

常文博, 李凤, 张媛媛, 等. 元素分析 – 同位素比值质谱法测量海洋沉积物中有机碳和氮稳定同位素组成的实验室间比对研究[J]. 岩矿测试, 2020, 39(4) :535 – 545.

CHANG Wen – bo, LI Feng, ZHANG Yuan – yuan, et al. Inter – Laboratory Comparison of Measuring Organic Carbon and Stable Nitrogen Isotopes in Marine Sediments by Elemental Analysis – Isotope Ratio Mass Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(4) :535 – 545.

【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 202003090027】

元素分析 – 同位素比值质谱法测量海洋沉积物中有机碳和氮稳定同位素组成的实验室间比对研究

常文博, 李凤, 张媛媛, 贺行良*
(青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 海洋沉积物中有机碳、氮稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$)作为一种有效指标,可对不同地质时期空气、温度、降水等参数的变化进行标记。元素分析 – 同位素比值质谱法是一种测量海洋沉积物有机碳、氮稳定同位素组成的合理、有效的方法。目前我国有诸多实验室使用元素分析仪(EA)与稳定同位素比值质谱仪(IRMS)联用的方法对沉积物中的有机碳、氮稳定同位素进行测试。各实验室之间测试技术及数据稳定性缺少比对依据,测试结果缺乏有效的溯源,使用过程中缺乏规范和统一。本文选取了我国 2018 年研制的三个国家一级海洋沉积物碳氮稳定同位素标准物质(GBW04701、GBW04702、GBW04703)及两个国际标准物质(EMA – B2152、EMA – B2151),在我国十家实验室对 EA – IRMS 在线技术测试方法进行实验室间的测量比对实验,以验证方法的稳定性、精密度和准确度。测试结果表明:各家协作实验室的数据准确、稳定,方法的重复性和再现性良好,测得的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 精密度分别好于 0. 10‰、0. 14‰。通过比对研究,同时证明了 EA – IRMS 在线技术适用于海洋沉积物中的有机碳、氮稳定同位素的测定,初步建立了一套适合海洋沉积物样品分析的方法。

关键词: 元素分析 – 同位素比值质谱法; 海洋沉积物; 有机碳稳定同位素; 氮稳定同位素; 比对研究
要点:

- (1)在我国十家实验室对海洋沉积物中有机碳、氮稳定同位素测试结果进行比较,取得较好精密度。
- (2)验证了 EA – IRMS 对海洋沉积物中有机碳、氮稳定同位素测定的适用性。
- (3)为 EA – IRMS 检测海洋沉积物中有机碳、氮稳定同位素提供了参考。

中图分类号: O628 文献标识码: A

海洋沉积物处于水圈、生物圈和岩石圈的交汇地带,是有机质沉积和埋藏保存的重要储库,作为生源要素碳、氮的重要源与汇,在其生物地球化学循环中起着至关重要的作用^[1]。海洋沉积物等地质样品因具有较复杂的成分,又与淡水沉积物、土壤等大陆情况不同,且独立于海水的水体环境而具有极高的科学研究价值。

有机碳、氮稳定同位素作为一种有效的指标^[2–4],其研究成果已广泛应用于全球碳循环^[5–8]、气候变化、生物演化、有机质来源^[9–11]与迁移转化、地层对比^[12]等海洋生态环境、生物地球化学研究领域。通过测定海洋沉积物中的有机碳、氮稳定同位素值及计算其比值,可以重建来源地的地球环境变化等信息,推测沉积物演变过程^[13]。沉积物中有机碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 能够确定有机质的来源,典型海洋浮

收稿日期: 2020 – 03 – 09; 修回日期: 2020 – 04 – 13; 接受日期: 2020 – 06 – 02
基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“研制海底沉积物有机碳氮稳定同位素标准物质和标准方法”(12120113022000)
作者简介: 常文博,硕士,研究实习员,从事同位素及地质年代学分析测试研究。E – mail: susanna0703@163. com。
通讯作者: 贺行良,博士,高级工程师,主要从事海洋生物地球化学及标准化研究。E – mail: 76791772@qq. com。

游植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-22\text{‰} \sim -19\text{‰}$, 湖相藻类的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-30\text{‰} \sim -25\text{‰}$; 陆生 C3 植物(三碳植物)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 $-28\text{‰} \sim -26\text{‰}$, C4 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 $-16\text{‰} \sim -10\text{‰}$ ^[14-15]。稳定氮同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 则被广泛地用来示踪食物链的摄食路径, 有机质的源汇, 水中脱氮、硝化过程、氮的固定化和富营养化等方面。典型海洋浮游生物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围为 $4\text{‰} \sim 10\text{‰}$, 平均值为 6‰ , 陆源有机质的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围为 $-10\text{‰} \sim 10\text{‰}$, 平均值为 2‰ 。

稳定同位素分析技术的运用, 首先依赖于同位素组成的高精度与高准确度测定, 而同位素标准物质则是同位素组成高准确度测定的根本保证^[16]。近年来, 在稳定同位素测试分析方面, 随着高精度、连续流同位素仪器的引进, 我国同位素实验室测试仪器和测试手段得到了迅速普及和发展。目前 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 分析主要采用 EA-IRMS 在线技术^[17], 具体是把元素分析仪(EA)与稳定同位素比值质谱仪(IRMS)通过一个 ConFlo 接口连接起来, 将样品包裹于锡杯中, 放入 EA 自动进样器, 由 EA 燃烧转化为 CO_2 和 N_2 , 通过载气将待测气体带入 IRMS 进行稳定同位素比值测定, 可以实现一步操作即可完成 CO_2 和 N_2 气体的生成和质谱分析, 减少了人为因素引起的误差^[18]。样品的燃烧、注入参考气体、质谱分析和数据处理均由计算机控制完成, 方法高效、准确度高。

目前使用 EA-IRMS 联用方法测定海洋沉积物中有机碳、氮稳定同位素的报道不多, 且主要局限于对比不同前处理方法的异同或前处理方法的条件优化, 没有横向对比相同标准物质校准下, 仪器测试准确度和精密度之间的差异。除此之外, 对于海洋沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 缺少相应的标准物质和标准方法, 现阶段各实验室仅采用各自的工作标准。国际原子能机构(IAEA)、美国地质调查局(USGS)等国外机构研制并定值的有机碳、氮稳定同位素相关的标准物质种类较多, 涉及纯品类型标准物质, 也包括沉积物、土壤、生物样品等天然基体的同位素参考物质, 但价格十分昂贵, 不利于在我国实验室的推广。我国海洋地质调查及分析资料积累丰富, 各类技术规范中都明确规定了使用标准物质进行样品分析测试质量监控, 一段时间以来我国海洋沉积物标准物质定值仅涉及常微量组分, 青岛海洋地质研究所针对我国在海洋沉积物碳氮稳定同位素标准物质方面的需求, 于 2018 年研制了三个涵盖我国潮间带、近海、深海等海域沉积物中碳氮稳定同位素标准物质

