

分析方法及其研究

N¹⁵质谱分析某些技术的改进

邢光熹 曹亚澄

(中国科学院南京土壤研究所)

1929年 Nuade 发现了稳定性同位素 N¹⁵。时隔十年, Rittenberg 等人[1]首先提出了生物样品的 N¹⁵ 质谱分析法。

N¹⁵ 质谱分析法, 一直以其精密稳定为许多研究者所推崇并广泛应用于土壤化学, 植物营养, 微生物和土壤生物化学的研究中, N¹⁵ 质谱分析方法的报道也常见于有关文献。虽然这些方法都是承袭了 Rittenberg 的基本步骤, 但最近十多年来, 一些重要技术上的改进是不容忽视的。在这些改进中, 比较重要的是 Bremner[2], Martin[3] 的工作。关于这些工作的详细内容, 已在1975年的一篇文献综述中[4]介绍过。近年来, 小山雄生、渡谷政夫[5], Walker 等人[6]进行的改革也是值得注意的。尽管 N¹⁵ 质谱分析方法已进行过很多研究, 但仍然有不少问题需要进一步探讨和改进。

质谱仪器本身的精确性和稳定性对于获得精确、稳定的结果是很重要的, 但就某种意义上说, N¹⁵ 样品质谱分析的误差主要来自土壤、植株样品的处理及气化过程。仪器本身带来的误差可以说是比较简单而且易于消除。样品处理及气化过程中出现的误差则比较复杂而且难以消除。为此, 我们对影响 N¹⁵ 分析结果的几个主要技术问题如土壤、植株样品的处理, N¹⁵ 样品高真空化装置, 空气对样品污染的影响, 降低仪器的剩余本底等问题进行了一些研究和改进。

在讨论这些研究结果之前, 先介绍一下我们所用仪器的几个有关数据。

我们是用国产 ZHT-1301 型质谱计进行工作的。采用单束法测量, 在第二级放大器(输入电阻为 4.7×10^{11} 欧姆)上读数, 加速电压为 2000 伏。ZHT-1301 型质谱计是六十年代初期的定型产品, 离子流信号的记录部分只有直流电压表, 自动记录仪, 为弥补这方面的不足, 我们在第二级放大器 0.1 伏的输出端上接上一只 PZ-8 型五位直流数字电压表。用实验室去氧空气[7]作参比标准, 经长时间多次反复测定, 本实验室去氧空气中 N¹⁵ 值为 $0.369 \pm 0.003 (\bar{X} \pm S)$, 精密度为 0.8% (C.V)。现就几个问题分述如下。

一、土壤、植株样品的处理

土壤、植株样品的处理, 主要是指将土壤、植株中标记 N¹⁵ 的氮化合物转变成 NH₃。这一步骤对于确保土壤、植株 N¹⁵ 样品分析的精确性极其重要。因为, 通过这一步骤要使有机氮化合物, 特别是甲胺, 乙胺, 乙二胺等有机氮化合物完全分解并转变成 NH₃。否则, 他们的分子碎片, 在质谱计中形成质量 45, 31 和 29 峰, 其中 29 峰叠加在 N¹⁴N¹⁵ 提供的 29 峰上, 形成虚假的富集。国外不少研究工作者对这个问题进行了很多研究, 但也存在不少争议[2,8-12]。争论的方面是催化剂种类, 催化剂用量及消化时间。

标记 N¹⁵ 的土壤样品的处理, 目前国际上较多地采用 Bremner 提出的 K₂SO₄-Cu, Se 混合催化剂(每毫升 H₂SO₄ 含 0.33 克 K₂SO₄), 清亮后消化 5 小时的方法。国内则沿用尤崇钧等人[13]提出的 K₂SO₄-HgCl₂ 混合催化剂(每毫升 H₂SO₄ 含 0.5 克 K₂SO₄), 消化 15—18 小时的方法。这两个方法正好代表了不同

