

文章编号: 0254- 5357(2001)02- 0125- 06

水样氮同位素分析预处理方法的研究现状与进展

肖化云, 刘丛强

(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 介绍了现今使用的几种水样 ^{15}N 分析预处理方法的研究现状及各自的优缺点, 提出了目前水样 ^{15}N 分析预处理中亟待解决的问题。

关键词: 氮同位素; 水样; 预处理方法; 评述

中图分类号: O613. 61; O652. 6 **文献标识码:** A

^{15}N 可以示踪水体氮化合物的来源及其转换机制等水体氮的生物地球化学循环。目前 ^{15}N 主要采用质谱分析(N_2), 其分析过程一般包括以下步骤^[1]: ①氮的分离、富集及向 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的转化; ② $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 向 N_2 的转化; ③ N_2 的质谱分析。 ^{15}N 的分析准确与否, 预处理(主要是①和②步骤)是关键。氮分离、富集的方法主要有Kjeldahl法、扩散法和离子交换色层法三种, 后两种方法只适于处理水溶性的无机态氮。另外, Kjeldahl法、扩散法还可以将水样中其他形态的N转化为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 。方法的选择依赖于样品中氮的形式以及实验条件等。过去人们常常使用Kjeldahl法或其改进方法。将 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 转化为 N_2 的方法主要有Rittenberg法和燃烧法两种。虽然 ^{15}N 的分析方法早在50、60年代就已经出现, 但一直并不十分理想, 因此在最近几年仍有新的方法或改进方法的报道。本文针对这几种方法和其改进方法的优缺点及研究现状作一评述, 同时提出了目前水样 ^{15}N 分析预处理中亟待解决的问题。

1 ^{15}N 分析预处理方法的现状

1.1 Kjeldahl法

Kjeldahl法较早用于土壤消化液或萃取液 ^{15}N 的测定, 以后则广泛用于各种形态样品。Kjeldahl法通常包括消化和蒸馏两步: 消化可以将有机态氮转化为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$; 蒸馏则起着分离富集作用。一

般使用 H_2SO_4 收集 NH_3 ^[2], 也有人使用沸石分子筛吸附^[3]。Kjeldahl法不仅可以用在 ^{15}N 分析的预处理中, 还可以进行各种形态氮含量的测定^[4]。但该方法需要有专门的设备, 在实验条件差的地方(如室外)难以进行, 而且操作起来费时且需要有熟练的操作人员。由于该方法容易引起交叉污染, 且难以消除, 因此限制了更广泛的应用。

Kjeldahl蒸馏设备主要由硼硅酸盐玻璃等普通玻璃制成。这些玻璃对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 有较好的亲和性, 蒸馏时容易吸附 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, 因而在样品蒸馏过程中引起交叉污染。污染的程度取决于样品的氮含量、前后两个蒸馏样品的 ^{15}N 组成差、使用的蒸馏设备的大小、组成材料和设计结构等。使用事先蒸馏清洗的方法来减少交叉污染的有效性明显随蒸馏设备的组成材料、设计结构而变化^[5]。Lindau等认为用稀 HCl 1 mol/L HF和 $\varphi=95\%$ 的乙醇清洗可以达到满意的效果^[6]。

1.2 扩散法

水体中水溶性的无机态氮可以用扩散法进行分离和富集。扩散法较早用于 NO_3^- 、 NH_4^+ 含量的测定, 70年代中晚期才用作 ^{15}N 分析的预处理。酸化收集器过去常用含酸玻璃试管、酸化玻璃纤维纸盘等。Burke^[7]的实验表明, 用盛酸化氟石的锡燃烧囊直接作 NH_3 收集器效果也很好, 且可降低进一步处理的劳动强度。

扩散法操作简单、容易。由于使用了一次性的

收稿日期: 2000-08-28; 修订日期: 2000-11-28

基金项目: 国家科技部攀登计划资助项目(95- 预- 39)

作者简介: 肖化云(1970-), 男, 江西高安人, 助理研究员, 从事流体地球化学和同位素地球化学研究。

无污染聚丙烯容器,既大大减少了交叉污染的机会,又省去了清洗过程,因而可明显降低劳动强度。一般认为扩散法的精度要稍好于 Kjeldahl 法,但也有人认为其精度不如 Kjeldahl 法^[8]。

