徐丽, 邢蓝田, 王鑫,等. 元素分析仪 - 同位素比值质谱测量碳氮同位素比值最佳反应温度和进样量的确定[J]. 岩矿测试, 2018,37(1):15-20.

XU Li, XING Lan-tian, WANG Xin, et al. Study on the Optimal Reaction Temperature and Sampling Weight for Measurement of Carbon and Nitrogen Isotope Ratio by Elemental Analysis-Isotope Ratio Mass Spectrometer [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(1):15-20.
[DOI: 10.15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 201701130005]

元素分析仪 – 同位素比值质谱测量碳氮同位素比值最佳反应 温度和进样量的确定

徐丽1, 邢蓝田2*, 王鑫1, 李中平2, 毛俊丽3

(1. 中国石油勘探开发研究院西北分院, 甘肃 兰州 730020;

2. 甘肃省油气资源研究重点实验室/中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

3. 甘肃省地质矿产勘查开发局第二地勘院, 甘肃 兰州 730020)

摘要: 沉积有机质的碳氮稳定同位素值是进行古气候、古环境及生态系统研究不可或缺的主要研究手段,目 前碳氮同位素主要利用元素分析仪-同位素比值质谱(EA-IRMS)系统来测定。EA-IRMS测定过程中的 反应温度及样品进样量直接影响反应物在测试中的燃烧程度,从而影响测试数据的精度。本文利用 EA-IRMS技术,以标准样品为参考,在不同转化温度下测试碳氮同位素值,研究保证测试精度的最佳反应温 度条件;同时,通过分析不同含氮量样品的检测限,明确了样品含氮量与最低检测限之间的关系,确定了精确 测定氮同位素值的最低进样量。结果表明:反应温度对测试精度有显著影响,在碳同位素测定时,将反应温 度设定为900℃或以上时测试精度均能达到±0.2‰;氮同位素测定时,反应温度须设定为950℃时测试精度 才能达到±0.3‰。实验得出样品含氮量与检测限之间的线性相关性为 R^2 =0.873,开展氮同位素测定时可 根据此关系来判断和控制进样量。

关键词:元素分析仪 – 同位素比值质谱;碳氮同位素比值;反应温度;检测限 中图分类号:0657.63;0613.71;0613.2 文献标识码:A

近年来元素分析仪 - 同位素比值质谱(EA -IRMS)系统的快速发展,大大提高了碳、氮、氧、氢等 同位素的测定速度。该系统具有适应面宽、样品纯 度要求不高、用量微、适合大批量样品测定等优 点^[1-2],因而已被广泛应用于地球科学、生态学、环 境科学等领域^[3-10]。然而,在测试过程中不同的测 试条件及不同性质的样品都会造成测试结果的不准 确,为了获得更精确的测试值,已有学者针对性地开 展了测试方法研究,如王周锋等^[11]开展了 EA - MS 测试过程中添加助燃剂的影响效应研究,提高了测 试样品中碳元素的转化程度,从而提升了测试精度; 王旭等^[12]探讨了 EA – MS 联机系统的燃烧转化率 漂移及其对碳氮同位素比值测定的影响,通过反标 定来消除燃烧转化率漂移对同位素值的影响;张媛 媛等^[13]初步建立了一套适合低碳含量的海洋沉积 物测定方法。金贵善等^[14]探讨了 EA – IRMS 测定 有机氮及无机氮同位素的条件,明确了样品化学性 质对氮同位素测试结果的影响。王政等^[15]认识到 由于样品中各元素含量的不均一性或样品特殊的化 学性质,会造成测试结果的不确定性,如对于土壤样 品,由于其中的碳元素含量高,而氮、硫等元素含量 较低,不能完全沿用 EA – IRMS 分析法。前人这些

作者简介: 徐丽, 工程师, 博士, 地球化学专业。E-mail: xuli0055@126. com。

收稿日期: 2017-01-13; 修回日期: 2017-12-01; 接受日期: 2017-12-11

基金项目:中国科学院/甘肃省油气资源研究重点实验室开放基金资助项目(KFJJ2015-05)