表 1 两种方法消化富集 N¹⁵ 土壤样品的比较

试 验 处 理		K ₂ SO ₄ -Cu, Se 消 化 5 小 时		K ₂ SO ₄ -Hg 消 化 15 小 时	
测 定 项 目		N %	N ¹⁵ %	N %	N ¹⁵ %
第 一 次 测 定	重 复 测 定 值	0.161	0.702	0.150	0.698
		0.162	0.698	0.153	0.689
		0.162	0.697	0.136	0.689
		0.161	0.689	0.151	0.685
	平 均 值 标 准 差	0.162	0.697	0.148	0.690
		0.001	0.005	0.008	0.005
第 二 次 测 定	重 复 测 定 值	0.163	0.704	0.129	0.705
		0.163	0.700	0.153	0.701
		0.164	0.698	0.154	0.699
		0.163	0.700	0.145	0.702
	平 均 值 标 准 差	0.001	0.033	0.014	0.003

的催化剂和不同的消化时间，我们对这两个方法进行了比较(表1)。

从表1可以看出对土壤样品来说 Cu, Se作催化剂消化5小时和 Hg 作催化剂消化15小时, 两者 N¹⁵丰度没有差异, 但 Hg 作催化剂, 消化15小时, 全氮结果偏低, 误差较大。这可能是由于 H₂SO₄ 用量过少, K₂SO₄ 用量过大因而温度过高引起了氮的损失。

我们还就用 Cu, Se 作催化剂对植株样品进行了不同消化时间的比较(表2)。

表2 富集 N¹⁵ 植株样品不同消化时间的比较

消化时间	2 小时		5 小时		15 小时	
测定项目	N%	N ¹⁵ %	N%	N ¹⁵ %	N%	N ¹⁵ %
重复测定值	0.814	1.14	0.815	1.14	0.805	1.13
	0.813	1.14	0.816	1.13	0.815	1.14
	0.818	1.13	0.817	1.13	0.806	1.13
	0.815	1.13	0.812	1.14	0.807	1.13
平均值	0.816	1.14	0.816	1.14	0.808	1.13
标准差	0.002	0.01	0.002	0.01	0.004	0.01

发现植株样品用 K₂SO₄—Cu, Se 作催化剂, 消化2小时, 5小时, 15小时 N¹⁵丰度均没有差异, 而且消化时间过长如15小时, 全氮量有降低的趋势, 说明 Cu, Se 作催化剂, 长时间的消化是没有必要的, 而且还可以比土壤消化时间更短一些。

此外, 我们又对标记 N¹⁵ 的植株样品用 K₂SO₄—Cu, Se 作催化剂, 消化2小时和用 K₂SO₄—Hg 作催化剂, 消化15小时两种方法进行了比较(表3)。

表3 两种方法消化富集 N¹⁵ 植株样品的比较

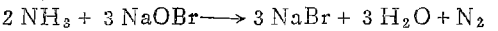
试验处理		K ₂ SO ₄ —Cu, Se 消化 2 小时		K ₂ SO ₄ —Hg 消化 15 小时	
测定项目		N%	N ¹⁵ %	N%	N ¹⁵ %
样 品 I	重 复	0.815	1.14	0.836	1.10
		0.806	1.13	0.833	1.10
	测定值	0.821	1.14	0.826	1.11
		0.810	1.13	0.832	1.11
	平均值	0.811	1.14	0.833	1.11
	标准差	0.007	0.01	0.003	0.01
样 品 II	重 复	0.594	0.778	0.597	0.760
		0.591	0.776	0.621	0.755
	测定值	0.607	0.775	0.616	0.758
	平均值	0.597	0.776	0.611	0.758
	标准差	0.008	0.001	0.012	0.002

发现两个方法对植株样品的全氮和 N¹⁵ 丰度虽然没有重大差异, 但 Hg 作催化剂消化15小时和 Cu, Se 作催化剂消化2小时相比, 全氮量略高, N¹⁵ 丰度略低。这种情况是由于 Hg 催化法提高了 K₂SO₄ 用量的效果, 还是 Hg 的催化效率高于 Cu, Se 还难以定论。

采用 K₂SO₄—Cu, Se 催化剂的方法消化土壤、植株样品, 未发现有机杂质对质谱分析的干扰, 最后确定土壤、植株样品用 K₂SO₄—Cu, Se 混合物作催化剂(K₂SO₄:CuSO₄·5H₂O:Se=100:10:1)。催化剂用量按每毫升 H₂SO₄ 含0.33克 K₂SO₄—Cu, Se 混合物为宜。消化时间为土壤清亮后5小时, 植株清亮后2小时。