(GBW04701、GBW04702、GBW04703)。基于此, 本文对多个实验室使用相同的实验仪器, 国家标准物质 GBW04701、GBW04702、GBW04703 和国际标准物质(EMA-B2152、EMA-B2151)的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 进行比对实验, 得到较好的精密度, 以确定 EA-IRMS 联用方法测定海洋沉积物中有机碳、氮稳定同位素的适用性并验证标准物质的可靠性。

1 实验部分

1.1 样品的选择

本文选用 5 个不同有机碳、氮稳定同位素水平范围的实验室间水平测试样品(表 1), 其中水平 1~水平 3 是国家一级海洋沉积物碳、氮稳定同位素标准物质 GBW04701、GBW04702、GBW04703, 它们分别是 2012~2013 年期间在我国渤海锦州湾湿地(潮间带)、东海闽浙近岸(海岸带)、东海冲绳海槽(深海)三个海域采集得到的表层沉积物, 涵盖了“潮间带—海岸带—深海”区域。该系列标准物质由 3 个不同梯度的同位素比值的样品组成, 通过了均匀性和稳定性检验^[19-21], 定值信息丰富(包含碳同位素 $\delta^{13}\text{C}-\text{TC}$ 、 $\delta^{13}\text{C}-\text{Corg}$ 和氮同位素 $\delta^{15}\text{N}-\text{TN}$ 、 $\delta^{15}\text{N}-\text{Norg}$), 应用范围广, 不仅可用于仪器工作条件的优化与校准, 还可对整个实验测试流程进行质量监控与评价^[22-23], 是我国第一套以海底沉积物为介质的自然基体型碳、氮稳定同位素标准物质。水平 4、水平 5 是英国元素微量分析公司(Elemental Microanalysis, EMA)研制的土壤、沉积物标准物质(EMA-B2152、EMA-B2151)。

表 1 协作实验样品类型和 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值的范围
Table 1 Sample type of the collaboration experiment and the range of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values

样品编号	样品类型	标准物质编号	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$
水平 1	沉积物	GBW04701	-20.9 ~ -20.7	3.7 ~ 4.0
水平 2	沉积物	GBW04702	-23.8 ~ -23.6	6.3 ~ 6.7
水平 3	沉积物	GBW04703	-22.8 ~ -22.4	4.5 ~ 5.0
水平 4	土壤	EMA-B2152	-27.4 ~ -27.2	7.0 ~ 7.3
水平 5	沉积物	EMA-B2151	-26.4 ~ -26.2	4.1 ~ 4.5

1.2 测试方法

样品采用真空冷冻干燥后, 取 0.5g 过 100 目的研磨样品放入聚丙烯离心管中, 加入 5mL 稀盐酸(1.2mol/L), 待剧烈反应结束后, 充分摇匀, 于通风橱中静置, 敞口反应 8~12h, 期间于旋涡混合仪上混匀

2~3 次,2000r/min 下离心 5min 后倒出上清液,再加入 5mL 高纯水对样品进行漩涡混匀并离心,去除上清液,充分操作 3~4 次,直至上清液接近中性。

将上述酸化好的样品置于-50℃冻干机中冷冻干燥 48h,干燥后捣碎、研均,用锡杯紧密包裹置于 Flash EA1112 型元素分析仪中,炉温 950℃,柱温 50℃,He 流量为 300mL/min,氧气注入流量为 175mL/min,通氧时间选为 3s。在高温富氧条件下瞬间燃烧,所产生的 CO₂、N₂O、NO_x 等混合气体在高纯氮气的带动下,依次通过 Cr₂O₃、Cu 和 Co₃O₄/Ag 填料发生氧化还原反应,最终转换成 CO₂ 和 N₂,在载气的带动下,通过连续流接口送入同位素比值质谱仪。IRMS 真空度为 2.6 × 10⁻⁸ kPa,发射电流 1.5mA。质谱仪将气体分子电离为不同 m/z 比值的离子束,测定并记录离子束各组分的强度。测定 δ¹³C 时,IRMS 监测离子(m/z)为 44、45、46,测定 δ¹⁵N 时,IRMS 监测离子(m/z)为 28、29,并保证样品 m/z 44 和 m/z 28 的信号都大于 1000mV。数据处理程序将离子束强度转化为同位素丰度,并将待测样品与标准物质相比较,得到相对于国际标准的碳、氮同位素比值。

经过对行业代表性、实验室技术能力及设备条件

等多方面因素进行综合考虑,在我国选择了十家实验室作为协作单位承担此次比对实验工作。通过对测试样品准确度、精密度的研究,评估该方法的适用性。

同位素比值是某一元素的重同位素丰度与之轻同位素丰度的比值,由于自然界中各元素的重同位素丰度远低于轻同位素,国际上通常采用 δ 来表示样品的同位素比值,δ¹³C、δ¹⁵N 的分析计算公式为:

$$\delta(\text{‰}) = \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \times 1000\text{‰}$$

式中: R_{sample}、R_{standard} 分别为样品、国际标准物质 VPDB 中¹³C 与¹²C 和¹⁵N 与¹⁴N 的丰度比(¹³C/¹²C, ¹⁵N/¹⁴N),δ¹³C 和 δ¹⁵N 的仪器分析精度分别为 ±0.05%、±0.10%。

2 实验室间准确度和精密度协作实验

各家实验室按照统一的前处理方法^[24-25]、实验流程^[26-27]、操作方法与测试要求^[28],分别进行了 5 个水平的协作试验工作,每个样品测定 4~6 次。协作实验的质量控制按照行业标准《地质矿产实验室测试质量管理规范 第 8 部分 同位素地质样品分析》(DZ/T 0130.8—2006)执行。协作实验 δ¹³C 和 δ¹⁵N 的测定准确度数据见表 2。

