

优化次溴酸盐-叠氮化钠化学法测定海水中 铵态氮同位素

杨海丽^{1,2}

(1. 自然资源部第三海洋研究所 分析测试中心, 厦门 361005;

2. 中国地质调查局舟山海洋地质灾害野外科学观测研究站, 青岛 266237)

摘要: 利用次溴酸盐将海水样品中的 NH_4^+ 氧化为 NO_2^- 并与叠氮化钠反应转化为 N_2O , 测试其氮同位素组成, 探讨转化过程中试剂添加量、 NH_4^+ 浓度、溶解有机氮 (DON) 含量及高浓度样品稀释对测试结果的影响, 确定最佳实验条件, 同时绘制不同丰度铵态氮同位素标样校准曲线。结果表明, 在最佳反应条件下, NH_4^+ 浓度范围在 $5\sim 50\ \mu\text{mol/L}$ 之间, 其 $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ 转化率均在 92% 以上, 且水样中 DON 含量对 $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ 转化率和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$ 值准确度无显著影响。4 种丰度铵态氮同位素标样校准曲线斜率为 0.465, 相关系数 R^2 为 0.999, 相关性良好。铵态氮同位素标样 $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$ 值标准偏差为 0.35‰ ($n=5$), 测量值与参考值的差值为 0.26‰ , 精密度与准确度符合环境样品测试要求。5 个海水样品铵态氮 $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$ 值范围为 $11.46\text{‰}\sim 22.31\text{‰}$, 标准偏差在 $0.20\text{‰}\sim 0.62\text{‰}$ ($n=5$) 之间。

关键词: 化学法; 次溴酸盐; 氮同位素; 铵态氮; 氧化亚氮

中图分类号: TL99; O613.61

文献标志码: A

文章编号: 1000-7512(2024)03-0218-09

doi: 10.7538/tws.2024.37.03.0218

The Optimization of Hypobromite Oxidation Combined with Sodium Azide Chemical Methods and Determination of the Nitrogen Isotopic Composition of Dissolved Ammonium in Seawater

YANG Haili^{1,2}

(1. Analysis and Testing Center of the Third Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Xiamen 361005, China;

2. China Zhoushan Field Scientific Observation and Research Station for Marine Geo-hazards,

China Geological Survey, Qingdao 266237, China)

Abstract: Ammonium is a key dissolved inorganic nitrogen (DIN) in the biogeochemical cycle of nitrogen in the ocean. Depending on the environment, the ^{15}N natural abundance ($\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$) of NH_4^+ can provide insights into N sources and mechanisms of N transformations in terrestrial ecosystems. A variety of methods have been developed for $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$ determination for NH_4^+ during the past several decades, such as the steam distillation method, ammonia diffusion method, ion exchange method and chemical conversion method. The former three methods are not unsuitable for low NH_4^+ concentration in seawater samples. In this study, a pretreatment method was developed for

收稿日期: 2023-09-04; 修回日期: 2023-11-17

基金项目: 中国地质调查局舟山海洋地质灾害野外科学观测研究站开放基金资助项目 (ZSORS-22-10); 国家自然科学基金项目 (41976050, 42176057)

determination of nitrogen isotopic composition in ammonium based on the chemical method by hypobromite oxidation combined with sodium azide. To determine the reagent blank source and the effect on the yield rate and the value of $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$, the appropriate reagent additions, NH_4^+ concentration were analyzed. There is no interference from any of the nitrogen-containing compounds tested. Higher concentration samples are readily diluted to lower concentration or taken a small volume. When the NH_4^+ concentration ranged from 5 to 50 $\mu\text{mol/L}$, the yield rate of ammonium converting to N_2O was greater than 92%. And the calibration curves of ammonium isotopic standards with different abundances showed a good linearity. The slope was 0.465 which was close to the theoretical values of 0.5. The standard deviation of $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$ measurements was 0.35‰ ($n=5$), and the difference between the measured value and the reference value was 0.26‰. This method was used to determination of the nitrogen isotopic composition of dissolved ammonium in seawater, and $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}(\text{NH}_4^+)$ value were between 11.46‰ to 22.31‰. The standard deviation were between 0.20‰ to 0.62‰ ($n=5$). This method meet the requirements of ammonium nitrogen isotope analysis in seawater.

Key words: chemical method; hypobromate; nitrogen isotope; ammonium nitrogen; N_2O

铵态氮作为海洋氮的存在形态之一,是构成氮生物地球化学循环的重要组成部分。近海铵态氮主要来源为大气沉降、农业化学肥料、畜禽粪便、工业废水、生活污水、土壤有机质分解等^[1]。这些不同来源的铵态氮同位素组成具有明显差异,通过分析测试其 $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$ 值,可揭示水体中铵态氮循环过程,并示踪其来源。目前,海水中铵态氮同位素分析方法主要有蒸馏法^[2-4]、氨扩散法^[5-9]、离子交换色层法^[10-12]、化学转化法^[13-18]。其中蒸馏法、氨扩散法流程复杂,耗时费力,且所需样品量大(一般至少需要700 nmol NH_4^+),离子交换法在分析海水样品或者受污染严重的水体时,由于水样中基质极其复杂,其应用受到一定限制。与上述三种前处理方法相比,化学转化法流程简单,测试效率高。目前,化学转化法主要的实验流程是利用氧化剂将水样中 NH_4^+ 氧化为 NO_2^- ,再与叠氮化钠或者盐酸羟胺反应生成 N_2O ,利用气体稳定同位素质谱仪测试其氮同位素组成^[13, 15]。该方法操作流程简洁,方法检出限低(10 nmol NH_4^+),可以满足环境中低 NH_4^+ 浓度水样的测试需求。但是由于海水盐度高,离子成分复杂,利用上述方法分析其铵态氮同位素组成,具体的实验条件还需进一步探讨和优化。

