

# Gasbench II-IRMS 升级 N<sub>2</sub>O 预富集装置测定 海水硝酸盐的氮氧同位素

郑敏芳<sup>1</sup> 胡王江<sup>1</sup> 邱雨生<sup>1</sup> 陈敏<sup>1,2</sup>

(1. 厦门大学海洋与地球学院 福建 厦门 361102;

2. 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室 福建 厦门 361102)

**摘要:** 本研究研制了由气压棒、气体控制阀、不锈钢管冷阱、石英毛细管冷阱、杜瓦瓶、化学阱等构成的 N<sub>2</sub>O 预富集装置,通过扩展 Gasbench II 功能控制冷阱的升降,改造气体回路、进样针和样品盘,实现 N<sub>2</sub>O 的预富集以及 Gasbench II 自动进样与 IRMS 联机测定. 通过将海水中的硝酸盐经化学方法转化成 N<sub>2</sub>O,建立了海水硝酸盐氮、氧同位素的分析方法. 研究表明,所建立方法对海水硝酸盐氮、氧同位素的分析具有很好的精度,硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  及峰面积的相对标准偏差分别小于 1%、3% 和 5%. 对采自南极普里兹湾海水样品中硝酸盐氮、氧同位素的分析结果与文献报道值吻合,也与海水硝酸盐氮、氧同位素组成的变化规律相一致,证明所建立的技术方法可成功运用于海水硝酸盐氮、氧同位素的分析.

**关键词:** 海洋化学; 海水; 硝酸盐氮氧同位素; N<sub>2</sub>O 预富集装置; Gasbench-IRMS

DOI: 10.3969/J. ISSN. 2095-4972. 2017. 01. 017

中图分类号: P734

文献标识码: B

文章编号: 2095-4972(2017)01-0135-08

硝酸盐是海洋生物可利用氮的主要成分,其氮、氧同位素组成的变化是海洋氮循环研究中极具价值的指标之一<sup>[1-4]</sup>. 海水硝酸盐的  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  比值可提供诸多海洋氮转化过程的重要信息,如生物固氮作用、浮游植物对硝酸盐的吸收利用、硝化作用和反硝化作用等,但对于耦合发生的多种过程而言,仅仅依靠硝酸盐氮同位素组成变化所能获得的信息比较有限. 此时结合硝酸盐的  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比值,则有助于分辨耦合发生的氮循环过程,从而为海洋氮循环研究提供更为丰富和准确的信息<sup>[4-5]</sup>.

硝酸盐氮同位素组成的分析最早选择 N<sub>2</sub> 作为分析目标物,在高温条件下(如 1 200℃)将硝酸盐通过一定的化学处理过程转化为 N<sub>2</sub>,纯化后送于质谱分析<sup>[6-7]</sup>. 这种方法常用于硝酸盐试剂等纯净物质的分析. 对于海水而言,由于海水介质组成复杂,高温转化法很难直接应用. 也有研究尝试将海水中的硝酸盐通过 Cu-Cd 柱还原成亚硝酸盐,进而与萘

酚反应合成苏丹-4 号,经 C-18 固相萃取后用 EA-IRMS 测定<sup>[8-9]</sup>. 该方法的检测限较高,一般适用于硝酸盐浓度高达几十微摩尔每升的水样,而海水的硝酸盐浓度大多小于 30  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ,因而极大地限制了其在海洋中的应用. 20 世纪中期,建立了硝酸盐还原为氨,进而分析其同位素组成的方法,其基本原理是采用 Devarda 合金将海水中的硝酸盐还原为氨,通过旋转蒸发或者载有浓硫酸的“三明治”隔膜吸收氨,在 60℃ 下烘干后,送入 EA-IRMS 进行测定<sup>[10-12]</sup>. 硝酸盐还原为氨的方法将检测限降低至 2~3  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ,但由于该方法易受到海水溶解有机氮的影响,流程空白往往较高,且实验操作较为繁杂,也限制了该方法的广泛应用<sup>[13]</sup>.

上述将硝酸盐转化为 N<sub>2</sub> 或 NH<sub>3</sub> 的方法,均无法获得硝酸盐氧同位素组成的信息,也无法实现硝酸盐氮、氧同位素的同步分析. 21 世纪初叶,普林斯顿大学 Sigman 等(2001)开创性地提出了用反硝化细

收稿日期: 2016-06-01

基金项目: 高等学校仪器设备和优质资源共享系统大型仪器示范机组建设资助项目(CERS-1-76); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2015CB452903); 南北极环境综合考察与评估专项资助项目(CHINARE2016-01-04-03); 国家自然科学基金杰出青年基金资助项目(41125020)

作者简介: 郑敏芳(1985-),女,工程师; E-mail: mf@xmu.edu.cn

菌将海水中硝酸盐转化为  $N_2O$  ,通过离线方式用液氮冷冻富集  $N_2O$  ,并以  $N_2O$  为分析对象进行氮、氧同位素组成的质谱分析<sup>[13]</sup> .反硝化法将分析检测限进一步降低至  $0.5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  ,成为目前分析海水硝酸盐氮、氧同位素组成的重要方法之一.然而,由于存在反硝化细菌转化  $\text{NO}_3^-$  效率的稳定性问题,以及反硝化细菌培养与维持的复杂性问题,McIlvin 等 (2005) 建立了将海水硝酸盐转化为  $N_2O$  的化学法,即通过 Cd 将海水中的硝酸盐首先还原成亚硝酸盐,进而与  $\text{NaN}_3$  反应产生  $N_2O$  ,同样以  $N_2O$  为分析对象进行氮、氧同位素组成的质谱分析<sup>[14]</sup> .该方法避免了反硝化法稳定性的问题,同时可应用于亚硝酸盐氮、氧同位素的分析,成为目前海水硝酸盐氮、氧同位素分析的方法之一,其检测限可低至几十纳摩尔每升<sup>[14]</sup> .