二、N¹⁵ 样品高真空气化装置

N¹⁵ 质谱分析必须将 NH₃ 转变成 N₂。这种反应是在一个高真空气化装置中进行的。用碱性次溴酸钠氧化 NH₃, 其反应式如下:



高真空气化装置的结构和性能关系到 N¹⁵ 分析的精确性和工作效能。很多研究工作者对 N¹⁵ 样品的高真空气化装置进行过不少研究 [2,9,14,15]。我们在 Bremner [2] 工作的基础上设计了一个和 ZHT—1301 型质谱计联机的 N¹⁵ 样品高真空气化装置, 如图1、2。

这个 N¹⁵ 样品高真空气化装置由两部分组成:

1, 真空系统。由一只机械泵和一个立式玻璃油扩散泵, 电离计管, 热偶管, 玻璃高真空活塞组成主真空系统, 另由一只机械泵及真空活塞, 组成副真空系统。主真空系统负担反应瓶和管导的高真空抽气, 副真空系统负担更换样品时反应瓶及其管导的预备低真空抽气, 并在停机解冻后抽除玻璃冷阱中的水气。设置副真空系统是十分必要的。依靠它, 可以避免在更换样品时主真空系统暴露大气和玻璃冷阱中的水气进入主真空系统。2, 样品气化系统。它由不锈钢三通柯伐接头和标准高真空磨口以及 Y 型反应瓶组成。柯伐接头焊在不锈钢三通管导上, 和柯伐接头相连接的是一个 10 号标准玻璃磨口, 这个标准磨口和接有 10 号标准塞的 Y 型反应瓶相连接。反应瓶都接上 10 号标准高真空磨口接头, 所有反应瓶都可以互换, 因而, 大大提高了工效。图3所示的是一盒带有标准磨口接头的反应瓶。反应瓶的总容积约 15 毫升, 减小反应瓶的体积, 是为了提高进样管导内气化样品的压强, 使 200 微克氮的样品量也能测定。

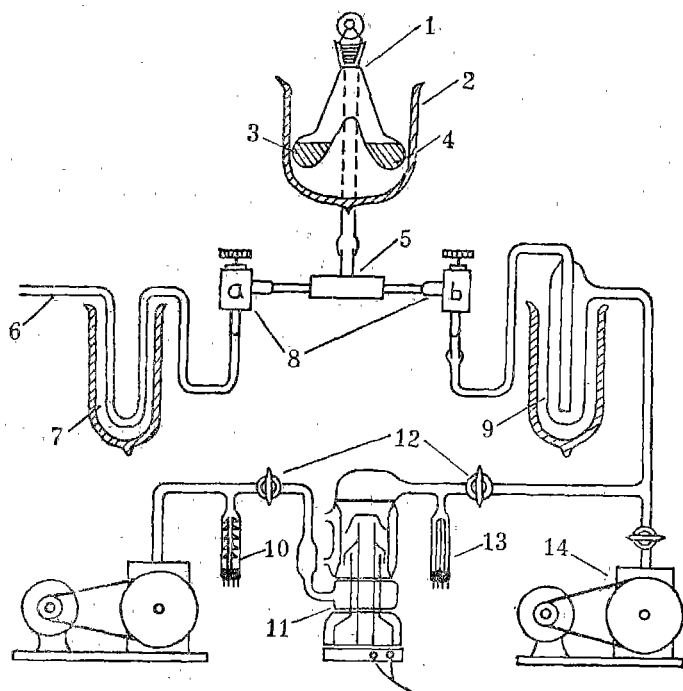


图1 真空气化装置示意图

1—带标准玻璃磨口接头的Y-型反应瓶；2—可升降的液氮冷阱；3—碱性次溴酸钠溶液；4—含铍的样品溶液；5—带柯伐接头的三通金属管；6—连通质谱计进样管道的不锈钢管；7—U型液氮冷阱；8a、b—金属波纹管阀门；9—玻璃液氮冷阱；10—热偶计管；11—立式玻璃油扩散泵；12—高真空玻璃活塞；13—电离计管；14—机械泵。