本研究将探讨次溴酸盐-叠氮化钠化学转化法中试剂添加量、 NH_4^+ 浓度、DON含量及高浓度样品稀释等对 $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ 的转化率、实验流程空白、氮同位素分馏效应的影响,确定其最

优实验条件,同时简化样品制备流程,降低操作误差,提高该方法的精密度和准确度,并将优化后的方法应用于实际海水样品铵态氮同位素测试,以拓展该方法在海洋氮循环研究领域的应用。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

气体稳定同位素比值质谱仪: MAT 253, 美国 Thermo Fisher 公司; 多用途在线气体制备装置: Gas-Bench II, 美国 Thermo Fisher 公司; 自动进样器: CTC, 瑞士 Combi PAL 公司; 自制的 N_2O 预富集装置: 主要由2根气压棒(SMC)、2个气体控制阀(SMC)、1级冷阱(外径为1.6 mm, 内径0.75 mm, 填充三根直径为0.1 mm麻花状镍丝的不锈钢管)、2级冷阱(外径为1.6 mm, 内径为0.3 mm的不锈钢空管、1个5 L杜瓦瓶组成); 色谱柱: PoraPLOT Q, 长27.5 m×内径0.32 mm, 美国 Agilent 公司; 全自动流动注射分析仪: CFIA 2000, 中国; 气相色谱: 7890A, 美国 Agilent 公司。

1.2 试剂

国际标准物质: USGS-25($\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}=-30.41\text{‰}$)、IAEA-N-1($\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}=0.4\text{‰}$)、IAEA-N-2($\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}=20.3\text{‰}$)、USGS-26($\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}=53.75\text{‰}$); 实验室标准物质 $\text{NH}_4^+-\text{ST1}$: 购买高纯 NH_4Cl (GR, 国药集团, NH_4Cl 含量99.99%), 用超纯水溶解后冷冻干燥, 研磨成200目, 用EA-IRMS测定其 $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$

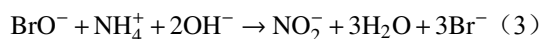
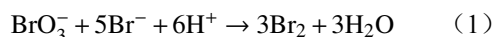
为-3.8‰; 实验室标准物质咖啡因: 高纯咖啡因 (GR, 麦克林), 研磨 200 目, EA-IRMS 测定 $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$ 为-3.62‰。

溴酸盐-溴化物溶液: 称取 0.5 g 溴酸钾 (GR, 国药集团) 和 5 g 溴化钾 (GR, 国药集团) 溶于 250 mL 超纯水; **盐酸溶液 (6 mol/L):** 取 HCl (GR, 国药集团) 与超纯水以 1:1 的比例混匀, 转移至玻璃试剂瓶, 冷藏保存; **NaOH 溶液 (10 mol/L):** 称取 80 g NaOH 固体 (GR, 麦克林), 溶于 200 mL 超纯水; **次溴酸盐氧化剂溶液:** 取 1 mL 溴酸盐-溴化物溶液于棕色试剂瓶中, 加入 49 mL 超纯水, 加入 3 mL 的盐酸溶液, 迅速盖上瓶盖, 混匀, 置于暗处 5 min, 加入 50 mL 氢氧化钠溶液, 现用现配; **亚砷酸钠溶液 (0.4 mol/L):** 取 5.19 g 亚砷酸钠固体 (GR) 溶于 100 mL 超纯水中; **乙酸溶液 (20%, 体积分数):** 取乙酸 (GR, 西陇科学) 与超纯水以 1:4 的比例混合, 转移至玻璃试剂瓶, 冷藏保存; **叠氮化钠溶液-乙酸缓冲液 (2 mol/L):** 称取 6.5 g 叠氮化钠固体 (GR, Sigma-Aldrich) 溶于 50 mL 超纯水中, 加入同样体积的乙酸溶液, 用 He 气吹扫去除生成的 N_2O 。

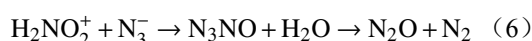
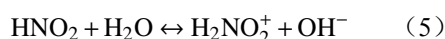
实验中使用的亚砷酸钠和叠氮化钠为有毒试剂, 属于 1 类致癌物, 应存放于阴凉通风处, 远离火种、热源, 保存温度不宜超过 35℃。叠氮化钠为易爆物品, 需与氧化剂、酸类、活性金属粉末等分开存放, 严禁使用金属器具盛装。配置溶液时, 戴好橡胶手套、防护眼镜、防尘口罩等, 并在通风橱内进行。

1.3 次溴酸盐-叠氮化钠化学法实验原理

次溴酸盐-叠氮化钠化学法可分为两步: 首先溴酸钾-溴化钾溶液在酸性条件下反应生成溴素, 然后在强碱性环境中反应生成次溴酸盐强氧化剂, 可将 NH_4^+ 氧化为 NO_2^- , 反应方程式如下:



第二步反应, 叠氮化钠溶液在酸性条件下将反应生成的 NO_2^- 还原为 N_2O , 反应方程式如下:



由上述反应式可以看出, N_2O 的两个 N 其中一个来自铵态氮, 另一个来自叠氮化钠, 其氮同位素可表述为:

$$\delta^{15}\text{N-N}_2\text{O} = \frac{\delta^{15}\text{N-NH}_4^+ + \delta^{15}\text{N-NaN}_3}{2} \quad (7)$$

式中: $\delta^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 、 $\delta^{15}\text{N-NaN}_3$ 分别为 N_2O 、铵态氮和叠氮化钠的氮同位素值, 当 $\delta^{15}\text{N-NaN}_3$ 为定值时, $\delta^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ 与 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 呈线性关系, 且校准曲线斜率理论值为 0.5^[15-16]。