与  $N_2$  作为分析对象相比,将硝酸盐转化为  $N_2O$  进行质谱分析极大地降低了大气污染的可能性,有利于获得准确的氮、氧同位素组成.由海水硝酸盐经化学法转化产生的  $N_2O$  ,首先需要经过浓缩富集,之后才能送入质谱进行分析,为此,本研究研制了  $N_2O$  预富集装置,并将其与 Gasbench II 预留的两路气动接口连接,通过 CTC 自动进样器和气体同位素比值质谱仪,建立了海水硝酸盐氮、氧同位素的自动富集测量.

## 1 仪器与方法

### 1.1 主要仪器设备

本研究利用的仪器设备主要有气体稳定同位素比值质谱仪 (DELTA<sup>plus</sup> XP, Thermo Finnigan)、多用途在线气体制备和导入装置 (Gasbench II, Thermo Finnigan)、自动进样器 (Combi PAL, CTC) 和研制的  $N_2O$  预富集装置.

### 1.2 参比气体

为获得准确而精密的结果,在进行  $N_2O$  的氮、氧同位素比值测定时,以纯度为 99.999% 的  $N_2O$  气体 (Airgas) 作为参比气体.该参比气体在中国科学院南京土壤研究所土壤与环境分析测试中心进行了标定,经过 10 次双样比较确定出了该参比气体的  $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}} = (-6.46 \pm 0.02) \text{‰}$  ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = (19.70 \pm 0.03) \text{‰}$  .

### 1.3 $N_2O$ 预富集装置

1.3.1 主要结构 研制的  $N_2O$  预富集装置主要由 2 根气压棒 (C85KN20-250, SMC)、2 个气体控制阀、1 个不锈钢管冷阱、1 个石英毛细管冷阱、1 个  $5 \text{ dm}^3$  杜瓦瓶、1 个 Nafion 干燥管 (MD-050-72S-1, Perma

Pure) 和 1 个内含高氯酸镁和烧碱石棉的化学阱构成.通过若干塑料气管 (1/4")、Teflon 管 (1/16", VICI) 及 Swagelok 接头 (SS-400-61) 组装而成 (图 1).气体控制阀经通有压缩空气的塑料气管与 Gasbench 的电磁阀连接,用于控制气压棒的升降,从而控制冷阱的升降; Nafion 干燥管和高氯酸镁/碱石棉阱用于所产生气体的除水和初步纯化; 2 个冷阱及杜瓦瓶用于  $N_2O$  的冷冻富集; 1/16" Teflon 管用于 He 气吹扫气路的连接.

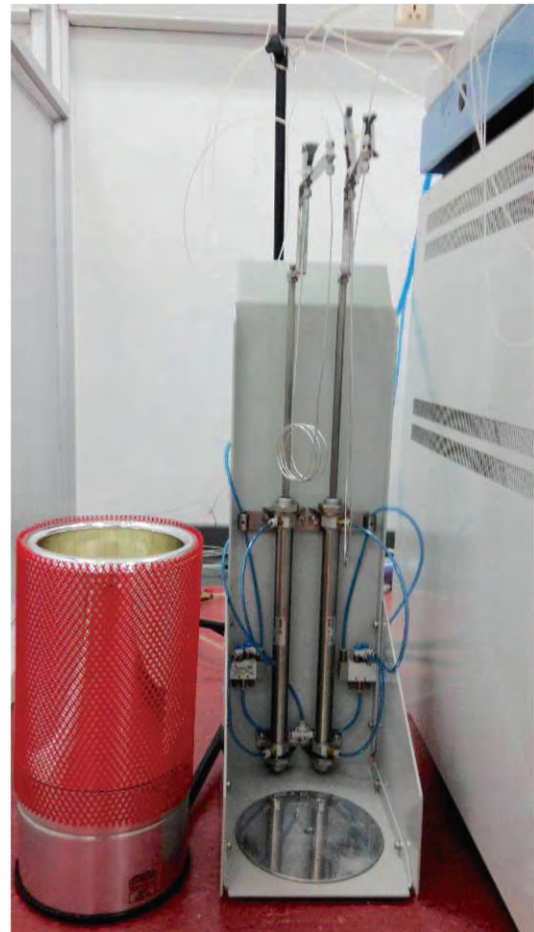


图 1 研制的  $N_2O$  预富集装置

Fig. 1 Preconcentration device for  $N_2O$  developed

1.3.2 冷阱 研制的  $N_2O$  预富集装置依次设有两个冷阱,1 号冷阱由一根长大约 2 m 的不锈钢管 (1/16", VICI) 构成,内含两根同样长度搓成麻花状的镍丝 (直径 0.25 mm, Sigma-Aldrich).镍丝既可促进  $N_2O$  的冷冻富集,又可防止残余  $\text{CO}_2$  冻成冰粒堵塞不锈钢管.2 号冷阱为一根长约 0.7 m 的石英毛细管 (外径 0.43 mm, 内径 0.32 mm, SGE), 嵌入不锈钢管的保护套中.冷阱用穿板式 Swagelok 接头 (SS-400-61) 固定在金属薄片上,金属薄片固定在气压棒顶端,随其升降.冷阱的两端均用石英毛细管与