通信作者:邢蓝田,工程师,从事稳定同位素地球化学测试技术和研究。E-mail: lantxing@163.com。

研究为碳、氮同位素的准确测试提供了参考。

从前人研究成果中可以看出,提高元素的转化 率是提高其同位素值精确度的主要途径,而测试时 的反应温度与样品的进样量均可影响元素的转化 率,但是,目前关于样品中碳氮元素的测定方法,反 应温度及含氮样品的进样量对碳氮同位素值准确性 的影响等问题缺乏系统性探讨。因此,本文利用 EA – IRMS系统,以已知碳氮同位素比值的尿素、磺 胺、小麦粉标准样品为参照,开展了不同反应温度对 同位素比值测试的影响、不同含氮量样品氮同位素 测试的准确性研究,旨在为该项技术的发展及应用 提供科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器和主要装置

本实验所用 EA – IRMS 系统由 Flash EA 2000 型元素分析仪、Conflo IV型气体接口和 MAT253 同位 素比值质谱仪三部分组成,均为美国 ThermoFisher 公司产品。

表 1 样品详细信息

Table 1 Details of the sample

1.2 样品与主要材料

标准样品为尿素(德国),样品分为两类:一类 为已知碳氮同位素比值的磺胺(德国)、小麦粉(英 国),均为元素分析系列标准物质;另一类为未知碳 氮同位素比值的咔唑、2,7-二甲基咔唑、甘氨酸、苏 氨酸(均产自中国)。样品信息见表1。

反应管填充物选用 Cr₂O₃作为氧化剂,装填于 反应管上端,高度为3 cm;选用线状铜作为还原剂, 装填于反应管下端,高度为10 cm。

1.3 实验方法与碳氮同位素测量条件

称取一定量的被测样品(称样量见表 2)在锡舟 包裹后加入 Flash EA 2000 的进样盘中,自动进样程 序控制下每次送入一个样品至吹扫室,由氦气吹扫 30 s并送入氧化炉中,在过氧环境下闪燃形成碳、氮 氧化物混合气体,在高纯氦气的运载下经还原转化 成二氧化碳和氮气,经色谱柱分离并依次通过 Conflo IV型气体分流接口进入质谱仪,分别以高纯二 氧化碳(99.999%)和高纯氮气(99.999%)作为参 考标准测定碳氮同位素比值。

样品名称	产地	纯度 (%)	化学式 -	碳氮含	量(%)	_ 长口米刊 _	同位素参考值(%)		
				С	Ν	一 忤叩矢望 一	С	Ν	
尿素	德国	>99.5	CN_2H_4O	20.0	46.7	STD	-28.25 ± 0.24	-0.36 ± 0.25	
磺胺	德国	>99.5	${\rm C_6H_8N_2O_2S}$	52.9	13.7	STD	-26.56	-1.23	
小麦粉	英国	-	-	-	-	STD	-27.21 ± 0.13	2.85 ± 0.17	
咔唑	中国	>98.0	$\rm C_{12}H_9N$	86.2	8.4	S	-	-	
2,7-二甲基咔唑	中国	>98.0	$\rm C_{14}H_{13}N$	86.2	7.2	S	-	-	
甘氨酸	中国	>98.5	$\rm C_2H_5NO_2$	32.0	18.7	S	-	-	
苏氨酸	中国	>99.1	$\rm C_4H_9NO_3$	40.3	11.8	S	-	-	

注: STD 代表元素分析标准样品;S 代表被测样品(碳、氮同位素值未知)。

表 2 样品称样量

Table 2 The sampling weight

测试	称样量(µg)									
次数	磺胺	小麦粉	咔唑	2,7二甲基咔唑	甘氨酸	苏氨酸				
1	0.141	0.295	0.097	0.070	0.130	0.056				
2	0.051	0.265	0.038	0.057	0.015	0.021				
3	0.028	0.161	0.063	0.041	0.043	0.054				
4	0.012	0.251	0.073	0.057	0.096	0.018				
5	0.054	0.206	0.042	0.043	0.056	0.045				
6	0.051	0.173	0.044	0.031	0.062	0.040				
7	0.047	0.600	0.023	0.059	0.046	0.075				
8	0.038	0.366	0.048	0.077	0.049	0.030				

