

EA-IRMS 测定有机及无机氮同位素条件探讨

金贵善, 刘汉彬, 张建锋, 李军杰, 韩娟, 张佳

核工业北京地质研究院, 北京, 100029

EA-IRMS 测定植物、土壤、硝酸盐等含氮样品的氮同位素时, 往往忽视样品化学性质对测试结果的影响。尽管大部分有机物的氮同位素分析没有问题, 但是不同的文献显示定量的将硝酸盐转换为氮气仍然存在困难。在测试硝酸盐样品时经常出现异常的 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 这些结果与硝酸盐的 N_2 峰产生的拖尾现象有关。Gentile (2013) 设计一系列的实验来探寻产生这种现象的原因, 使用 NH_4NO_3 、 KNO_3 作为样品, 将两个有机物实验室标准 (其中 STD1 由不同的植物混合而成, STD2 由桉树叶组成) 以及三个二级国际标准 (其中 IAEA-N1, IAEA-N2 为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, IAEA-NO-3 为 KNO_3) 作为标准物。第一个实验, 将石墨、 V_2O_5 与样品混合后进样, 以观察是否有助于硝酸盐的分解及燃烧。第二个实验, 增加一个填充有还原剂铜的装置检验拖尾现象是否与还原不完全有关。第三个实验, 改变系统参数来观察对已知样品的峰形、 $\delta^{15}\text{N}$ 的影响。结果表明, 由于有机物与无机物化学性质的不同, 在用 EA-IRMS 分析时必须考虑到不同的热化学因素的影响, 有机样品的分析测试过程不能应用于无机样品的分析。本文就 N. Gentile (2013) 的实验进行简要介绍并讨论。

1 实验

1.1 标准的选择与分析

(1) NH_4NO_3 、 KNO_3 样品穿插在实验室标准之间测试。实验室标准为植物源有机物。尽管它们与硝酸盐样品的化学组成不同, 但是它们有较好的 $\delta^{15}\text{N}$ 值、精密度、长期稳定性。在每个程序序列的开始及最后部分都要加入标准样, 且要贯穿整个测试过程。每个序列中的不同位置要插入空白样, 以检验残留影响。该实验室标准相对于国际标准校正的 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 在长达几年时间的精密度小于 0.2%。

(2) NH_4NO_3 、 KNO_3 样品的分析中加入国际二级标准 IAEA-N1、IAEA-N2、IAEA-NO-3。每个样品至少重复测定三次, 在样品之前及之后都要加入国际标准的三个重复样, 样品最多连续测十二个就要穿插标准样。每个程序序列运行的第一个及最后一个要加入空锡杯以检验残留效应。实验室标准 STD1、STD2 加入到测试当中检查 $\delta^{15}\text{N}$ 值一致性、精密度及准确度。

1.2 样品制备

固体样品及标准装入规格为 $3.3\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 锡杯中称样。样品质量依据其产生的离子流强度 (质核比为 28) 与参考气大致一样, 约生成 $100\text{ }\mu\text{g}$ 的氮。

1.3 添加剂

样品与石墨或者 V_2O_5 以不同的比例混合以观察是否助分解或者助燃。石墨或者 V_2O_5 不含任何形式的氮。称取样品与石墨或者 V_2O_5 混合样的质量以含 $100\text{ }\mu\text{g}$ 的氮为原则。石墨或者 V_2O_5 也加入到国际参考物质中以观察其对 $\delta^{15}\text{N}$ 值的影响。

1.4 仪器与测试方法

仪器为热电公司的元素分析仪及稳定同位素质谱仪。

测试方法: 与 EA-IRMS 连接的氦气及参考气压力皆为 0.8 Bar。EA 上氦气压力 150 kPa, 氧气 50 kPa。使用零空白自动进样器以避免空气中的氮或者水汽的干扰。测样之前, 自动进样器要用氦气吹扫 10 分钟。样品经过自动进样器进入到 1020°C 的填充有 Cr_2O_3 及镀银 $\text{CoO-Co}_2\text{O}_3$ 的石英反应管中。在过氧环境下瞬间燃烧。气体产物在 80 ml/min 氦气流带动下进入 650°C 的填充铜丝的还原炉, 将氮的氧化物还原成氮气并吸收过量的氧气。水则被填充有高氯酸镁的水阱捕获。剩下的气体进入 50°C 的色谱柱分离。之后通过整流装置 Conflo 进入离子源。