Gasbench 相连: 1 号冷阱两端与两路八通阀相连; 2 号冷阱一端接到八通阀上, 另一端接到色谱柱进样端(图 2)。1 号冷阱用于富集高流速状态下 He 气从液体中吹扫出来的 N<sub>2</sub>O; 2 号冷阱进一步浓缩 1 号冷阱已富集的 N<sub>2</sub>O, 并在低流速下将其送至色谱柱 (poraPlotQ, Agilent) 进行分离纯化。2 号冷阱采用毛细管的原因主要是为了获得陡峭的峰型, 避免 N<sub>2</sub>O 的峰型过宽而影响分离。

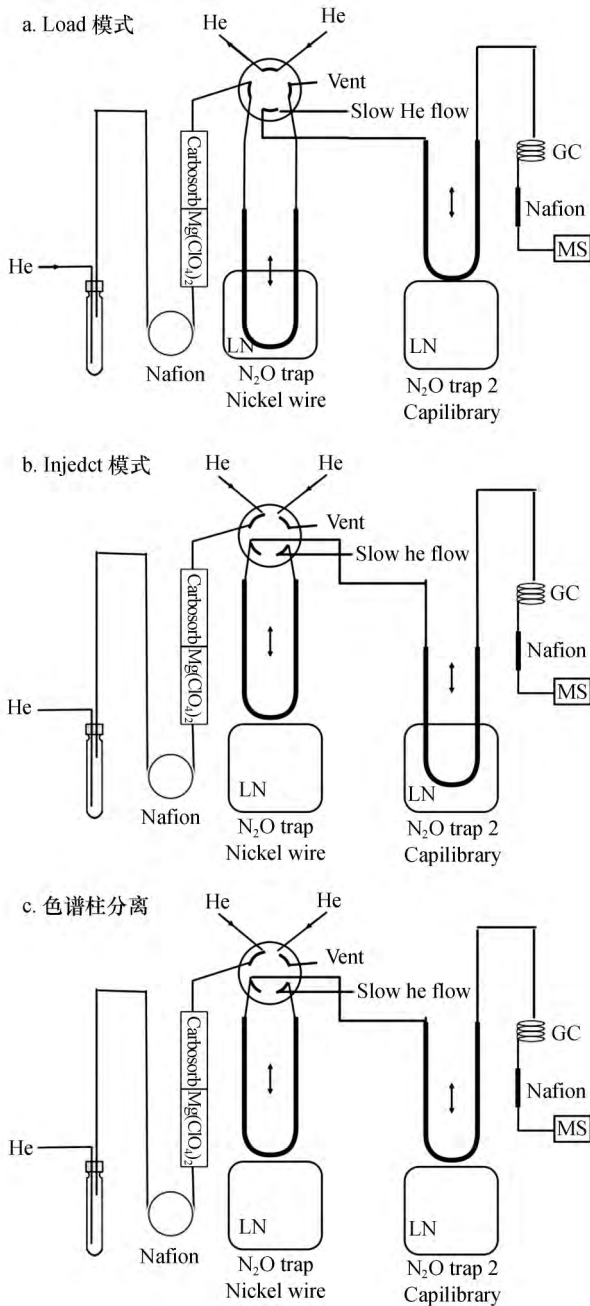


图 2 N<sub>2</sub>O 预富集装置中冷阱的工作示意图  
Fig. 2 Working diagrams for cyro traps of N<sub>2</sub>O preconcentration device

冷阱工作的主要流程如图 2 所示。在采样模式下 (Load 模式, 图 2a) 1 号冷阱被置于液氮中, 液体

样品中的 N<sub>2</sub>O 被高流速的 He 气流 (40 cm<sup>3</sup>/min) 吹出, 通过外接的 Nafion 干燥管除水、高氯酸镁和烧碱石棉的化学阱除水和 CO<sub>2</sub> 后, 进 1 号冷阱中冻结富集。吹扫时间为 350 s。在吹扫结束前 10 s 2 号冷阱提前浸在液氮中, 随后八通阀切换至进样模式 (Inject 模式, 图 2b), 同时气压棒提升, 将 1 号冷阱脱离液氮, N<sub>2</sub>O 气化后被低流速的 He 气流 (约 7 cm<sup>3</sup>/min) 转移至 2 号冷阱中再次冻结, 冷冻富集时间为 95 s。之后将 2 号冷阱脱离液氮, 毛细管中的 N<sub>2</sub>O 气化, 由低流速的 He 气送入色谱柱中进一步分离、纯化, 再由 Gasbench II 开口分离器送入质谱仪进行分析 (图 2c)。

1.4 Gasbench II 的改造

Gasbench II 标配包括 Nafion 除水阱、八通阀、定量进样环、色谱柱、开口分离器、石英毛细管及电气元件等部件。其常规工作流程如下: 用 He 气作为载气将样品瓶顶空部的的气体经 Nafion 管除水后送到与八通阀连接的定量进样环中; 切换八通阀, 定量的样品气体被低流速 He 气带入色谱柱进行分离纯化, 之后流经另一个 Nafion 管除去残留的痕量水汽, 由开口分离器进入质谱仪进行分析 (图 3)。