表 2 协作试验 δ¹³C 和 δ¹⁵N 测定准确度数据

Table 2 Accuracy data of δ¹³C and δ¹⁵N in the cooperative experiment

实验室编号	GBW04701		GBW04702		GBW04703		EMA-B2152		EMA-B2151	
	δ ¹³ C(‰)	δ ¹⁵ N(‰)	δ ¹³ C(‰)	δ ¹⁵ N(‰)	δ ¹³ C(‰)	δ ¹⁵ N(‰)	δ ¹³ C(‰)	δ ¹⁵ N(‰)	δ ¹³ C(‰)	δ ¹⁵ N(‰)
A	0.16	0.07	-0.10	0.07	-0.02	0.22	0.05	0.03	0.01	0.12
	0.15	0.12	-0.03	0.11	-0.02	0.15	0.03	-0.02	0.01	0.13
	0.21	0.12	-0.03	0.00	0.01	0.28	0.08	-	0.03	0.18
	0.19	0.16	-0.07	0.17	-0.03	0.16	0.04	-	0.05	0.18
	0.15	0.09	-0.05	0.15	-0.05	0.12	0.06	0.28	0.04	0.10
	0.18	-0.01	-0.06	0.01	-0.04	0.29	0.04	0.14	0.05	0.12
标准偏差(‰)	0.02	0.05	0.02	0.06	0.02	0.06	0.02	0.12	0.02	0.03
B	0.15	0.06	-0.08	0.09	-0.23	-0.02	0.02	0.05	-0.08	0.04
	0.10	-0.04	0.00	0.07	-0.32	0.01	0.12	0.11	-0.06	0.09
	0.09	-0.06	0.05	0.06	-0.15	0.09	0.08	0.15	-0.07	-0.08
	0.12	0.10	-0.19	-0.04	-0.14	0.03	0.11	0.14	-0.09	-0.08
	-	0.06	-	0.06	-	-0.15	-	-	-	-
	-	0.06	-	-0.03	-	0.01	-	-	-	-
标准偏差(‰)	0.02	0.06	0.09	0.05	0.07	0.07	0.04	0.04	0.01	0.07
C	0.37	-0.09	0.01	-0.03	0.21	0.19	-0.01	0.08	0.01	0.03
	0.28	-0.10	0.12	-0.11	0.13	0.11	-0.18	0.09	-0.04	0.06
	0.26	-0.03	0.12	0.20	0.18	0.21	-0.13	0.14	0.03	0.12
	0.34	0.10	-0.08	0.12	0.18	0.21	-0.07	0.03	0.02	0.17
	0.36	-0.13	0.14	0.04	0.10	0.27	-	-	-	-
	0.32	-0.15	0.12	0.17	0.20	0.22	-	-	-	-
标准偏差(‰)	0.04	0.08	0.08	0.11	0.04	0.05	0.06	0.04	0.03	0.05

(续表 1)										
实验室编号	GBW04701		GBW04702		GBW04703		EMA – B2152		EMA – B2151	
	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$
D	0.20	0.06	−0.07	−0.19	−0.07	−0.03	−0.10	−0.01	−0.14	−
	0.13	0.15	−0.10	−0.22	0.04	−0.09	−0.15	0.19	−0.11	−0.01
	0.19	0.12	−0.20	−0.09	−0.02	−0.08	−0.09	−0.02	−0.05	−0.17
	0.21	−0.04	−0.26	−0.01	−0.19	−0.11	−0.22	−0.03	−0.08	−
	0.19	−	−0.19	−0.03	−0.11	−0.07	−0.10	0.06	−	−
	0.20	−	−0.04	−0.13	−0.17	−0.09	−0.15	0.21	−	−
标准偏差(‰)	0.03	0.07	0.08	0.08	0.08	0.02	0.05	0.10	0.03	0.08
E	0.24	−0.01	0.09	−0.15	0.03	0.01	−0.04	−	−0.01	0.06
	0.10	0.04	0.02	0.06	0.09	0.27	0.03	−	0.05	0.10
	0.20	0.01	−0.04	−0.02	0.08	0.17	−0.11	−	0.11	0.07
	0.22	0.17	−0.08	−0.15	0.04	−0.04	0.10	0.13	0.04	0.24
	0.15	0.05	0.05	−0.05	0.05	0.04	0.01	0.14	−	−
	0.08	0.11	0.07	−0.12	0.06	0.28	−0.03	−	−	−
标准偏差(‰)	0.06	0.06	0.06	0.08	0.02	0.13	0.06	0.00	0.04	0.07
F	0.12	−0.17	−0.03	−0.12	−0.12	−0.35	0.07	0.12	−0.08	0.09
	0.13	−0.11	−0.09	−0.13	−0.11	−0.26	0.12	0.11	−0.07	0.15
	0.06	−0.04	−0.11	−0.12	−0.26	−0.28	0.10	0.23	−0.12	−0.02
	0.06	−0.25	−0.05	−0.03	−0.28	−0.31	0.08	0.09	−0.09	0.10
	0.10	−0.11	−0.16	0.00	−0.22	−	0.05	0.11	−	−
	−0.03	−0.11	−0.18	−0.24	−0.15	−	−	−	−	−
标准偏差(‰)	0.05	0.06	0.05	0.08	0.07	0.03	0.02	0.05	0.02	0.06
G	0.33	0.26	0.06	−0.03	−0.01	0.10	−0.28	0.15	0.02	−0.03
	0.30	0.13	−0.04	−0.02	0.13	0.11	−0.10	0.01	0.14	0.05
	0.27	0.14	0.02	−0.02	0.06	0.10	−0.14	−0.02	0.06	0.07
	0.12	0.22	0.16	−0.04	−0.04	0.14	−0.03	−0.05	0.04	0.26
	0.27	0.23	0.10	0.03	0.01	0.05	−0.05	−0.17	−	−
	−	−	−	−	−	−0.08	−	−	−	−
标准偏差(‰)	0.07	0.05	0.07	0.02	0.06	0.07	0.09	0.10	0.05	0.11
H	0.21	0.00	−0.03	−0.23	0.07	−0.32	0.00	−0.19	−0.07	−0.07
	0.27	−0.07	0.05	−0.27	0.04	−0.07	0.09	−0.07	−0.11	0.03
	0.19	−0.12	0.04	−0.25	0.06	−0.11	0.09	−0.09	−0.05	−0.05
	0.22	−0.01	0.07	−0.08	0.06	−0.22	0.11	−0.05	0.03	0.02
	0.24	−0.07	0.06	−0.16	0.05	−0.31	0.15	−0.11	−0.01	−0.04
	0.31	−0.20	−	−	−	−	−	−	−	−
标准偏差(‰)	0.04	0.07	0.04	0.07	0.01	0.10	0.05	0.05	0.05	0.04
I	0.04	−0.14	0.11	0.18	0.12	0.18	0.12	−0.10	−0.11	0.14
	0.09	−0.05	0.15	0.22	0.03	0.02	0.13	−0.11	−0.10	0.08
	0.07	−0.06	0.05	0.14	0.22	0.18	0.25	−0.20	−0.05	0.13
	0.09	−0.11	−0.07	0.14	0.18	0.08	−0.03	−0.25	−0.13	0.14
	0.14	−0.10	0.04	−	0.16	0.25	0.11	−0.08	−0.09	0.28
	0.16	−0.17	0.09	−	0.09	0.06	0.13	0.05	−	−
标准偏差(‰)	0.04	0.04	0.07	0.03	0.06	0.08	0.08	0.09	0.03	0.07
J	0.19	−	−0.06	−	−0.06	−	0.05	−	−	−
	0.09	−	−0.19	−	−0.25	−	0.09	−	−	−
	0.11	−	−0.10	−	−0.16	−	0.00	−	−	−
	0.09	−	−0.16	−	−0.03	−	−0.14	−	−	−
	0.09	−	−0.06	−	−0.13	−	0.06	−	−	−
标准偏差(‰)	0.04	−	0.05	−	0.08	−	0.08	−	−	−

