# 正热电离质谱同时测定硝酸盐中氮和氧同位素组成

## 尹德忠,肖应凯\*,逯海

(中国科学院青海盐湖研究所,青海西宁 810008)

摘要:初步研究了一种硝酸盐中氮和氧同位素质谱测定的新方法。该法利用石墨的非还原热离子发射特 性,建立了以测定Cs2NO2<sup>+</sup>离子的正热电离质谱测定硝酸盐中氮和氧同位素组成的过程,对方法的可行 性、特点和存在的问题进行了讨论,并对几种测定氮和氧同位素的方法进行了比较。运用正热电离质谱法 对几种不同厂家生产的硝酸盐试剂的氦和氧同位素组成进行了测定,发现氦和氧同位素组成存在较大的 差异。

关键词:氮;氢;硝酸盐;正热电离质谱;同位素测定

**中图分类号:0**613 文献标识码:A 文章编号:1008-858X(2001)03-0017-06

氮和氧是自然界中普遍存在的元素。氮有两种 稳定同位素: ${}^{14}N(99.632\%)$ 和 ${}^{15}N(0.368\%)$ , <sup>15</sup> N/<sup>14</sup>N = 0.003694<sup>[1]</sup>。氧的稳定同位素有三种:  $^{16}$ O(99.757%), $^{17}$ O(0.038%)  $和^{18}$ O(0.205%),  ${}^{18}O/{}^{16}O = 0.002055[1]$ 。硝酸盐氮同位素被广泛应

用于研究硝酸盐的起源和循环<sup>[2,3]</sup>、环境污染控 制<sup>[4,5]</sup>, 硝化和夫硝化反应的机理, 反应程度和反应 过程的同位素分馏效应<sup>[6,7]</sup>。因不同生成方式的硝酸 盐中的氧来源不同<sup>[8]</sup>。氧同位素在研究硝酸盐的起 源、循环规律及迁移过程的同位素分馏程度方面比 氮同位素更有特征性<sup>[8,9]</sup>。

硝酸盐中的氮同位素分析方法中,发射光谱 法<sup>[10]</sup>,有机质谱法<sup>[11]</sup>精度低,逐渐被高精度的气体 质谱法<sup>[9,12]</sup>所代替。但气体质谱的真空设备要求高, N2 的纯化设备复杂,操作要求严格,高温还原反应 易引起氮的损失和外来氮的污染。负热电离质谱 法<sup>[13]</sup>虽然操作简单,但其测定离子(NO<sup>2</sup>)的质量 数低,大的同位素分馏使测定精度难以提高。

硝酸盐中的氧同位素测定多以 CO2 为测定对 象,用气体质谱测定M/Z为46(<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O<sup>+</sup>)与  $44({}^{12}C{}^{16}O{}^{16}O{}^{+})$ 的强度比,经校正得 ${}^{18}O/{}^{16}O$ 值。用 还原燃烧法<sup>[8,9]</sup>或 BrF5 激光氟化法<sup>[14]</sup>将氧转化成

基金项目:国家自然科学基金(29775028)

氧气,经纯化后与热碳充分燃烧生成 CO2。此方法 中,气体的纯化要求高, 目氧收率有时低于 100%, 引起了氧的损失和同位素分馏,燃烧的计量关系亦 不够准确。

Xiao 等<sup>[15]</sup>在进行硼同位素测定时,发现在石墨 存在下,在M/Z<sup>312</sup>处有很强的离子峰,经初步研 究,认为此峰所对应的离子为 $Cs_2NO_2^+$ 。这意味着, 可以采用正热电离质谱法,直接以CsNO3涂样进行 硝酸盐中氮,氧同位素组成的测定。本文对这一方法 进行了初步的研究。

1 实验部分

#### 1.1 仪器

VG<sup>354</sup> 热电离质谱仪:英国 Vacuum Generators (VG) Isotopes Limited 生产, 单聚焦型, 偏转磁场 90 ;

离子轨道半径为 27cm, 配有 5 个法拉第接收筒(其 输入阻抗为 10<sup>11</sup> Ω 和一个 Daly 检测器。每次可 以将16个样品装入离子源,整个仪器由普通商业用