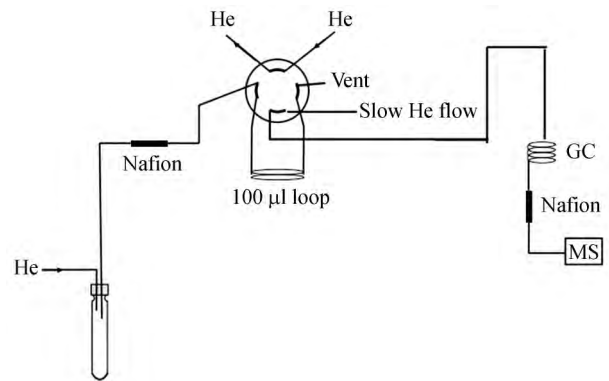


图 3 常规情况下 Gasbench II 工作流程示意图  
Fig. 3 Working diagram for Gasbench II under normal circumstances

对比图 2 和图 3 可知, 将 Gasbench II 用于 N<sub>2</sub>O 的预富集及后续同位素分析, 需对其进行改造, 主要包括如下 4 个方面: (1) 实现由 Gasbench II 控制两个冷阱的升降; (2) 将冷阱连接到八通阀构成气体回路; (3) 将适于顶空气体进样的进样针更换成液体吹扫进样的进样针; (4) 为满足前期化学处理的需要, 将 12 cm<sup>3</sup> 样品瓶更换为 20 cm<sup>3</sup> 及相应样品盘的更换。

1.4.1 冷阱自动升降的控制 冷阱的交替工作通过气压棒的升降来实现, 气压棒的升降则由电磁阀控制压缩空气进入气压棒气缸内的方向和顺序来实

现. Gasbench II 配有两个电磁阀来控制装置内的气动元件,每个电磁阀设有四个接口,其中 J1 电磁阀的四个接口均已用于控制开口分离器, J2 电磁阀的两个接口用于控制八通阀,剩余两个接口为预留接口,可用于两个冷阱气动棒的控制连接(图 4). 连接时,将预留接口的堵头卸下,插入一根 1/4"塑料气

管,气管的另一端接到气压棒的控制阀中. 另取一根塑料气管接通 Gasbench 压缩空气,分流成两股后分别接到两根气压棒的控制阀上,由控制阀出来后接入气压棒气缸的两端. 需要注意的是,电磁阀附近毛细管众多,操作时需十分谨慎.

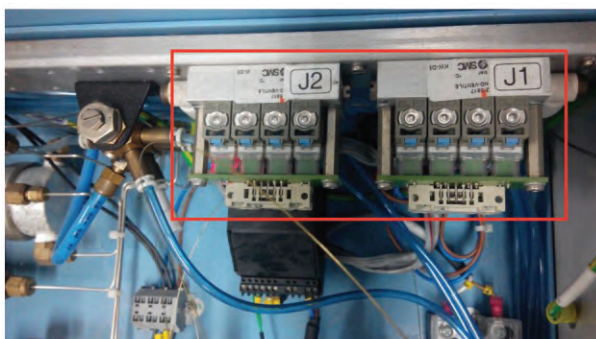


图 4 Gasbench II 电磁阀

Fig. 4 Electromagnetic valve of Gasbench II  
红色框内为本图所示内容

1.4.2 同芯针的制作 Gasbench II 标配的模式为顶空气体取样,其进样针的进出气端离得很近,因此进样针不能太靠近或者接触液相部分,否则液体容易进入气路,造成堵塞. 在海水硝酸盐氮、氧同位素组成的测量过程中,需要将反应产生的 N<sub>2</sub>O 用 He 气从海水中吹扫出来,标配的取样针无法使用. 因此,我们研制了一根可用于液体中气体吹扫的“同芯针”,该针由粗细不同、长短不一的两根针嵌套而

成,通过一个三通接头和一个直通接头组成闭合的回路(图 5). 短针(7748-02, 16G, Hamilton) 较粗,为外针,用三通接头(SS-100-3, Swagelok) 连接,用于将载气和样品气导出. 长针(7751-10, 19G, Hamilton) 较细,为内针,用直通接头(SS-100-61, Swagelok) 连接,用于向液体鼓吹 He 气. 两针的长度差取决于样品瓶中液面的高度,建议以 7 cm 为佳.

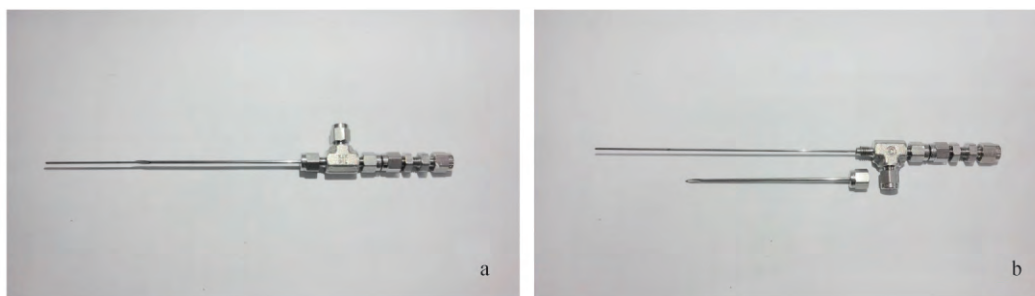


图 5 同芯针实物图

Fig. 5 Physical map of the same core needle  
a 为同芯针成品 b 为组成同芯针的长针和短针

1.4.3 进样盘 Gasbench II 标配的进样盘为适于水中氢、氧同位素分析、反硝化、厌氧氨氧化<sup>15</sup>N 示踪<sup>[15-16]</sup>等实验所用 12 cm<sup>3</sup>顶空样品瓶(Labco) 的 96 孔恒温进样盘,而本实验中采用的进样瓶为 20 cm<sup>3</sup>顶空样品瓶(23 mm × 75 mm, Restek), 为此,定制了含有 50 孔的新进样盘. 该进样盘横向长 270 mm, 均匀设置 10 个孔;纵向长 120 mm, 均匀设置 5 个孔;

高度为 98 mm. 使用时用螺丝固定在自动进样器的底座上,通过 Combi PAL 自动进样器的程序设置,确保进样针刚好落入每个取样口的正中间(图 6).

