

文章编号: 0254-5357(2013)03-0495-07

离子交换色层法测定低浓度铵态氮水样的氮同位素研究

胡婧¹, 刘卫国^{1,2*}

(1. 中国科学院地球环境研究所, 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 陕西 西安 710075;
2. 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 陕西 西安 710049)

摘要: 采用氯化铵、氯化钾为原料的离子交换色层法结合扩散法处理低浓度铵态氮水样, 测定其铵态氮同位素时, 减小全流程空白、避免同位素分馏、获取准确的铵态氮同位素值是需解决的关键问题。本文建立一套尽可能密闭的离子交换系统, 避免了在大气环境下低浓度铵态氮水样在离子交换色层预处理过程中的污染; 采用蠕动泵过柱的方法, 调节蠕动泵的转速控制氯化铵溶液的过柱速率为 1.2 L/h, 洗脱速率为 0.2 L/h, 缩短了样品处理时间, 减少了空气对铵态氮样品的污染, 样品中的 NH_4^+ 可完全被阳离子交换树脂吸附, 铵态氮回收率为 93.5% ~ 102.8%, 且不会引起氮同位素分馏; 将优级纯氯化钾试剂置于 450℃ 马弗炉中灼烧 24 h, 降低了氯化钾试剂引入的铵态氮污染。建立的方法使全流程的铵态氮空白浓度低于检出限 0.02 mg/L, 解决了在大气环境下采用离子交换色层法处理低浓度铵态氮水样的污染问题, 加速了样品前处理的过程, 提高了样品处理效率。

关键词: 低浓度铵态氮水样; 铵态氮同位素; 离子交换色层法; 扩散法; 元素分析仪-同位素比值质谱法
中图分类号: P641; O628; O657.63 **文献标识码:** A

氮稳定同位素能够为陆地和水生生态系统中氮循环过程及氮污染来源的判定提供有力的理论依据^[1-2], 因此被应用于大气降水^[3]、地表水^[4]和地下水^[5-7]中氮污染来源的研究。然而, 由于水样中无机氮同位素组成的前处理方法存在困难, 从而限制了氮同位素的更广泛应用。因此, 针对氮同位素前处理方法的研究越来越受到研究者的关注, 目前已报道了一些关于土壤中无机氮同位素的前处理方法^[8-9]及水体中硝酸盐的氮和氧同位素测定方法^[10-15]。

目前水体中铵态氮同位素前处理方法主要有: 蒸馏法^[16]、扩散法^[17-20]、离子交换树脂法^[21-24]。蒸馏法是最经典的水体中铵态氮同位素前处理方法, 然而由于其劳动强度大, 并容易发生样品蒸馏不完全或者收集氨气时损失而导致的氮同位素分馏^[25], 因此逐渐为扩散法所取代。扩散法被应用于土壤浸提液、海水和淡水样品中氮同位素的前处理^[18, 26-28]; 但是, 当扩散法用于处理铵态氮浓度低于 0.25 $\mu\text{g/mL}$ 的样品时, 为满足质谱分析的最少

进样量, 所需水样体积将大于 400 mL。而当采用扩散法处理体积大于 400 mL 的水样时, 易发生扩散不完全而导致同位素分馏^[18, 29], 也较易被试剂中的少量氮污染^[30]。对于部分天然样品, 铵态氮浓度处于此低浓度范围, 如肖化云等报道的红枫湖流域地表水及贵阳地区暴雨样品中的铵态氮可低至 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 甚至小于 0.1 $\mu\text{g/mL}$ ^[31-32], 这些低浓度的样品用传统的扩散法很难得到氮同位素值。Downs 等^[21]和 Lehmann 等^[23]报道了采用阳离子交换树脂预富集水中铵态氮, 测定铵态氮同位素组成的方法。但是, 当用以 NH_4Cl 、 KCl 为原料的离子交换色层法结合扩散法处理低浓度铵态氮水样时, 在离子交换过程中, 水样易被空气污染, 无法得到铵态氮同位素真值。另外, KCl 试剂可能有少量含氮组分, 该氮同位素组成与天然样品的氮同位素值偏差较大, 从而对同位素测试结果造成明显的影响^[13]。