**作者简介:**尹德忠(1973-),男,硕士研究生。 (C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

<sup>\*</sup> 通讯作者

收稿日期:2000-10-31

以将<sup>16</sup>个样品装入离子源。整个仪器由普通商业用 计算机控制。

#### 1.2 试剂与溶液制备

CsNo3 试剂,分析纯,北京化工厂生产。

AgNo<sup>3</sup> 试剂,分析纯,北京市实验科学仪器厂 生产。

Sr(NO3)2 试剂,分析纯,B·D·H Laboratory Chemicals Group 生产。

KNO3 试剂,分析纯,西安化学试剂厂生产。

乙醇,分析纯试剂,经二次蒸馏提纯。

高纯石墨(纯度,99.9999%)与乙醇的水溶液 (80%乙醇+20%水,体积比)混合制成石墨悬浮液。

上海正一号阳离子交换树脂,粒度 80 目。所有 试液的配制用水均为亚沸蒸馏水,试剂的称量采用 电子分析天平,称量精度为 0.0001g。

#### 1.3 质谱测定过程

实验在VG354质谱仪上进行。采用单带法,用 电热除气的钽带(7.5mm×0.76mm×0.015mm)作 电离带。涂样时,按实验条件要求将石墨悬浮液、 CsNO3 溶液涂于带上,让其自然干燥后装入质谱计 离子源。抽真空至 $(3 \sim 4) \times 10^{-5}$ Pa 后给电离带加 热,在10分钟内将加带电流升至1.1A。测定采用单 接收峰跳扫法,测定离子为Cs2NO2<sup>+</sup>,自动调节带 流(约为1.25A)使其离子流强度为4.0×10<sup>-12</sup>A左 右。通过切换磁场强度来获取质量数为 312( 对应离 子为Cs<sup>214</sup>N<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>+</sup>)、<sup>313</sup>(对应离子有Cs<sup>215</sup>N<sup>16</sup>O<sup>16</sup>  $\mathbf{O}^{+}$ 和  $\mathbf{Cs}_{2}^{14}\mathbf{N}^{17}\mathbf{O}^{16}\mathbf{O}^{+}$ ) 和 314( 对应离子有  $\mathbf{Cs}_{2}^{14}\mathbf{N}^{18}$  $\mathbf{O}^{16}\mathbf{O}^+$ 、 $\mathbf{Cs}^{14}\mathbf{N}^{17}\mathbf{O}^{17}\mathbf{O}^+$ 和  $\mathbf{Cs}^{15}\mathbf{N}^{17}\mathbf{O}^{16}\mathbf{O}^+$ )的离子流 强度,积分时间为 $3_s$ ,基线在M/Z<sup>313.5</sup>处测定。质 量数为 313、314 与 312 的离子流强度比值分别表示 为 R313/312 和 R314/312, 经<sup>17</sup> O 同位素校正得出硝酸盐 的氦、氧同位素组成,分别以 $^{15}N$ / $^{14}N$ 、 $^{18}O$ / $^{16}O$ 表示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cs2NO2<sup>+</sup>的质谱峰

到目前,尚未见有关热电离质谱中Cs<sup>2</sup>NO<sup>2</sup>\*离子发射的报道。在没有石墨存在时,采用CsNO<sup>3</sup>涂样,观察不到Cs<sup>2</sup>NO<sup>2</sup>\*离子的产生。但在石墨存在

下,从 $C_{s^2}NO_3$ 能发射出强度可达 $6 \times 10^{-12}$ A的  $C_{s^2}NO_2^+$ 离子,在质量数为 312、313 和 314 处产生 三个彼此分开的离子峰。在质量数为 311 至 315 范 围内连续扫描的  $C_{s^2}NO_2^+$ 离子质谱峰如图 1 所示。 质量数为 312 的离子强度较其它同位素峰强度大 200 倍以上,但它并无拖尾现象,与其它同位素峰分 离良好。在质量数 312、313 和 314 处未发现有其它 干扰峰的叠加。

### 2.2 Cs<sup>2</sup>NO<sup>2</sup><sup>+</sup>离子流的稳定性

将15 kg NO3 样品(CsNO3 形式)和3 kL 石墨悬 浮液涂于带上,观察离子发射的持续性,得到不同测 定时间的加热带流及离子流强度的关系图(图2)。 从图中可以看出在2小时范围内,离子发射基本稳 定,只需很小幅度地增加带流即可维持一定强度的 离子发射。发射时间基本能满足质谱测定10 组数据 (100个比值)的要求。但在发射完毕阶段,离子流的衰减 非常迅速,在20分钟内迅速从4.5×10<sup>-12</sup>衰减到0。