注：“−”表示未得到测试结果,不参与统计计算。

2.1 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值测试结果的准确度

十家实验室对 5 个平行样品 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的测试结果与标准值相吻合,各比对样品测量值与标准值之差(准确度)见图 1。所有比对样品 $\delta^{13}\text{C}$ 的准确度在 $-0.32\text{‰} \sim 0.37\text{‰}$ 范围内; $\delta^{15}\text{N}$ 值的准确度在 $-0.35\text{‰} \sim 0.29\text{‰}$ 范围内。 $\delta^{13}\text{C}$ 值的最大偏差为 K 实验室的样品,准确度为 0.37‰ ; $\delta^{15}\text{N}$ 值的最大偏差为 F 实验室的样品,准确度为 -0.35‰ 。

实验结果表明,元素分析-同位素比值质谱法测量 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素的结果稳定,与标准值无明显差异,能够快速、准确地完成样品测试。

2.2 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值测试结果的精密度

通过 5 个水平样品测量结果计算出的精密度统计结果见图 2。所有实验室测试的 $\delta^{13}\text{C}$ 精密度均好于 0.10‰ , $\delta^{15}\text{N}$ 精密度好于 0.14‰ 。因此元素分析-同位素比值质谱法测量海洋沉积物有机碳、氮同位素取得数据的准确,精密度较高,能够满足实验室各种测试要求。

3 比对实验数据一致性检验

3.1 曼德尔 $h-k$ 值检验一致性数理统计

通过检验多个实验室测试结果的一致性,可以保证测试方法的准确性和测试水平的适用性。按照国家标准《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 2 部分 确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》(GB/T 6379.2—2004),对各实验室所测数据进行实验室间一致性曼德尔统计量 h 和 k 检验。 $\delta^{13}\text{C}$ 测定结果的 1% 的 h 临界值为 ± 2.18 , 5% 的 h 临界值为 ± 1.80 ; 1% 的 k 临界值为 1.66 , 5% 的 k 临界值为 1.45 。 $\delta^{15}\text{N}$ 测定结果的 1% 的 h 临界值为 ± 2.13 , 5% 的 h 临界值为 ± 1.78 , 1% 和 5% 的 k 临界值分别为 1.66 、 1.45 。

曼德尔 h 、 k 统计量可以用来描述测量方法的变异,也可以应用到方法再现性评估中(图 3)。计算实验室间的一致性统计量 h 的方法是用单元对平均值的利差除以单元平均值的标准差。 h 值可正可负, h 值越小,表示数据越接近于所有实验室数据的

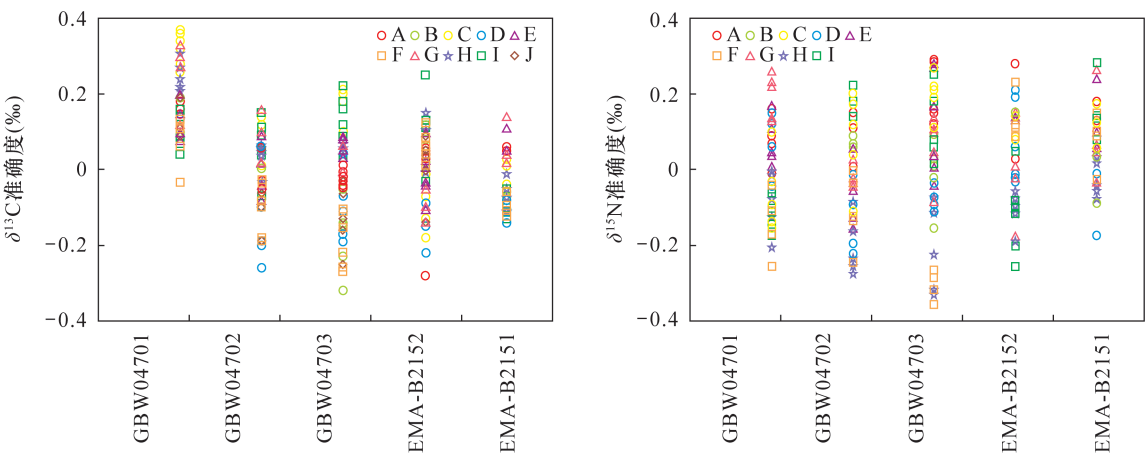


图 1 不同实验室测试 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的准确度(A~J 为参与比对测试的实验室代码)
Fig. 1 Accuracy of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in different laboratories (A~J is the laboratory code that participated in the comparison test)