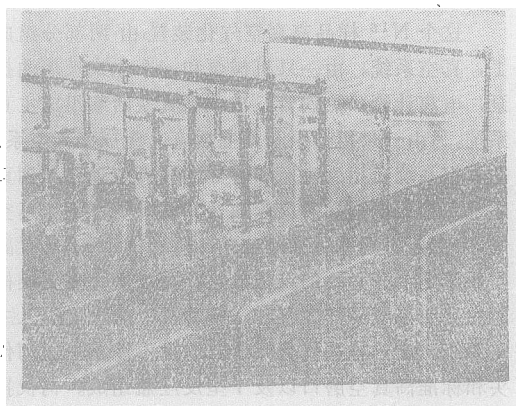


图2 N^{15} 样品真空气化装置

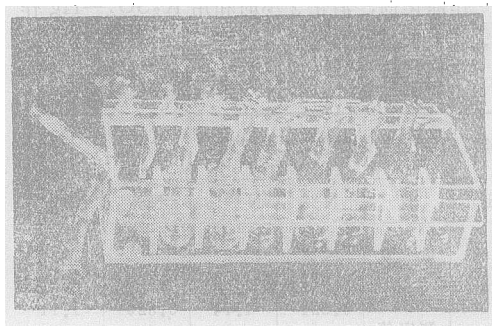


图3 带标准玻璃磨口接头的Y-型反应瓶

样品气化系统，通过一只金属波纹管阀门，用不锈钢管和质谱计的进样管导相联结，中间设一只U型液氮冷阱。

这种采用标准磨口接头瓶和质谱计相联接的 N^{15} 样品高真空气化装置，有其不少优点：1，真空性能好。由于采用了金属波纹管阀门，柯伐接头，不锈钢

管导，金属垫片、垫圈联结，尽量减少了玻璃活塞和玻璃接头，大大改善了真空性能。5—10分钟，系统真空度可达 1×10^{-4} — 2×10^{-5} 。经长时期的检验，基本上消除了系统漏气的影响。2，效率高。 N^{15} 样品质谱分析的效率并不在于仪器本身，主要受控于样品气化系统抽真空以及更换样品所需的时间。用这样的气

化装置,约5—7分钟系统的真空度就可达到指标。转动反应并进行气化并将反应瓶浸入液氮冷阱冰冻,随即打开进样阀(图1,8a),送样进行质谱测定,立即关闭进样阀,取下反应瓶,换上第二个盛有 N^{15} 样品的反应瓶,抽低真空,高真空。依次连续工作,平均约10分钟测定一个样品(包括结果计算时间在内)。3,所需样品量小。对于常规的土壤、植株 N^{15} 示踪研究来说,要取得足够数量的土壤、植株样品是没有什么困难的。但减小样品量对于某些示踪研究,如土壤氮素形态分级,作物根际微区氮素转化,植物氮素代谢等是有实际意义的。Bremner[2]报告过,用他设计的气化装置可以测定含氮10—50微克样品中 N^{14} , N^{15} 的同位素比例。关于样品量的问题,正如Martin[3]所指出过的,分析25微克甚至更低数量氮的样品,在理论上并不困难,但在分析小量样品时,由于空气污染的可能,存在实际问题。我们也观察到样品量太小,如低于200微克氮时,空气污染的影响增大。因此,我们认为,在我们的情况下,尽管200微克氮的样品量也能分析,但以不小于400微克氮为宜。要进行更微量氮的示踪研究,可应用 N^{15} 光谱测定法。关于 N^{15} 光谱测定法的最近进展和某些应用,有不少国外文献[16—23]可以查阅。我们也曾经作过介绍[4]。

三、空气对样品的污染

在质谱分析中, N^{15} 标记样品存在两类污染,一类是富集,一类是稀释。在富集污染中又分为两种情况,一是 N^{15} 富集物对自然丰度或低丰度 N^{15} 标记化合物的污染。这种污染从土壤、植株样品粉碎到样品溶液浓缩,转移过程中稍有疏忽都可以发生。

Bremner[2],Martin[3]特别强调了蒸馏过程中在蒸馏了高丰度的 N^{15} 样品后立即蒸馏低丰度的 N^{15} 样品时引起交叉污染的严重性。另一种情况是虚假的富集即由于样品中的有机物质进入离子源产生29峰,叠加在 $N^{14}N^{15}$ 提供的29峰上形成虚假的富集[2,12,24]。