在本次实验研究中,为了实现已知同位素比值 样品的碳氮同位素准确测定和未知同位素比值样品 的标定,考虑到锡舟的充分燃烧与否和反应管的最 高耐受温度(小于 1000℃),选择 800℃、850℃、 900℃、950℃四个反应温度展开试验,整个测试过程 中 He 载气流量为 100 mL/min。同时,在样品燃烧 时,氧气注入流速设定为 180 mL/min,通氧气时间 设定为3 s^[8]。

本项研究所测样品的用量最多不超过1 mg,在 该用量条件下样品在元素分析仪的燃烧室可以完全 燃烧,因而不用考虑样品测试过程的转化完全程度 以及燃烧产生的灰烬对后续样品测试的影响。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对碳氮同位素比值测试的影响

已知碳氮同位素比值样品的测试数据见表3, 表3中列出的碳氮同位素测定结果与参考值之间的 偏差在图1中呈现,分别用 $\delta^{13}C_{\parallel} - \delta^{13}C_{\gg} \pi \delta^{15}N_{\parallel}$ $-\delta^{15}N_{\gg}$ 表示碳、氮同位素偏差。结果表明,不同反 应温度下,碳同位素比值比较接近,而氮同位素比值 具有显著差异。对于碳同位素而言,不论是磺胺还 是小麦粉样品,不同的反应温度其测试数据具有很 小的变化区间,并且接近于同位素参考值。而对于 氮同位素,两个样品在不同反应温度下的测定结果 差别较大,具体是:反应温度为950℃和900℃时,每 个样品的氮同位素测定结果较为接近;反应温度为 850℃时,磺胺样品的氮同位素测定结果偏负,小麦 粉样品的氮同位素测试结果偏正;反应温度为 800℃时,氮同位素测试结果与参考值相比较均偏 负,这可能与样品本身的含氮量高低以及反应程度 有关。

表 3 已知比值样品的碳氮同位素测定结果

Table 3 Analytical results of samples with known carbon and nitrogen isotope ratio

	δ ¹³ C 测试值(%e)							δ ¹⁵ N测试值(‰)								
同位素系列	磺胺			小麦粉			磺胺			小麦粉						
	950℃	900℃	850°C	800℃	950℃	900℃	850℃	800℃	950℃	900℃	850℃	800℃	950℃	900℃	850℃	800℃
系列1	- 26.42	-26.27	-26.46	- 26.30	-26.94	-27.23	-27.75	- 29.96	-1.57	-1.62	-2.52	0.50	2.81	2.39	3.52	1.91
系列 2	- 26.35	-26.28	-26.30	-26.45	-27.02	-27.26	-27.64	-27.03	-1.63	-1.58	-1.97	0.47	2.84	3.29	4.08	1.69
系列 3	- 26.42	-26.34	-26.44	-26.31	-27.02	-27.31	-27.20	-26.98	-1.14	-1.50	-2.59	1.09	2.68	3.45	6.12	2.03
系列 4	- 26.38	-26.21	-26.45	-26.24	-27.01	-27.28	-27.29	-27.07	-1.71	-1.31	-2.29	1.19	3.09	4.04	4.68	4.11
系列 5	- 26. 37	-26.29	-26.33	-26.12	-27.04	-27.21	-27.58	-26.93	-1.11	-1.66	-2.77	0.35	2.45	3.83	5.41	7.03
系列6	- 26.40	-26.26	-26.41	-26.25	-27.02	-27.05	-27.43	- 29.91	-1.32	-1.70	-1.89	1.59	2.85	2.34	5.74	1.21
系列 7	- 26.32	-26.29	-26.40	-26.27	-26.98	-27.15	-27.54	-26.96	-1.54	-1.47	-2.08	-0.56	2.66	3.72	4.90	9.78
系列 8	- 26.45	-26.33	-26.39	-26.33	-27.03	-27.30	-27.11	-26.97	-1.26	-1.55	-2.95	0.78	3.02	3.03	3.96	7.69
平均值	- 26. 39	-26.30	-26.40	-26.28	-27.01	-27.22	-27.33	-27.73	-1.41	-1.55	-2.38	0.68	2.80	3.26	4.80	4.43
标准偏差	0.04	0.06	0.06	0.09	0.03	0.09	0.19	1.36	0.23	0.12	0.39	0.65	0.20	0.64	0.92	3.30
$\delta_{ ext{\mathcal{P}} b \parallel b}$ 一 $\delta_{ ext{\sigma} b \parallel b}$	0.17	0.25	0.16	0.28	0.20	-0.01	-0.12	0.23	-0.18	-0.32	-1.15	1.91	-0.05	0.41	1.95	1.58