本文针对离子交换色层法处理水样过程中存在的大气污染、试剂空白及过柱、洗脱条件等问题, 展

收稿日期: 2012-06-20; 接受日期: 2012-11-18

基金项目: 黄土与第四纪地质国家重点实验室开放基金(Y15200B214); 中国科学院地球环境研究所创新基金(Y151121214)

作者简介: 胡婧, 助理工程师, 稳定同位素地球化学专业。E-mail: hujing@ieecas.cn。

通讯作者: 刘卫国, 研究员, 主要从事稳定同位素地球化学研究。E-mail: liuwg@loess.llqg.ac.cn。

开一系列实验,通过建立尽可能密闭的离子交换系统,避免了在大气环境下低浓度铵态氮水样在离子交换色层预处理过程中的污染;并通过 KCl 试剂灼烧时间实验,解决了 KCl 试剂空白的问题。另外,针对目前报道的水样过柱速率、洗脱速率不同,本文考查了溶液过柱速率和洗脱速率对离子交换过程的影响,通过调节蠕动泵的转速控制溶液过柱和洗脱液洗脱速率,得到了保证回收率和不发生同位素分馏前提条件下的最快的样品过柱和洗脱速率,确保了离子交换色层法结合扩散法预处理低浓度铵态氮水样的适用性,为讨论天然水体中铵态氮同位素的地球化学特征奠定了实验方法基础。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

756 型 Spectrum 紫外可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司);SHA-B 型恒温水浴振荡器(常州市国立试验设备研究所);蠕动泵(保定兰格恒流泵有限公司);元素分析仪-同位素比值质谱联用仪(EA-ConFlo III-Delta plus, 美国 Thermo Finnigan 公司)。

1.2 离子交换树脂和主要试剂

DOWEX 50W-X8 阳离子交换树脂(H^+ 型,粒度为 0.075~0.038 mm,离子交换容量为 2.3 meq/mL);分别用 1 mol/L 盐酸和去离子水充分地清洗树脂至 pH 值为 6 或 7。将树脂和水混合物加入色层柱中,注意水面不能低于树脂面。

Whatman GF/D 玻璃纤维滤纸(Whatman #1823010);聚四氟乙烯滤膜(Millipore LCWP 025 00);订制 250 mL 聚四氟乙烯密封扩散瓶。

氧化镁(分析纯,450℃预烧 4 h);氯化钠(分析纯,450℃预烧 4 h);氯化钾(优级纯);浓硫酸(分析纯);氯化铵(分析纯,研磨至 0.075 mm,密封避光保存, $\delta^{15}N-NH_4Cl$ 测定值为 $-3.4‰ \pm 0.2‰$, $n=26$);氯化铵标准溶液(采用氯化铵和去离子水配制,4℃避光保存)。

1.3 实验方法

离子交换色层结合扩散法前处理主要步骤见图 1。

(1)离子交换色层法富集水样中 NH_4^+ :将样品溶液转入 50 mL 注射器针筒中,在蠕动泵的抽滤作用下,溶液经过阳离子交换树脂柱,调节蠕动泵的转速以控制溶液的过柱速率分别为 0.3 L/h、0.9 L/h 和 1.2 L/h,经下文所述条件实验,选择溶液的过柱速率为 1.2 L/h。

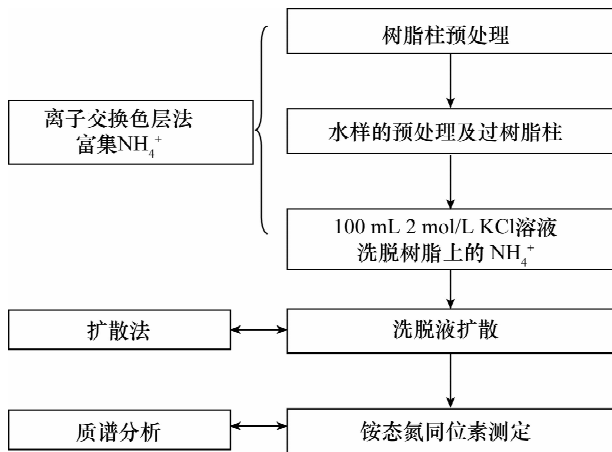


图1 离子交换色层法-扩散法-EA-IRMS 测定水中铵态氮同位素实验流程

Fig. 1 Outline of procedure for ion exchange method, diffusion method and EA-IRMS to determine the isotopic composition of ammonium in water samples