1.5 海水硝酸盐氮氧同位素测量流程

定量移取 25 cm<sup>3</sup>酸性保存的海水样品于 40 cm<sup>3</sup>玻璃瓶中,用适量 MgO 调节 pH 值至 8~9 后,加入 0.8 g 新鲜制备的泡沫 Cd,振荡 24 h,使海水中的



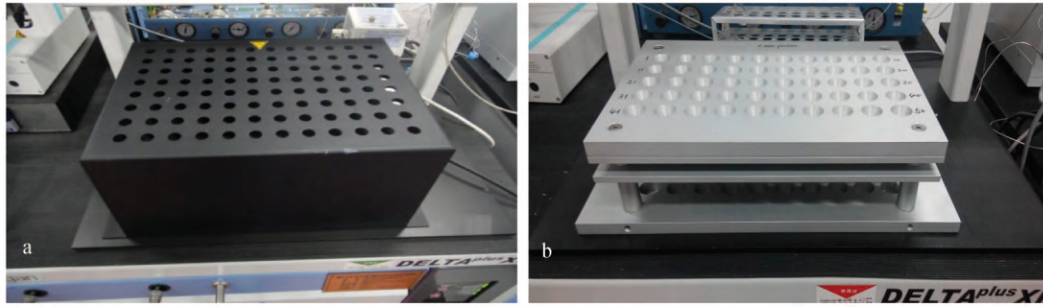


图6 进样盘

Fig. 6 Sample plate

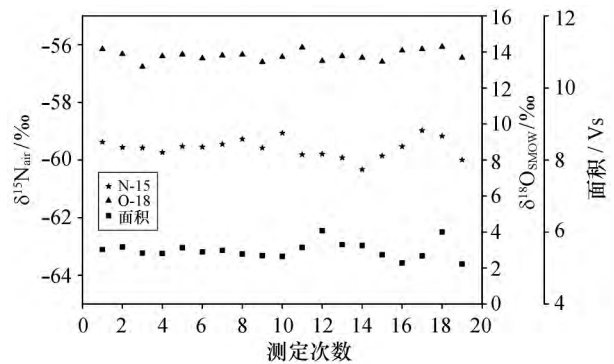
a 为 96 孔进样盘 b 为用于 N<sub>2</sub>O 测定的 50 孔进样盘

硝酸盐被还原成亚硝酸盐. 将样品于 2 000 r/min 下离心后, 测定上清液的亚硝酸盐浓度. 定量移取含有 20 nmolN 的亚硝酸盐样品于 20 cm<sup>3</sup> 顶空瓶中, 用无氮海水定容至 10 cm<sup>3</sup>, 压盖密封. 用注射器注入 0.8 cm<sup>3</sup> 叠氮化钠缓冲液( 2 mol/dm<sup>3</sup> NaN<sub>3</sub> 与体积比为 20% 的醋酸按体积 1: 1 混合), 快速混匀后放入 30℃ 恒温水槽中反应产生 N<sub>2</sub>O 气体. 反应 1 h 后, 加入 0.5 cm<sup>3</sup> 10 mol/dm<sup>3</sup> NaOH 终止反应. 将反应产生的 N<sub>2</sub>O 气体经 N<sub>2</sub>O 预富集装置进行冷冻富集, 并通过功能扩展后的 Gasbench II 送入同位素比值质谱仪进行分析. 该方法测定海水硝酸盐氮氧同位素的检测限为 0.5 μmol/dm<sup>3</sup>[14].

## 2 结果与讨论

### 2.1 氮、氧同位素组成的测定精度

本研究将 1 cm<sup>3</sup> 亚硝酸盐实验室工作标准( 20 μmol/dm<sup>3</sup>) 用无氮海水定容至 10 cm<sup>3</sup>, 与叠氮化钠缓冲溶液反应后, 产生 20 nmol N<sub>2</sub>O 气体( HNO<sub>2</sub> + HN<sub>3</sub> → N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub>, 叠氮化钠的量是过剩的, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 完全转化为 N<sub>2</sub>O[14]). 将所产生的 N<sub>2</sub>O 气体送入质谱仪进行氮、氧同位素测定. 多次平行实验结果表明 δ<sup>15</sup>N<sub>air</sub> = ( -59.58 ± 0.32) ‰, 相对标准偏差小于 1% ( n = 19); δ<sup>18</sup>O<sub>SMOW</sub> = ( 13.80 ± 0.29) ‰, 相对标准偏差小于 3% ( n = 19); 峰面积为 5.491 ± 0.230, 相对标准偏差小于 5% ( n = 19) ( 图 7), 证明所建立的方法在测定 N<sub>2</sub>O 的 δ<sup>15</sup>N、δ<sup>18</sup>O 以及峰面积时具有很好的精度.