扩散法最主要的问题是样品扩散不完全引起的同位素分馏。增大样品扩散表面积、升高扩散时的温度及震荡,皆有利于提高扩散速率,因而可以在较短的时间内扩散完全。Brooks^[9]等则在室温(22℃)和静态条件下,用酸化纸作收集器需6d就可扩散完全。扩散法单一轮扩散时间虽然较 Kjeldahl 法长,但由于其在单一轮扩散时间内可同时处理大量样品,与 Kjeldahl 法用3d时间清洗容器、蒸馏和干燥而只能处理1个样品相比具有较大的优越性。如 Liu 等在不到10d时间内处理(包括完全扩散、转移、浓缩干燥和密封)了100多个样品^[8]。

扩散法可以用来分离同一个水样中的 NO_3^- 和 NH_4^+ , 分别作 ^{15}N 分析。Brooks^[9]等建议先加 MgO 扩散6d移去 NH_4^+ 后,加 Devarda 合金转化 NO_3^- 为 NH_4^+ ,再扩散6d收集 NO_3^- 。但 Jensen^[10]的实验表明该法并不令人满意,因为即使扩散7d也只能先扩散出90%的 NH_4^+ 。Liu 等^[11]的研究则表明,即使 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的回收率达到了100%, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的 ^{15}N 分析结果仍存在严重的误差和精度损失,且使用延长扩散时间、升温、震荡、增大体表面积的办法也不能完全解决,但认为可以用公式来计算 NO_3^- 的 ^{15}N 值。

扩散法在使用前应进行充分地评估,特别是用于土壤萃取液或低氮含量水样^[12]的扩散,因为容易引起严重的误差,最后测定的 ^{15}N 值一般都必须进行校正^[13]。

扩散法因为扩散的时间较长,且扩散过程中如震荡过大,溅起的碱性化样品会接触并中和酸化收集器而使扩散失败,因此不便于野外水样预处理。

1.3 离子交换色层法

离子交换色层法可以用来从水样中分离 NH_4^+ 和 NO_3^- ^[14],也可以只分离单个离子^[15]。使用离子交换色层法时,通常阴阳离子交换柱是以串连的方式组合,阳离子交换柱(收集 NH_4^+)放于阴离子交换柱(收集 NO_3^-)之前。夏季采样时,为防止离子交换树脂干燥,常采用逆流的方式;而冬季则采用顺流的方式,可防冻结。收集了 NH_4^+ 、 NO_3^- 的离子交换柱用饱和 K_2SO_4 溶液或饱和 BaCl_2 溶液

洗下 NH_4^+ 、 NO_3^- 。用离子交换色层法预处理 ^{15}N 分析样品时,应对离子交换树脂的吸附率、饱和溶液洗下阴阳离子的回收率及每一步可能发生的同位素分馏进行充分的评估。Garten^[14]的吸附率检测结果表明,阳离子交换树脂 Rowex 50w-x8 对 NH_4^+ 的吸附率>95%,阴离子交换树脂 Rowex 1-x8 对 NO_3^- 的吸附率>97%。而用饱和 K_2SO_4 溶液洗下 NH_4^+ 、 NO_3^- 的回收率近于100%。同位素分馏效应检测结果表明,阴阳离子吸附和解吸过程中均没有明显的同位素分馏效应发生,其平均偏差<0.3%。解吸得到的 NH_4^+ 和 NO_3^- 溶液在分离其他杂质离子后,可以再次使用无氮离子交换树脂吸附,以便于干燥、储存和用燃烧法转化 NH_4^+ 为 N_2 。水样中杂质离子干扰 NO_3^- 吸附的研究表明,1000 mL 水样中 Cl^- 浓度低于200 mg/L,100 mL 水样中 SO_4^{2-} 浓度低于2000 mg/L、可溶有机碳浓度低于200 mg/L 不会产生明显的 ^{15}N 分馏^[15]。

离子交换色层法比 Kjeldahl 法、扩散法更适合于野外水样处理,且易于携带。树脂干燥后易于储存,如果使用的离子交换树脂中不含氮,可以方便地用燃烧法转化 NH_4^+ 为 N_2 。