在稀释污染中也分两种情况,一是大气中的 NH_3 对标记 N^{15} 的 $N^{15}H_3$ 的稀释[2,3,13]。一是空气对 N^{15} 标记化合物的稀释。由于空气稀释造成的对 N^{15} 化合物的污染是最严重的污染,甚至有人认为是不可避免的。空气污染包括真空系统漏入的空气和样品溶液中溶解的空气两部分。正如一些研究者所指出的,要区分空气污染中多少来自正常空气(即漏入到真空系统的空气),多少来自溶解在样品中的溶解空气是不可能的。Martin[3]认为,空气污染主要来自溶解空气并指出溶解空气的 N/Ar (28/40)比低于正常空气的 N/Ar (28/40)比。他得到的结果是溶解空气的 N/Ar (28/40)比是24,正常空气的 N/Ar (28/40)比是55。我们也观察到相同的现象并得到了相似的结果。在我们的样品高真空气化装置条件下,空气污染也是主要来自溶解空气,测得溶解空气的 N/Ar (28/40)比为22—23,正常空气的 N/Ar (28/40)比为44—46。(表4)。

空气污染主要来自溶解空气可从以下的两个事实得到证实,为了检验我们的样品高真空气化装置的密

表4 正常空气和溶解空气的 N/Ar (28/40)

N/Ar (28/40) 测定次数	1	2	3	4	平均
正 常 空 气	46	44	45	46	45
溶 解 空 气	22	22	22	23	22

表5 加温处理对消除溶解空气污染的效果(Ar 峰增高值mV)

处 理	测 定 次 数							
	1	2	3	4	5	6	7	8
加 温	1.5	1.5	0.5	3.0	1.5	3.0	1.5	0.5
未 加 温	13.5	9.0	25.5	9.0	12.0	12.0	15.0	12.0

封性能,多次进行了不盛放样品的空白操作试验,本底值不增高,说明真空系统无漏气。另外,我们也观察到,硼酸盐吸收的标记 N^{15} 的样品溶液,在转移到反应瓶中,经抽气后,可以把溶解空气的大部分抽除掉,但是即使将气化系统的真空度抽到 $1 \times 10^{-5} mmHg$,仍然有相当数量的溶解空气不能被抽除。有时 O_2 (32)峰增高值可达50mV, Ar (40)峰增高值可达25mV。经长时间观察,我们发现,由于抽真空后系统内压强降

低,溶液的冰点升高,硼酸盐的溶解度降低,原先溶解在硼酸盐溶液中的空气被包裹在硼酸盐冰晶中,在和次溴酸钠反应时,结晶的硼酸盐溶液溶解,被包裹的溶解空气释放出来随 N_2^{15} 气体进入离子源,形成了空气的污染。根据这一现象,我们采取了反复用温水在外部加热反应瓶盛样品的一臂的办法,使硼酸盐冰晶溶解,重复这一步骤2—3次,使溶解空气全部放出来抽走。这样,样品溶液中溶解的 O_2 和 Ar 可控制在

一个很低的数值, $O_2(32)$ 峰增高值只有 3.0—4.5mV, $Ar(40)$ 峰增高值只有 1.5—3.0mV。在这样的情况下, 一般就不再需要作空气污染的校正(表 5)。

溶解空气对 N^{15} 样品污染的影响和样品量关系很大。样品中氮量过低, 即使采用上述加温处理, 也难以消除溶解空气的影响(表 6)。

表 6 样品量和溶解空气污染影响的关系

样品的含氮量 (毫克)	样品中 Ar 峰增高值 (mV)			
	第一次测定	第二次测定	第三次测定	第四次测定
2.0	3.0	1.5	1.5	1.5
1.0	3.0	1.5	1.5	1.5
0.4	1.5	1.5	0.5	3.0
0.2	27.0	24.0	21.0	30.3

以表 6 可以看出, 样品量在 400 微克以上, 结合上述加温措施, 可以消除溶解空气的影响。但对于含氮 200 微克以下的样品, 仍然需要进行空气污染的校正。

