

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 4610—2025

植物性农产品中碳、氮、氢、氧稳定
同位素比值的测定 稳定
同位素比值质谱法

Determination of carbon, nitrogen, hydrogen and oxygen stable isotopes
in plant agricultural products—*isotope ratio mass spectrometry*

2025-01-09 发布

中华人民共和国农业农村部 发布



前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由农业农村部种植业管理司提出并归口。

本文件起草单位：浙江省农业科学院农产品质量安全与营养研究所，农业农村部农产品信息溯源重点实验室。

本文件主要起草人：张永志、邵圣枝、袁玉伟、聂晶、李春霖。



植物性农产品中碳、氮、氢、氧稳定同位素比值的测定 稳定同位素比值质谱法

1 范围

本文件规定了植物性农产品中碳、氮、氢、氧稳定同位素比值质谱测定方法。

本文件适用于粮食、蔬菜、果品和茶叶等植物性农产品中碳、氮、氢、氧稳定同位素比值的测定。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

稳定同位素 stable isotope

具有相同质子数、不同中子数,且不发生或极不易发生放射性衰变的同位素。本文件特指碳、氮、氢、氧的稳定同位素。

3.2

稳定同位素比值 stable isotope ratio

样品中 2 种稳定同位素比值与某一标准品的相对千分差,用 δ 值表示。

4 符号和缩略语

下列符号和缩略语适用于本文件。

$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$:样品的碳稳定同位素比值与维也纳美洲拟箭石(VPDB)的相对千分差,即 $\delta^{13}\text{C}$ 。

$\delta^{15}\text{N}_{\text{Air-N}_2}$:样品的氮稳定同位素比值与空气中氮气(AIR-N₂)的相对千分差,即 $\delta^{15}\text{N}$ 。

$\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$:样品的氢稳定同位素比值与维也纳标准平均海洋水(VSMOW)的相对千分差,即 $\delta^2\text{H}$ 。

$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$:样品的氧稳定同位素比值与维也纳标准平均海洋水(VSMOW)的相对千分差,即 $\delta^{18}\text{O}$ 。

5 原理

5.1 C、N 模式

试样经氧化铜催化在高温条件下燃烧,产物经还原、除杂、除水后,样品中的碳、氮转化为二氧化碳(CO₂)和氮气(N₂),经过分离,氮气和二氧化碳先后进入稳定同位素质谱仪,测定氮、碳稳定同位素比值,通过结果校正,得出样品中氮、碳稳定同位素比值。

5.2 H、O 模式

试样在玻璃碳催化下高温裂解,生成含氢气(H₂)和一氧化碳(CO)的产物,经吸收管去除酸性和碱性杂质气体后,经过分离,氢气和一氧化碳先后进入稳定同位素比值质谱仪,测定氢、氧稳定同位素比值,通过结果校正,得出样品中氢、氧稳定同位素比值。

6 试剂或材料

警示:氧气(O₂)、氢气(H₂)和一氧化碳(CO)属于化学性质活泼的助燃气体,使用氧气(O₂)、氢气(H₂)和一氧化碳(CO)高压钢瓶时应确保不漏气,并定期检漏,应与其他可燃气体分开存放,且避免接触油脂类物质。

- 6.1 氦气(He):纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 6.2 氮气(N₂):纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 6.3 二氧化碳(CO₂):纯度 $\geq 99.995\%$ 。
- 6.4 氧气(O₂):纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 6.5 氢气(H₂):纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 6.6 一氧化碳(CO):纯度 $\geq 99.95\%$ 。
- 6.7 锡舟:4 mm×4 mm×11 mm。
- 6.8 银舟:4 mm×4 mm×11 mm。
- 6.9 标准品

采用经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

7 仪器设备

- 7.1 稳定同位素比值质谱仪:配有固体自动进样器和自动稀释气体装置。
- 7.2 真空冷冻干燥机:冷阱温度 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。
- 7.3 高速粉碎机:转速可达24 000 r/min。
- 7.4 样品筛:孔径0.18 mm。
- 7.5 电子天平:感量0.01 mg。
- 7.6 匀浆机。
- 7.7 干燥器。