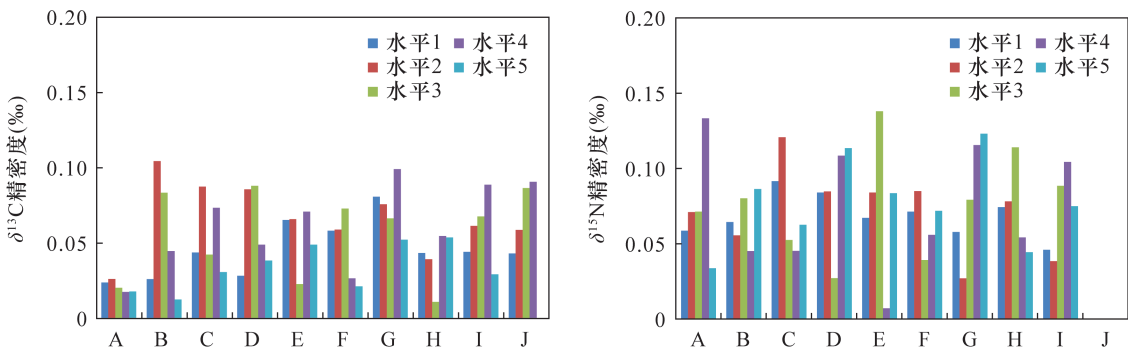


图 2 不同实验室测试 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的精密度(A~J 为参与比对测试的实验室代码)
Fig. 2 Precision of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in different laboratories (A~J is the laboratory code that participated in the comparison test)

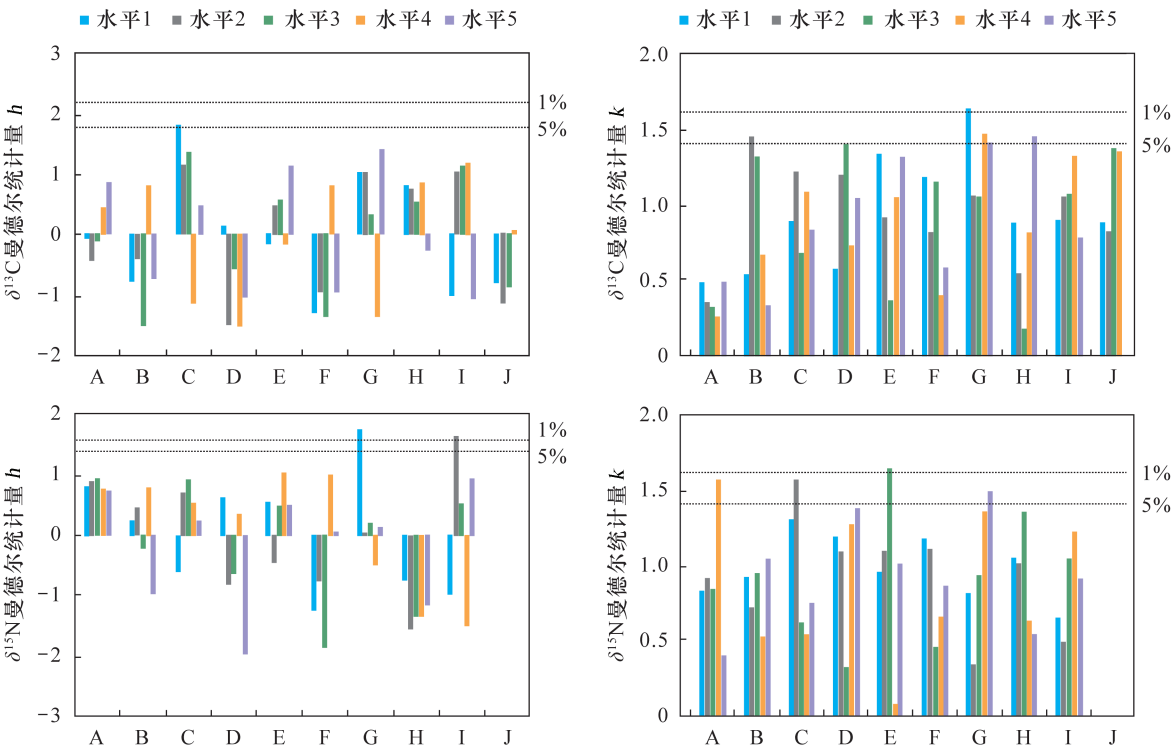


图3 实验室间比对 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 曼德尔 $h-k$ 统计图
Fig. 3 Mandel $h-k$ value statistical figures of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in inter-laboratory

平均值^[29]。测试结果显示,十家实验室之间 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素测试水平比较稳定。其中,在 $\delta^{13}\text{C}$ 的 h 统计图中,C 实验室的水平 1 达到 5% 临界值, $\delta^{15}\text{N}$ 的 h 统计图中,D 实验室的水平 5、F 实验室的水平 3、G 实验室的水平 1、I 实验室的水平 2 接近或达到临界值,除极少数结果超过 1% 临界值,其他都在 1% 临界值以内,说明整体比较稳定;计算实验室内一致性统计量 k 的方法是先对每个水平计算联合单元内标准差,然后对每个实验室的每个水平内计算。 k 值表示实验室内样品中各个水平测试数据结果在整体平均值上分布基本都在显著性水平 1% 曼德尔临界值之内。其中,在 $\delta^{13}\text{C}$ 的 k 统计图中,B 实验室的水平 2、D 实验室的水平 3、G 实验室的水平 4、5、H 实验室的水平 5 达到或接近临界值;在 $\delta^{15}\text{N}$ 的 k 统计图中,A 实验室的水平 4、C 实验室的水平 2、E 实验室的水平 3、G 实验室的水平 5 接近或达到临界值,除极少数结果超过 1% 临界值,其他都在 1% 临界值以内,说明整体比较稳定。 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 实验室内重复性基本都能控制在显著性水平 1% 曼德尔临界值之内,因此元素分析-同位素比值质谱法在不同实验室重复性和再现性整体良好。

3.2 离群值的检验

对离群值的检验方法有柯克伦 (Cochran) 检验和

格拉布斯 (Grubbs) 检验。柯克伦检验是对实验室内变异的检验,格拉布斯检验主要是对实验室间变异的检验。如果检验统计量小于或等于 5% 临界值,则接受被检验项目为正确值;如果检验统计量大于 5% 临界值,但小于等于 1% 临界值,则称被检验的项目为歧离值,用单星号 (*) 标出;如果检验统计量大于 1% 临界值,则称被检验的项目为离群值,用双星号 (**) 标出。

3.3 重复性和再现性统计结果

比对数据的一致性体现在方法的重复性和各个实验室的再现性,参与比对的实验室之间再现性试验获得的实验数据精密度应遵循一定的数值数理统计,在多个水平测试下的实验数据,除了需要对这些数据的精密度、准确度、重复性、再现性进行估计,还需要对这些实验数据进行考察。J 实验室在 $\delta^{15}\text{N}$ 测试中未能得到合理的结果,排除 J 实验室对统计结果的影响,不参与统计。