空气污染在 N^{15} 质谱分析中被认为是一个普遍现象, 通常以质量 32 的 O_2 峰[8, 25, 26]或质量 40 的 Ar 峰[24, 26, 27]来校正。但这种校正都是用正常空气的 $N/Ar(28/40)$ 或 $N/O_2(28/32)$ 比。如前所述, 空气污染主要来自溶解空气, 而且溶解空气和正常空气的 $N/Ar(28/40)$ 比相差一倍, 按正常空气的 $N/Ar(28/40)$ 比较正, 结果势必偏高。根据 Martin[3]和我们的工作结果, 试用正常空气 $N/Ar(28/40)$ 比的 1/2 数值校正溶解空气污染的影响, 得到了较满意的结果(表 7)。

表 7 的结果是这样得到的: 用含氮量为 1 毫克的同一个 N^{15} 富集化合物样品, 分加温去溶解空气, 和

表 7 用 $\frac{1}{2}$ 正常空气 $N/Ar(28/40)$ 比值校正溶解空气污染的结果

处 理	不校正	用正常空气的 $N/Ar(28/40)$ 校正	用 $\frac{1}{2}$ 正常空气的 $N/Ar(28/40)$ 校正	对照*
重 复 测 定 值	9.38	10.18	9.69	9.67
	9.52	10.14	9.78	9.67
	9.35	9.96	9.58	9.73
	9.29	10.27	9.69	9.67
平均值	9.39	10.14	9.69	9.68
标准差	0.10	0.13	0.08	0.02

* 对照是用同一个 N^{15} 样品, 采用加温处理消除了溶解空气的影响, 不需要校正的结果。

不去溶解空气两个处理。加温去溶解空气的处理, Ar 峰无明显增高, 无空气污染影响, 不需要进行校正, 经四次重复测定, 得到了 $9.68 \pm 0.02(\bar{X} \pm S)$ $N^{15}\%$ 的数值。并以此作为对照。从表 7 可以看出, 受溶解空气影响不校正, 结果明显偏低, 用正常空气 $N/Ar(28/40)$ 比较正, 结果又明显偏高, 用 $\frac{1}{2}$ 正常空气 $N/Ar(28/40)$ 比较正的结果与对照相一致。

四、仪器剩余本底问题

在质谱计的分析室和离子源中, 由于剩余空气及有机碳化合物的存在, 即使经过长时间的多次加热烘烤, 仍然会出现质量 28, 29, 32, 40 的本底峰。即剩余本底。剩余本底 28/29 的比通常小于正常空气 28/29 的, 这说明剩余本底不仅仅是剩余 N_2 的影响, 还有有机碳化合物及 CO_2 的影响。要彻底清除本底的影响是不可能的。在计算 N^{14} , N^{15} 的同位素比值时, 必须扣除本底。因此本底值的大小及稳定性对于 N^{14} , N^{15} 同位素比值的精确测量, 特别是低丰度样品的测量影响很大。要精确测量 N^{14} , N^{15} 的同位素比值, 对仪器的剩余本底来说, 第一要求本底值稳定, 第二要求本底值尽可能的小。本底值的稳定和本底值的高低密切相关, 一般说, 本底值愈低愈稳定, 愈高愈不稳定。因此, 尽可能地降低本底值是解决剩余本底的关键。

如何降低仪器的本底值, 是气体同位素质谱分析工作中经常遇到的一个问题, 特别是新安装的仪器或较长时期停止工作, 或分析室, 离子源暴露大气以及更换阴极等都会出现本底值升高的问题。无疑, 质谱计分析部分保持良好的真空状态是解决本底问题的基础。但是, 有时即使离子源和分析室的真空度都达到 $1-2 \times 10^{-7} \text{ mmHg}$ 的极限真空, 本底值仍然可以很高。仪器连续几个月处于工作状态, 离子源和分析室很清洁, 即使真空度未达到极限真空, 本底值也可以很低。这说明本底值来自离子源。如果用通常的长时间多次烘烤离子源, 分析室仍然达不到降低本底值的效果时, 可同时采取两个措施, 1, 清洗离子源。用刀片或金相砂纸清除电离盒窗口周围的碳黑。2, 在分析室和离子源加热过程中或加热结束后乘热接通阴极。这两个措施同时并用, 具有很好的效果, 本底值可迅速下降而且稳定。在我们实验室的条件下, 仪器的本底值通常是 28 峰 60—90mV, 29 峰 1.5—3.0mV, 32 峰 3.0mV, 40 峰 1.5mV。在第二级放大器的 0.3 伏档上未检出质量 30, 31 的质谱峰。