1.4 样品采集与分析

本研究所用样品采自厦门大学白城沙滩近岸海水。水样用孔径为 0.22 μm 醋酸纤维滤膜过滤后盛于塑料样品瓶中, -20℃ 冷冻保存。利用全自动流动注射分析仪测试水样中 NH_4^+ 浓度和 NO_2^- 的浓度。取 40 nmol NH_4^+ 溶液于 12 mL 的顶空瓶中, 加入适量的磺胺酸, 去除 NO_2^- ^[13]。再利用次溴酸盐-叠氮化钠转化法及气体稳定同位素质谱仪分析其氮同位素。具体实验流程示于图 1。

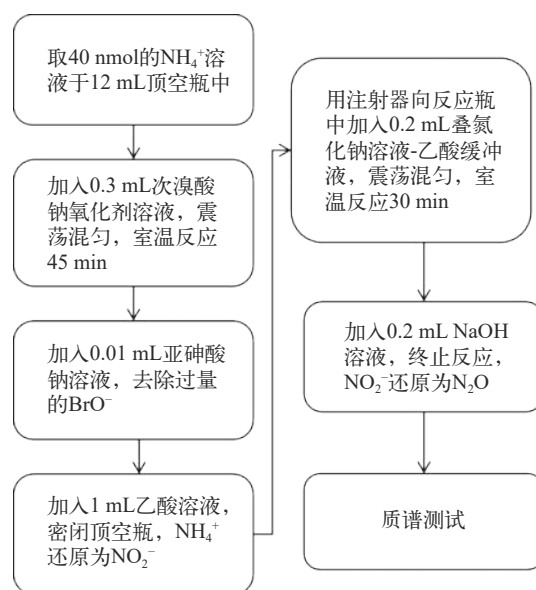


图 1 次溴酸盐-叠氮化钠化学法测试铵态氮同位素实验流程

Fig.1 Experimental process of the nitrogen isotopic composition of dissolved ammonium using hypobromite and sodium azide chemical method

1.5 $\text{NH}_4^+\text{-N}_2\text{O}$ 转化率计算

利用气相色谱测试上述实验反应生成的 N_2O 气体浓度。计算 NH_4^+ 反应生成 N_2O 的转化率 R , 计算公式如下:

$$R = \frac{N-N_2O}{N-NH_4^+} \times 100\% \quad (8)$$

式中: $N-NH_4^+$ 为反应前样品中 NH_4^+ 物质量, $N-N_2O$ 为反应后生成 N_2O 物质量。

1.6 N_2O 气体氮同位素测试流程及条件

反应生成的 N_2O 气体, 由高流速的 He (约 30 mL/min) 吹出, 通过高氯酸镁化学阱除水和碱石灰化学阱除 CO_2 后, 进入 1 级冷阱在液氮中被捕集, 捕集时间为 300 s; 捕集结束前 10 s, 2 级冷阱浸入液氮中, 切换八通阀至进样模式, 1 级冷阱离开液氮罐, 冷冻捕集的 N_2O 释放, 被低流速的 He (约 2 mL/min) 转移至 2 级冷阱二次捕集, 冷冻捕集时间为 260 s。之后将 2 级冷阱提离液氮罐, 冷冻捕集的 N_2O 气化, 由低流速的 He 送入色谱柱, 色谱柱柱温设置为 45 °C 可将残留极少量的 CO_2 与 N_2O 气体分离, 分离后的 N_2O 进入稳定同位素质谱仪并测试其氮同位素值。

1.7 铵态氮同位素校准曲线及校正方法

利用 USGS-25、IAEA-N-1、IAEA-N-2、USGS-26 4 种不同丰度的铵态氮同位素标准溶液绘制校准曲线, 以铵态氮标准物质的氮同位素标准值为横坐标, 以反应产物 N_2O 的氮同位素测量值为纵坐标绘制校准曲线。利用校准曲线方程计算样品中铵态氮同位素值。

2 结果与讨论

2.1 $NH_4^+-N_2O$ 转化率及氮同位素影响因素

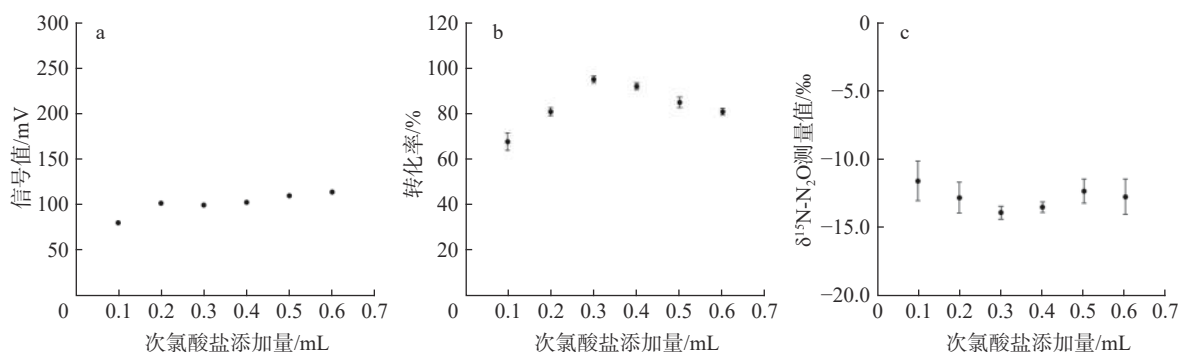
次溴酸盐-叠氮化钠化学法将铵态氮转化为 N_2O 测试其氮同位素, 关键因素是 $NH_4^+-N_2O$

转化率。如果 $NH_4^+-N_2O$ 转化率低, 在反应过程中可能会发生同位素分馏, 导致测试结果偏离真值。由于次溴酸盐-叠氮化钠化学法中, 叠氮化钠与 NO_2^- 的最佳反应条件及转化率, 已有详细研究^[19-21]。下面将从试剂添加量、样品 NH_4^+ 浓度、高浓度样品稀释和有机氮的影响等方面验证其对铵盐转化率和同位素分馏的影响。