#### 2.3 涂样量的影响

在 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>涂样量分别为 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20  $\mu_g$ , 离子流强度分别为 2.0×10<sup>-12</sup> A 和 4.5×10<sup>-12</sup> A 的 情况下进行测定,考察其平均发射时间。

#### 表1 不同 NO3 法样量时

Cs2NO2<sup>+</sup>的持续发射时间(分种)(括号内数据为测定次数)

 $Table \ 1$  The time (minutes) for stably emitting

 $Cs^2 NO^2$  tion during loading various amount of  $NO_3$ 

( + h = -			hundrat		ma a a a sum a ma a mat	time and
(Ine)	num bers	111	огаскег	are	measurement	Timest

离子流强度	NO3 <sup>-</sup> 涂样量,Loading amount ofNO3 <sup>-</sup> ( ㎏)							
Ion entensity (pA)	$1\mu_{\rm g}$	3 <b>µ</b> g	5 <b>µ</b> g	7 µg	$10~{ m Hg}$	15 <b>µ</b>	20 <b>µ</b> g	
1.8~2.2	13(1)	23(1)	30(2)	61 <sub>(</sub> 3 <sub>)</sub>	98(2)	80(4)	30 <sub>(</sub> 1)	
3.5~5.0	未形成稳定发射 no stable emission to be fount			68 <sub>(</sub> 3 <sub>)</sub>	110 (2)	129 ( <sup>5</sup> )		

涂样量在  $10 \,\mu_{\rm g}(110 \,\beta)$  和  $15 \,\mu_{\rm g}(129 \,\beta)$ 皆可保 证  $4.0 \times 10^{-12} \,\mathrm{A}$  主离子流强度下稳定发射直至读取完  $10 \,43 \,\mu_{\rm g}$ ,而在其他涂样量条件下难以完成测定。在 高离子流强度下,涂样量为  $15 \,\mu_{\rm g}(129 \,\beta)$  比  $10 \,\mu_{\rm g}$ ( $110 \,\beta$ )更有利于由 CsNO<sup>3</sup> 的 Cs<sup>2</sup>NO<sup>2</sup><sup>+</sup> 的发射,而在 低离子流强度下相反,  $10 \,\mu_{\rm g}(98 \,\beta)$ 发射时间较长。无 论涂样量是  $10 \,\mu_{\rm g}$  还是  $15 \,\mu_{\rm g}$ ,低离子流强度下发射



图 1 Cs<sup>2</sup>NO<sup>2</sup><sup>+</sup>离子的质谱峰图 Fig.1 Mass spectrometry of Cs<sup>2</sup>NO<sup>2</sup><sup>+</sup> ion





Fig. 2 The variation of ion intensity( +) and heating current(  $\bigcirc$ ) with time

时间比高离子流强度下的发射时间都短,表明在低离子流强度下,带流较低,Cs2NO2<sup>+</sup>的发射效率低,CsNO3 更易以其他发射方式进行电离。实验中发现 有质量数为 328 的离子发射(预计为Cs2NO2<sup>+</sup>),持续时间较短,离子流强度较高,但开始发射的带流略低于 Cs2NO2<sup>+</sup>,涂样量不同,测定的比值有明显的差异(10 kg 和 15 kg 条件下的 R314/312 平均值分别为0.004123 和 0.004090),而离子流强度大小对测定比值基本没有影响(涂样为 15 kgNO3<sup>-</sup>,离子流强度分别为2.0pA 和 4.0pA 条件下,测定的 R314/312 平均值分别为0.004088和0.004092),这可能与 NO3<sup>-</sup>与石墨的摩尔比不同引起的发射效率差异有关,确切的原因需求助于发射机理的深入研究。



(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

## 2.4 测定方法的重现性

在 312 离子流强度为 4.5×10<sup>-12</sup> A 下读取数据,不同时间的 R<sub>314,612</sub> 值变化情况如图 3, R<sub>313,612</sub> 值的变化与此类似。图中,每个比值对应的竖直棒表示该比值的 10 个原始 R<sub>313,612</sub>比值的标准偏差, R<sub>314,612</sub>平均值为 0.004117, 测定精度为 0.05%。测定比值

