

硝酸盐中氮和氧同位素的 正热电离质谱法测定*

尹德忠 肖应凯

(中国科学院青海盐湖研究所 西宁 810008)

目前,硝酸盐氮、氧同位素的测定有气体质谱法、光谱法、有机及负热电离质谱法。但均存在一些明显的不足,如样品处理复杂、精度不高等。我们利用石墨的非还原离子发射特性,以 Cs_2NO_2^+ 为测定对象,首次研究了硝酸盐氮、氧同位素正热电离质谱同时测定的新方法。

1 实验仪器及方法

VG354 是一种单聚焦 90°扇形磁场热电离质谱仪,离子轨道半径为 27cm,装有 5 个可调的法拉第接受器(其输入阻抗为 $10^{11}\Omega$)。每次可装样 16 个,仪器由普通商用计算机控制。

实验采用钽单带法,依次将 80 目石墨的乙醇-水(80:20, V:V)悬浮液、 Cs_2NO_3 溶液涂于带上,自然干燥后装入离子源。抽真空至 $3\text{-}4\times 10^{-5}\text{Pa}$ 后采用单接收峰跳扫法测定,测定离子为 Cs_2NO_2^+ 。通过切换磁场强度来获取质量数为 312、313、314 的离子流强度,并计算离子流强度比值 $R_{313/312}$ 和 $R_{314/312}$,经 ^{17}O 同位素校正得出硝酸盐的氮、氧同位素组成。

2 结果与讨论

2.1 Cs_2NO_2^+ 的质谱峰

到目前,尚未见有关热电离质谱中 Cs_2NO_2^+ 离子发射的报道。在无石墨时, Cs_2NO_3 热电离,未观察到 Cs_2NO_2^+ 离子流。但在石墨存在下,从 Cs_2NO_3 能发射出强度达 $6\times 10^{-12}\text{A}$ 的 Cs_2NO_2^+ 离子,在质量数为 312、313 和 314 处产生 3 个彼此分开的峰。在质量数为 311 至 314.5 范围内连续扫描的 Cs_2NO_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 240 倍以上,但它并无拖尾现象,与其同位素峰分离良好。在质量数 312、313 和 314 处未发现其它干扰峰的叠加。

2.2 Cs_2NO_2^+ 离子流的稳定性

将 $3\mu\text{l}$ 石墨悬浮液和 $15\mu\text{g}$ NO_3^- 样品(Cs_2NO_3 形式)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图,如图 2。从图中可以看出离子能稳定发射 2 小时,发射时间基本能满足质谱测定 100 组数据的要求。

2.3 涂样量对发射时间的影响

在 NO_3^- 涂样量分别为 1、3、5、7、10、20 μg ,目标离子流分别为 $2.0\times 10^{-12}\text{A}$ 和 $4.5\times 10^{-12}\text{A}$ 的情况下进行测定,考察其平均发射时间,如表 1。10 μg 和 15 μg NO_3^- 涂样量均可保证在 $4.0\times 10^{-12}\text{A}$ 主离子流强度下稳定发射直至读取完 10 组数据,而在其它涂样量条件下

*国家自然科学基金资助项目(#29775028)

难以完成测定。

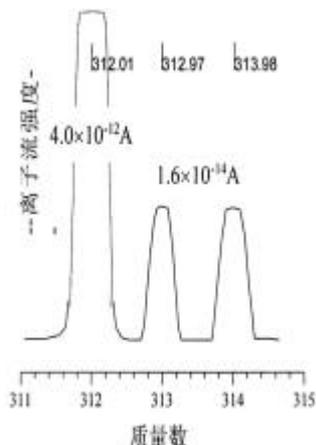


图1 Cs₂NO₂⁺的质谱峰

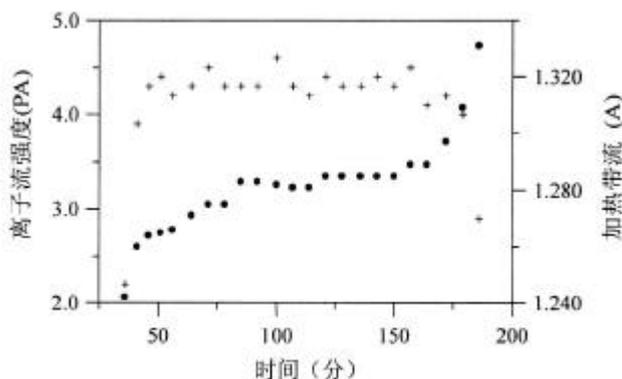


图2 不同时间时加热带流(●)和离子流强度(+)的变化

表 1 不同 NO₃⁻涂样量时 Cs₂NO₂⁺的持续发射时间 (分) (括号内数据为测量次数)

离子流强度 (pA)	NO ₃ ⁻ 涂样量						
1.8-2.2	1μg 13(1)	3μg 23(23)	5μg 30(2)	7μg 61(3)	10μg 98(2)	15μg 80(4)	20μg 30(1)
3.5-5.0	未形成稳定发射			68(3)	110(2)	129(5)	

2.4 比值测定的精度

在 312 离子流强度为 4.0×10⁻¹²A 下读取数据, 典型的 R_{313/312} 和 R_{314/312} 的精度均为 0.10% 左右。测定比值基本稳定, 未发现明显的上升或下降趋势 (表 2)。

表 2 R_{314/312} 测定精度

涂样号	1	2	3	4	5	6	7
R _{314/312}	0.004076	0.004104	0.004068	0.004047	0.004090	0.004090	0.004117
Av.±SD	0.004084±0.000022						

2.5 ¹⁵N/¹⁴N、¹⁸O/¹⁶O 值的计算及几种硝酸盐氮、氧同位素的测定结果

根据方法测定的各种质量数离子 (m/z 312、313、314) 的组成, 可推导出:

$$^{15}\text{N}/^{14}\text{N} = R_{313/312} - 2 \cdot ^{17}\text{O}/^{16}\text{O} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = (R_{314/312} - 2 \cdot ^{15}\text{N}/^{14}\text{N} \cdot ^{17}\text{O}/^{16}\text{O} - ^{17}\text{O}/^{16}\text{O} \times ^{17}\text{O}/^{16}\text{O}) / 2 \quad \dots\dots(2)$$

按 IUPAC 推荐的同位素组成, ¹⁷O/¹⁶O=0.038/99.756=0.0003809

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

Yin Dezhong, Xiao Yingkai

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

Abstract

A new method for isotopic determination of N and O in nitrate based on CsNO₂⁺ with graphite load by positive thermal ionization mass spectrometry is present. The new method has been applied to determine N and O isotope in several nitrate reagents.