2.1.1 氧化剂用量 次溴酸盐氧化剂用量与氧化效率相关, 根据铵态氮浓度测定方法配制次溴酸盐氧化剂, 其加入量与样品量的体积比为 1 : 10^[22]。由于海水中 NH_4^+ 含量较低, 针对低含量的水样, 试剂空白对结果影响较大。所以, 在不影响转化率的情况下, 尽量减小试剂用量, 降低实验空白, 提高方法检出限。

分别取空白样 (4 mL 超纯水) 和 IAEA-N-1 (4 mL NH_4^+ 浓度 10 μ mol/L) 铵态氮同位素标准溶液于 12 mL 顶空瓶中, 分别加入 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 mL 现配的次溴酸盐氧化剂, 充分震荡, 25 °C 反应 45 min, 加入 0.04 mL 亚砷酸钠溶液, 然后再加入 1 mL 乙酸溶液, 密闭顶空瓶。用气密针加入 0.2 mL 叠氮化钠缓冲溶液, 充分震荡、25 °C 反应 30 min, 加入 0.2 mL NaOH 终止反应。利用气相色谱测试样品瓶中产生的 N_2O 气体浓度并计算其物质量和 $NH_4^+-N_2O$ 转化率, 由气体稳定同位素质谱仪测定。测试结果示于图 2。

超纯水空白样品的 m/z 44 信号在 85~102 mV 之间, 表明次溴酸盐氧化剂用量对实验空白影响较小。加入 0.3~0.4 mL 次溴酸盐溶液, $NH_4^+-N_2O$ 转化率 > 95%, $\delta^{15}N-N_2O$ 测量值标准偏差在



注: 计算转化率时, 顶空气体体积按照 8 mL 计算, 25 °C 时, 1.01×10^5 Pa 气体的摩尔体积为 24.5 L/mol。

图 2 次溴酸盐氧化剂添加量对空白信号(a)、 $NH_4^+-N_2O$ 转化率(b)及铵态氮同位素值(c)的影响

Fig.2 The impacts of the blank (a), $NH_4^+-N_2O$ conversion rate (b) and nitrogen isotope composition (c) by the BrO^- oxidizing reagent volumes

0.5‰以内。当氧化剂添加量大于0.4 mL,其转化率逐渐降低, $\delta^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}$ 测量值标准偏差大于0.5‰,可能是由于过量的氧化剂,使得 NO_2^- 进一步氧化为 NO_3^- ,导致其转化率降低^[23]。氧化剂用量小于0.3 mL时,氧化效率低, NH_4^+ 转化不充分。以上实验结果表明,4 mL 铵态氮水样(NH_4^+ 浓度为10 $\mu\text{mol/L}$),次溴酸盐氧化剂添加量在0.3~0.4 mL之间, $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ 转化率及 $\delta^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}$ 精密度满足测试要求。

2.1.2 亚砷酸钠添加量 反应体系中过量的 BrO^- 会与叠氮化钠反应生成 N_2O 空白,在氧化反应结束后需加入亚砷酸钠将其去除。亚砷酸钠是一种有毒的化学物质,在满足实验条件的情况下,应尽量减少其用量。

反应体系中添加0.3 mL次溴酸盐氧化剂反应45 min后,分别加入0、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 mL浓度为0.4 mol/L亚砷酸钠去除剩余的 BrO^- 。根据超纯水空白样品的 m/z 44信号值和IAEA-N-1标准样品 $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ 转化率和 $\delta^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}$ 测试结果,确定亚砷酸钠的最佳用量,结果示于图3。

无添加亚砷酸钠的实验中,IAEA-N-1标准溶液 m/z 44信号值与超纯水空白样品接近,表明 $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ 的转化率极低。亚砷酸钠添加量在0.01~0.05 mL之间,空白信号 m/z 44信号值在103~134之间,波动较小, $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ 的转化率>90%, $\delta^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}$ 标准偏差在0.5‰以内。综合以上实验结果,亚砷酸钠添加量0.01 mL即可。

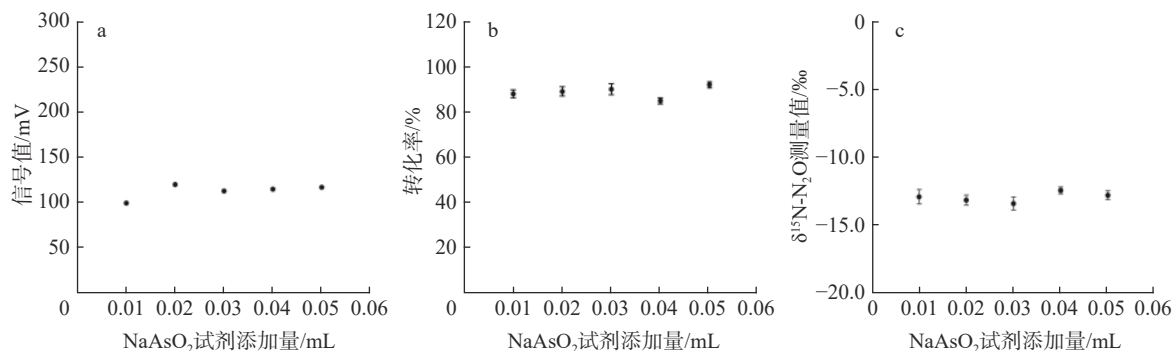


图3 NaAsO_2 添加量对空白信号(a)、 $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ 转化率(b)及铵态氮同位素值(c)的影响
Fig.3 The impacts of the blank (a), $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ conversion rate (b) and nitrogen isotope composition (c) by the NaAsO_2^- reagent volumes

2.1.3 乙酸添加量 次溴酸盐与 NH_4^+ 反应是在碱性环境下进行,而叠氮化反应最佳pH在4~5之间^[11]。因此在氧化反应结束后,用乙酸溶液调节反应体系的pH。添加不同体积的乙酸溶

液,对比空白样品的 m/z 44信号值、IAEA-N-1标准样品 $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ 转化率和 $\delta^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}$ 结果确定乙酸溶液的最佳用量,结果示于图4。