(2)洗脱:用 100 mL 2 mol/L KCl 溶液洗脱,经下文所述条件实验,选择洗脱速率为 0.2 L/h, K^+ 将取代已经吸附在阳离子交换树脂上的 NH_4^+ ,使 NH_4^+ 脱离树脂,随洗脱液流出树脂柱,并将流出液承接在一个瓶口盖有橡胶塞的细口瓶中(避免液面长时间与大气接触)。

(3)扩散法处理洗脱液:将含 NH_4^+ 的洗脱液移入密封性良好的 250 mL 特氟龙密封瓶中。迅速将预先制备的三明治扩散吸附包放入扩散瓶中,立即盖紧扩散瓶盖。将扩散瓶放入 40℃ 恒温水浴振荡器上振荡进行扩散^[29](三明治扩散吸附包,是由两片聚四氟乙烯滤膜中间夹一片滴加了 25 μ L 2 mol/L 硫酸的玻璃纤维滤纸组成,并将聚四氟乙烯滤膜压封,仅气体可通过滤膜,而液体被隔离于滤膜外)。

(4)扩散完成后,将吸附了 NH_4^+-N 的玻璃纤维滤纸包入银杯中,用元素分析仪-同位素比值质谱法(EA-IRMS)测定氮同位素组成。

2 结果与讨论

2.1 开放系统与尽可能密闭系统的离子交换过程空白的对比

为了探讨大气环境是否会对铵态氮的离子交换过程产生污染,分别在完全开放系统(完全暴露在空气中)和尽可能密闭的系统中(与外界空气尽可能隔离,仅通排气管,见图 2),将样品过阳离子交换树脂柱和洗脱,测定该过程的空白。

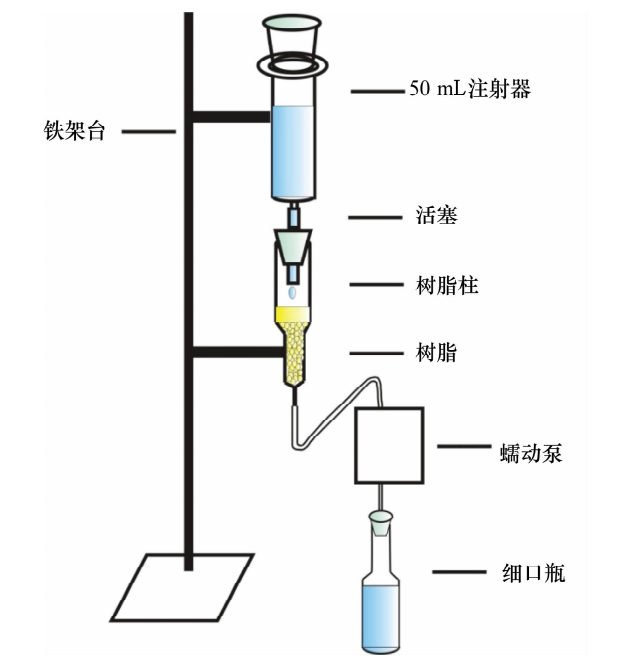


图2 阳离子交换树脂吸附铵态氮装置示意图

Fig. 2 Schematic presentation of apparatus used to absorb ammonium nitrogen from water samples on a cation exchange resin column

首先,在大气环境中,分别将体积为450 mL、700 mL和1500 mL去离子水流经1[#]、2[#]和3[#]离子交换树脂柱,并用敞口烧杯承接柱下流出的溶液。然后,在图2所示的尽可能密闭的离子交换系统中,将450 mL和1500 mL去离子水流经密闭的7[#]和8[#]离子交换树脂柱,并将柱下流出的溶液承接在被橡胶塞密封的细口瓶中。柱下溶液和洗脱溶液用紫外分光光度法测定其NH₄⁺含量,测定结果见表1。1[#]和2[#]离子交换柱柱下液中铵态氮浓度分别为0.17 mg/L和0.38 mg/L,3[#]离子交换柱回收液中铵态氮