8 样品

8.1 试样制备

- 8.1.1 粮食(如大米)、茶叶样品制备:取5 g以上样品用高速粉碎机(7.3)粉碎,使全部样品通过样品筛(7.4),并混合均匀,装入样品瓶中,放干燥器(7.7)中保存,待测。
- 8.1.2 果蔬样品(如番茄、梨等)制备:鲜样用自来水洗净、晾干、去蒂、去核后取可食部分,切碎放入匀浆机(7.6),匀浆后装入30 mL广口塑料样品瓶中,先放入冰箱中 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻,待完全冷冻后,放入 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空冷冻干燥机(7.2)中,冷冻72 h后用高速粉碎机(7.3)粉碎,装入样品瓶中,放干燥器(7.7)中保存,待测。

其他植物性农产品的样品制备可参照执行。

8.2 标准品及试样包样

- 8.2.1 C、N模式:称取适量的标准品(6.9)于锡舟(6.7)中,包裹紧实;称取试样(8.1.1)约4 mg~5 mg,称取试样(8.1.2)约15 mg~20 mg于锡舟(6.7)中包紧压实,待测。
- 8.2.2 H、O模式:在包样前需将标准品(6.9)和试样(8.1.1)放 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱干燥48 h后,称取约0.25 mg~0.35 mg于银舟(6.8)中,包裹紧实;试样(8.1.2)冷冻干燥后,应立即称取约0.25 mg~0.35 mg于银舟(6.8)中,包裹紧实;包好后的标准品和试样应放置于干燥器(7.7)中平衡3 d,待测。

9 试验步骤

9.1 仪器调试

稳定同位素比值质谱仪使用前,应确认仪器的工作环境、气密性、离子源的真空度均符合要求,然后检验氮气(6.2)、二氧化碳(6.3)、氢气(6.5)和一氧化碳(6.6)的稳定性和线性,必要时调整离子源参数值,确认数据采集系统设备正确,必要时进行调整。仪器工作条件见附录A。

9.2 稳定同位素比值的测定

9.2.1 C、N 模式:将包好的试样和标准品(8.2.1),经氧气(6.4)助燃,按照进样序列为标准品、试样、标准品依次放入仪器样品盘中进行检测。测 $\delta^{13}\text{C}$ 时,应采用氦气(6.1)进行稀释,由计算机直接给出 $\delta_{\text{测}}$ 。

9.2.2 H、O 模式:将包好的试样和标准品(8.2.2),按照进样序列为标准品、试样、标准品依次放入仪器样品盘中进行检测,由计算机直接给出 $\delta_{\text{测}}$ 。

试样的稳定同位素质谱图见附录 B。

10 试验数据处理

根据仪器直接给出的 $\delta_{\text{测}}$,采用 2 个或者 3 个标准品,对 $\delta_{\text{测}}$ 进行校正,得到试样的 δ 值。具体方法为: X 坐标轴为标准品的 $\delta_{\text{测}}$, Y 坐标轴为标准品的 δ 值,绘制一条校正曲线(C、N 模式采用三点校正曲线, H、O 模式采用两点校正曲线),曲线斜率为 a ,截距为 b ,将试样的 $\delta_{\text{测}}$ 代入校正曲线方程即得到试样的 δ 值,计算方式见公式(1)。

$$\delta = a \times \delta_{\text{测}} + b \dots\dots\dots (1)$$

式中:

δ ——试样相对于标准品的碳、氮、氢、氧稳定同位素比值,即分别为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air-N}_2}$ 、 $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$;

$\delta_{\text{测}}$ ——仪器直接给出的值。

计算结果保留至小数点后 2 位。

11 精密度

在重复性条件下获得的 2 次测定的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的绝对差值小于 0.5‰、 $\delta^2\text{H}$ 的绝对差值小于 10‰、 $\delta^{18}\text{O}$ 的绝对差值小于 3‰。

附 录 A
(资料性)
仪器工作条件

A.1 C、N 模式仪器参数设置

C、N 模式稳定同位素质谱仪参数见表 A.1。

表 A.1 C、N 模式稳定同位素质谱仪参数

C、N 模式元素分析仪参数	C 模式质谱参数	N 模式质谱参数
燃烧管温度:920℃ 还原管温度:600℃ 载气(He):220 mL/min	加速电压:3 964 V 捕集电流:200.0 μA 磁场强度:4 000 mA	加速电压:4 162 V 捕集电流:400 μA 磁场强度:3 000 mA