基本稳定,观察不出明显的上升或下降趋势。

为系统考察发射过程的同位素比值变化,采用 7月6日至22日的7次涂样来分析,NO3<sup>-</sup>涂样量 为 $^{15}$ Hg,石墨悬浮液为 $^{3}$ H,测定比值为 $R_{^{314}/^{312}}$ 。单 次测定比值取 $^{50}$ 、 $^{100}$ 、 $^{150}$ 时的平均 $R_{^{314}/^{312}}$ 值列于 表2。

140-6			tes during isotopic meas	urement
编 号 No	离子流强度 Ion intensity ( <sup>10<sup>-12A)</sup>A</sup>	<sup>50</sup> 个比值 <sup>50</sup> ratios	100 个比值 100 <b>ratios</b>	150 个比值 150 <b>ratios</b>
7.6 <b>b</b> 5	2.0~1.8	0.004106	0.004104	
7.9 <b>b</b> 7	2.0~1.5	0.004053	0.004068	0.004087
$7.19_{b}11$	4.5~4.2	0.004029	0.004047	0.004059
7.19 <sub>b</sub> $13$	4.6~4.0	0.004091	0.004090	0.004095
$7.22\mathbf{b}14$	4.7~4.0	0.004078	0.004090	0.004106
$7.22\mathbf{b}15$	4.7~3.8	0.004115	0.004117	0.004116
平均,Average		0.004080	0.004084	0.004093
偏差,SD(29		0.000028	0.000022	0.000027
相对偏差,RSD(29	,	0.68%	0.53 <b>%</b>	0.66 <b>%</b>

<b>夜</b> ▲ 测定过程中系织 K314 /312 泪的兮	表 2	测定过程中累积 B314 /312 值的	变化	
----------------------------------	-----	----------------------	----	--

在测定过程中没有明显的同位素分馏现象发
生。在通常的读取数据阶段(100个比值),随着测定
的进行, R314/312值基本不变, 测定的精度略有提高,
相对偏差(2g由 50个比值时的 0.68%提高到 100
个比值时的 0.53%。但在发射完毕阶段,测定比值
明显上升,测定精度下降。

## 2.5 <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N、<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O 值的计算

因自然界<sup>17</sup>O的丰度很低,绝大多数的测定都 将其忽略或直接进行扣除。在本方法中,按IUPAC 推

荐的氧同位素组成(<sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O=0.038/99.757=0.0003809)进行扣除。各种质量数离子的组成分别为:

 $\begin{array}{c} \textbf{M} \ / \textbf{Z} \ 312 \textbf{:}^{133} \textbf{C} \textbf{s}^{2^{14}} \textbf{N}^{16} \textbf{O}^{16} \textbf{O}^{+} \\ \textbf{M} \ / \textbf{Z} \ 313 \textbf{:}^{133} \textbf{C} \textbf{s}^{2^{15}} \textbf{N}^{16} \textbf{O}^{16} \textbf{O}^{+} \textbf{+} \ 2^{133} \textbf{C} \textbf{s}^{2^{14}} \textbf{N}^{17} \textbf{O}^{16} \textbf{O}^{+} \\ \textbf{M} \ / \textbf{Z} \ 314 \textbf{:} \ 2^{133} \ \textbf{C} \textbf{s}^{2^{14}} \textbf{N}^{18} \ \textbf{O}^{16} \ \textbf{O}^{+} \textbf{+} \ 2^{133} \ \textbf{C} \textbf{s}^{2^{15}} \textbf{N}^{17} \ \textbf{O}^{16} \\ \textbf{O}^{+133} \textbf{C} \textbf{s}^{2^{14}} \textbf{N}^{17} \textbf{O}^{17} \textbf{O}^{+} \end{array}$ 

设  $R_{15/14} = {}^{15}N/{}^{14}N, R_{18/16} = {}^{18}O/{}^{16}O, R_{17/16} = {}^{17}O/{}^{16}O,$ 得到方程组( | 为离子流强度):  $R_{313/312} = I ({}^{133}C_{s2}{}^{15}N^{16}O^{16}O^{+} + 2{}^{133}C_{s2}{}^{14}N^{17}O^{16}O^{+})$ /  $I ({}^{133}C_{s2}{}^{14}N^{16}O^{16}O^{+}) = R_{15/14} + 2R_{17/16}$ 所以:  $R_{15/14} = R_{313/312} - 2R_{17/16}$  (1)  $R_{314/312} = I (2{}^{2133}C_{s2}{}^{14}N^{18}O^{16}O^{+} + 2{}^{2133}C_{s2}{}^{15}N^{17}O^{16}O^{+} + {}^{133}C_{s2}{}^{14}N^{17}O^{17}O^{+}) / I ({}^{133}C_{s2}{}^{14}N^{16}O^{16}O^{+} + {}^{133}C_{s2}{}^{14}N^{16}O^{16}O^{+})$ 

$$= 2\mathbf{R}^{18/16} + 2\mathbf{R}^{15/14}\mathbf{R}^{17/16} + \mathbf{R}^{17/16}\mathbf{R}^{17/16}$$