图7 N<sub>2</sub>O 峰面积、δ<sup>15</sup>N 和 δ<sup>18</sup>O 的测定精度Fig. 7 Measurement accuracy of N<sub>2</sub>O peak areas, δ<sup>15</sup>N and δ<sup>18</sup>O

### 2.2 硝酸盐氮、氧同位素分析标准工作曲线的稳定性

由于在将海水硝酸盐经化学反应产生 N<sub>2</sub>O 气体的过程中可能会发生同位素分馏, 因此在分析实际海水样品时, 需要选择国际公认的硝酸盐同位素标准物质制作工作曲线. 本研究选取了 IAEA-N3 ( δ<sup>15</sup>N<sub>air</sub> = 4.7‰; δ<sup>18</sup>O<sub>SMOW</sub> = 25.6‰) 和 USGS34 ( δ<sup>15</sup>N<sub>air</sub> = -1.8‰; δ<sup>18</sup>O<sub>SMOW</sub> = -27.9‰) 以及两种实验室标准 LAB1 ( KNO<sub>3</sub>: δ<sup>15</sup>N<sub>air</sub> = 89.3‰; δ<sup>18</sup>O<sub>SMOW</sub> = -1.0‰) 和 LAB2 ( KNO<sub>3</sub>: δ<sup>15</sup>N<sub>air</sub> = 14.6‰; δ<sup>18</sup>O<sub>SMOW</sub> = -23.1‰) 作为工作标准, 按照上述实验流程进行了 4 次分析测试, 测定结果表明, 硝酸盐氮、氧同位素的工作曲线都具有极好的线性关系, 且十分稳定, 重现性很好( 表 1、图 8 和图 9).

表 1 硝酸盐氮、氧同位素分析的工作曲线

Tab. 1 Working curve for analysis of N, O isotopes of nitrate

测定次数	δ <sup>15</sup> N 工作曲线	δ <sup>18</sup> O 工作曲线
1	δ <sup>15</sup> N = 0.445 7δ <sup>15</sup> N <sub>std</sub> - 12.337; R <sup>2</sup> = 1	δ <sup>18</sup> O = 0.781 2δ <sup>18</sup> O <sub>std</sub> + 16.808; R <sup>2</sup> = 1
2	δ <sup>15</sup> N = 0.447 1δ <sup>15</sup> N <sub>std</sub> - 12.126; R <sup>2</sup> = 1	δ <sup>18</sup> O = 0.772 6δ <sup>18</sup> O <sub>std</sub> + 16.618; R <sup>2</sup> = 1
3	δ <sup>15</sup> N = 0.448 7δ <sup>15</sup> N <sub>std</sub> - 12.005; R <sup>2</sup> = 1	δ <sup>18</sup> O = 0.772 9δ <sup>18</sup> O <sub>std</sub> + 16.342; R <sup>2</sup> = 0.999 9
4	δ <sup>15</sup> N = 0.450 2δ <sup>15</sup> N <sub>std</sub> - 12.577; R <sup>2</sup> = 0.999 9	δ <sup>18</sup> O = 0.772 7δ <sup>18</sup> O <sub>std</sub> + 16.901; R <sup>2</sup> = 0.998 1

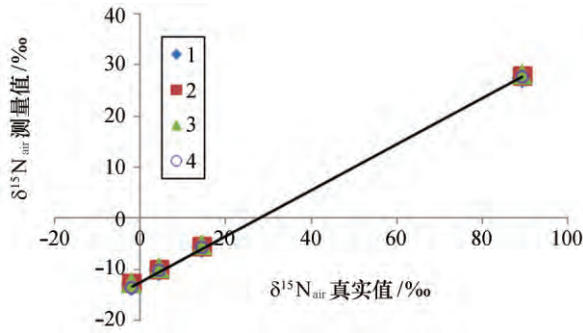


图8 硝酸盐标准  $\delta^{15}N_{air}$  测量值与标准值之间的关系

Fig. 8 Relationship between the measured  $\delta^{15}N_{air}$  and actual  $\delta^{15}N_{air}$  for nitrate standards

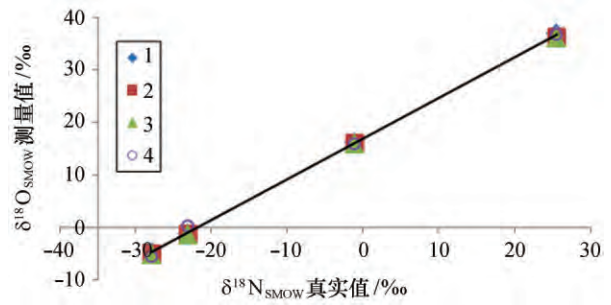


图9 硝酸盐标准  $\delta^{18}O_{SMOW}$  测量值与标准值之间的关系

Fig. 9 Relationship between the measured  $\delta^{18}O_{SMOW}$  and actual  $\delta^{18}O_{SMOW}$  for nitrate standards

### 2.3 南极海水样品硝酸盐氮、氧同位素组成的分析

利用本研究所建立的方法,对中国第30次南极科学考察航次在南极普里兹湾采集的两个站位(P02-1站: 65.021 1°S, 75.546 1°E; P02-A1站: 65.021 1°S, 75.526 9°E)不同深度的海水样品进行了分析(部分样品质谱分析谱图见图10),测得海水硝酸盐  $\delta^{15}N_{air}$  值介于 5‰~8‰,  $\delta^{18}O_{SMOW}$  值介于 1‰~5‰(图11),与 DiFiore 等(2009)在普里兹湾的报

