

大气氮同位素质谱分析中干扰因素的研究

金德秋* 王建耀 张青莲
(北京大学化学系 北京 100871)

[摘要] 大气氮是天然¹⁵N丰度测定的一个可靠标准,而大气中氧和氩的存在,对于氮的同位素质谱分析是有影响的。本工作用 VG SIRA-24 质谱计测得大气中 21%O₂ 和 1%Ar(以体积计,下同)的存在分别使 δ¹⁵N 值降低了 0.88‰和 0.09‰。

关键词: 大气氮 ¹⁵N 质谱分析 O₂ Ar

1 引言

在天然丰度的氮同位素质谱分析中,通常以 δ¹⁵N‰表示其丰度差异:

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{VS air N}_2}(\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{样品}}}{R_{\text{air N}_2}} - 1 \right) \times 1000$$

式中 R 为质量数 29 与 28 的同位素丰度比。由于各地大气氮的同位素组成是均匀而恒定的^[1-4],因而,国际上 IUPAC 原子量与同位素丰度委员会推荐用大气氮作为氮同位素的标准物质^[5]。

大气主要由 N₂(78%)、O₂(21%)和惰性气体(1%,其中主要为 Ar)等组成。许多研究表明^[1,2,6],在进行大气氮的同位素质谱分析时,O₂的存在除了影响质谱计的使用寿命外,在离子源中由于离子-分子反应生成 CO⁺($m/z=28$)、NO⁺($m/z=30$)等离子而干扰氮同位素的质谱分析,可使 δ¹⁵N 变化约 1‰。大气中 Ar 的存在,因在离子源中 Ar⁺与 N₂之间的电荷交换过程动力学同位素效应,以及对 N₂的离子化动力学同位素效应和氮的同位素分子的流动影响等因素,也对大气氮同位素质谱测定产生影响,在 G. Hut 报告的附录 III^[7]中对有关工作进行了综述。对含有 1%Ar 的大气,德国 G. Gerstenberger 等用 MAT-M86 质谱计的测量结果表明,可使 δ¹⁵N 高 0.15‰,而前苏联国家科学院用 MAT-250 质谱计的测量结果可高 0.10‰和 0.07‰,法国 A. Mariotti 却发现在仪器工作状态良好的 VG SIRA-9 质谱计上测得的结果使 δ¹⁵N 降低了 0.09‰^[8]。可见,Ar 的存在对大气氮的同位素质谱测定有一定影响,其影响程度因仪器型号不同而异。本工作在 VG SIRA-24 型气体同位素质谱计上对这些因素的影响进行了研究。

1994年4月23日收

* 通讯联系人

2 实验和结果

2.1 O₂ 的影响

2.1.1 加 O₂ 法测定:在真空装置上,利用托氏泵上的标尺计量充入的气量,于钢瓶高纯 N₂(含 O₂ 量 < 0.001%) 中加入一定量的 O₂,并用托氏泵将两种气体仔细混合均匀后收集在样品管内。配制 7 个不同 O₂ 加入量的样品,同时收集 1 份不加 O₂ 的氮气样。气样在 VG SIRA-24 型气体同位素质谱计上测定,采用双进样、三接收方法测定气样对工作参考气的 $\delta^{15}\text{N}$,工作参考气为除 O₂ 大气(圆明园大气)。结果见表 1。

表 1 不同 O₂ 加入量的氮同位素质谱测量

O ₂ 加入量(%)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{vs air N}_2}$ (‰)
0	-2.64
0.52	-2.66
3.02	-2.71
13.43	-3.14
17.25	-3.37
21.44	-3.52
26.75	-3.73
27.02	-3.78

表 3 不同 Ar 加入量的氮同位素质谱测量(A)

Ar 加入量(%)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{vs air N}_2}$ (‰)
0	-1.98
0.9	-2.06
1.2	-2.08
1.7	-2.16
1.8	-2.17
2.3	-2.21

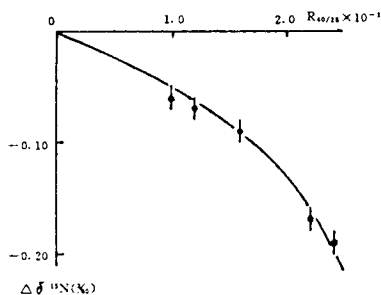


图 1 不同 Ar 加入量的氮同位素质谱测量 (B组) R_{Ar/N_2} 与 $\Delta\delta^{15}\text{N}$ 的关系图

< 0.001%) 中充入一定量的钢瓶 Ar,并用托氏泵仔细混匀。配取 A、B 两组各 5 个不同 Ar 加入量的样品,并同时收集 1 份不加 Ar 的氮气样,在 VG SIRA-24 型质谱计上进行测量。