所以

 $\mathbf{R}^{18/16} = (\mathbf{R}^{314/312} - 2\mathbf{R}^{15/14}\mathbf{R}^{17/16} - \mathbf{R}^{17/16}\mathbf{R}^{17/16})/2 \quad (2)$ 

(1) 式表明, R<sup>15</sup>/14</sub>值可直接由测定的 R<sup>313</sup>/312</sub>值 通过<sup>17</sup>O 校正计算出。(2) 式表明 R<sup>18</sup>/16</sub>值可由测定的 R<sup>314</sup>/312</sub>值经<sup>15</sup>N 和O校正计算出。按照此法, CsNO3 试剂中氮和氧同位素的测定结果如表 3 所示。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

日 期 Date	离子强度 Ion intensity (×10 <sup>-12</sup> A)	<b>R</b> 313 <i>J</i> 312	<b>R</b> 314 /812	ồ/⁴0 比值 ồ/⁴0 ratio	Ň/ <sup>l4</sup> N比值 Ň/ <sup>l4</sup> Nratio
1999.7.9	2.0~2.5	0.004487	0.004111	0.002054	0.003726
1999.7.19	2.0~2.5	0.004503	0.004138	0.002067	0.003736
1999.7.19	4.3~4.6	0.004474	0.004098	0.002047	0.003715
1999.7.22	4.5~4.3	0.004475	0.004106	0.002051	0.003715
1999.7.22	4.2~4.5	0.004482	0.004119	0.002058	0.003719
平均值,Average		0.004484	0.004114	0.002055	0.003722
标准偏差,SD		0.000012	0.000015	0.000007	0.000009
相对标准偏差,RSD(%)		0.27	0.36	0.34	0.24

表 3 CsNO<sup>3</sup> 试剂中氮和氧同位素的测定 Tab<sup>1</sup>e 3 The isotopic measurement of N and O in CsNO<sup>3</sup>

### 2.6 几种硝酸盐试剂中氮、氧同位素组成的测定

采用 Cs-型阳离子交换树脂法将其他的硝酸盐 转化成 CsNO<sup>3</sup>。本实验中,将配制好的 NO<sup>3</sup> 浓度为 <sup>20</sup>mg/ml 的硝酸盐溶液通过 Cs-型上海正一号阳离 子交换树脂,使其转化成 CsNO<sup>3</sup>。硝酸盐通过树脂 床时,NO<sup>3</sup><sup>-</sup>未与树脂发生吸附与解吸作用,从而避免了吸附过程的同位素分馏。涂<sup>1</sup>H CsNO<sup>3</sup> 样品(约含<sup>15</sup> Hg NO<sup>3<sup>-</sup></sup>),在离子流强度为<sup>3.0</sup>~<sup>2.0</sup>pA 范围内测定。测定结果如表<sup>4</sup>。

Table 4 The measured isotopic values of O and N in various nitrates 次数 试剂 生产厂家  $\frac{18}{0}/160$  $\frac{15}{N}$  /<sup>14</sup> N R313 /312 R314 /312 Reagent Factory Times B · D · H Laboratory 0.002068 0.003759 3 0.004522 0.004138 Sr(NO3)2 **Chemicals Group** 西安化学试剂厂 0.002043 0.003683 2 0.004445 0.004086 KNO3 Xi an Chemical reagent Lmd· 北京实验科仪厂 0.002044 0.003634 3 0.004392 0.004092 AgNO3 **Beijing Science** instrument Lmd