图 1 各个设定温度时碳氮同位素测试结果及相对偏差

Fig. 1 Measured values of carbon and nitrogen isotope at each designed temperature and their standard deviation

分析以上测试结果可以得出,对于碳同位素而 言,反应温度在850~950℃区间,样品中的碳均能 完全转化为二氧化碳,其反应温度的高低对测试稳 定性和数据精度基本上没有影响,磺胺和小麦粉样 品的碳同位素测试精度分别能达到±0.2% 和 ±0.4%;而对于氮同位素,设定的反应温度为 900℃和850℃时,两个样品的测定值与参考值之间 偏差均较大,只有反应温度为950℃时,测定值与参 考值相近。以上分析结果说明,对于碳同位素测试, 转化温度设定为850℃即可满足测试条件并能达到 较高的测试精度,而开展氮同位素测试时,须设定转 化温度为950℃,才能保证测试结果的准确性。

2.2 进样量对不同含氮量样品氮同位素测试的 影响

对样品进行氮同位素测定时,由于被测样品中 的氮元素含量往往远低于碳元素,因此,在开展氮同 位素测定时,为了避免 N₂信号峰受基线的影响,必 须加大进样量或是对被测样品进行纯化,这为测试 过程带来了许多不便。如果掌握不同含氮量的样品

2018 年

的最低进样量,这将提高测试的准确性。对于样品 最低进样量的确定,主要取决于样品的元素含量和 反应程度,而以上两者又决定了测试样品的检测限, 因此通过确定不同样品的含氮量与检测限的相关 性,就可以间接确定样品的最低进样量。为此,本次 实验中针对几种不同含氮量的样品,以碳、氮同位素 比值测定时质谱仪接收信号强度的最小积分高度 (≥40 mV)为限,即为最低检测限,初步探讨了准确 测定氮同位素比值时相应的最低检测限,拟为开展 氮同位素研究提供参考和借鉴。

本次实验测定了5个样品在不同反应温度时的 检测限,具体测试数据见表4,获得的含氮量与样品 检测限之间的线性关系见图2。

表 4 不同含氮量样品各个反应温度相应的检测限

Table 4 The detection limit of different nitrogen content samples at each reaction temperature

+ 2 -	含氮量	样品检测限(μg)					
作于 首首	(%)	950℃	900℃	850℃			
2,7-二甲基咔唑	7.2	32	45	90			
咔唑	8.4	26	30	85			
苏氨酸	11.8	16	21	52			
磺胺	13.7	12	18	46			
甘氨酸	18.7	9	15	42			



图 2 样品含氮量与检测限线性关系

Fig. 2 The linear relationship between nitrogen content and detection limit

从图 2 所示的线性关系来看,不同样品的含氮 量与检测限均成负相关关系,其中 850℃数据显示 出其检测限变化幅度较大,检测限在 90~30 μg 范 围内,体现出样品测试具有较大的不稳定性,而在 950℃和 900℃时温度下,样品的检测限范围在相对 较小的范围变化,变化比较稳定,线性关系的斜率基 本一致,但其线性相关度却存在一定的差异。两者 的线性相关系数(R^2)分别为0.873、0.818,表明 900℃时氮同位素测定结果的稳定性较差,可能是由 于该反应温度与950℃相差50℃,导致低温时氮元 素未完全转化为N₂,而在相对高温的950℃下氮元 素的转化比较充分,从而表现出较高的测试稳定性 和较好的线性相关度。因此,本次研究认为950℃ 下样品含氮量与检测限关系式具有较高的稳定性, 其关系为y = -1.98x + 42.67(x 为含氮量,单位 $为%;y 为样品检测限,单位为 µg),相关系数 <math>R^2 =$ 0.873,在已知样品含氮量的前提下,可以利用该关 系式来控制被测样品的进样量。

