

Schnelle Simultanbestimmung von Stickstoff-15 und Gesamtstickstoff durch direkte Kopplung von Massenspektrometer und automatischer Elementaranalyse

J. Metzger

Universität Oldenburg, Fachbereich IV
Ammerländer Heerstraße 67–69, D-2900 Oldenburg

Rapid Simultaneous Determination of Nitrogen-15 and Total Nitrogen by Direct Coupling of Mass Spectrometer and Automatic Elemental Analyzer

Key words: Best. von Stickstoff-15; Massenspektrometrie/Elementaranalyse; Direkt-Kopplung

Die große Zahl von Veröffentlichungen zur ^{15}N -Bestimmung in den letzten Jahren beweist das steigende Interesse an einer schnellen und einfachen Methode zur Serienbestimmung des ^{15}N - und des Gesamtstickstoffgehalts vor allem in biologischem Material und in Bodenproben [2]. Verschiedentlich wurde bereits die Kopplung eines automatischen Stickstoffanalysators mit einem Massenspektrometer vorgeschlagen [2, 3]. Alle diese Methoden arbeiten aber diskontinuierlich und machen das zwischenzeitliche Sammeln des Stickstoffs notwendig. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Elementaranalysengerät direkt im Sinne einer GC-MS-Kopplung mit dem Massenspektrometer verbunden.

Experimentelles. Ein automatisches Elementaranalysengerät (Carlo Erba Modell 1104) wurde ohne weitere Modifikationen benutzt. Die Probe (ca. 1–10 mg) wird in einem mit Sauerstoff (Messer-Griesheim 99,995%) angereicherten Heliumstrom (Messer-Griesheim 99,996%, 25–30 ml/min) verbrannt. Nach Durchströmen des Reduktionsrohrs werden die gebildeten Gase N_2 , CO_2 und H_2O gas-chromatographisch (Porapak QS) getrennt und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor C, H und N bestimmt. Der Ausgang des WLD wurde über eine Edelstahlcapillare (1/16" äußerer Durchmesser) mit dem Trenner des Massenspektrometers (Varian MAT 111, Elektronenenergie 80 eV) gekoppelt. Der Heliumgasstrom wurde kontinuierlich in das Massenspektrometer eingeleitet. Die Ionenquelle wurde geheizt, um eine Kondensation des Wassers zu verhindern.

Die Analyse einer Probe dauert – ohne Einwaage – 15 min. An einem Tag können leicht 40 Proben vermessen werden. Die Aufgabe des Operateurs besteht – neben der Einwaage – darin, den Massenscan bei Erscheinen des N_2 in der Ionenquelle möglichst häufig zu starten. Sofern man über ein Datensystem verfügt, sollte es ohne Probleme möglich sein, auch den massenspektrometrischen Teil der Analyse einschließlich Auswertung zu automatisieren.

Ergebnisse. 3 Standardproben $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit 0,891, 1,331 und 2,360 Atom-% ^{15}N wurden je fünfmal vermessen. Die Standardabweichung für die ^{15}N -Bestimmung betrug 0,01 Atom-%. Diese Genauigkeit genügt für viele Zwecke vollkommen. Ein Memoryeffekt ist im Gegensatz zu [3] nicht festzustellen.

Die untere Grenze der Methode ist gegeben durch den Stickstoffgehalt des verwendeten Heliums (≤ 10 vpm N_2) und vor allem des Sauerstoffs (≤ 20 vpm N_2). Der N_2 -Gehalt des Heliums wird durch Untergrundsubtraktion berücksichtigt. Mit dem Sauerstoff werden bei jeder Verbrennung ca. $0,3 \mu\text{g N}_2$ dosiert. Bei einem Probengehalt von $30 \mu\text{g N}_2$ liegt

der dadurch verursachte Fehler in der Größenordnung des Meßfehlers. Der Stickstoffgehalt der Probe sollte daher $30 \mu\text{g}$ sein. Diese Mindestmenge liegt in der Größenordnung herkömmlicher Verfahren [2].

Die beschriebene Methode wurde mit Erfolg bei der Untersuchung der Stickstofffixierungsrate in anaeroben Sedimenten eingesetzt [1].

Literatur

1. Potts, M., Krumbein, W. E., Metzger, J., in Krumbein, W. E. (Ed.): Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology, Vol. 3, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. 1978, S. 753–769
2. Schmidt, H.-L., in Simon, H. (Hrsg.): Messung von radioaktiven und stabilen Isotopen. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1974
3. Tsuji, O., Masugi, M., Kosai, Y.: Anal. Biochem. 65, 19 (1975)

Eingegangen am 3. Februar 1978