表4 几种硝酸盐试剂中氮和氧同位素的测定

测定结果表明,不同硝酸盐的氮和氧同位素组 成均有较大的差异,基本反映了自然界的氮和氧因 其各自同位素原子间相对大的质量差而引起的较大 的同位素分馏。

## 3 结 论

正热电离质谱法测定硝酸盐中的氮、氧同位素 组成的方法,具有其他方法所不具备的简捷的特点,

21

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. A用 ing fits 中國的意子交換树脂、流出液

经适当浓缩即可直接涂样测定。硝酸盐在处理过程 中未参与反应,从而很好地克服了样品处理过程中 外来氮和氧的污染和因氮氧收率低于 100%所带来 的同位素分馏的影响。它的最突出的优点还在于能 对所取的同一份样品同时进行氮和氧同位素组成的 测定,可同时提供氮和氧同位素的信息,这对于一些 地质现象的解释是非常有用的。但是目前从地质样 品中提取、纯化 NO<sup>3</sup> 的方法尚未建立,因此对实际 地质样品的测定还需要做进一步的研究。

## 参考文献:

- [1] K.J.R. Rosman, P.D.P.Taylor. Isotopic compositions of the elements 1997 [J]. Pure and Appl. Chem., 1998, 70:217-235.
- [2] Brandes JanA.<sup>15</sup>N evidence for the origin and cycling of inorganic nitrogen in a small Amazonas catchment [J]. Biogeochemistry, 1996, 34:45-46.
- [3] C·T· Garten· Stable nitrogen isotope ratio in wet and dry nitrate deposition collected with an artificial tree [J]· Tellus· Ser·B·, 1996, 48B:60-64.
- [4] Barbara D. Coastal management: Isotope may provide method for calibrating estimates of nitrogen loads (J). Water Envirn. Technol., 1997, 9:63-65.
- [5] C.T. Garten. Nitrogen isotope composition of ammonium and nitrate in bulk precipitation and forest throughfall [J]. Int. J. Envirn. Anal. Chem., 1992, 47:33-35.

chemistry using foramineferal  $\frac{1}{N}$ /<sup>4</sup>N[J]. Global Biogeochem. Cycles, 1989, 3:107-119.

- [7] J.A.Brandes.A.H.Devol. Isotopic fractionation of oxygen and nitrogen in coastal marine sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61:1793-1801.
- [8] W. Durka. Schulze E-D, G. Gebauer, S. Voerkelius. Effects of decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from<sup>15</sup>N and <sup>10</sup> measurements[J]. Nature, 1994, 372,765-767.
- [9] J·K·Révész K, Bohike, T·Yoshinary. State Of the st
- [10] M.H.Timperley, J.C.Priscu. Determination of Nitrogen-15 by Optical Emission Spectrometry Using an Atomic Absorption Spectrometry (J). The Analyst, 1986, 111:23-28.
- [11] N · J · Bunce, J · LaMarre, R · L · Merrick · C · T · Corke · Determination of <sup>1</sup>N /<sup>14</sup>N in nitrate samples by conversion to benzamide[J] · Anal · Chem · , 1983, 55:1182-1184.
- [12] R.B. Stuart, Javoy M, Agnes R-M. Noncrygenic purification of nonomale quantities of nitrogen gas for isotope analysis
   (J) A nal. Chem., 1994, 66:1396-1402.
- [13] J.C.Wolff, B.Dyckman, P.D.P.Tarlor, P.De Bievte. Certification of a N<sup>-</sup> enriched mitrate species specific spike isotopic reference material IRMM-627 (J). Int. J. Mass Spectrom and Ion Process, 1996, 156 (1/2):67-75.
- [14] 刘驰,穆治国,黄宝玲,激光探针-质谱联用技术在同位素地球 化学中的研究进展[J].质谱学报,1994,15(3):10-15.
- [15] Y · K · Xiao, E · S · Beary, J · D · Fassett · An improved method for the highprecision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry (J) · Int · J · Mass Spectrom · Ion Process, 1988, 85:203-213.

# A Preliminary Investigation on Isotopic Determination of N and O in Nitrate by Positive Thermal Ionization Mass Spectrometry

YIN De-zhong, XIAO Ying-kai\*, LU Hai

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: The positive ionization mass spectrometry Procedure based on  $Cs^2NO^2^+$  ion for isotopic measurements of N and O in nitrate is first reported here. The addition of graphite onto the filament loading significantly enhances  $Cs^2NO^2^+$  ion emission from  $CsNO^3 \cdot The$  reliability and peculiarity of this procedure, as well as factors affecting the measurement precision were investigated preliminarily. The isotopic compositions of N and O in several nitrate reagents from different sources are determined and a significant diversity in isotopic compositions of N and O is observed.

Key words: Nitrogen; Oxygen; Positive thermal ionization mass spectrometry; Isotopic determination; Nitrate