无添加乙酸溶液的实验中,IAEA-N-1和超

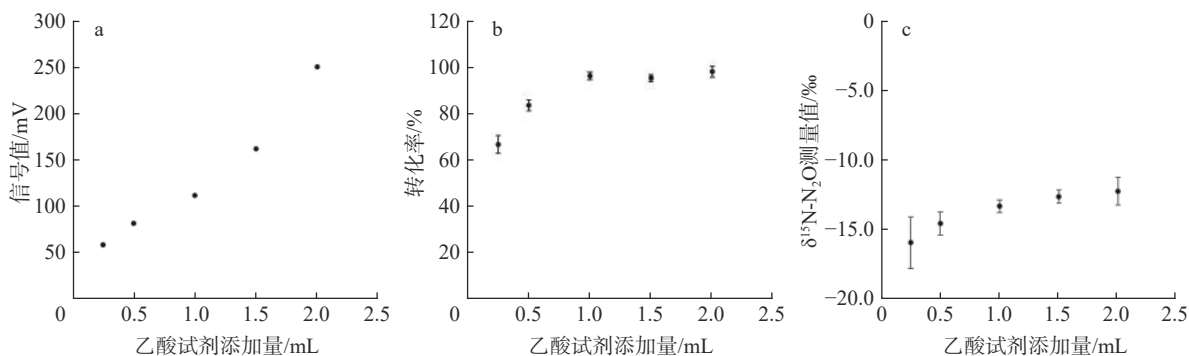


图4 乙酸溶液添加量对空白信号(a)、 $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ 转化率(b)及铵态氮同位素值(c)的影响
Fig.4 The impacts of the blank (a), $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ conversion rate (b) and nitrogen isotope composition (c) by the Acetic Acid reagent volumes

纯水空白样品 m/z 44 信号值一致, 表明 NO_2^- 未转化为 N_2O 。空白 m/z 44 信号值随着添加量增加而逐渐增大, 表明乙酸对实验空白影响较大。当乙酸的加入量为 1 mL, $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ 转化率达到最大值, 为 90%, $\delta^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}$ 相对标准偏差在 0.5‰ 以内, 综合以上因素, 本实验乙酸添加量

为 1 mL。

2.1.4 样品 NH_4^+ 浓度 取 NH_4^+ 浓度为 0.5、1、2.5、5、10、20、50、100、150、200 $\mu\text{mol/L}$ IAEA-N-1 标准样品, 用上述优化的实验条件进行前处理, 验证 NH_4^+ 浓度对转化率和氮同位素的影响, 结果示于图 5。

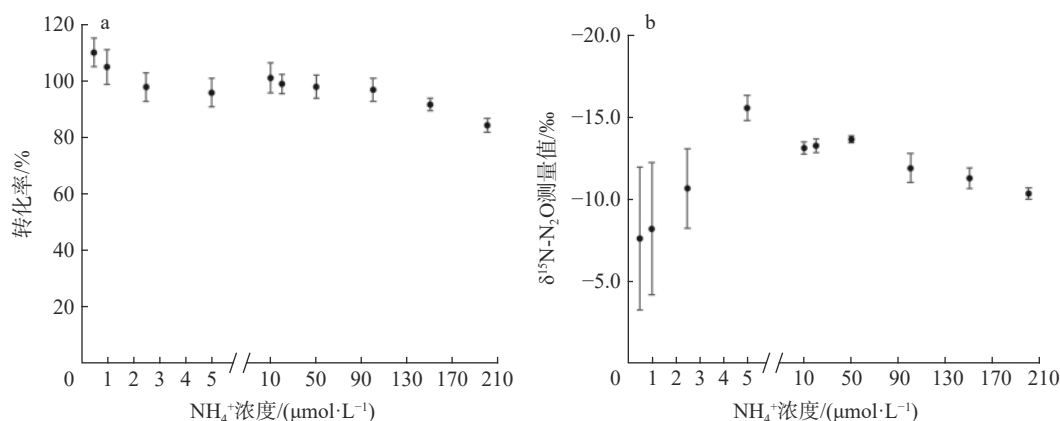


图 5 NH_4^+ 浓度对 $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ 转化率(a)及铵态氮同位素值(b)的影响

Fig.5 The impacts of $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ conversion rate (a) and nitrogen isotope composition (b) by the NH_4^+ concentrations

NH_4^+ 浓度在 5~50 $\mu\text{mol/L}$, 其转化率均在 90% 以上, $\delta^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}$ 标准偏差在 0.5‰ 以内。当 NH_4^+ 浓度低于 5 $\mu\text{mol/L}$ 时, $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ 转化率明显高于 100%, 同时 $\delta^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}$ 标准偏差高于 1‰, 表明低浓度样品测试过程中, 试剂空白影响较大。当 NH_4^+ 浓度高于 50 $\mu\text{mol/L}$ 时, $\delta^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}$ 值标准偏差大于 0.5‰, 可能是由于高浓度的样品未完全转化, 同位素分馏效应大。

2.1.5 高浓度样品的测定 NH_4^+ 浓度高于 50 $\mu\text{mol/L}$ 样品可采样两种方式取样: (1) 不稀释取样, 即根据样品的浓度, 取 40 nmol NH_4^+ 物质量的 IAEA-N-1 溶液, 直接按照上述前处理流程进行实验并上机测试; (2) 稀释取样, 即用超纯水将原始样品稀释到 10 $\mu\text{mol/L}$, 取 4 mL 稀释后的溶液进行测试。将 IAEA-N-1 铵态氮标准物质配制为 NH_4^+ 浓度为 100 和 200 $\mu\text{mol/L}$ 的溶液, 按照两种取样方式分别取样测试, 对比 $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ 转化率和氮同位素结果的差异性, 结果列于表 1。

测试结果表明, 高浓度样品稀释与否对 $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ 转化率和氮同位素的影响较小。在实际取样过程中, 可以根据具体情况选择。

