



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106501401 B

(45)授权公告日 2020.02.28

(21)申请号 201610922166.8

(22)申请日 2016.10.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106501401 A

(43)申请公布日 2017.03.15

(73)专利权人 中国地质大学(北京)

地址 100083 北京市海淀区学院路29号

专利权人 中国科学院地理科学与资源研究所

(72)发明人 张倩 梁涛 韩贵琳

(74)专利代理机构 北京太兆天元知识产权代理有限公司 11108

代理人 张洪年

(51)Int.Cl.

G01N 30/02(2006.01)

G01N 30/72(2006.01)

(56)对比文件

CN 104569220 A, 2015.04.29, 说明书第4、18-19段.

CN 104569220 A, 2015.04.29, 说明书第4、18-19段.

CN 102967678 A, 2013.03.13,

CN 103776674 A, 2014.05.07,

CN 103940645 A, 2014.07.23,

郭水伙等.次溴酸钠法测定海水中氨氮.《台湾海峡》.1983,第2卷(第2期),第37-41页.

PRAKASHV.BHAVE.A Field-Based Approach for Determining ATOFMS Instrument Instrument Nitrate.《Environ. Sci. Technol.》.2002,第36卷

曾海鳌等.淡水氨氮和硝态氮氮同位素分析方法.《海洋地质与第四纪地质》.2013,第33卷(第6期),

审查员 陈慧慧

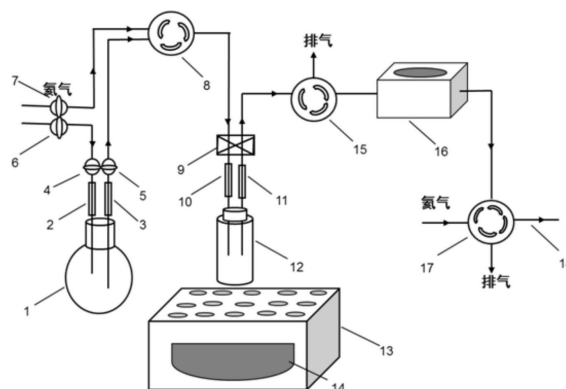
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

### (54)发明名称

一种快速测定水体铵态氮同位素组成的装置及方法

### (57)摘要

本发明涉及一种快速测定水体铵态氮同位素组成的装置及方法。该方法主要包括以下步骤:在自动反应装置中将水溶液中铵态氮全部转化为氮气;采用锅式冷阱冻干氮气,通过氮气的通入稀释氮气;反应装置与同位素质谱仪直接相连测定氮气的同位素比值。本方法克服了水中铵态氮离线前处理方法的缺陷,反应处于氮气保护的密闭状态,无污染导入,避免样品复杂基质的存在对离子源的污染,同时减少氮同位素的分流效应,简化了分析的过程,降低运行成本和人力成本。



1. 一种快速测定水体铵态氮同位素组成的装置,其特征在于,包括电脑、试剂瓶、进气针、取液针、第一二通阀、第二二通阀、第三二通阀、第四二通阀、第一三通阀、自动机械臂、进样针、取气针、反应瓶、进样盘、铜丝加热器、第二三通阀、锅式冷阱、第三三通阀、同位素质谱仪联接口、以及装置之间连接必要的管道;管道用于气体和液体的流动;电脑控制整个装置的自动操作;第一二通阀用于控制氦流入试剂瓶的流速;第二二通阀用于控制试剂的流速;第三二通阀和第四二通阀为控制氦气流入的开关;

所述试剂瓶内装有碱性次溴酸钠溶液,试剂瓶体积为100-250mL;

所述反应瓶内装有含有铵根离子的水样,反应瓶体积为15-20mL;

在上述装置中,水体中的铵根离子与碱性次溴酸钠溶液快速反应全部转化成氮气,该反应的化学反应方程式为: $2\text{NH}_4^+ + 3\text{BrO}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

2. 根据权利要求1所述的快速测定水体铵态氮同位素组成的装置,其特征在于,所述反应瓶的材质选取耐高温高压材料。

3. 根据权利要求2所述的快速测定水体铵态氮同位素组成的装置,其特征在于,所述反应瓶放置于进样盘上,进样盘底部有铜丝加热器,控制温度范围20-120℃,进样盘的孔位数1-30位。

4. 根据权利要求3所述的快速测定水体铵态氮同位素组成的装置,其特征在于,所述锅式冷阱,控制温度-70到0℃。

5. 一种快速测定水体铵态氮同位素组成的方法,采用权利要求4所述的快速测定水体铵态氮同位素组成的装置,包括:

步骤一、电脑控制通气阀门,向系统内充入氦气2-3个小时,确保反应体系中没有氮气的干扰;