浓度为0.66 mg/L,说明在大气环境下进行的离子交换过程存在不同程度的铵态氮污染。而7[#]和8[#]离子交换柱柱下液和回收液中均未检测出铵态氮,说明在尽可能密闭离子交换系统中进行离子交换过程时,不存在铵态氮污染。

为了进一步证实大气环境下存在污染,在大气环境下,用4[#]、5[#]和6[#]离子交换树脂柱处理体积分别为450 mL、700 mL和1500 mL,NH₄⁺质量浓度为0.10 mg/L的氯化铵标准溶液,测定柱下溶液和洗脱液中的NH₄⁺浓度,测定结果见表1。实验结果显示4[#]、5[#]柱下溶液中的NH₄⁺浓度大于上柱前的氯化铵标准溶液的NH₄⁺浓度,说明柱下溶液被铵态氮污染。另外,6[#]柱洗脱液中的铵态氮量也大于上柱氯化铵标准溶液中的NH₄⁺量,同样说明在样品过柱和洗脱过程中,存在来源于空气中的污染。

因此,若在大气环境下进行离子交换吸附铵态氮,会发生污染。但是,如果在尽可能密闭的系统中进行,空气污染的问题得以解决。

2.2 洗脱曲线

将500 mL浓度为0.52 mg/L的NH₄Cl标准溶液过柱后的2根树脂柱,分别用100 mL 2 mol/L KCl溶液分13次洗脱,前6次加入洗脱液的量为每次5 mL,然后每次加入10 mL。采用靛酚蓝比色法测定洗脱下来的溶液中铵态氮浓度,测定结果见图3。图3结果显示,70 mL 2 mol/L KCl溶液可将树脂柱吸附的铵态氮完全洗脱,本文采用100 mL洗脱液可保证将树脂柱上吸附的铵态氮完全洗脱,不会产生同位素分馏。

2.3 离子交换过程回收率

为了测定树脂对不同体积、不同浓度的NH₄⁺溶

表1 开放系统和尽量密闭系统中离子交换流程空白和回收率

Table 1 Blank and yield of N for NH₄⁺ ion exchange under air and closed system

离子交换 树脂柱编号	样品	处理体积 V/mL	$\rho_B/(mg \cdot L^{-1})$		洗脱液 NH ₄ ⁺ - N 含量 m/mg	回收率/%
			NH ₄ ⁺ - N ⁻ 上柱前	NH ₄ ⁺ - N ⁻ 上柱后		
1 [#]	流程空白 1 ^a	450	0.00	0.17	nd	nd
2 [#]	流程空白 2 ^a	700	0.00	0.38	nd	nd
3 [#]	流程空白 3 ^a	1500	0.00	nd	0.66	nd
4 [#]	标准溶液 1 ^a	450	0.12	0.17 ± 0.01 (n = 5)	nd	nd
5 [#]	标准溶液 2 ^a	700	0.12	0.45 ± 0.01 (n = 5)	nd	nd
6 [#]	标准溶液 3 ^a	1500	0.12	nd	0.66	nd
7 [#]	流程空白 1 ^b	450	0.00	<0.02	小于检出限	nd
8 [#]	流程空白 2 ^b	1500	0.00	<0.02	小于检出限	nd
9 [#]	标准溶液 1 ^b	450	0.56	<0.02	0.24	94.8
10 [#]	标准溶液 2 ^b	1500	0.10	<0.02	0.15	102.7

