.2 g植株样品置于消化管中, 加入4 mL浓硫酸和1.32 g混合催化剂($K_2SO_4: CuSO_4 \cdot 5H_2O: Se = 100: 10: 1$), 在消化器内

* 通讯联系人。

消化. 待消化液呈清亮后再继续消煮 2 h. 在半微量玻璃蒸馏器中, 加碱蒸汽蒸馏分离出消化液中的铵, 并将其接收到 2 % 硼酸指示剂溶液中, 用硫酸标准溶液滴定, 测定样品中的全氮含量. 将滴定后经酸化的含铵硼酸溶液置于沸水浴中浓缩.

2. 用列敦伯尔(Rittenberg)法将铵转化成 N_2 . 吸取一定量的含铵溶液置于梨形反应瓶中, 于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下浓缩至干, 在自行设计的与质谱计进样口连接的制样装置上, 在真空条件下用次溴酸钠将铵氧化成氮气^[3,4]. 设置 U 型液氮冷阱去除水蒸汽和其它杂质气体.

1.3 质谱测量

按照单路测量计算机程序测定样品氮气的 ^{15}N 丰度, 当样品的 ^{15}N 丰度低于 5 % 时, 仅以 m/z 28 和 m/z 29 2 峰值计算; 当 ^{15}N 浓度高于 5 %, m/z 30 峰值能以同样精度测量时, 应该用 m/z 28、29 和 30 3 峰值计算样品的 ^{15}N 原子百分数.

2 实验结果

2.1 EQA99' 的结果

在 EQA99' 能力验证计划实施中, 世界上有 13 个实验室参与了此项实验室间测试能力的比对, 其中 2 个实验室仅给出了全氮的结果, 而 ^{15}N % 检测项目没有数据. 我们实验室的代码为“F”, 所测得的全氮含量和 ^{15}N 丰度结果以及 Z 比分数如表 1 所示. 从图 1 可以看出, 在 EQA99' 比对中我们实验室测得的 3 个样品全氮数值均比参比值低, 原因在对样品含水量的校正上, 而 ^{15}N 原子%的质谱测定结果与参比值吻合得很好, 数值十分准确(图 2).

2.2 EQA2000' 的结果

在 EQA2000' 能力验证的计划实施中, 世界上已有 21 个实验室参与了此项实验室间的比对, 仍有 2 个实验室没有给出 ^{15}N % 的测定数据. 在 EQA2000' 验证中, 我们实验室的代码改为“D”.

表 1 EQA99' “F” 实验室的分析结果和 Z 比分数

Table 1 Analytical results and Z-score of “F” Lab. in EQA99'

项 目	NO. 1		NO. 2		NO. 3	
	参比值	测定值	参比值	测定值	参比值	测定值
N %	2.03	1.94	1.90	1.84	1.53	1.47
Z 比分数		- 1.4		- 1.0		- 1.3
^{15}N %	0.544	0.532	1.186	1.152	0.394	0.390
Z 比分数		- 0.5		- 1.4		- 0.2