道值<sup>[1]</sup>基本一致.硝酸盐  $\delta^{15}N_{air}$  和  $\delta^{18}O_{SMOW}$  的高值集中在上层水体,主要与浮游植物吸收海水硝酸盐有关.浮游植物在吸收硝酸盐的过程中,会优先吸收轻的同位素组分,造成残余的硝酸盐中氮、氧同位素比值升高<sup>[1,17]</sup>.研究站位深层水体(1 000 m 以深)硝酸盐的  $\delta^{15}N_{air}$  基本恒定在 5‰左右,  $\delta^{18}O_{SMOW}$  稳定在 2‰左右,与文献报道值十分符合<sup>[1,18]</sup>.

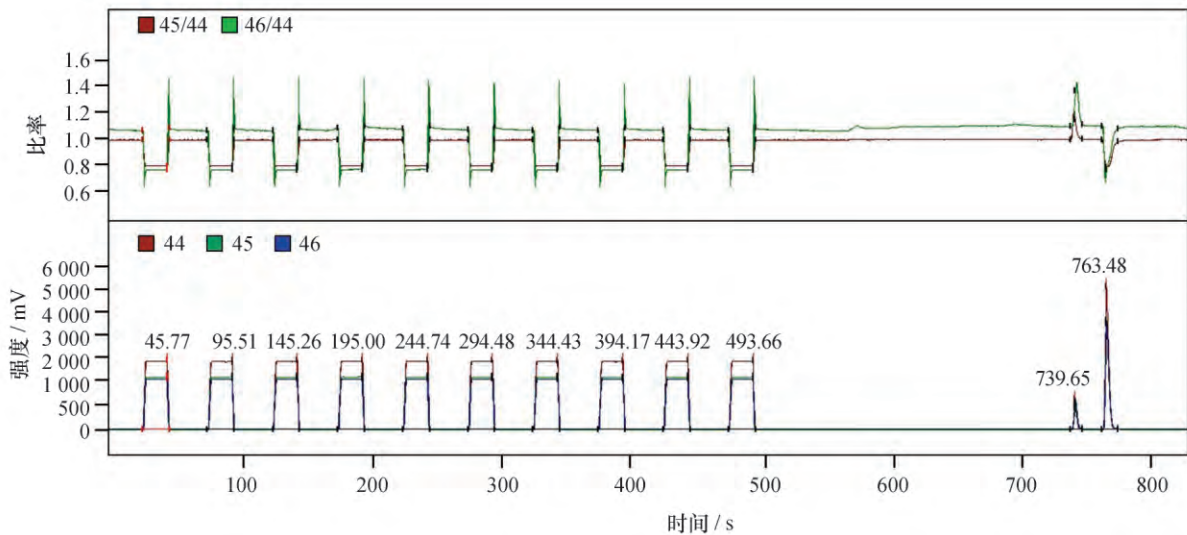


图10 海水样品硝酸盐氮、氧同位素分析谱图

Fig. 10 Spectrogram of N and O isotopes of nitrate in seawater sample

### 3 结论

利用 Gasbench II 多用途在线气体样品制备和导入装置预留的两路气动接口,研制了  $N_2O$  预富集装置与其连接,结合 CTC 自动进样器及气体同位素比值质谱仪进行海水硝酸盐氮、氧同位素的自动富集和测量.所建立方法测定海水硝酸盐  $\delta^{15}N$ 、 $\delta^{18}O$  及峰面积的相对标准偏差分别小于 1%、3% 和 5% ,

具有很好的分析精度.实测获得的南极海水硝酸盐的  $\delta^{15}N_{air}$  和  $\delta^{18}O_{SMOW}$  值与文献报道值吻合,且其分布符合理论认识.

致谢:衷心感谢高树基教授、许庭彰博士在仪器改造过程中给予的热心帮助和指导!

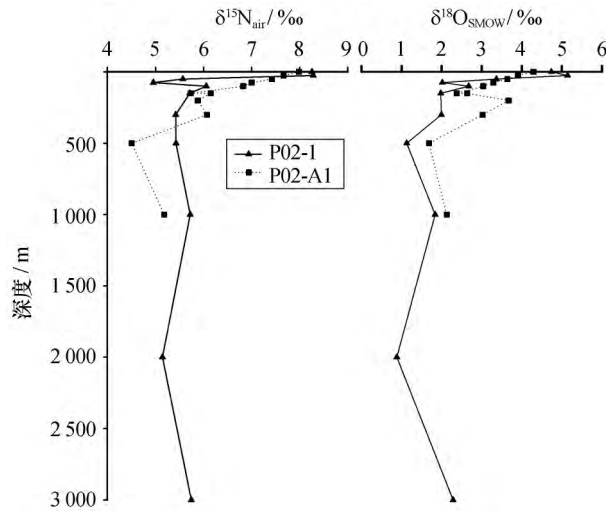


图 11 普里兹湾 P02-1 站和 P02-A1 站硝酸盐  $\delta^{15}N_{air}$  和  $\delta^{18}O_{SMOW}$  的垂直分布

Fig. 11 Profiles of  $\delta^{15}N_{air}$  and  $\delta^{18}O_{SMOW}$  of station P02-1 and P02-A1 in Prydz Bay