注: a和b分别表示在开放系统和尽量密闭的系统中进行离子交换过程。nd表示未检出。

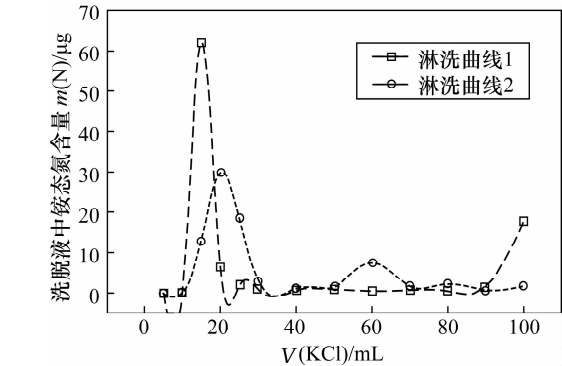


图3 用2 mol/L KCl 溶液洗脱的洗脱曲线

Fig.3 The standard eluting curves of NH₄Cl with 2 mol/L KCl solution

液的吸附和洗脱效率,分别将450 mL NH₄⁺浓度为0.56 mg/L和1500 mL NH₄⁺浓度为0.10 mg/L的铵态氮标准溶液在尽可能密闭的系统中过9[#]、10[#]柱并洗脱,测定洗脱液中NH₄⁺的浓度,计算出离子交换过程的回收率,见表1。450 mL NH₄⁺浓度为0.56 mg/L和1500 mL NH₄⁺浓度为0.10 mg/L的铵态氮标准溶液经离子交换树脂法处理后,铵态氮回收率分别为94.84%和102.67%,均大于94.5%。说明树脂对铵态氮的吸附和洗脱效果较好。

2.4 过柱条件

现有文献中报道的阳离子交换树脂法处理铵态氮同位素样品时,溶液的过柱速率、洗脱速率及过柱方法各不相同。Downs等^[21]使用重力或者蠕动泵抽滤过柱,过柱速率和洗脱速率都控制为小于0.5滴/秒(约0.09 L/h)。Lehmann等^[23]使用重力过柱,过柱速率为0.36 L/h。肖化云等^[24]采用重力过柱,过柱速率为0.6~0.9 L/h,洗脱速率控制为0.015~0.030 L/h。为了考查溶液过柱速率和洗脱速率对离子交换过程的影响,本文采用蠕动泵过柱的方法,通过调节蠕动泵的转速控制溶液过柱的速率和洗脱液洗脱的速率。

取7支10 mL Bio-Rad树脂柱,用氯化铵标准溶液过柱,过柱速率和洗脱速率列于表2。1[#]柱子使用500 mL浓度为0.5 mg/L的氯化铵标准溶液以0.3 L/h的速率过柱,用2 mol/L KCl洗脱液以0.05 L/h的速率洗脱;2[#]和3[#]柱子使用500 mL浓度为0.5 mg/L的氯化铵标准溶液以1.2 L/h的速率过柱,用2 mol/L KCl洗脱液以0.05 L/h的速率洗脱;4[#]和5[#]柱子使用450 mL浓度为0.5 mg/L的氯化铵标准溶液以0.9 L/h的速率过柱,用2 mol/L KCl洗

脱液以0.05 L/h的速率洗脱;6[#]和7[#]柱子使用1500 mL浓度为0.1 mg/L的氯化铵标准溶液以0.9 L/h的速率过柱,用2 mol/L KCl洗脱液以0.2 L/h的速率洗脱。

由表2测定结果可知,过柱速率分别为0.3 L/h、1.2 L/h和0.9 L/h时,洗脱速率分别为0.05 L/h和0.2 L/h时,氯化铵标准溶液经离子交换树脂柱处理步骤的回收率为93.5%~102.8%。说明在上述过柱和洗脱速率下,样品中NH₄⁺可完全被阳离子交换树脂吸附,不会产生漏吸,并且能完全洗脱,故不会产生氮同位素分馏。为提高工作效率,减少空气对铵态氮样品的污染,本研究选择过柱条件为:过柱速率1.2 L/h,洗脱速率0.2 L/h。

表2 过柱和洗脱速率对离子交换过程的影响

Table 2 Effect of column rate and eluting rate on ion exchange procedure

离子交换 树脂柱编号	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	V / mL	过柱速率/ ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$)	洗脱速率/ ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$)	回收率/ %
1 [#]	0.5	500	0.3	0.05	95.1
2 [#]	0.5	500	1.2	0.05	103.2
3 [#]	0.5	500	1.2	0.05	101.2
4 [#]	0.5	450	0.9	0.05	96.1
5 [#]	0.5	450	0.9	0.05	93.5
6 [#]	0.1	1500	0.9	0.2	102.8
7 [#]	0.1	1500	0.9	0.2	102.8