2.1.6 有机氮的影响 通过添加不同物质量的咖啡因(含氮有机质)至 10 $\mu\text{mol/L}$ 的 IAEA-N-1

表 1 稀释与否对高浓度样品 $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ 转化率和氮同位素的影响

Table 1 The impact of $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ conversion rate and nitrogen isotope value of high NH_4^+ concentrations by the different sampling methods

取样方式	NH_4^+ 浓度 / ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	转化率/%	氮同位素	
			$\delta^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}/\text{‰}$	STD/‰(n=5)
直接测定	100	91.3	-13.14	0.46
	200	92.6	-13.28	0.47
稀释测定	100	92.1	-13.67	0.42
	200	96.2	-13.91	0.52

标准样品中, 配制不同有机氮含量的铵盐混合溶液, 用上述方法进行处理并测试, 以验证有机氮对铵根转化率和同位素值的影响, 结果示于图 6。

结果表明, 铵盐混合溶液中 DON 含量在 0~10 mg/L 之间, $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ 转化率范围是 91.4%~95.1%, $\delta^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}$ 测量值在 -13.1‰~-13.9‰ 之间波动, 其 $\text{NH}_4^+-\text{N}_2\text{O}$ 转化率和 $\delta^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}$ 的测量值随 DON 含量的增加无明显变化趋势, 且变化范围与该方法的测试精密度接近。表明水样中 DON 含量对次溴酸盐-叠氮化钠化学法测试铵盐氮同位素影响较小。

2.2 铵态氮同位素校准曲线

选取 USGS-25、IAEA-N-1、IAEA-N-2、USGS-26

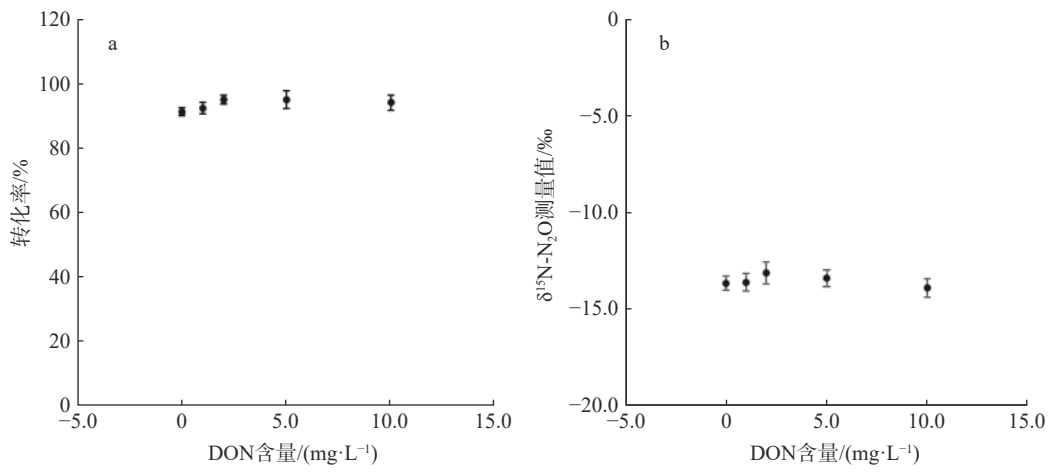


图 6 水样 DON 含量对 $\text{NH}_4^+\text{-N}_2\text{O}$ 转化率(a)及氮同位素值(b)的影响

Fig.6 The impacts of $\text{NH}_4^+\text{-N}_2\text{O}$ conversion rate (a) and nitrogen isotope composition (b) by DON concentrations

4 种不同丰度的铵态氮同位素标准物质用超纯水配制成 10 $\mu\text{mol/L}$ 标准溶液, 取 4 mL 于反应瓶中, 按照上述最优实验条件将 NH_4^+ 转化为 N_2O , 测定其 $\delta^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ 。以 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 值为横坐标, 测量 $\delta^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ 值为纵坐标绘制校准曲线, 结果示于图 7。

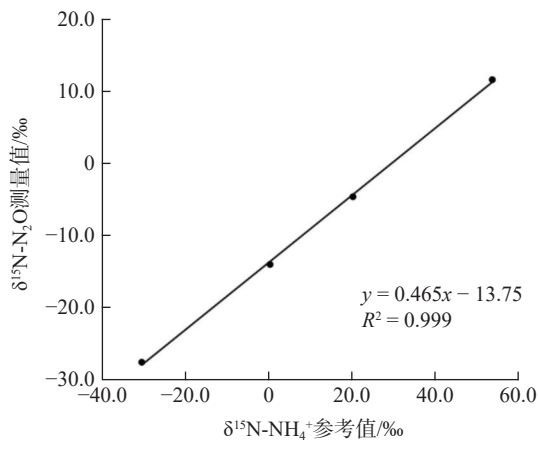


图 7 铵态氮标准物质氮同位素校准曲线

Fig.7 The calibration curve of nitrogen isotope in ammonium standards

次溴酸盐-叠氮化钠化学法优化实验所得铵态氮同位素校准曲线斜率为 0.465, 接近其理论值 0.5, 相关性系数为 0.999 以上, 表明次溴酸盐-叠氮化钠化学法将 NH_4^+ 转化为 N_2O 的过程中产生的氮同位素分馏效应较小, 测试结果能准确反映样品中铵态氮同位素组成。校准曲线斜率与理论值的细微差异可能是由整个实验流程空白导致。在测试过程中, 尽量保证样品中铵根浓度与标样浓度一致, 样品的 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 通

过标样校准曲线校正后, 可有效减小实验空白对其测试结果的影响。

2.3 方法精密度与准确度

取 $\text{NH}_4^+\text{-ST1}$ 实验室标准溶液作为样品按照上述测试流程进行处理, 并测试 $\delta^{15}\text{N-N}_2\text{O}$ 值, 利用校准曲线计算得到 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 值, 结果列于表 2。