按 GB/T 6379.2—2004 规定的方法,利用 5 个不同水平的试样,在 9~10 家实验室进行了方法精密度试验。在剔除离群值后,得到方法重复性和再现性的统计数据见表 3。从测量的本质和计算拟合的结果可知,重复性 (r) 和再现性 (R) 与 m 值的变化结果较微弱。因此,十家实验室测试结果的重复性和再现性良好^[30]。

表 3 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 测定的重复性与再现性统计结果

Table 3 Statistical results of repeatability and reliability of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$

参数	统计参数	GBW04701	GBW04702	GBW04703	EMA-B2152	EMA-B2151
$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	有效实验室数目(p)	10	10	10	10	9
	总平均值(m)	-20.79	-23.65	-22.58	-27.29	-26.33
	重复性标准差(S_r)	0.049	0.070	0.062	0.067	0.037
	再现性标准差(S_R)	0.091	0.104	0.141	0.112	0.072
	重复性限(r)	0.139	0.199	0.175	0.190	0.104
	再现性限(R)	0.258	0.295	0.399	0.317	0.205
	r/R 与 m 的关系	重复性限 r 与测试值 m 的关系: $r=0.0066m$;再现性限 r 与测试值 m 的关系: $R=0.012m$				
$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$	有效实验室数目(p)	9	9	9	9	9
	总平均值(m)	3.80	6.46	4.81	7.18	4.37
	重复性标准差(S_r)	0.069	0.078	0.084	0.089	0.075
	再现性标准差(S_R)	0.125	0.131	0.184	0.128	0.100
	重复性限(r)	0.195	0.221	0.237	0.253	0.213
	再现性限(R)	0.352	0.371	0.520	0.363	0.284
	r/R 与 m 的关系	重复性限 r 与测试值 m 的关系: $r=0.0694m$;再现性限 r 与测试值 m 的关系: $R=0.1068m$				

3.4 测量方法正确度计算结果

按照国家标准《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 4 部分:确定标准测量方法正确度的基本方法》(GB/T 6379.4—2006)规定的方法,利用 5 个不同水平的试样,在 9~10 家实验室进行了方法正确度试验,得到方法偏倚统计数据见表 4。多个实验室和多组样品参与协作比对实验时,实验室的偏倚量可以有效地评价每个实验室对每个样品测试的偏倚情况。在 95% 的置信水平下,实验室偏倚范围就是每个实验室对特定样品测试值与该样品标准值相比偏倚程度和偏倚方向。其中偏倚区间 $[\delta-A\times S_R,\delta+A\times S_R]$ 包含 0,则实验室偏倚不显著,否则偏倚显著。测试结果表明, $\delta^{13}\text{C}$ 测试中的 EMA-B2151 的 $\delta+A\times S_R$ 测试结果相对于标准值偏负,其余样品都获得了较好结果。

4 结论

本文通过对多家实验室开展比对实验,用元素分析-同位素比值质谱法测定不同海洋沉积物样品有机碳、氮稳定同位素比值,测得的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 精密度分别好于 0.10‰、0.14‰。该方法的精密度和准确度良好,比对实验采用的方法的重复性和再现性可靠,比对方法稳定,验证了元素分析-同位素比值质谱法在海洋沉积物有机碳、氮稳定同位素测试方面的适用性。

随着同位素质谱方法的不断完善和推广,迫切需要开展标准化工作,海洋沉积物标准分析方法的建立与完善,有利于测试技术的标准化、规范化、科

表 4 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 测量方法偏倚的估计

Table 4 Estimation of measurement method bias of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$

统计参数	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$				
	GBW04701	GBW04702	GBW04703	EMA-B2152	EMA-B2151
$\gamma(S_R/S_r)$	1.861	1.481	2.277	1.672	1.975
A	0.635	0.643	0.630	0.638	0.633
$A\times S_R$	0.058	0.067	0.089	0.072	0.046
总平均值(m)	-20.79	-23.65	-22.58	-27.29	-26.33
标准值(μ)	-20.79	-23.63	-22.57	-27.29	-26.27
测量方法偏倚(δ)	-0.004	-0.022	-0.013	-0.002	-0.057
$\delta-A\times S_R$	-0.062	-0.089	-0.101	-0.073	-0.103
$\delta+A\times S_R$	0.054	0.045	0.076	0.070	-0.011

统计参数	$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$				
	GBW04701	GBW04702	GBW04703	EMA-B2152	EMA-B2151
$\gamma(S_R/S_r)$	1.807	1.677	2.191	1.435	1.334
A	0.635	0.638	0.630	0.644	0.648
$A\times S_R$	0.079	0.084	0.116	0.083	0.065
总平均值(m)	3.80	6.46	4.81	7.18	4.37
标准值(μ)	3.80	6.48	4.78	7.18	4.42
测量方法偏倚(δ)	0.002	-0.020	0.032	0.001	-0.046
$\delta-A\times S_R$	-0.078	-0.104	-0.084	-0.082	-0.111
$\delta+A\times S_R$	0.081	0.063	0.148	0.084	0.019

注: A 为标准物质认定值的估计值不确定度的系数; $A\times S_R$ 为测量方法的偏倚的 95% 的置信区间;GBW04701、GBW04702、GBW04703 的标准值(μ) 为该标准物质的认定值,EMA-B2152 的标准值(μ) 为各比对实验室测量获得的平均值。

学化。本研究验证了三种国家标准物质(GBW04701、GBW04702、GBW04703)的可靠性,为后续元素分析-同位素比值质谱法测定海洋沉积物中有机碳、氮稳定同位素的方法比对工作补充了资料 and 奠定基础。这三个标准物质为我国不同海域的

海洋沉积物样品,种类丰富,沉积环境多样,但 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 数值范围较小,在进行质量控制工作时可控范围较小,还需要更多标准物质研制工作的推进。