1.4 Rittenberg 法

30年代由 Rittenberg 及其合作者发明了 Rittenberg 法,并用于医学研究。用 Rittenberg 法时要求先将样品中各种形态的 N 转化为 $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{N}_2$, 可以通过 Kjeldahl 法或扩散法来完成。扩散法因其简易、节省劳力、且可明显减小交叉污染误差而经常与 Rittenberg 法连用。如果扩散时使用酸化玻璃纤维盘吸附 NH_4^+ ,并且用 HF 对其进行处理,效果将更加理想^[8]。

现在使用 Rittenberg 法转化 NH_4^+ 为 N_2 时,多采用有自动装置的 ARA 法(Automated Rittenberg Analysis)^[8,9,16]。ARA 法使用一个含众多样井的样盘进样^[17]。在用次溴酸盐氧化 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 时一般需用氟里昂(CHClF_2)纯化样井中的空气。一个样井中约可转移进0.5 mL的待测铵盐溶液。由于铵盐的富集多用硼酸吸附,而硼酸溶解度较小,转移溶解得到的体积较大(约1~3 mL),因而只能转移1/3~1/10等份的样品(约20~150 μg)进样井,这就要求样品含氮量大于200 μg ^[11]。因此

ARA 法不适合于处理小样及含氮量低的样品(如天然水样)。转移进样井后,在 50~60℃下干燥,密封后可安全保存运输。当 ARA 法与用玻璃纤维盘吸附 NH_4^+ 的扩散法连用时,使用 HF 溶液溶解玻璃纤维物质可以消除其吸附的部分空气,而且在用 ARA 法时产生的 N_2 要比不用 HF 溶液时高出至少 58%^[16]。

1.5 燃烧法

除 Rittenberg 法外,燃烧法也可以转化 NH_4^+ 为 N_2 。最常见的燃烧法是 Dumas 燃烧法,在此基础上又发展了 ANA(Automated nitrogen analyser)法^[17]、中温催化燃烧法^[18]等。

1.5.1 Dumas 燃烧法

Dumas 燃烧法的基本原理是真空状态下将样品与 CuO 一起加热转化 N 为 N_2 和氮的氧化物(主要是 N_2O),然后用热 Cu 还原氮的氧化物为 N_2 。

过去常常在中温下(550~650℃)燃烧样品,结果有较多的氧化氮(如 NO_3^-)不能完全转化为 N_2 ^[1]。当燃烧温度提高到 850℃(2 h)时,可以较完全地转化为 N_2 。也有人采用中温及延长燃烧时间的方法^[19]。样品燃烧后低温分离 N_2 、 H_2O 和 CO_2 ,也可以通过各种炉循环纯化 N_2 。纯化后的 N_2 经小进样系统直接上质谱分析。这种方法可以用来分析含氮量低的样品(含氮 28~84 μg),但其真空系统复杂,且使用的质谱必须有可调的毛细管进样系统。以上方法均需要对燃烧后的气体进行纯化和浓缩,费时费力。

Kendall^[20]采用的 CaO 管封燃烧技术大大地简化了对燃烧后的气体进行纯化和浓缩的过程。他将 CaO 加入燃烧管中与样品、CuO 及铜粒一起燃烧,由于 CaO 可以吸收燃烧产生的 H_2O 、 CO_2 、HCl 和其他产物,因而可以不再进行纯化而直接上质谱分析。该技术要比传统的低温纯化方法测得的 $\delta^{15}\text{N}$ 值更加精确。

Dumas 燃烧法在没有附加设备的情况下一般不能同时测定样品中的含氮量,而且测定的是样品总氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值。因此,要测定某一形态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,应事先进行分离。目前用离子交换色层法分离富集的样品多用此法转化为 N_2 ,方法是将树脂直接燃烧^[14]。