3 结论

本文对已知碳氮同位素比值的标准样品进行不 同反应温度下碳氮同位素值的重新测定,获得了样 品在测定碳氮同位素时最佳反应的温度条件。研究 表明,碳同位素测定时反应温度设定为900℃或以 上时精度均能达到±0.2‰,而氮同位素测定时须设 定为950℃时精度才能达到±0.3‰,表明测试温度 对碳氮同位素的测试精度具有显著影响;针对单个 有机化合物的碳氮同位素测定条件进行了比较,尤 其是针对氮同位素分析得到一个最优的实验条件。 另外,还对不同类型化合物的氮同位素分析检测限 与待测样品中的氮含量进行了讨论,确定出一个最 佳的检测限公式,获得测定氮同位素的最佳进样量。 这些研究结果为碳氮同位素的准确测定提供了科学 依据。

4 参考文献

- [1] 储雪蕾. 一种新的、快速的碳、氮、硫同位素测定手段——EA IRMS 连线分析技术[J]. 矿物岩石地球 化学通报,1996,15(4):259-262.
 Chu X L. A new method of rapid measurements for C,N and S isotope ratios-on-line analytical method of EA-IRMS [J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry,1996,15(4):259-262.
- [2] Glesemann A, Jager H J, Norman H R, et al. On-line sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer [J]. Analytical Chemistry, 1994, 66:2816 - 2819.
- [3] Sun W W, Shen J, Zhang E L, et al. Stable nitrogen isotope record of lacustrine sediments in Lake Onuma (Northern Japan) indicates regional hydrological variability during the past four centuries [J]. Quaternary

International ,2016 ,397 : 307 – 316. doi : org/10. 1016/j. quaint. 2015. 07. 036.

- [4] Calleja M L, Batista F, Peacock M, et al. Changes in compound specific δ¹⁵ N amino acid signatures and D/L ratios in marine dissolved organic matter induced by heterotrophic bacterial reworking[J]. Marine Chemistry, 2013,149:32 44. doi:org/10.1016/j. marchem. 2012. 12.001.
- [5] Valery J T, Zewdu E, Albert G, et al. Reconstructing palaeoenvironment from δ^{13} C and δ^{15} N ransects values of soil organic matter: A calibration from arid and wetter elevation transects in Ethiopia[J]. Geoderma, 2008, 147:197 210.
- [6] Reynard L M, Hedges R E. Stable hydrogen isotopes of bone collagen in palaeodietary and palaeoenvironmental reconstruction [J]. Journal of Archaeological Science, 2008,35:1934-1942.
- [7] Wang G A, Li J Z, Liu X Z, et al. Variations in carbon isotope ratios of plants across a temperature gradient along the 400mm isoline of mean annual precipitation in North China and their relevance to paleovegetation reconstruction [J]. Quaternary Science Reviews, 2013, 63:83-92.
- [8] Handley L L, Raven J A. The use of natural abundance of nitrogen isotopes in plant physiology and ecology [J].
 Plant Cell and Environment, 1992, 15(9):965 - 985.
- [9] 刘贤赵,张勇,宿庆,等.陆生植物氮同位素组成与气候环境变化研究进展[J].地球科学进展,2014,29
 (2):216-226.

Liu X Z, Zhang Y, Su Q, et al. Progress of research on relationships between terrestrial plant nitrogen isotope composition and climate environment change [J]. Advances in Earth Science, 2014, 29(2):216 – 226.

 [10] 梁越,肖化云,刘小真,等.δ¹³C和δ¹⁵N指示不同生态
 类型湖泊无机氮及有机质来源[J].湖泊科学,2014, 26(5):691-697.

Liang Y, Xiao H Y, Liu X Z, et al. Identifying provenance of inorganic and organic matter in different ecotype lakes using δ^{13} C and δ^{15} N[J]. Journal of Lake Sciences, 2014,

26(5):691-697.