表 2 $\text{NH}_4^+\text{-ST1}$ 标样氮同位素精密度和准确度

Table 2 The precision and accuracy of nitrogen isotopes in the ammonium standard

样品 编号	$\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 参考值/‰	$\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 测定值/‰	STD/‰ (n=5)
$\text{NH}_4^+\text{-ST1}$	-3.81	-3.55	0.35

$\text{NH}_4^+\text{-ST1}$ 标样 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 值标准偏差为 0.35‰, 由校准曲线校正后所得氮同位素值与其参考值的差值为 0.26‰, 由此认为次溴酸盐-叠氮化钠化学法测试铵态氮同位素的精密度和准确度较高, 满足水体中铵态氮同位素分析测试要求。

2.4 海水样品铵态氮同位素测定

厦门大学白城沙滩近岸海水样品中铵态氮同位素测试结果列于表 3。

表 3 海水样品中铵态氮同位素值

Table 3 Nitrogen isotope compositions of NH_4^+ in sea waters

样品编号	NH_4^+ 浓度/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ /‰	STD/‰(n=5)
S-1	15.0	22.31	0.38
S-2	18.6	18.49	0.45
S-3	13.6	17.80	0.20
S-4	6.4	14.01	0.62
S-5	10.7	11.46	0.47

海水样品铵态氮 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 值在 11.01‰~22.31‰之间, 标准偏差在 0.20‰~0.62‰之间, 满足样品分析测试精密度要求。该样品采自厦门白城近岸海水, 已有的研究显示该地区铵态氮主要来源于附近居民生活污水的排放^[24-25], 大量研究表明, 生活污水铵态氮同位素值的分布范围在 10‰~20‰之间^[26-29]。本次测试的结果与生活污水铵态氮同位素值接近, 也进一步验证了前人对该地区海水中铵态氮来源的结论。

3 结论

本研究通过优化次溴酸盐-叠氮化钠转化法测试铵态氮同位素的实验条件, 包括最佳试剂添加量、适合的 NH_4^+ 浓度范围等, 降低了实验空白、提高了 $\text{NH}_4^+\text{-N}_2\text{O}$ 转化率, 减小了转化过程氮同位素分馏。并验证了 DON 对铵态氮同位素测试结果影响较小。4 种丰度铵态氮同位素标样校准曲线斜率与理论值基本一致, 且相关性良好, 方法准确性高。实测海水样品铵态氮同位素值的精密度良好, 该方法可应用于低浓度海水中铵态氮同位素分析。

参考文献:

- [1] Xuan Y, Tang C, Cao Y. Mechanisms of nitrate accumulation in highly urbanized rivers: Evidence from multi-isotopes in the Pearl River Delta, China[J]. *Journal of Hydrology*, 2020, 587: 124924.
- [2] Bremner J M, Keeney D R. Steam distillation methods for determination of ammonium, nitrate and nitrite[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1965, 32: 485-495.
- [3] Velinsky D J, Pennock J R, Sharp J H, et al. Determination of the isotopic composition of ammonium-nitrogen at the natural abundance level from estuarine waters[J]. *Marine Chemistry*, 1989, 26(4): 351-361.
- [4] 刘丽丽, 于海燕, 俞志明, 等. 海水中溶解态铵盐氮同位素分析的预处理方法[J]. *海洋科学*, 2013, 37(12): 28-33.
Liu Lili, Yu Haiyan, Yu Zhiming et al. Pretreatment method for nitrogen isotopic composition determination of dissolved ammonium-nitrogen in estuarine waters[J]. *Marine Sciences*, 2013, 37(12): 28-33 (in Chinese).
- [5] Brooks P D, Stark J M, McInteer B B, et al. Diffusion method to prepare soil extracts for automated nitrogen-15 analysis[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1989, 53(6): 1707-1711.
- [6] Khan S A, Mulvaney R L, Mulvaney C S. Accelerated diffusion methods for inorganic-nitrogen analysis of soil extracts and water[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1997, 61(3): 936.
- [7] Goerges T, Dittert K. Improved diffusion technique for ^{15}N : ^{14}N analysis of ammonium and nitrate from aqueous samples by stable isotope spectrometry[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1998, 29(3-4): 361-368.
- [8] Herman D J, Brooks P D, Ashraf M, et al. Evaluation of methods for nitrogen-15 analysis of inorganic nitrogen in soil extracts. II. Diffusion methods[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1995, 26(11-12): 1675-1685.
- [9] 胡婧, 刘卫国. 扩散法——EA-IRMS 测定天然水体铵态氮同位素实验条件研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2010, 29(1): 31-37.
Hu Jing, Liu Weiguo. Research on experimental conditions of using ammonia diffusion method to measure $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ in natural waters[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2010, 29(1): 31-37.
- [10] Downs M, Michener R, Fry B, et al. Routine measurement of dissolved inorganic ^{15}N in precipitation and streamwater[M]//Norton SA, Fernandez IJ. The Bear Brook Watershed in Maine: A Paired Watershed Experiment. Dordrecht: Springer, 1999: 211-220.
- [11] Lehmann M F, Bernasconi S M, McKenzie J A. A method for the extraction of ammonium from freshwaters for nitrogen isotope analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(19): 4717-4721.
- [12] 胡婧, 刘卫国. 离子交换色层法测定低浓度铵态氮水样的氮同位素研究[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(3): 495-501.
Hu Jing, Liu Weiguo. Determination of nitrogen isotope of water samples with low ammonium nitrogen by ion exchange method[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(3): 495-501 (in Chinese).
- [13] Zhang L, Altabet M A, Wu T, et al. Sensitive measurement of $\text{NH}_4^+ \text{ }^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ($\delta^{15}\text{N}\text{NH}_4^+$) at natural abundance levels in fresh and saltwaters[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(14): 5297-5303.
- [14] 曹亚澄, 钟明, 龚华, 等. N_2O 产生法测定土壤无机态氮 ^{15}N 丰度[J]. *土壤学报*, 2013, 50(1): 113-119.
Cao Yacheng, Zhong Ming, Gong Hua, et al. Determining ^{15}N abundance in ammonium, nitrate and nitrite in soil by measuring nitrous oxide produced[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(1): 113-119 (in Chinese).
- [15] Liu D, Fang Y, Tu Y, et al. Chemical method for nitrogen isotopic analysis of ammonium at natural abundance[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(8): 3787-