5 参考文献

- [1] Molero G, Aranjuelo I, Teixidor P, et al. Measurement of ^{13}C and ^{15}N isotope labeling by gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry to study amino acid fluxes in a plant - microbe symbiotic association[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25: 599 - 607.
- [2] 张咏华, 吴自军. 陆架边缘海沉积物有机碳矿化及其对海洋碳循环的影响[J]. *地球科学进展*, 2019, 34(2): 202 - 209.
- Zhang Y H, Wu Z J. Sedimentary organic carbon mineralization and its contribution to the marine carbon cycle in the marginal seas [J]. *Advances in Earth Science*, 2019, 34(2): 202 - 209.
- [3] 葛晨东, 王颖, Pedersen T F, 等. 海南岛万泉河口沉积物有机碳、氮同位素的特征及其环境意义[J]. *第四纪研究*, 2007, 27(5): 845 - 852.
- Ge C D, Wang Y, Pedersen T F, et al. Variability of organic carbon isotope, nitrogen isotope, and C/N in the Wanquan River Estuary, eastern Hainan Island, China and its environmental implications [J]. *Quaternary Sciences*, 2007, 27(5): 845 - 852.
- [4] Volvoikar S P, Nayak G N, Mazumdar A, et al. Reconstruction of depositional environment of a tropical estuary and response of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and TOC/TN signatures to changing environmental conditions[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2014(139): 137 - 147.
- [5] 高艺坤, 王红亚, 程颖, 等. 太白山西佛爷池沉积物有机碳、氮同位素记录的去 1800 多年的气候 - 环境变化[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2014, 35(5): 1 - 11.
- Gao Y S, Wang H Y, Cheng Y, et al. Climatic and environmental changes in more than the past 1800 years as recorded by isotopic carbon and nitrogen in organic matter of sediments from Western Foye Chi (Buddha Pond) on Taibai Mountain [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2014, 35(5): 1 - 11.
- [6] Vaalgamaa S, Sonninen E, Korhola A, et al. Identifying recent sources of organic matter enrichment and eutrophication trends at coastal sites using stable nitrogen and carbon isotope ratios in sediment cores[J]. *Original Paper*, 2013, 50: 191 - 206.
- [7] 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.
- [8] 王毛兰, 艾永平, 张丁苓. 鄱阳湖三江口柱状沉积物有机氮同位素特征及其环境指示意义[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(2): 558 - 564.
- Wang M L, Ai Y P, Zhang D L. Stable organic nitrogen isotope in core sediments of the Three Rivers Estuary, Poyang Lake and its environmental implications [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(2): 558 - 564.
- [9] Brodie C R, Leng M J, Casford J S L, et al. Evidence for bias in C and N concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ composition of terrestrial and aquatic organic materials due to pre-analysis acid preparation methods [J]. *Chemical Geology*, 2011, 282: 67 - 83.
- [10] 张凌, 陈繁荣, 殷克东, 等. 珠江口及近海表层沉积有机质的特征和来源[J]. *环热带海洋学报*, 2010, 29(1): 98 - 103.
- Zhang L, Chen F R, Yin K D, et al. The characteristics and sources of surface sediments in the Pearl River Estuary and its adjacent shelves [J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2010, 29(1): 98 - 103.
- [11] 王毛兰, 赖建平, 胡珂图, 等. 鄱阳湖表层沉积物有机碳、氮同位素特征及其来源分析[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(4): 1019 - 1025.
- Wang M L, Lai J P, Hu K T, et al. Compositions and sources of stable organic carbon and nitrogen isotopes in surface sediments of Poyang Lake [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(4): 1019 - 1025.
- [12] 冀文豪, 郭匿春, 徐军, 等. 长江中游浅水湖泊沉积物碳氮同位素特征及其来源分析[J]. *水生态学杂志*, 2018, 39(6): 8 - 15.
- Ji W H, Guo N C, Xu J, et al. Carbon and nitrogen isotope characterization and source analysis of sediments from shallow lakes in the middle of Yangtze River [J]. *Journal of Hydroecology*, 2018, 39(6): 8 - 15.
- [13] Mishra S, Jhab N, Stebbins A, et al. Palaeoenvironments, flora, and organic carbon and nitrogen isotope changes across the non-marine Permian-Triassic boundary at Wybung Head, Australia [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2019, 534: 1 - 21.
- [14] 于广磊, 李斌, 李凡, 等. 黄河口附近海域沉积物中碳氮元素地球化学特征及有机质来源研究[J]. *海洋环境科学*, 2019, 38(6): 862 - 867.
- Yu G L, Li B, Li F, et al. Carbon, nitrogen geochemical character and organic matter source study in the coastal sediment of Yellow River Estuary [J]. *Marine*

- Environmental Science, 2019, 8(6): 862–867.
- [15] 梁越, 肖化云, 刘小真, 等. $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 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 nitrogen and organic matter in different ecotype lakes using $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ [J]. Journal of Lake Sciences, 2014, 26(5): 691–697.
- [16] 金贵善, 刘汉彬, 张建锋, 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1): 85–86.
- Jin G S, Liu H B, Zhang J F, et al. Discussion on the determination of organic and inorganic nitrogen isotopes with EA-IRMS [J]. Acta Geological Sinica, 2015, 89(Supplement 1): 85–86.
- [17] 孟宪菁, 杨斌, 李安, 等. 具有动态稀释功能的 EA-IRMS 联机系统在 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 测定中的应用[J]. 质谱学报, 2018, 39(6): 746–753.
- Meng X J, Yang B, Li A, et al. Application of dynamic dilution on $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ measurements using EA-IRMS system [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2018, 39(6): 746–753.
- [18] 白亚之, 刘季花, 张辉, 等. 海洋沉积物有机碳和总氮分析方法[J]. 海洋环境科学, 2013, 32(3): 444–459.
- Bai Y Z, Liu J H, Zhang H, et al. The analysis of organic carbon and total nitrogen in marine sediments [J]. Marine Environmental Science, 2013, 32(3): 444–459.
- [19] 孙萱, 宋金明, 于颖, 等. 元素分析仪快速测定海洋沉积物 TOC 和 TN 的条件优化[J]. 海洋科学, 2014, 38(7): 14–19.
- Sun X, Song J M, Yu Y, et al. A rapid method for determining the total organic carbon and total nitrogen in marine sediments with an elemental analyzer [J]. Marine Sciences, 2014, 38(7): 14–19.
- [20] 秦德谛, 贺行良, 张媛媛, 等. 渤海东海海洋沉积物中碳氮稳定同位素标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2017, 36(1): 857–862.
- Qin D D, He X L, Zhang Y Y, et al. The preparation of carbon and nitrogen stable isotopes reference materials using sediments from the Bohai and East China Sea [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1): 857–862.
- [21] 彭亚君, 王玉珏, 刘东艳, 等. 酸化过程对海洋沉积物中有机碳同位素分析的影响[J]. 海洋学报, 2015, 37(12): 85–92.
- Peng Y J, Wang Y J, Liu D Y, et al. Acid treatment effects on the carbon stable isotope values of marine sediments [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2015, 37(12): 85–92.
- [22] 谭扬, 吴学丽, 侯立杰. 样品处理方法对海洋沉积物有机碳稳定同位素测定的影响[J]. 海洋环境科学, 2017, 36(4): 388–395.
- Tan Y, Wu X L, Hou L J. The effects of sample treatment methods on marine sediment organic carbon stable isotope [J]. Marine Environmental Science, 2017, 36(4): 388–395.
- [23] 曹建, 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.
- Cao J, Huang Y P, Liu G S, et al. Determination of ^{15}N in marine suspended particulate matter using EA-IRMS technique [J]. Journal of Oceanography in Taiwan Strait, 2003, 22(1): 1–8.
- [24] Brodie C R, Casford J S L, Lloyd J M, et al. Evidence for bias in C/N, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of bulk organic matter, and on environmental interpretation, from a lake sedimentary sequence by pre-analysis acid treatment methods [J]. Quaternary Science Reviews, 2011, 30: 3076–3087.
- [25] 陈立雷, 张媛媛, 贺行良, 等. 海洋沉积物有机碳和稳定氮同位素分析的前处理影响[J]. 沉积学报, 2014, 32(6): 1046–1051.
- Chen L L, Zhang Y Y, He X L, et al. The research on sample-pretreatment of organic carbon and stable nitrogen isotopes in marine sediments [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2014, 32(6): 1046–1051.
- [26] Gentile N, Rossi M J, Delémont O, et al. $\delta^{15}\text{N}$ measurement of organic and inorganic substances by EA-IRMS: A speciation-dependent procedure [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013, 405: 159–176.
- [27] 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, 2014, 32(6): 1046–1051.
- 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, 2014, 32(6): 1046–1051.
- [28] 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 L, Xing L T, Wang X, et al. Study on the optimal reaction temperature and sampling weight for measurement of carbon and nitrogen isotope ratio by elemental analyzer-isotope ratio mass spectrometer [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(1): 15–20.
- [29] 蓝高勇, 吴夏, 杨会, 等. 激光同位素光谱法测量水中氢氧同位素组成的实验室间比对研究[J]. 岩矿测试,