[11] 王周锋,王政,胡婧,等. EA – MS 测试过程中添加助 燃剂的影响效应研究[J]. 质谱学报,2008,29(5): 290-294.
Wang Z F, Wang Z, Hu J, et al. The effect of oxidizer appended during testing sample by EA-MS[J]. Journal

appended during testing sample by EA-MS [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2008, 29 (5): 290 – 294.

- [12] 王旭,张福松,丁仲礼. EA Conflo IRMS 联机系统 的燃烧转化率漂移及其对氮、碳同位素比值测定的 影响[J].质谱学报,2006,27(2):104 - 109.
 Wang X, Zhang F S, Ding Z L. Changes in the combustion transformation capability of EA-Conflo-IRMS and their impacts on nitrogen and carbon isotope ratio measurement[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society,2006,27(2):104 - 109.
- [13] 张媛媛,贺行良,孙书文,等. 元素分析仪 同位素比 值质谱仪测定海洋沉积物有机碳稳定同位素方法初 探[J]. 岩矿测试,2012,31(4):627-631.
 Zhang Y Y,He X L,Sun S W, et al. A preliminary study on the determination of organic carbon stable isotope of marine sediment by element analyzer-isotope ratio mass spectrometer[J]. Rock and Mineral Analysis,2012,31 (4):627-631.
- [14] 金贵善,刘汉彬,张建峰,等. EA IRMS 测定有机及 无机氮同位素条件探讨[J]. 地质学报, 2015, 89 (增刊): 85-86.
 Jin G S, Liu H B, Zhang J F, et al. The conditions discussion of organic and inorganic nitrogen isotope by EA-IRMS [J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89 (Supplement):85-86.
- [15] 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.
 Wang Z, Liu W G, Wen Q B. Measurement of nitrogen isotopic composition of soil samples by element analysisisotope mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society,2005,26(2):71-75.

Study on the Optimal Reaction Temperature and Sampling Weight for Measurement of Carbon and Nitrogen Isotope Ratio by Elemental Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometer

XU Li¹, XING Lan-tian²*, WANG Xin¹, LI Zhong-ping², MAO Jun-li³

- (1. Northwest Branch, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Lanzhou 730020, China;
- 2. Gansu Provincial Key Laboratory of Petroleum; Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;
- 3. The No. 2 Institute, Gansu Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Lanzhou 730020, China)

Highlights

- The optimum condition such as reaction temperature for carbon and nitrogen isotope measurement by EA-IRMS is studied through a series of experiments.
- By improving reaction temperature, a higher precision has kept during sample testing.
- It was obtained that the linear relationship between nitrogen content and detection limit. According to the relationship, the sample introduction quantity can be determined when analyzing nitrogen isotope.

Abstract: Carbon and nitrogen isotopes are essential tools to study paleoclimate, palaeoenvironment, and ecosystem. At present, carbon and nitrogen isotopes are commonly determined by Elemental Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometer (EA-IRMS). Reaction temperature and sampling weight directly affect the burning of samples, and thus affect analytical precision. Using EA-IRMS technology and



taking standard samples as references, the carbon and nitrogen isotope values were determined at different conversion temperatures to study the optimum reaction temperature, in order to ensure the accuracy of the analysis presented in this paper. At the same time, by analyzing the detection limits of samples with different nitrogen contents, the relationship between the nitrogen content of the sample and the lowest detection limit was determined and thus the lowest quantity of samples for accurate determination of nitrogen isotopes were also defined. The results show that reaction temperature has a significant effect on analytical precision. Analytical precision of carbon isotope is less than $\pm 0.2\%$ when the reaction temperature is either 900°C or higher than 900°C, but the precision of nitrogen isotope can reach $\pm 0.3\%$ only when the reaction temperature is no lower than 950°C. The linear relationship between nitrogen content and detection limit was expressed as $R^2 = 0.873$ according to the data. According to this relationship, the sample introduction quantity can be determined and controlled when analyzing nitrogen isotope.

Key words: Elemental Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometer; carbon and nitrogen isotope ratio; reaction temperature; detection limit