1.5 EA 配置

EA 系统设计配置由氧化炉及还原炉组成, 还原炉温 650℃, 氧化炉温 1020℃。

1.6 参数

氮气流速从低至 60 ml/min、高至 95 ml/min 进行试验。氧气压力从 100 kPa 至 150 kPa 之间进行调节试验。一个分析周期里, 在程序运行的 0、5、10、55、62 s 分别进样进行试验。

2 结果与讨论

2.1 实验室标准的 $\delta^{15}\text{N}$ 值异常

在一个程序序列中, 在标准之间交替插入空白样及 NH_4NO_3 样品。跟随硝酸盐样品后的第一个标准的 $\delta^{15}\text{N}$ 值明显要偏正。这种现象的产生与分析样品的种类有关。相反, 连续分析多个 NH_4NO_3 样品时, 第一个样品值反而偏负, 几个样品之后 $\delta^{15}\text{N}$ 值趋于稳定。硝酸盐样品重复测试中可观察到 2 % 的偏差。其中一个 NH_4NO_3 样品甚至出现超过 4 % 的偏差。但是空白样并没有观察到类似的现象。

实验室标准的氮峰形较好, 而 NH_4NO_3 、 KNO_3 样品的峰形出现明显的拖尾现象。峰拖尾现象的产生显示出氧化或者还原的不完全及缓慢。硝酸盐样品出现拖尾现象, 而实验室有机标准并不出现拖尾, 从而假定这种现象的产生与样品转化为氮气的过程有关。

2.2 讨论

(1) 添加剂: 使用石墨及 V_2O_5 作为添加剂观察其是否助燃, 硝酸盐样品中添加约 20% 的石墨, 拖尾现象消失, 而且 $\delta^{15}\text{N}$ 的精度提高, 当石墨含量更高时 $\delta^{15}\text{N}$ 却出现较大的偏差, 这是由于碳的过量导致燃烧不充分。少量 V_2O_5 作为添加剂既没有改善拖尾现象, 也没有提高测试精度, 过量添加 V_2O_5 甚至会加重峰托尾的现象, 影响仪器的分辨率。

(2) 增加还原铜装置: 增加一个铜还原装置(方法 2)是为了观察拖尾现象是否是由于样品未

还原完全造成的。并与传统 EA 配置(方法 1)进行对比。在两种配置中, IAEA-N1, IAEA-N2 的第一个样品都显示出较好的峰形, 但是在重复做几个样后, 出现基线异常的现象。IAEA-NO-3 在方法 1 中出现拖尾, 而在方法 2 中峰形较好。在方法 2 中, 同样观察到 NH_4NO_3 、 KNO_3 样品无拖尾现象。该结果支持了方法 1 中的拖尾现象是没有完全还原的假设。这也证实了添加 V_2O_5 氧化剂不会改善拖尾现象。有机物样品在这两种配置中都呈现出较好的峰形。

(3) 方法参数及氧气供给方式改变: 对于硝酸盐样品, 氧气压力及氮气流速的改变并不能改善分析测试的结果。对于 IAEA-N1, IAEA-N2, 不加氧气或者氧气量极少时, 峰形很好, 重复实验情况下也未见 29/28 离子比的异常; 对于 IAEA-NO-3 及含硝酸盐样品, 由氧化剂供氧, 10 个重复样后峰形仍然很好, 但是, 注入氧气的情况下并不能得到令人满意的结果; 有机实验标准需要通入足够的氧气以确保燃烧完全。

(4) 清理残留物: 有机样品及无机样品燃烧后会在反应管中产生残留物, 过多的残留物会影响样品的完全反应, 需要及时清理。

3 结论

在使用 EA-IRMS 对有机、无机样品进行 $\delta^{15}\text{N}$ 值测试时, 要选择化学性质类似的标准, 并及时清理反应管中的灰烬, 有助于获得更为准确可靠的同位素数据。

参 考 文 献 / References

- Natacha Gentile, Michel J. Rossi, Olivier Delémont, Rolf T. W. Siegwolf.
 $\delta^{15}\text{N}$ measurement of organic and inorganic substances by
 EA-IRMS: a speciation-dependent procedure. Analytical and
 Bioanalytical, January 2013, Volume 405, Issue 1, pp 159-176.