2.5 氯化钾试剂空白

Johnston等^[13]发现KCl试剂会引入铵态氮污染,2 mol/L KCl溶液含铵态氮浓度约为0.15 mg/L,若将此KCl试剂于650℃灼烧过夜,可将其所含铵态氮降低至约1/4。为了探讨消除KCl试剂污染的灼烧条件,本文分别将优级纯KCl试剂置于450℃马弗炉中灼烧4 h和24 h后测定其铵态氮浓度及可能对同位素值的影响。

首先,采用靛酚蓝比色法测定2 mol/L KCl溶液中的铵态氮浓度,于450℃灼烧4 h和24 h,KCl溶液中铵态氮的浓度分别为1.20 mg/L和0.03 mg/L。说明KCl优级纯试剂于450℃灼烧24 h后,所含铵态氮得到降低。

为了进一步考查KCl试剂可能对铵态氮同位素测定值产生的影响,移取400 mL 2 mol/L KCl溶液(由灼烧4 h后的KCl配制)采用扩散法测定铵态氮同位素值, m/z 为29的离子流强度为1013 mV,铵态氮同位素值为+58.47‰,表明若KCl仅灼烧4 h,将对铵态氮同位素样品引入较大污染。并且由于此

KCl 试剂的铵态氮同位素值很正,所以会使被污染的样品的氮同位素测定结果偏正。若将 KCl 试剂的灼烧时间由 4 h 延长至 24 h,使用灼烧 24 h 的 KCl 配制溶液,洗脱吸附了氯化铵标准溶液的树脂柱,测得洗脱液中铵态氮同位素与氯化铵固体铵态氮同位素值相近,解决了 KCl 试剂引入的铵态氮污染的问题。

2.6 铵态氮同位素值

为了检验实验过程是否会产生同位素分馏,本实验对比了氯化铵固体氮同位素值和由此氯化铵配制的溶液经离子交换色层法结合扩散法预处理后测定的铵态氮同位素值,若测得的氯化铵溶液的铵态氮同位素值与氯化铵固体氮同位素值相同,则说明此前处理方法不会导致同位素分馏。

将分析纯氯化氨试剂研磨至 0.074 mm (200 目),混匀分装,避光密封保存于干燥器中。取适量该 NH₄Cl 试剂用于氮同位素值测定。另外分取一部分置于 110℃ 烘烤 2 h,然后配制氯化铵标准溶液。采用前文所描述的实验流程处理该溶液,并用 EA-IRMS 测定铵态氮同位素值。

分别使用于 450℃ 灼烧 4 h 和 24 h 的优级纯 KCl 试剂配制 2 mol/L KCl 溶液洗脱树脂柱,测定铵态氮同位素值,结果如图 4 所示。

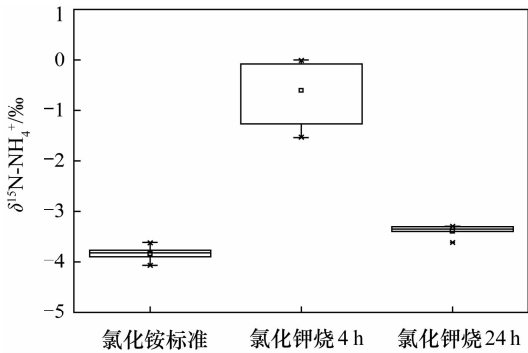


图 4 氯化铵溶液在不同 KCl 处理条件下的氮同位素
Fig. 4 Mean values of $\delta^{15}\text{N}$ for each treatment of KCl solution

由图 4 可知,灼烧 4 h 和 24 h 的氯化钾试剂配制的洗脱液处理得到的铵态氮同位素偏差分别为偏正 3‰ 以上和偏正 0.5‰。说明灼烧 24 h 的氯化钾试剂比烧 4 h 的空白更低,对同位素的干扰更小,与 2.5 节分析的结果一致。但氯化钾灼烧 24 h 后使用,得到氮同位素结果仍偏正,可能是由于氯化钾试剂灼烧时间延长后,铵态氮含量降低,但还未完全除