1.5.2 ANA 法

ANA 法所用设备主要由元素分析仪组成(如图 1)。由于可同时分析氮和碳同位素,因此也有人称作 ANCA 法^[21]。待测样品放于小锡囊中由自动进样器进样,一般可同时进样 200 个。在元素分析仪中,样品在含 Cr_2O_3 和镀银 Co_3O_4 的石英燃烧管内与纯氧脉冲燃烧转化为 N_2 ,有效燃烧温度为 1700℃。燃烧后的产物自动转移至另一石英管(还原管)中。在该管中,650℃下的 Cu 还原氮的氧化物为 N_2 ,并除去过剩的 O_2 。还原后的气体用 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (干燥管中)去水,气相色谱(GC)分离 N_2 和 CO_2 。纯化后的 N_2 由热导检测仪(TCD)分析氮含量,然后上质谱分析 ^{15}N 值。整个过程用纯氮($\varphi=99.99995\%$)作载气,流速为 80 mL/min。ANA 法除可测定 ^{15}N 外,还可测定样品中的总氮。ANA 法非常适合于与扩散法联用,如果扩散时采用盛酸化氟石的锡燃烧^[22]囊直接作 NH_3 收集器将更为简便。

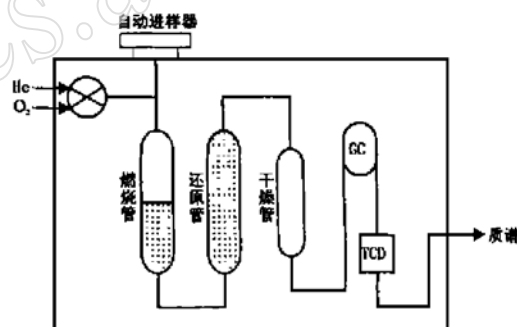


图 1 ANA 法系统结构图^[10]

Fig. 1 Structure of elemental analyser for ANA

1.5.3 中温催化燃烧法

虽然 ANA 法操作简单、快捷,但需要有元素分析仪。而普通 Dumas 燃烧法由于在高温下燃烧样品,通常需使用石英管作燃烧管,成本高,且焊封石英管使用氢氧焰需专门的技术人员,因而降低燃烧温度对普通的实验室十分重要。使用催化剂可以明显地降低反应温度,安全性高,一般很少产生有害副产物(如 NO_x),低氧条件下也能完全氧化,且不受水蒸气的影响。虽然普通 Dumas 燃烧法也使用了银箔作催化剂,但效果并不明显。Revesz^[18]试图用 Pd、Au 作催化剂,用石墨还原 KNO_3 ,因为 Pd 和 Au 可以促进 N_2O 的分解和 CO

的氧化。他还通过对化学反应式的热力学计算和动力学考虑,选取 520℃作燃烧温度,目的是尽量使反应物 KNO_3 和反应中生成的 KCN 、 KOCN 等固态物质分解,减少有害的 CO 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 等气体的生成。但实际上用这种方法生成的 N_2 并不能直接上质谱作 ^{15}N 分析,因为仍存在少量难以去除但会严重干扰 N_2 质谱分析的 CO 气体,精确分析时还需要用普通 Dumas 燃烧法作进一步的处理。理想的中温催化燃烧法仍有待作进一步的研究。

1.5.4 其他燃烧法

在实际研究中,有可能还需要同时分析其他同位素,如人们在研究地下水 NO_3^- 的来源时,发现由于在硝化和反硝化过程中存在明显的氮同位素分馏,单凭 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值无法进行示踪,但如能结合其 $\delta^{18}\text{O}$ 值则有良好的效果^[23]。因而既需要分析 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,又需要分析其 $\delta^{18}\text{O}$ 值。在这种情况下用传统的只分析 ^{15}N 的分析方法显然不行,因而又发展了一些可兼作 ^{15}N 和 ^{18}O 分析的方法,一般是将水溶液中的 NO_3^- 转化为 KNO_3 或 AgNO_3 的形式进行燃烧。转化过程中通常需对样品用木炭过滤,除去含氧有机物质,阳离子交换树脂除去 H^+ 外的其他阳离子, BaCl_2 沉淀法除去样品中 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 等含氧酸根离子,再用 KOH 中和,转化为 AgNO_3 的形式还需用 Ag_2O 处理,最后低温干燥。常见的燃烧法有以下几种:

① 550℃下 KNO_3 和 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 真空燃烧 6 h,对生成的 CO_2 分析其 $\delta^{18}\text{O}$ 值^[24]。该方法不能使 KNO_3 中的 O 全部转化进 CO_2 ,且不能用来分析氮同位素。氮同位素的分析需另外进行,如采用 ANA 法^[25]。

② 1400℃下 KNO_3 和石墨真空燃烧生成 N_2 、 CO_2 ^[18]。该方法也不能使 KNO_3 中的 O 全部转化进 CO_2 ,且氮同位素的分析精度不如上述传统的分析方法精度高。