步骤二、电脑控制通气阀的开关及大小,通过调控氦气的流量控制试剂瓶内的压强,进而控制碱性次溴酸钠溶液试剂滴入盛有待测水样的反应瓶的速度,同时保持温度55℃-65℃,200s-300s;

步骤三、电脑控制通气阀,使生成的氮气通过锅式冷阱,冷阱控制温度-70到0℃,进行冻干;

步骤四、电脑控制通气阀控制氦气的通入将氮气稀释,同时排除过量气体,调节气体进入同位素质谱仪色谱柱的体积和浓度;

步骤五、在电脑控制下,进行氮气的同位素组成测定,使氮气通过色谱柱进入稳定性同位素质谱仪测定,色谱柱测试温度为40-60℃。

## 一种快速测定水体铵态氮同位素组成的装置及方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于质谱技术领域,具体来说,涉及一种快速测定水体铵态氮同位素组成的装置及方法。

### 背景技术

[0002] 人类活动引起的水圈中氮含量升高带来一系列的环境问题,如湖泊、河流及海洋水体的富营养化,地表水体水质严重恶化,水体功能不断下降等。铵态氮是水体中氮的重要存在形态之一,水体中铵态氮中氮同位素组成是确定氮来源的重要依据,用于研究氮在陆地和水生生态系统中的迁移转化过程,同时能确定水体中氮污染来源。

[0003] 一般来讲,水体中铵态氮同位素组成的分析方法主要包括以下步骤:①水体中铵根离子通过一系列化学反应全部转化成氨气;②采用酸性溶液或者酸性阳离子树脂或酸性纤维滤膜吸收氨气;③铵根离子固化成含氮化合物,或者吸附在固体树脂上,同时去除其它物质的干扰;④燃烧法生成氮气在同位素质谱仪上分析氮同位素组成。其中第①步,由于水样中铵根离子含量一般较低,直接采用化学反应固化转化率低,需要对大量水样浓缩富集,如通过阳离子交换等方法。其中第③步,铵根离子固化成含氮化合物的同时,会存大量干扰基质,这些基体进入同位素质谱仪,会使离子源受到污染;采用树脂吸附固化,要求树脂中不含任何氮化物,测量时准确称取所需氮量比较困难。以上方法操作流程繁琐,而且容易造成氮的污染,对于氮含量低的水样或者取样量少时,采用上述方法误差较大。现有的水体中铵态氮同位素组成的分析方法都是离线测定,样品前处理时间长,没有建立一套与同位素质谱仪直接相连在线测定水体铵态氮同位素组成的技术体系。因此,研究一种快速自动测定水体中铵态氮同位素组成的方法具有重要意义。

### 发明内容

[0004] 一种快速测定水体铵态氮同位素组成的装置,包括电脑、试剂瓶、进气针、取液针、第一二通阀、第二二通阀、第三二通阀、第四二通阀、第一三通阀、自动机械臂、进样针、取气针、反应瓶、进样盘、铜丝加热器、第二三通阀、锅式冷阱、第三三通阀、同位素质谱仪联接口、以及装置之间连接必要的管道;管道用于气体和液体的流动;电脑控制整个装置的自动操作;第一二通阀用于控制氨流入试剂瓶的流速;第二二通阀用于控制试剂的流速;第三二通阀和第四二通阀为控制氨气流入的开关。

[0005] 优选的,所述试剂瓶内装有碱性次溴酸钠溶液,试剂瓶体积为100-250mL。

[0006] 优选的,所述反应瓶内装有含有铵根离子的水样,反应瓶体积为15-20mL。

[0007] 优选的,所述反应瓶的材质选取耐高温高压材料。

[0008] 优选的,所述反应瓶放置于进样盘上,进样盘底部有铜丝加热器,控制温度范围20-120℃,进样盘的孔位数1-30位。

[0009] 优选的,所述锅式冷阱,控制温度-70到0℃。

[0010] 一种快速测定水体铵态氮同位素组成的方法,采用上述测定水体铵态氮同位素组

成的装置,包括:

[0011] 步骤一、电脑控制通气阀门,向系统内充入氦气2-3个小时,确保反应体系中没有氮气的干扰;

[0012] 步骤二、电脑控制通气阀的开关及大小,通过调控氦气的流量控制试剂瓶内的压强,进而控制碱性次溴酸钠溶液试剂滴入盛有待测水样的反应瓶的速度,同时保持温度55℃-65℃,200s-300s;

[0013] 步骤三、电脑控制通气阀,使生成的氮气通过锅式冷阱,冷阱控制温度-70到0℃,进行冻干;

[0014] 步骤四、电脑控制通气阀控制氦气的通入将氮气稀释,同时排除过量气体,调节气体进入同位素质谱仪色谱柱的体积和浓度;