尽,仍有少量残余氮,并且此试剂中所含氮同位素值极正,为 +58.47‰,即使残余极少量的铵态氮,仍会使同位素测定结果稍微偏正。天然水体中铵态氮同位素变化范围较大,因此测定数据偏差 0.5‰ 不会影响天然样品铵态氮同位素的地球化学意义的解释,因此本文并未对此同位素结果进行校正。

3 结语

离子交换色层法结合扩散法实验流程简单,无需特殊仪器设备,可直接得到准确的铵态氮同位素结果,不需要对数据进行校正,适用于低浓度铵态氮水样的铵态氮同位素前处理。本文建立了尽可能密闭的离子交换系统,解决了在大气环境下采用离子交换色层法处理低浓度铵态氮水样的污染问题。延长 KCl 试剂灼烧时间后,减小了 KCl 的试剂空白。并引入了蠕动泵抽滤的方法,调节蠕动泵转速即可控制样品的过柱和洗脱速率,最终确定了保证回收率和不发生同位素分馏前提下最快的过柱和洗脱速度,加速了样品前处理过程,提高了样品处理效率。经离子交换色层法结合扩散法处理得到的氯化铵标准溶液的铵态氮同位素值比氯化铵固体样品的氮同位素值偏正 0.5‰。由于天然水体中铵态氮同位素变化范围较大,此测定偏差不会影响天然样品铵态氮同位素的地球化学意义的讨论。因此,认为此方法适用于低浓度铵态氮水样中的氮同位素测定。但是,在今后的研究中,还需采取方法进一步缩小离子交换色层法结合扩散法处理低浓度铵态氮水样的测定偏差。

4 参考文献

[1] Hastings M G, Jarvis J C, Steig E J. Anthropogenic impacts on nitrogen isotopes of ice-core nitrate [J]. *Science*, 2009, 324: 1288.

[2] 罗绪强,王世杰,刘秀明. 稳定氮同位素在环境污染示踪中的应用进展[J]. 矿物岩石地球化学通报,2007, 26(3): 295-299.

[3] Xing M, Liu W G. Variations in the concentration and isotopic composition of nitrate nitrogen in wet deposition and their relation with meteorological conditions in Xi'an city, Northwest China [J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27: 831-840.

[4] Liu W G, Xing M. Isotopic indicators of carbon and nitrogen cycles in river catchments during soil erosion in the arid Loess Plateau of China [J]. *Chemical Geology*, 2012, 296-297: 66-72.