- 3792.
- [16] 项妍琨, 曹芳, 杨笑影, 等. 利用次溴酸盐氧化结合盐酸羟胺还原法测定大气气溶胶样品铵态氮同位素[J]. 应用生态学报, 2019, 30(6): 1847-1853.
- Xiang Yankun, Cao Fang, Yang Xiaoying, et al. Hypobromite oxidation combined with hydroxylamine hydrochloride reduction method for analyzing ammonium nitrogen isotope in atmospheric samples[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2019, 30(6): 1847-1853(in Chinese).
- [17] 贺珍, 王久荣, 童瑶瑶, 等. 土壤铵态氮中氮稳定同位素丰度测定的两种前处理方法比较[J]. 质谱学报, 2019, 40(4): 349-355.
- He Zhen, Wang Jiurong, Tong Yaoyao, et al. Comparison of pretreatment methods for nitrogen stable isotope abundance determination in soil ammonium nitrogen[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2019, 40(4): 349-355(in Chinese).
- [18] 贺珍, 王久荣, 童瑶瑶, 等. 土壤铵态氮中氮稳定同位素丰度测定的两种前处理方法比较[J]. 质谱学报, 2019, 40(4): 349-355.
- He Zhen, Wang Jiurong, Tong Yaoyao, et al. Comparison of pretreatment methods for nitrogen stable isotope abundance determination in soil ammonium nitrogen[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2019, 40(4): 349-355(in Chinese).
- [19] McIlvin M R, Altabet M A. Chemical conversion of nitrate and nitrite to nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotopic analysis in freshwater and seawater[J]. Analytical Chemistry, 2005, 77(17): 5589-5595.
- [20] 尹希杰, 杨海丽, 郭浩然, 等. 铵锌镉还原法测试硝酸盐氮、氧同位素方法研究[J]. 应用海洋学学报, 2021, 40(4): 721-727.
- Yin Xijie, Yang Haili, Guo Haoran, et al. Determination of the nitrogen and oxygen isotopic composition of dissolved nitrate by ammonium-zinc-cadmium reduction method[J]. Journal of Applied Oceanography, 2021, 40(4): 721-727(in Chinese).
- [21] 尹希杰, 杨海丽, 崔坤磊, 等. 细菌反硝化法与化学转化法测试硝酸盐氮氧同位素对比研究[J]. 同位素, 2023, 36(2): 176-185.
- Yin Xijie, Yang Haili, Cui Kunlei, et al. A comparative study of nitrogen and oxygen isotopes of nitrate by bacterial denitrifier and chemical conversion[J]. Journal of Isotopes, 2023, 36(2): 176-185(in Chinese).
- [22] 任妍冰, 李婷婷, 刘园园, 等. 次溴酸盐氧化法测定海水中氨氮试验条件的优化[J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(3): 44-46.
- Ren Yanbing, Li Tingting, Liu Yuanyuan, et al. Optimization of test conditions of ammonia nitrogen in seawater by hypobromite oxidimetry method[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2013, 25(3): 44-46(in Chinese).
- [23] 李学刚, 宋金明, 袁华茂, 等. 盐酸浸取-次溴酸盐氧化法测定海洋沉积物中的氨氮[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 550-554.
- Li Xuegang, Song Jinming, Yuan Huamao, et al. Determination of ammonia-nitrogen in marine sediments by hypo-bromate oxidation with hydrochloric acid extraction[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(5): 550-554(in Chinese).
- [24] 陈能汪, 董虹佳, 鲁婷, 等. 厦门湾流域河流氮污染综合溯源与水体达标策略[J]. 环境科学学报, 2017, 37(6): 2031-2039.
- Chen Nengwang, Dong Hongjia, Lu Ting, et al. Tracking nitrogen pollutants in xiamen Coastal River Via multiple techniques and strategy of water quality management[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(6): 2031-2039(in Chinese).
- [25] 陈法锦, 劳齐斌, 李志阳, 等. 厦门市近 15 年无机氮湿沉降的变化情况[J]. 海洋湖沼通报, 2019, 2: 97-106.
- Chen Fajing, Lao Qibin, Li Zhiyang, et al. Change in Wet deposition of inorganic nitrogen in xiamen in recent 15 years[J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 2019, 2: 97-106(in Chinese).
- [26] 肖化云, 刘丛强. 氮同位素示踪贵州红枫湖河流季节性氮污染[J]. 地球与环境, 2004, 32(1): 71-75.
- Xiao Huayun, Liu Congqiang. Nitrogen isotope studies on seasonal nitrogen pollution of inflowing rivers of Hongfeng Lake, Guizhou Province[J]. Geology-geochemistry, 2004, 32(1): 71-75(in Chinese).
- [27] 肖化云, 刘丛强, 李思亮. 贵阳地区夏季雨水硫和氮同位素地球化学特征[J]. 地球化学, 2003, 32(3): 248-254.
- Xiao Huayun, Liu Congqiang, Li Siliang. Geochemical characteristics of sulfur and nitrogen isotopic compositions in rains of Guiyang in summer[J]. Geochimica, 2003, 32(3): 248-254(in Chinese).
- [28] Savage C. Tracing the influence of sewage nitrogen in a coastal ecosystem using stable nitrogen isotopes[J]. Ambio, 2005, 34(2): 145-150.
- [29] Munksgaard N C, Warnakulasooriya K N, Kennedy K, et al. Enrichment of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ in wastewater-derived effluent varies with operational performance of treatment systems: Implications for isotope monitoring in receiving environments[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2016, 189(1): 36.