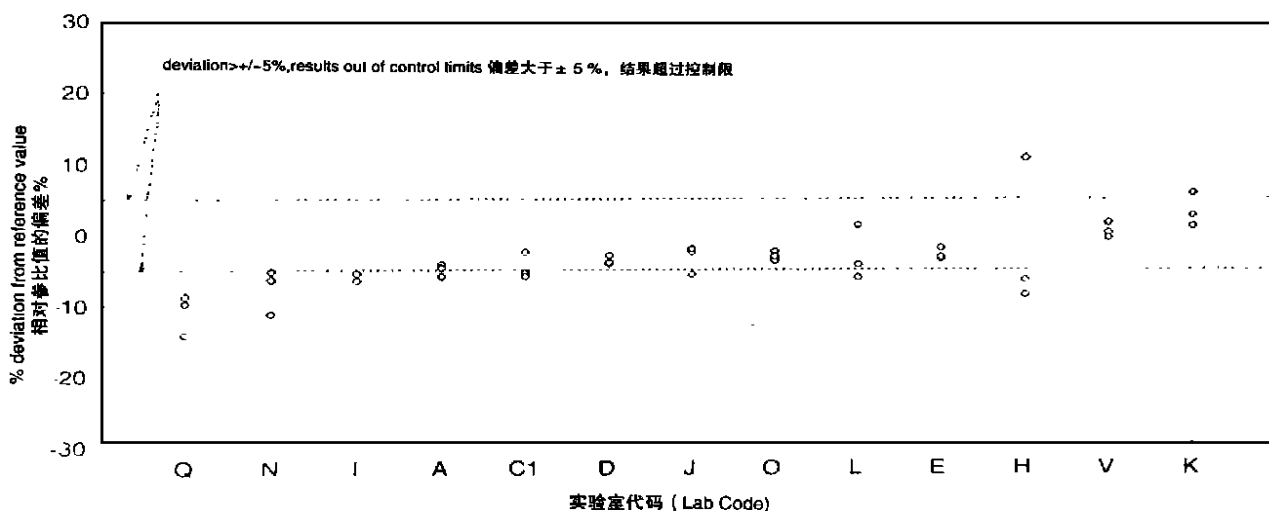


图 1 植株样品 N % 分析结果的 EQA99' 汇总

Fig. 1 EQA99' Summary of N % analytical results of plant samples

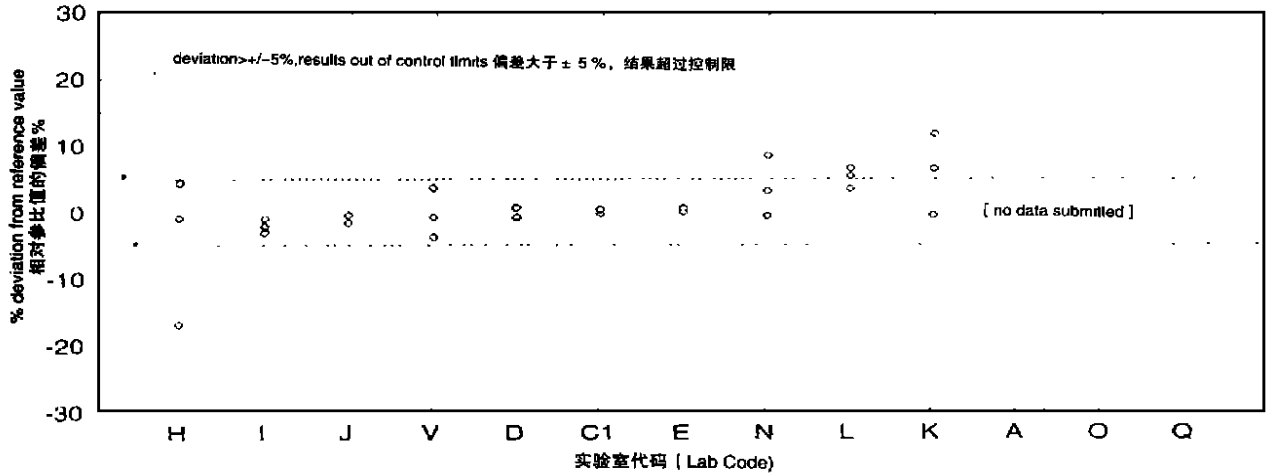


图 2 植株样品¹⁵N %分析结果的 EQA99' 汇总

Fig. 2 EQA99' Summary of ¹⁵N % analytical results of plant samples

表 2 列出了我们实验室在 EQA2000' 实施中所测得的全氮含量和¹⁵N 丰度结果以及 Z 比分数。由于经过 EQA99' 的比对, 我们识别了本实验室在测定生物样品全氮含量和¹⁵N 丰度上存在的问题, 并制定

了相应的补救措施, 因此从 EQA2000' 的汇总图(图 3, 图 4)可以清楚地看出, 我们实验室现在的测定结果, 不论是全氮含量还是¹⁵N 丰度均与参比值十分吻合, 在 21 个实验室中属优秀。

表 2 EQA2000' "D" 实验室的分析结果和 Z 比分数

Table 2 Analytical results and Z-score of "D" Lab in EQA 2000'

项 目	NO. 1		NO. 2		NO. 3	
	参比值	测定值	参比值	测定值	参比值	测定值
N %	1.63	1.60	1.82	1.80	1.31	1.25
Z 比分数		- 0.6		- 0.3		- 1.6
¹⁵ N %	1.581	1.590	0.519	0.519	1.119	1.115
Z 比分数		0.4		0		- 0.2