A.2 H、O 模式仪器参数设置

H、O 模式稳定同位素质谱仪参数见表 A.2。

表 A.2 H、O 模式稳定同位素质谱仪参数

H、O 模式元素分析仪参数	H 模式质谱参数	O 模式质谱参数
裂解管温度:1 450 ℃ 载气(He):125 mL/min 吹扫(He):90 mL/min	加速电压:4 497 V; 捕集电流:600.0 μA; 磁场强度:890 mA	加速电压:4 191 V; 捕集电流:200.0 μA; 磁场强度:3 000 mA

附录 B

(资料性)

试样稳定同位素质谱图

B.1 试样的 N 和 C 稳定同位素质谱图

试样的 N 和 C 稳定同位素质谱图见图 B.1。

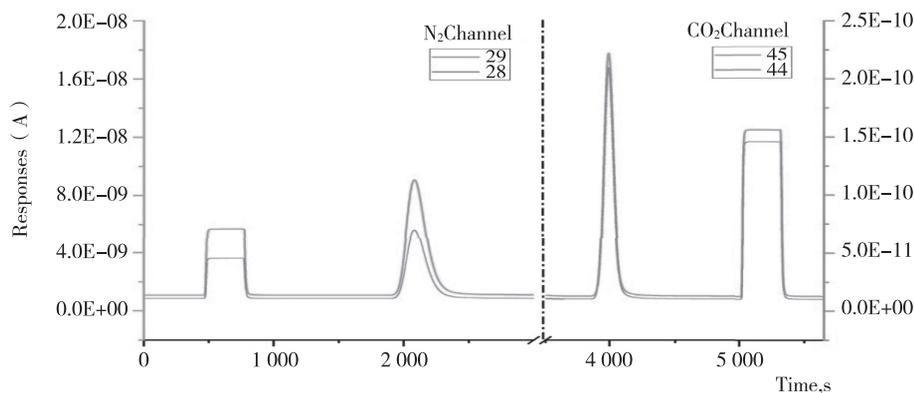


图 B.1 试样的 N 和 C 稳定同位素质谱图

B.2 试样的 H 和 O 的稳定同位素质谱图

试样的 H 和 O 的稳定同位素质谱图见图 B.2。

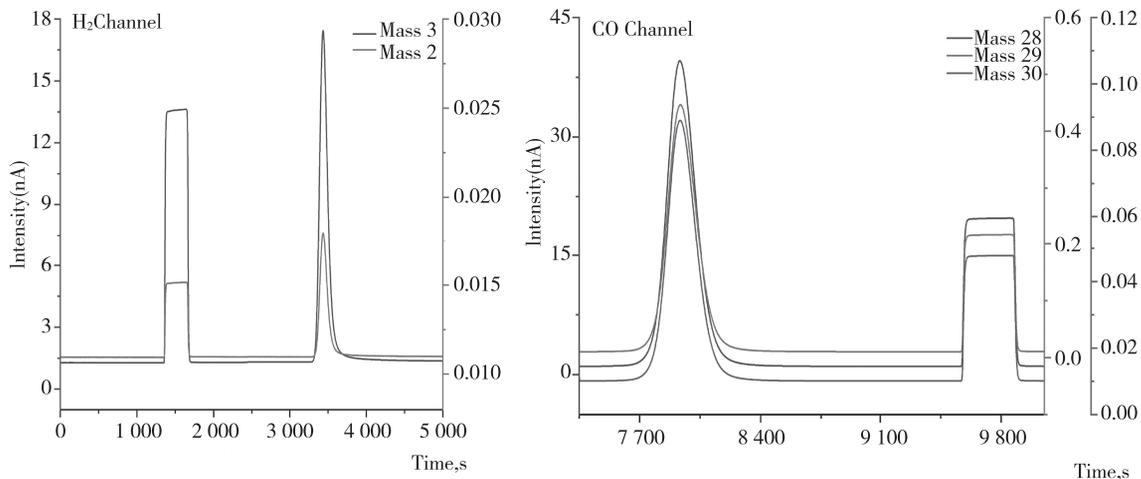


图 B.2 试样的 H 和 O 稳定同位素质谱图