2017,36(5):460–467.

Lan G Y, Wu X, Yang H, et al. Inter – laboratory comparison of analysis for hydrogen and oxygen stable isotope ratios in water samples by laser absorption spectroscopy [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36 (5):460–467.

[30] 王华, 吴夏, 蓝高勇, 等. GasBench II – IRMS 稳定同位

素质谱法高精度测定环境水体中 δD , $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C_{DIC}$ [J]. 地质学报, 2015, 89(10):1804–1813.

Wang H, Wu X, Lan G Y, et al. High precision measurement of hydrogen oxygen and dissolve inorganic carbon isotope in water samples by GasBench II – IRMS: An interlaboratory comparison study [J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(10):1804–1813.

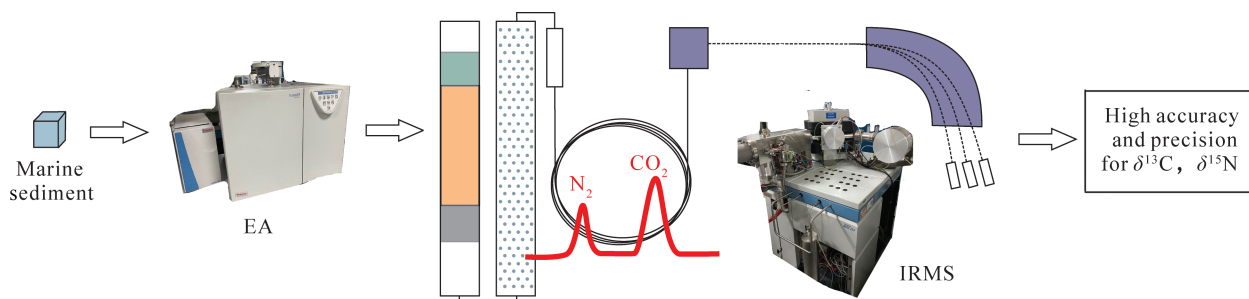
Inter – Laboratory Comparison of Measuring Organic Carbon and Stable Nitrogen Isotopes in Marine Sediments by Elemental Analysis – Isotope Ratio Mass Spectrometry

CHANG Wen – bo, LI Feng, ZHANG Yuan – yuan, HE Xing – liang*

(Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The comparison of analytical results of organic carbon and nitrogen isotopes in marine sediments has been carried out in ten laboratories in China and good precision has been obtained.
- (2) The applicability of EA – IRMS for the determination of organic carbon and nitrogen stable isotopes in marine sediments was verified.
- (3) A reference for using EA – IRMS to determine organic carbon and nitrogen stable isotopes in marine sediments has been established.



ABSTRACT

BACKGROUND: Organic carbon and nitrogen stable isotopes ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) in marine sediments are used as effective indicators to trace the changes of air, temperature, precipitation and other parameters in different geological time. Elemental analysis – isotope ratio mass spectrometry is a reasonable and effective method to measure the composition of organic carbon and nitrogen stable isotopes in marine sediments. At present, many domestic laboratories use the method of element analyzer (EA) and stable isotope ratio mass spectrometer (IRMS) to analyze the stable isotopes of organic carbon and nitrogen. However, the comparison of analytical method and data stability between different laboratories is lacking. The analytical results lack effective traceability, and the process lacks standardization and unification.

OBJECTIVES: To develop a method for determining organic carbon and nitrogen stable isotopes in marine sediments.

METHODS: Three newly developed national first – class standard materials (GBW04701, GBW04702, GBW04703) and two international standard materials (EMA – B2152, EMA – B2151) were sent to 10 domestic laboratories, in order to verify the stability, precision and accuracy of EA – IRMS online technology test method through the comparative measurement between laboratories.

RESULTS: The data of each collaborative laboratory was accurate and stable, and the method had good repeatability and reproducibility. The results showed that precisions of ^{13}C and ^{15}N were better than 0.10‰ and 0.14‰, respectively.

CONCLUSIONS: Through comparative study, it has been proved that EA – IRMS online technology is suitable for the determination of organic carbon and nitrogen stable isotopes in marine sediments. A suitable method for the determination of marine sediment samples has been preliminarily established.

KEY WORDS: elemental analysis – isotope ratio mass spectrometry; marine sediments; organic stable carbon isotopes; nitrogen stable isotopes; comparative research