③ 520℃下 KNO_3 和石墨真空催化燃烧 24 h^[18]。由于对反应式的热力学性质和动力学过程进行了充分的考虑,反应产物中 CO_2 所占比例及 CO_2 和 K_2CO_3 间的氧同位素分馏系数基本不变,因而虽然有部分的 O 存在于 K_2CO_3 中,但可以通

过一定的公式计算出 KNO_3 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,其标准偏差 $< \pm 0.2\%$ 。但氮同位素的精确分析仍然需要另外进行。

④ 900℃下 AgNO_3 和石墨真空燃烧生成 N_2 、 CO_2 ^[23]。该方法也不能使 KNO_3 中的 O 全部转化进 CO_2 ,且氮同位素的分析精度同样不如上述传统的分析方法精度高。

2 ^{15}N 分析预处理方法亟待解决的问题

^{15}N 分析预处理方法经过半个世纪的发展,已经基本上可以用来处理大多数样品。但水样 ^{15}N 分析预处理方法仍应首先解决好下面几个问题。

① 污染的控制。污染(主要是交叉污染)仍然是水样 ^{15}N 分析预处理中的主要问题,需要进一步加以控制。

② 小样或氮含量低的水样的准确处理。现在大多数预处理方法处理小样或氮含量低的水样误差大,这一类样品需要发展更精确的预处理方法。

③ 野外预处理方法的建立。由于氮的化合物通常不稳定,当分析水体中的氮同位素组成时,一般要求水样应在 24 h 内进行预处理。虽然有人建议使用低温的方法保存样品,但实际上野外特别是运输途中低温条件难以获得,因此有必要事先在野外进行预处理。而以往的预处理方法一般只适于室内进行,对野外方便携带的离子交换层析法也存在交换速率缓慢的缺点,耗费大量的取样时间。建立一个适宜于野外样品处理,且快速、方便携带的预处理方法亟待解决。

④ 降低成本。虽然 Rittenberg 法还常使用,但目前越来越多的人已开始转向燃烧法。而燃烧法成本高(主要是石英管等耗材),降低燃烧法中使用耗材的成本(如使用中温催化燃烧法)也是研究人员需要解决的问题。

这些问题的解决将使水样氮同位素预处理方法更趋完善,氮同位素技术的应用将更加广泛。

3 参考文献

- [1] Mulvaney R L. Mass Spectrometry[A]. In: Knowles R, Blackburn T H. Nitrogen Isotope Techniques[M]. California: Academic Press, Inc, 1993. 11—57.
- [2] Feast N A, Hiscock K M, Dennis P F, et al. Nitrogen Isotope Hydrochemistry and Denitrification within the