2.2.1 A 组样品测定:对不同加 Ar 量的气样测得 $\delta^{15}\text{N}$,结果见表 3。将 Ar 加入量(%)与

表 2 未除 O₂ 与除 O₂ 大气的氮同位素质谱测量

序号	$\delta^{15}\text{N}_{\text{vs air N}_2}$ (‰)*	
	未除 O ₂	除 O ₂
1	-1.35	-0.61
2	-1.59	-0.48
3	-1.42	-0.55
4	-1.41	-0.56
5	-1.37	-0.54
6	-1.46	-0.54
7	-1.37	-0.54
平均值	-1.42 ± 0.08	-0.54 ± 0.04

* 活性炭吸附产生 -0.11% 的分离,已作校正。

将 O₂ 加入量(%)与 $\delta^{15}\text{N}$ (‰) 进行最小二乘方处理得到线性方程为:

$$\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = -0.042 \times \text{O}_2 \text{ 量}(\%) - 2.62 \quad \gamma = 0.998$$

可算得当 O₂ 加入量达到 21% 时,使 $\delta^{15}\text{N}$ 降低 0.88%。

2.1.2 除氧法测定:将空气样品通过 700℃ 下的 Cu 除 O₂,并通过液氮冷阱除水及 CO₂ 等杂质,净化后的大气氮用活性炭低温(-196℃)吸附收集于样品管中。将 7 组除 O₂ 与不除 O₂ 的大气进行氮同位素质谱测定以作比较,结果见表 2。从未除 O₂ 与除 O₂ 的平均值之差值可知大气中 O₂ 的存在使 $\delta^{15}\text{N}$ 降了 0.88%。两种方法的测定结果一致,并与文献报导相符^[6]。

2.2 Ar 的影响

在真空装置上,利用托氏泵上的标尺计量充入的气量,于钢瓶高纯 N₂(含 Ar 量

$\delta^{15}\text{N}(\%)$ 进行最小二乘方处理得到线性方程为:

$$\delta^{15}\text{N}(\%) = -0.10 \times \text{Ar 量}(\%) - 1.97 \quad \gamma = -0.002$$

计算得到当含有1%Ar时, $\delta^{15}\text{N}$ 有0.10%的降低。

2.2.2 B组样品测定:对不同Ar加入量的氮气样测得 $R_{40/28}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$,将 $R_{40/28}$ 与 $\Delta\delta^{15}\text{N}$ (加Ar和不加Ar气样的 $\delta^{15}\text{N}$ 之差)作图(图1),并测得含1%Ar的大气的 $R_{40/28} = 1.5 \times 10^{-2}$,将其内插,可得到相应的 $\Delta\delta^{15}\text{N}$ 为-0.08%。

两种方法测定结果的平均值为-0.09%,与A. Mariotti在VG SIRA-9质谱计上测定的结果一致^[8]。

2.3 水及其它杂质的影响

从表2未除 O_2 大气的 $\delta^{15}\text{N}$ 测量结果可见,其精度较差,为 $\pm 0.08\%$,有文献报导误差可达 $\pm 0.3\%$ ^[6]。我们对雨后空气进行了 $\delta^{15}\text{N}$ 的测量,其精度更差,且质谱计中残余气体极难抽尽。可见大气中水分及其它杂质的存在,对 $\delta^{15}\text{N}$ 的测量有一定影响。

综上所述,在用质谱法测量大气氮同位素组成,或用大气氮作为标准物质时,为得到可靠的结果,必须对大气除 O_2 、除水,并对Ar的影响作校正。

参 考 文 献

- 1 G Junk, H J Svec. *Geochim Cosmochim Acta*, 1958, 14: 234
- 2 R E Sweeney, K K Liu, I R Kaplan. in "Stable Isotopes in the Earth Sciences" (Ed. B W Robinson) DSIR Bull. 1978, 220: 9-26
- 3 A Mariotti. *Nature*, 1983, 303: 685
- 4 王建耀, 金德秋, 张青莲. 化学通报, 1988, 8: 34
- 5 N E Holden. *Pur Appl Chem*, 1980, 52: 2362
- 6 A V Hirner, W Graf, R Treibs *et al.* *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 2179
- 7 G Hut. Report on the Consultants Group Meeting on Stable Isotope Reference Samples for Geochemical and Hydrological Investigations, IAEA, Vienna, 1985, 15: 28-30 (1987), IAEA, Vienna.
- 8 A Mariotti. *Nature*, 1984, 311: 251

Interfering Factors on ^{15}N Mass Spectrometric Analysis of Atmospheric Nitrogen

Jin Deqiu*, Wang Jianyao, Zhang Qinglian (T. L. Chang)

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China)

Received 1994-04-23

Abstract

Atmospheric nitrogen has been adopted as the reference material for natural ^{15}N abundance measurement, which is, however, interfered by the presence of oxygen and argon. Consequently an investigation was carried out with a VG SIRA-24 mass spectrometer. It was found that 21% O_2 and 1% Ar (volume percent) change the $\delta^{15}\text{N}$ value by -0.88% and -0.09% respectively.

Key Words: atmospheric nitrogen, ^{15}N , mass spectrometric analysis, O_2 , Ar

* To whom the correspondence should be addressed.