#### 参考文献:

- [1] DiFiore P J, Sigman D M, Dunbar R B. Upper ocean nitrogen fluxes in the Polar Antarctic Zone: Constraints from the nitrogen and oxygen isotopes of nitrate [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2009, 10(11): 6 730-6 739.
- [2] Fripiat F, Sigman D M, Fawcett S E, et al. New insights into sea ice nitrogen biogeochemical dynamics from the nitrogen isotopes [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2014, 28(2): 115-130.
- [3] Rafter P A, DiFiore P J, Sigman D M. Coupled nitrate nitrogen and oxygen isotopes and organic matter remineralization in the Southern and Pacific Oceans [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2013, 118(10): 4 781-4 794.
- [4] Sigman D M, Granger J, DiFiore P J, et al. Coupled nitrogen and oxygen isotope measurements of nitrate along the eastern North Pacific margin. [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2005, 19(4): 1 064-1 067.
- [5] 杨志 陈敏. 海水硝酸盐氮、氧同位素组成研究进展 [J]. *地球科学进展* 2012 27(3): 268-275.
- [6] Hoering T. Variations of nitrogen-15 abundance in naturally occurring substances [J]. *Science*, 1955, 122(3 182): 1 233.
- [7] Kornel B, Medina R, Schmidt H-T. A sensitive method for the fast and simultaneous determination of  $\delta^{15}N$ - and  $\delta^{18}O$ -values in nitrate. [J]. *Isotopenpraxis Isotopes in Environmental and Health Studies*, 1994, 30(2): 215-218.
- [8] Johnston A M, Scrimgeour C M, Henry M O, et al. Isolation of  $NO_3^- -N$  as 1-Phenylazo-2-naphthol (Sudan-1) for measurement of  $\delta^{15}N$  [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1999, 13(14): 1 531-1 534.
- [9] Preston T, Zainal K, Anderson S, et al. Isotope dilution analysis of combined nitrogen in natural waters. III. nitrate and nitrite [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1998, 12(8): 423-428.
- [10] Cline J, Kaplan I. Isotopic fractionation of dissolved nitrate during denitrification in the eastern tropical north pacific ocean [J]. *Marine Chemistry*, 1975, 3(4): 271-299.
- [11] Liu K K, Kaplan I R. The eastern tropical Pacific as a source of  $^{15}N$ -enriched nitrate in seawater off southern California [J]. *Limnology and Oceanography*, 1989, 34(5): 820-830.
- [12] 杨志 陈敏, 曹建平 等. 天然海水硝酸盐氮同位素组成的蒸馏法测定 [J]. *海洋学报* 2012 34(3): 72-79.
- [13] Sigman D M, Casciotti K L, Andreani M, et al. A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater [J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(17): 4 145-4 153.
- [14] 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): 5 589-5 595.
- [15] 郑敏芳 陈敏, 曾健 等. 海水反硝化和厌氧氨氧化速率同步测定的  $^{15}N$  示踪法及其应用 [J]. *应用海洋学报* 2014 33(2): 266-274.
- [16] 曾健 陈敏, 郑敏芳 等.  $^{15}N$  示踪法测定海洋反硝化速率中  $^{29}N_2$  浓度的准确定量 [J]. *海洋学报* 2014 36(6): 10-17.
- [17] Lehmann M F, Sigman D M, McCorkle D C, et al. Origin of the deep Bering Sea nitrate deficit: Constraints from the nitrogen

- and oxygen isotopic composition of water column nitrate and benthic nitrate fluxes [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2005, 19(4): 307-323.
- [18] Sigman D M, Altabet M A, McCorkle D C, et al. The  $\delta^{15}\text{N}$  of nitrate in the Southern Ocean: Nitrogen cycling and circulation in the ocean interior [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2000, 105(19): 19 599-19 614.

## $\text{N}_2\text{O}$ preconcentration device upgraded for Gasbench II-IRMS analyzing N and O isotopes of seawater nitrate

ZHENG Min-fang<sup>1</sup>, HU Wang-jiang<sup>1</sup>, QIU Yu-sheng<sup>1</sup>, CHEN Min<sup>1,2</sup>

(1. College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The preconcentration device for  $\text{N}_2\text{O}$  analysis was upgraded and assembled by a series of components, including air pressure bar, gas control valve, stainless steel cyro trap, fused silica capillary cyro trap, dewar, chemical trap and etc. The function of Gasbench II was extended to control the lifting of cyro traps while the gas circuit, sampling syringe, and sample plate were altered to realize the on-line determination with  $\text{N}_2\text{O}$  preconcentration device, Gasbench II and IRMS. Nitrate was chemically converted to  $\text{N}_2\text{O}$  to build the method for analysis of N and O isotope in seawater nitrate. Our results showed that the developed method has a very good precision. The standard deviation of  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and peak area of nitrate was less than 1%, 3% and 5%, respectively. The N and O isotopes of nitrate in seawater collected from the Prydz Bay, Antarctica, were measured with this method. The values of  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  of nitrate obtained were agreed well with literature reports. The profiles of  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  of nitrate in the Prydz Bay showed the typical characteristics of the ocean. The developed technique for analyzing N and O isotopes of seawater nitrate was feasible.

**Key words:** marine chemistry; sea water; nitrogen and oxygen isotopes in nitrate;  $\text{N}_2\text{O}$  preconcentration device; Gasbench-IRMS

DOI: 10.3969/J. ISSN. 2095-4972. 2017. 01. 017

(责任编辑: 方建勇)