- Chalk Aquifer System of North Norfolk, UK[J]. *Journal of Hydrology*. 1998, 211: 233—252.
- [3] Ostrom N E, Knoke K E, Hedin L O, et al. Temporal Trends in Nitrogen Isotope Values of Nitrate Leaching from an Agricultural Soil[J]. *Chemical Geology*. 1998, 146: 219—227.
- [4] 曹亚澄, 孙国庆, 施书莲. 土壤中不同含氮组分的 $\delta^{15}\text{N}$ 质谱测定法[J]. *土壤通报*. 1993, 24(2): 87—90.
- [5] Vanden Heuvel R M, Giamalva J A. Comparison of Steam Distillation Apparati and Glassware Cleaning Procedures for Reduction of Nitrogen 15 Cross Contamination[J]. *Soil Science Society of America Journal*. 1988, 52: 424—428.
- [6] Lindau C W, Delaune R D, Alford D P. Monitoring Nitrogen Pollution from Sugarcane Runoff Using ^{15}N Analysis[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*. 1997, 98: 389—399.
- [7] Burke J C, Mosier A R, Porter L K, et al. Diffusion of Soil Extracts for Nitrogen and Nitrogen 15 Analysis by Automated Combustion/ Mass Spectrometry[J]. *Soil Science Society of America Journal*. 1990, 54: 1190—1192.
- [8] Liu Y P, Mulvaney R L. Diffusion of Kjeldahl Digests for Automated Nitrogen 15 Analysis by the Rittenberg Technique[J]. *Soil Science Society of America Journal*. 1992, 56: 1151—1154.
- [9] Brooks P D, Stark J M, McInteer B B, et al. Diffusion Method to Prepare Soil Extracts for Automated Nitrogen 15 Analysis[J]. *Soil Science Society of America Journal*. 1989, 53: 1707—1711.
- [10] Jensen E S. Evaluation of Automated Analysis of ^{15}N and Total N in Plant Material and Soil[J]. *Plant and Soil*. 1991, 133: 83—92.
- [11] Liu Y P, Mulvaney R L. Use of Diffusion for Automated Nitrogen 15 Analysis of Soil Extracts[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 1992, 23: 613—629.
- [12] Lory J A, Russelle M P. Evaluation of a Diffusion Method for Preparing Low-Nitrogen Samples for Nitrogen 15 Analysis[J]. *Soil Science Society of America Journal*. 1994, 58: 1400—1404.
- [13] Kelley K R, Ditsch D C, Alley M M. Diffusion and Automated Nitrogen 15 Analysis of Low-Mass Ammonium Samples[J]. *Soil Science Society of America Journal*. 1991, 55: 1016—1020.
- [14] Garten Jr C T. Nitrogen Isotope Composition of Ammonium and Nitrate in Bulk Precipitation and Forest Throughfall[J]. *International Journal of Analytical Chemistry*. 1992, 47: 33—45.
- [15] Silva S R, Kendall C, Wilkison D H, et al. A New Method for Collection of Nitrate from Fresh Water and the Analysis of Nitrogen and Oxygen Isotope Ratios[J]. *Journal of Hydrology*. 2000, 228: 22—36.
- [16] Liu Y P, Mulvaney R L. Automated Nitrogen 15 Analysis of Ammonium in Diffusion Disks by the Rittenberg Technique[J]. *Soil Science Society of America Journal*. 1992, 56: 1185—1188.
- [17] Egsgaard H, Larsen E. Evaluation of Automated Determination of Nitrogen 15 On-line Combustion[J]. *Analytica Chimica Acta*. 1989, 226: 345—349.
- [18] Revesz K, Bohlke J K, Yoshinari T. Determination of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in Nitrate[J]. *Analytical Chemistry*. 1997, 69: 4375—4380.
- [19] 罗耀华, 林光辉. 稳定同位素分析及在生态学研究中的应用[A]. 见: 刘建国. 当代生态学博论[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1992. 322—341.
- [20] Kendall C, Grim E. Combustion Tube Method for Measurement of Nitrogen Isotope Ratios Using Calcium Oxide for Total Removal of Carbon Dioxide and Water[J]. *Analytical Chemistry*. 1990, 62: 526—529.
- [21] Fry B, Brand W, Mersch F J, et al. Automated Analysis System for Coupled $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ Measurements[J]. *Analytical Chemistry*. 1992, 64: 288—291.
- [22] Burke J C, Mosier A R, Porter L K, O'Deen L A. Diffusion of Soil Extracts for Nitrogen and Nitrogen 15 Analysis by Automated Combustion/ Mass Spectrometry[J]. *Soil Science Society of America Journal*. 1990, 54: 1190—1192.
- [23] Wassenaar L I. Evaluation of the Origin and Fate of Nitrate in the Abbotsford Aquifer Using the Isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- [J]. *Applied Geochemistry*. 1995, 10: 391—405.
- [24] Amberger A, Schmidt H L. Natürliche Isotopengehalte von Nitrat als Indikatoren für dessen Herkunft[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1987, 51: 2699—2705.
- [25] Durka W, Schulze E D, Gebauer G, et al. Effects of Forest Decline on Uptake and Leaching of Deposited Nitrate Determined from ^{15}N and ^{18}O Measurements[J]. *Nature*. 1994, 372: 765—767.

Present Situation and Development of Water Sample Preparation Methods for ^{15}N Analysis

XIAO Hua-yun, LIU Cong-qiang

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China)

Abstract: Methods used in water sample preparation for ^{15}N analysis are presented in this paper. The present situation of application, the merits and shortcomings of these sample preparation methods are reviewed. And problems to be solved urgently in water sample preparation for ^{15}N analysis are also discussed.

Key words: nitrogen isotope; water sample; sample preparation method; review