[0015] 步骤五、在电脑控制下,进行氮气的同位素组成测定,使氮气通过色谱柱进入稳定性同位素质谱仪(IRMS)测定,色谱柱测试温度为40-60℃。

### 附图说明

[0016] 图1是本发明中与同位素质谱仪联用在线测定水体中铵态氮同位素组成的装置结构图。

[0017] 附图标记说明:

[0018] 1-试剂瓶、2-进气针、3-取液针、4-第一二通阀(控制氦流入试剂瓶的流速)、5-第二二通阀(控制试剂的流速)、6-第三二通阀、7-第四二通阀(6和7是分别控制氦气流入的开关)、8-第一三通阀、9-自动机械臂、10-进样针、11-取气针、12-反应瓶、13-进样盘、14-铜丝加热器、15-第二三通阀、16-冷阱、17-第三三通阀、18-同位素质谱仪联接口。

### 具体实施方式

[0019] 下面结合具体的实施例对本发明所述的快速测定水体铵态氮同位素组成的装置及方法做进一步说明,但是本发明的保护范围并不限于此。

#### [0020] 快速测定水体铵态氮同位素组成的装置

[0021] 图1是本发明中与同位素质谱仪联用在线测定水体中铵态氮同位素组成的装置结构图。如图1所示,所述在线测定水体中铵态氮同位素组成的装置包括:试剂瓶1、进气针2、取液针3、第一二通阀4,用于控制氦流入试剂瓶的流速、第二二通阀5,用于控制试剂的流速、第三二通阀6、第四二通阀7,其中6和7是用于分别控制氦气流入的开关、第一三通阀8、自动机械臂9、进样针10、取气针11、反应瓶12、进样盘13、铜丝加热器14、第二三通阀15、冷阱16、第三三通阀17、同位素质谱仪联接口18。

[0022] 试剂瓶与反应瓶由管路连接,管路两端有自动进样针,通过氦气的通入量控制试剂瓶内的压力,反应试剂由试剂瓶有控制地滴加到反应瓶中;一般,试剂瓶内装有碱性次溴酸钠溶液,试剂瓶体积为100-250mL;反应瓶内装有含有铵根离子的水样,反应瓶体积为15-20mL,反应瓶的材质选取耐高温高压材料;反应瓶放置于进样盘上,进样盘底部有铜丝加热的线圈,可以控制温度范围20-120℃,进样盘的孔位数1-30位;采用自动进样器将反应试剂由试剂瓶滴加到反应瓶,该自动进样器由电脑控制;试剂滴加到反应瓶之前,需要先向反应瓶中通入氮气,确保反应瓶中无氮气干扰;为提高测定的准确性,反应装置在全密闭条件

下,反应发生前向反应装置内通入氦气2-3个小时,确保反应体系中没有氮气的干扰;在上述装置中,水体中的铵根离子与碱性次溴酸钠溶液快速反应全部转化成氮气的化学反应方程式为: $2\text{NH}_4^+ + 3\text{BrO}^- + 20\text{H}^- \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

[0023] 对生成的氮气进行优化,对氮气进行冻干,反应产生的氮气通过三通阀进入锅式冷阱,冷阱控制温度-70到0℃。

[0024] 稀释氮气,通过四通阀实现控制氮气的通入将氮气稀释,同时排除过量气体,调节气体进入同位素质谱仪色谱柱的体积和浓度。

[0025] 进行氮气的同位素组成测定,将优化后氮气通过色谱柱进入稳定性同位素质谱仪(IRMS)测定,色谱柱最佳测试温度为40-60℃。

[0026] 反应过程中,所述整个技术体系密闭状态,所有装置中均通入氦气保护。

[0027] 以上操作均有电脑软件控制,电脑发出指令控制自动机械臂将样品顺序放到样品盘,以及通过指令控制通气阀,调节反应系统内部压强,实现反应试剂加入反应瓶。

[0028] 快速测定水体铵态氮同位素组成的方法

[0029] 所述方法采用上述测定水体铵态氮同位素组成的装置

[0030] 步骤一、电脑控制通气阀门,向系统内充入氦气2-3个小时,确保反应体系中没有氮气的干扰;

[0031] 步骤二、电脑控制通气阀的开关及大小,通过调控氮气的流量控制试剂瓶内的压强,进而控制碱性次溴酸钠溶液试剂滴入盛有待测水样的反应瓶的速度,同时保持温度55℃-65℃,200s-300s;

[0032] 步骤三、电脑控制通气阀,使生成的氮气通过锅式冷阱,冷阱控制温度-70到0℃,进行冻干;

[0033] 步骤四、电脑控制通气阀控制氮气的通入将氮气稀释,同时排除过量气体,调节气体进入同位素质谱仪色谱柱的体积和浓度;