综上所述, N^{15} 质谱分析法是一个经典的精密的方法, 但又是一个从样品消化到数据测量, 步骤很多,

过程冗长的方法。要得到满意的分析结果,除了质谱仪器保持良好的工作状态以外,必须重视从样品消化到仪器分析的每一个步骤。本文着重讨论了土壤、植株样品的消化, N^{15} 样品的高真空气化装置,空气对样品的污染,降低剩余本底等四个方面的问题。事实上质谱分析的每一个细节都很重要,任何一个步骤的疏忽,都会给分析结果带来很大的误差。

参考文献

1. Rittenberg, D. et al., J. Biol. Chem., 127, 291—299, 1939.
2. Bremner, J. M., in "Methods of Soil Analysis", Part 2, 1256—1286, Amer. Soc. of Agron., Madison Wis., 1965.
3. Martin, A. E. and Ross, P. J., "9th Inter. Cong. Soil Sci.", II 521—529, 1968.
4. 邢光熹,土壤农化, 5, 1—6, 1975.
5. 渋谷政夫、小山雄生,日本土壤肥科学杂志,44(11), 443—447, 1973.
6. Walker, R. L. et al., in "Isotope ratios as Pollutant source and behaviour indicators", 429—438, IAEA, Vienna, 1975.
7. Fieser, L. F., J. Amer. Chem. Soc., 46, 2639—2647, 1924.
8. Rittenberg, D., in "Preparation and measurement of isotopic tracers", 31—42 Ann. Arbor, Mich., 1948.
9. Glascock, R. F., in "Isotopic gas analysis for biochemists", 195—201, Academic Press inc., New York, 1954.
10. Francis, G. E. et al., in "Isotopic tracers", 277—281, The Athlone Press, University of London, 1954.
11. Bucris, R. H. and Wilson, P. W., in "Methods in Emzymology", 4, 355—366, Academic Press inc., New York, 1957.
12. Martin, A. E. et al., Aust. J. Soil Res., 1, 169—184, 1963.
13. 尤崇杓等,原子能, 6, 535—541, 1965.
14. Sprinson, D. B. and Rittenberg, D., J. Biol. Chem., 180, 707—714, 1949.
15. Ross, P. J. and Martin, A. E., Analyst, 95, 817—822, 1970.
16. Leicknam, J. P. et al., Intern. J. Appl. Radiation Isotopes, 19(3), 235—247, 1968.
17. Goleb, J. A. and Middelboe, V., Anal. Chim. Acta., 43, 229—234, 1968.
18. Cook, G. B. et al., Nature, 216, 475—476, 1967.
19. Perschke, H. and Proksch, G., in "Nitrogen 15 in soil-plant studies" 223—225, IAEA, Vienna, 1971.
20. Muhammd, S. and Kumazawa, K., Soil Sci. and Plant Nutri., 18(4), 143—146, 1972.
21. Feigenbaum, S. and Hadas, A., Soil Sci., 117(3), 168—169, 1974.
22. 狩野広美、米山忠克、熊沢喜久雄,日本土壤肥科学杂志, 45(11), 549—559, 1974.
23. Meyer, G. W. et al., Soil Sci., 117(6), 378—385, 1974.
24. Hüser, R. et al., Z. Analyt. Chem., 176, 429—436, 1960.
25. Sims, A. P. and Cocking, E. C., Nature, 181, 474, 1958.
26. Holt, P. F. and Hugtes, B. P., J. Chem. Soc., 77, 95—97, 1955.
27. Capindale, J. B. and Tomlin, D. H., Nature, 180, 701—702, 1957.

质谱测定 N^{15} 的方法

曹亚澄

(中国科学院南京土壤研究所)

一、质谱测定 N^{15} 的原理

(一)质谱计的工作原理

就质谱计的用途而言,可分为同位素质谱计和化

学分析质谱计。北京分析仪器厂制造的ZhT—1301型质谱计是一种多用途的同位素质谱计,这种仪器已在原子能、地质和农业部门广泛应用。

仪器分两个部分:测量部分和分析部分。测量部分主要担负着离子源的供电;离子流的放大和测量;电