- [5] 李思亮,刘丛强,肖化云,陶发祥,郎贇超,韩贵琳. $\delta^{15}\text{N}$ 在贵阳地下水氮污染源和转化过程中的辨识应用[J]. 地球化学, 2005, 34(3): 257–262.
- [6] 金赞芳,叶红玉. 氮同位素方法在地下水氮污染源识别中的应用[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(7): 531–535.
- [7] 宁卓,张翠云,张胜. 地下水铵污染及其氮同位素研究[J]. 南水北调与水利科技, 2011, 9(3): 129–132.
- [8] 曹亚澄,孙国庆,施书莲. 土壤中不同含氮组分的 $\delta^{15}\text{N}$ 质谱测定法[J]. 土壤通报, 1993, 24(2): 87–90.
- [9] Rock L, Ellert B H. Nitrogen-15 and oxygen-18 natural abundance of potassium chloride extractable soil nitrate using the denitrifier method [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2007, 71: 355–361.
- [10] Silva S R, Kendall C, Wilkison D H, Ziegler A C, Chang C C Y, Avanzino R J. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios [J]. *Journal of Hydrology*, 2000, 228: 22–36.
- [11] Sigman D M, Casciotti K L, Andreani M, Barford C, Galanter M, Böhlke J K. A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater [J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73: 4145–4153.
- [12] 肖化云,刘丛强. 水样氮同位素分析预处理方法的研究现状与进展[J]. 岩矿测试, 2001, 20(2): 125–130.
- [13] Johnston A M, Scrimgeour C M, Kennedy H, Handley L L. Isolation of ammonium-N as 1-sulfonato-iso-indole for measurement of $\delta^{15}\text{N}$ [J]. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 2003, 17: 1099–1106.
- [14] Xing M, Liu W G. An improved method of ion exchange for nitrogen isotope analysis of water nitrate [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 686: 107–114.
- [15] Huber B, Bernasconi S M, Luster J, Pannatier E G. A new isolation procedure of nitrate from freshwater for nitrogen and oxygen isotope analysis [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25: 3056–3062.
- [16] Velinsky D J, Pennock J R, Sharp J H, Cifuentes L A, Fogel M L. Determination of the isotopic composition of ammonium-nitrogen at the natural abundance level from estuarine waters [J]. *Marine Chemistry*, 1989, 26: 351–361.
- [17] 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.
- [18] Holmes R M, McClelland J W, Sigman D M, Fry B, Peterson B J. Measuring $^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ in marine, estuarine and fresh waters: An adaption of the ammonia diffusion method for samples with low ammonium concentrations [J]. *Marine Chemistry*, 1998, 60: 235–243.
- [19] Sebilo M, Mayer B, Grably M, Billiou D, Mariotti A. The use of the ‘ammonium diffusion’ method for $^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ and $^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ measurements: Comparison with other techniques [J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 1: 99–103.
- [20] Stephan K, Kavanagh K L. Suitability of the diffusion method for natural abundance nitrogen-15 analysis [J]. *Soil Science Society of American Journal*, 2009, 73: 293–302.
- [21] Downs M, Michener R, Fry B, Nadelhoffer K. Routine measurement of dissolved inorganic ^{15}N in precipitation and streamwater [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 1999, 55: 211–220.
- [22] Xiao H Y, Liu C Q. A fast method to prepare water samples for ^{15}N analysis [J]. *Science in China (Series E)*, 2001, 44: 105–107.
- [23] 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: 4717–4721.
- [24] 肖化云,刘丛强. 水样硝酸盐氮同位素分析预处理方法探讨[J]. 岩矿测试, 2002, 21(2): 105–108.
- [25] Mulvaney R L, Khan S A. Use of diffusion to determine inorganic nitrogen in a complex organic matrix [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1999, 63: 240–246.
- [26] Brooks P D, Stark J M, McInteer B B, Preston T. Diffusion method to prepare soil extracts for automated nitrogen-15 analysis [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1989, 53: 1707–1711.
- [27] Stark J M, Hart S C. Diffusion technique for preparing salt solutions, kjeldahl digests, and persulfate digests for nitrogen-15 analysis [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1996, 60: 1846–1855.
- [28] Mulvaney R L, Khan S A, Stevens W B, Mulvaney C S. Improved diffusion methods for determination of inorganic nitrogen in soil extracts and water [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 1997, 24: 413–420.
- [29] 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.
- [30] Robinson D. $\delta^{15}\text{N}$ as an integrator of the nitrogen cycle [J]. *Trends in Ecology & Evolution*, 2001, 16(3): 125–130.

153 – 162.

[31] 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.

[32] 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.

Determination of Nitrogen Isotope of Water Samples with Low Ammonium Nitrogen by Ion Exchange Method

HU Jing¹, LIU Wei-guo^{1,2*}

- (1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China;
2. School of Human Settlement and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: When the $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ in water samples is pretreated by using the ion exchange and diffusion method with NH_4Cl and KCl , the key problem is how to reduce the blank, avoid isotopic fractionation and yield accurate isotope results. In this study, a closed ion exchange system was set up to prevent the small amount of NH_4^+ contamination to the water samples. Furthermore, the sample and elution flow rates of 1.2 L/h and 0.2 L/h respectively were achieved by adjusting the speed of a peristaltic pump. Thus, both the experiment time and the contamination were reduced. In addition, all of the NH_4^+ in the sample is absorbed on the ion exchange resin and the N recoveries were from 93.5% to 102.8%. Therefore, the whole process will not cause isotopic fractionation. The blank introduced by KCl was reduced by being heated at 450℃ for 24 h. As a result, the blank ion exchange was reduced to below the detection limit of 0.02 mg/L by using the closed ion exchange system. The problem of contamination for water sample pretreatment in air was solved. The process was accelerated and efficiency was improved.

Key words: water sample with low content of ammonium nitrogen; isotope composition of ammonium nitrogen; Ion Exchange Chromatography; diffusion method; Element Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometry