

## SPINMIMS eine Vereinfachung der SPINMAS Messtechnik zur online Messung der $^{15}\text{N}$ -Häufigkeiten in Ammonium, Nitrit und Nitrat

Wolfram Eschenbach, Reinhard Well, Florian Stange, Anette Giesemann

Gängige Methoden zur Messung der  $^{15}\text{N}$  Häufigkeit in einzelnen N-Spezies wie  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  in Proben mit mehreren N-Spezies (z.B. die Diffusionsmethode) sind arbeitsintensiv und zeitaufwändig. Eine automatisierte, schnelle und selektive Bestimmung von  $^{15}\text{N}$  Häufigkeiten in  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  in wässrigen Proben ist durch die SPINMAS-Technik (Stange et al. 2007) möglich. Aufbauend auf Arbeiten von Russow et al. (1996) und Russow (1999) wird je nach N-Spezies eine bestimmte Reaktionslösung in einer Probenpräparationseinheit für anorganische N-Spezies (SPIN) mit der Probe vermischt. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden dann im He-Strom zu einem Quadrupolmassenspektrometer (MAS) geleitet.

Durch die Verwendung eines Membraneinlass-Massenspektrometers (MIMS) kann der für die SPINMAS Technik benötigte instrumentelle Aufbau deutlich vereinfacht werden. Der hier vorgestellte SPINMIMS Ansatz beruht auf der Verwendung einer Reaktionskapillare, in der die Probe mit den zu analysierenden N-Spezies und der entsprechenden Reaktionslösung gemischt werden. Von dort wird die Analysenlösung direkt zum Membraneinlass gepumpt, von wo die bei der Umsetzung von  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  gebildeten Reaktionsprodukte ( $\text{N}_2$  und  $\text{NO}$ ) durch eine semipermeable Membran direkt in die Ionenquelle des Massenspektrometers geleitet werden.

$^{15}\text{N}$  Standards ( $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_3^-$  jeweils in dest. Wasser) mit verschiedenen at%  $^{15}\text{N}$  wurden selbst erstellt und per IRMS Messungen die erwarteten  $^{15}\text{N}$  Gehalte überprüft. Insgesamt zeigen die SPINMIMS-Messungen eine gute Übereinstimmung gemessener und erwarteter  $^{15}\text{N}$  Häufigkeiten (Abweichung  $< 0,8$  at%  $^{15}\text{N}$  im Bereich von 1 - 99 at%  $^{15}\text{N}$  für  $\text{NH}_4^+$ - und  $< 0,15$  at%  $^{15}\text{N}$  im Bereich von 0,6 - 10 at%  $^{15}\text{N}$  für  $\text{NO}_3^-$ -Standards). Bei hoch mit  $^{15}\text{N}$  angereicherten  $\text{NO}_3^-$  Proben zeigt sich eine zunehmende Abweichung zwischen Ergebnissen der SPINMIMS-Messungen und den Erwartungswerten. Modellierend konnte gezeigt werden, dass dies durch in der Ionenquelle gebildete  $^{30}\text{N}_2$  Fragmente, von bei der  $\text{NO}_3^-$  Umsetzung vermutlich gebildetem  $\text{N}_2\text{O}$ , erklärt werden könnte.

### Referenzen:

Stange, C.F., Spott, O., Apelt, B. und Russow, R.W.B. (2007) Automated and rapid online determination of  $^{15}\text{N}$  abundance and concentration of ammonium, nitrite, or nitrate in aqueous samples by the SPINMAS technique. *Isotopes in Environmental and Health Studies*. 43, 227-236.

Russow, R. (1999) Determination of  $^{15}\text{N}$  in  $^{15}\text{N}$ -enriched nitrite and nitrate in aqueous samples by reaction continuous-flow quadrupole mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 13, 1334-1338.

Russow, R., Sich, I. und Stevens, R.J. (1996) rapid, sensitive and highly selective  $^{15}\text{N}$  analysis of  $^{15}\text{N}$  enriched nitrite in water samples and soil extracts by nitric oxide production and CF-QMS measurement. *Isotopes in Environmental and Health Studies*. 32, 323-328.