[0034] 步骤五、在电脑控制下,进行氮气的同位素组成测定,使氮气通过色谱柱进入稳定性同位素质谱仪(IRMS)测定,色谱柱测试温度为40-60℃。

[0035] 进一步实施例的描述,自动测定水溶液中铵态氮同位素比值的方法,通过电脑控制的在线反应装置与同位素质谱仪联用实现,所述反应装置包括试剂瓶1、进气针2、取液针3、进样针10、取气针11、反应瓶12、进样盘13、冷阱16、四个二通阀,两个三通阀、一个四通阀;所述试剂瓶1口设置进气针2和取液针3;所述二通阀4一端接二通阀6接,另一端连接进气针2;反应瓶12置于样品盘13,其内设受自动机械臂9控制的进样针10和取气针11;样品盘13底部有铜丝加热器14;所述取气针11连接三通阀15;所述冷阱16一端连接三通阀15,一端连接四通阀17;所述四通阀17通过同位素质谱仪联接口18进入同位素质谱仪;所述试剂瓶1的体积为100mL,由耐高压材料制成;所述反应瓶12的体积为15mL,由耐高压高温材料制成;所述样品盘13的位数为15位;所述自动机械臂9连接电脑并由其程序控制;所述试剂瓶1内装有碱性次溴酸钠溶液;所述冷阱16为冷阱。

[0036] 具体操作,稳定性同位素质谱仪开机稳定处于待测样品状态;将不同浓度样品放在15mL样品瓶,铵态氮中氮的含量为100-500μg,按照顺序置于15位自动进样盘待测;150mL的试剂瓶中加入50mL碱性次溴酸钠溶液;通入氦气2.5小时,稳定性同位素质谱仪检测没有发现氮气的峰,说明系统内无氮气干扰,可以开始测试样品;通过电脑设置,样品吹扫时间

200s,试剂滴加时间10s,反应时间300s,自动进样盘温度55℃,冷阱温度-40℃,色谱柱温度50℃;测试Delta15N外精度优于0.15‰,测试时间15min。以上操作均有电脑软件控制,样品按照顺序放到样品盘和反应试剂加入反应瓶。

[0037] 与现有方法相比,本发明所述的快速测定水溶液中铵态氮同位素比值的装置和方法具有以下优点:整个反应技术体系全部处于氦气保护的密闭状态,无污染导入,避免样品复杂基质的存在对离子源的污染,同时减少氮同位素的分流效应;该反应发生装置与同位素质谱仪连接,产生的氮气优化后直接进入同位素质谱仪的色谱柱,无样品的损失,需要水样量少,解决了氮含量低的水样或者样品量少时方法误差较大的问题;该方法开发了同位素质谱仪的自动的测定水体中铵态氮同位素组成的功能,实现同位素质谱仪测试水中铵态氮同位素的智能化,降低运行成本和人力成本。

[0038] 可以理解的是,以上实施方式仅仅是为了说明本发明的原理而采用的示例性实施方式,然而本发明并不局限于此。对于本领域内的普通技术人员而言,在不脱离本发明的精神和实质的情况下,可以做出各种变型和改进,这些变型和改进也视为本发明的保护范围。

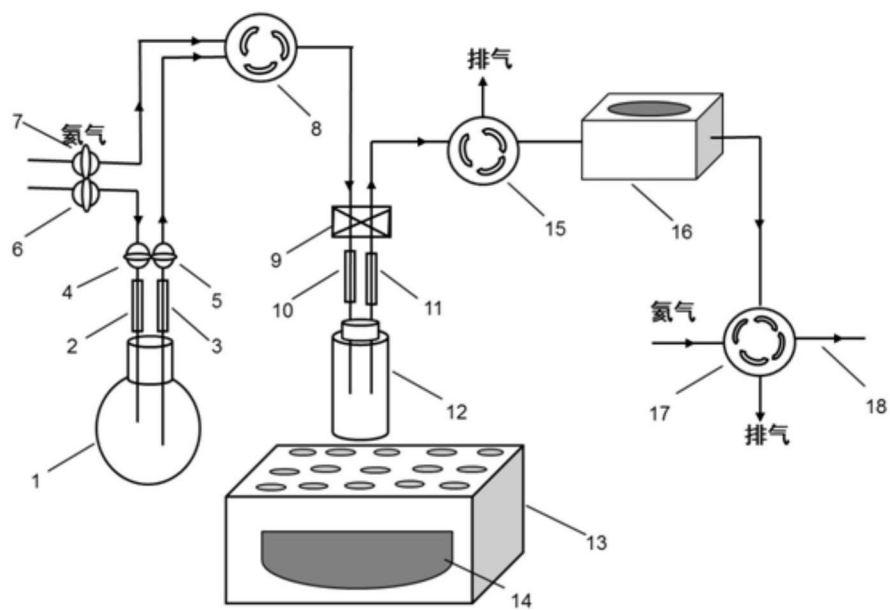


图1