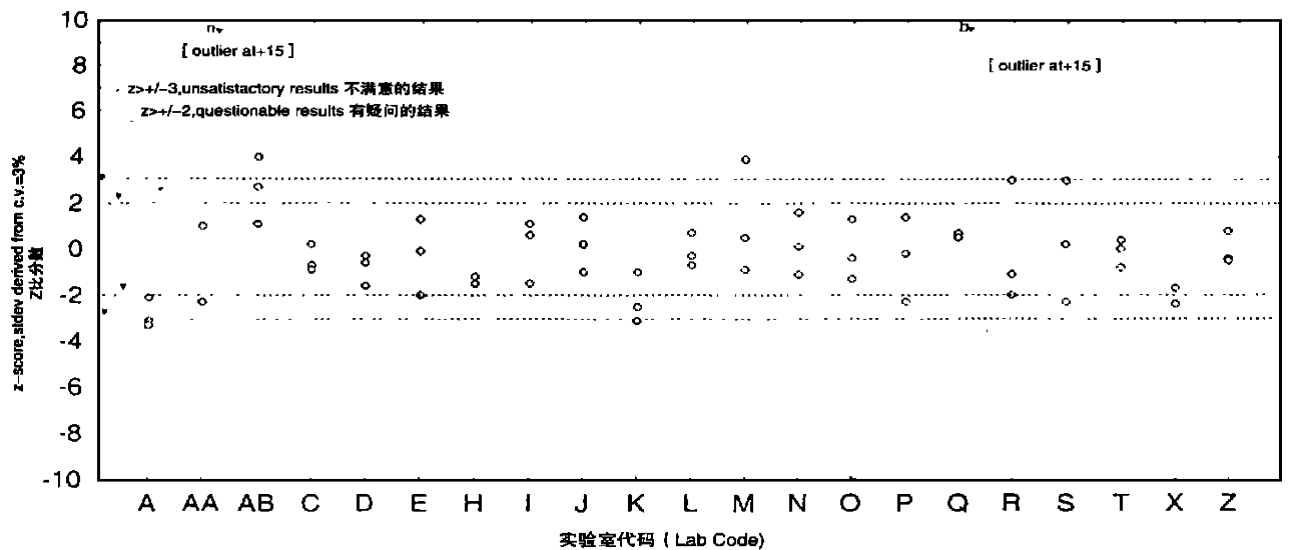
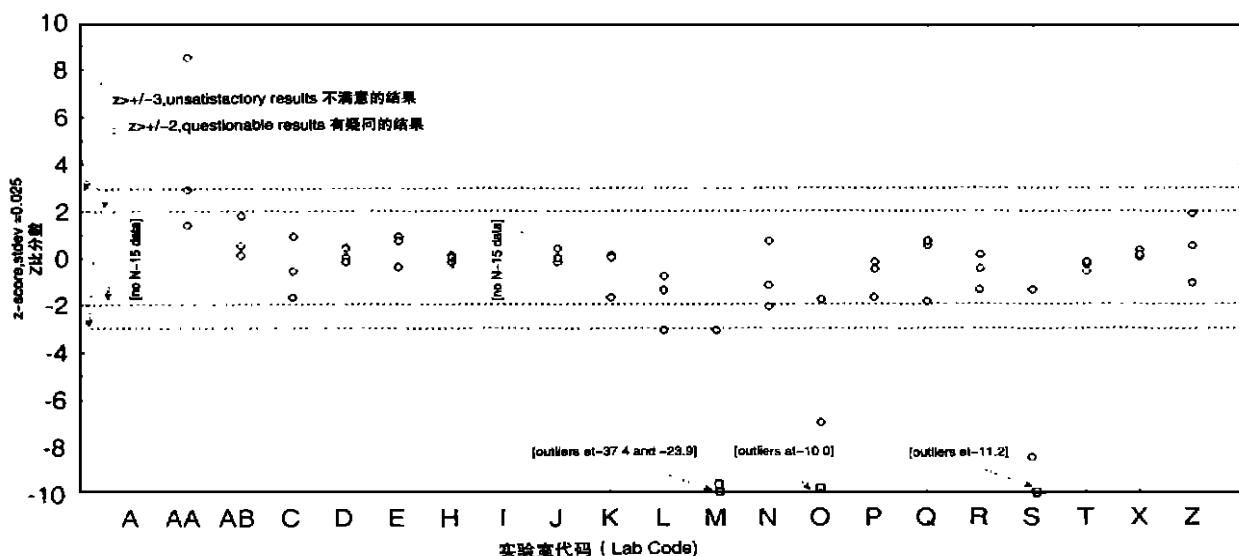


图 3 植株样品 N %分析结果的 EQA2000' 汇总

Fig. 3 EQA2000' Summary of N % analytical results of plant samples

图4 植株样品¹⁵N %分析结果的EQA2000' 汇总Fig. 4 EQA2000' Summary of ¹⁵N % analytical results of plant samples

通过两年的测试能力验证,使我们明确了本实验室在生物样品全氮和¹⁵N丰度测试项目上的检测能力和在国际实验室间的水平。我们将继续与国际原子能机构合作,认真地完成新年度的能力验证计划。

参考文献:

- [1] 孙德玲, 曹亚澄, 孙国庆. 用单路三束质谱法测定生物样品的¹⁵N丰度[J]. 核农学报, 1999, 13(5): 285~290.
- [2] 曹亚澄. 质谱测定¹⁵N的方法[J]. 土壤, 1978, 6: 229~235.
- [3] 曹亚澄, 孙国庆, 施书莲. 土壤中不同含氮组份的 $\delta^{15}\text{N}$ 质谱测定法[J]. 土壤通报, 1993, 24(2): 87~90.
- [4] Boutton T W, Yamasaki S I. Mass Spectrometry of Soils[M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996, 1~46.

Proficiency Testing of ¹⁵N Abundance Determination by Interlaboratory Comparisons

Cao Ya-cheng, Sun Guo-qing, Huang Yue, Sun De-ling, Zhu Ming-fang

(Nanjing Institute of Soil Science, the Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: We have taken part in inter-laboratory comparisons of total N and ¹⁵N abundance determination proficiency testing organized by FAO/IAEA. It was proven that our laboratory analytic results of three plant samples are identical with reference results in two comparisons. Our results of total N and ¹⁵N abundance are absolutely perfect and accurate. This EQA plan should be useful in defining our laboratory testing proficiency and testing level in inter-laboratory.

Key Words: % total N; ¹⁵N abundance; proficiency testing

Classifying number: O657.33