

海水中溶解态铵盐氮同位素分析的预处理方法

刘丽丽^{1,2}, 于海燕^{1,2}, 俞志明¹, 宋秀贤¹, 曹西华¹, 袁涌铨¹

(1. 中国科学院 海洋研究所 海洋生态与环境科学重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘要: 以蒸馏法为基础, 研究了适合海水中铵盐稳定氮同位素分析的预处理方法。对蒸馏法预处理过程中的最佳蒸馏时间、沸石的选取、铵盐最适浓度范围等分别进行改进和优化, 获得稳定、高效的海水中铵盐氮稳定同位素分析预处理方法。结果表明: 最佳蒸馏时间为 50 min, 铵盐的回收率为 (97±5.8)%。测定了不同沸石对不同浓度氨氮的吸附率, 筛选出酸性条件下铵氮吸附效率较高且稳定的康华科技沸石; 确定铵盐的最佳适用浓度范围为 2~10 μmol/L, 在该浓度范围内氮回收率 94%~99%, 氮分馏系数为 0.1‰~0.8‰。将此方法应用于长江口海域水样分析, 结果表明, 这一方法可以应用于河口中铵盐的氮同位素分析, 能够为河口中溶解态氮的来源及循环机理等研究提供有效信息。

关键词: 铵盐; 稳定氮同位素; 蒸馏法; 河口; 预处理方法

中图分类号: X132

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2013)12-0028-06

铵盐是生物可利用氮的重要形式之一, 是构成海洋中氮的生物地球化学循环的重要环节。由于不同氮稳定同位素参与循环过程的反应速率存在差异, 氮的生物地球化学循环过程中伴随着不同程度的分馏效应, 铵盐氮同位素变化特征对氮的生物地球化学过程具有重要指示作用^[1-3]。利用铵盐氮同位素特征结合其他参数可对水体中硝化作用、再矿化作用、厌氧氨氧化等过程进行研究^[4-5], 揭示水体中氮循环过程^[6], 判断水体中氮的来源^[7]等。

目前, 海水中铵盐氮稳定同位素分析预处理方法较少, 主要有化学转化法、氮扩散法和蒸馏法。化学转化法测定铵盐氮同位素优点是所需的铵盐浓度可低至 0.5 μmol/L, 但该方法实验过程中使用到如叠氮化物等剧毒化学试剂, 存在较大安全隐患^[8-10]; 氮扩散法虽然操作简便, 可一次性处理大批样品, 但该方法收集氨气所需时间较长^[11-13]; 蒸馏法是较为成熟、稳定的一种处理方法, 但实验操作较繁琐^[14-17]。Velinsky 等^[15-16]将蒸馏法成功应用于河口水体中铵盐和硝酸盐氮稳定同位素预处理方法中。刘秀娟等^[18]建立了一套专门的蒸馏设备, 在国内首次将蒸馏法成功应用于海水中硝酸盐氮稳定同位素分析的预处理中。杨志等^[20]对硝酸盐氮同位素预处理方法进行了改进, 将氮吸收液浓缩干燥后结晶, 再测定晶体的氮同位素组成。

尽管在国外蒸馏法已成功应用于海水中硝酸盐及铵盐氮稳定同位素预处理过程, 但国内关于海水

中铵盐氮稳定同位素分析预处理的方法研究仍处于起步阶段, 仅有关于扩散法在测定天然水体铵氮同位素实验条件研究^[11], 这在一定程度上限制了海洋中氮的生物地球化学过程的研究。由于蒸馏法在预处理时, 不同蒸馏装置、试剂和实验条件下所需蒸馏时间及产生的分馏效应等存在一定差异^[20], 因此需对蒸馏法在铵盐氮同位素预处理方法(如蒸馏时间、最适铵盐浓度范围等)进行细致的摸索; 同时, 上述蒸馏法研究中^[18]所采用吸附铵盐的沸石产地为国外, 较难获得, 因此有必要从国内沸石筛选出吸附铵盐效果最佳的沸石, 最终建立一种适用性广、操作简便、处理效率理想的铵盐氮稳定同位素预处理方法。

本文以蒸馏法为基础, 研究了适合海水中铵盐稳定氮同位素分析的预处理方法。对蒸馏法预处理过程中的最佳蒸馏时间、沸石的选取、铵盐最适浓度范围、低浓度水样预处理方法分别进行改进和优化, 获得稳定、高效的海水中铵盐氮稳定同位素分析预处理方法。并将该方法成功应用于长江口水体铵盐氮稳定同

收稿日期: 2012-12-18; 修回日期: 2013-02-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(41276116); 国家基金委创新研究群体科学基金资助项目(41121064); 国家基础研究规划 973 项目(2010CB428706)

作者简介: 刘丽丽(1989-), 女, 江西萍乡人, 硕士研究生, 研究方向: 海洋环境科学, E-mail: liulili819@163.com; 俞志明, 通信作者, 研究员, 博士生导师, E-mail: zyu@qdio.ac.cn

位素分析, 研究该区域环境地球化学特征。

1 材料与方法

1.1 蒸馏时间的确定

采用刘秀娟等^[18]在硝酸盐氮同位素预处理方法研究中建立的装置, 但预处理方法与硝酸盐氮同位素预处理方法不同。铵盐氮同位素的预处理方法为: 取 300 mL 30 $\mu\text{mol/L}$ 氯化铵溶液置于 1L 蒸馏烧瓶中, 连接冷凝回流装置, 并在冷凝管下方用装有 15 mL 3 mmol/L HCl 的接收瓶接收馏出液, 打开磁力搅拌器缓慢搅拌, 通过氢氧化钠加液口加 5 mL 40% NaOH(*m/V*)溶液, 使水样 pH>10, 最后连接水蒸汽发生器蒸馏。蒸馏过程中, 为保证三口烧瓶液面始终保持平衡, 需通过滴瓶不断向水蒸汽发生器中加水, 同时冷凝管的末端必须伸入液面以下以防氨的损失。对水样分别蒸馏 35、40、50、60、70 min, 蒸馏结束后利用分光光度法测定馏出液的铵氮浓度, 计算铵氮回收率。

1.2 沸石筛选

选取辽宁葫芦岛康华科技沸石(KHKJ)、浙江缙云原野沸石(ZJYY)、淇方天沸石(QFT)、浙江神石沸石(ZZSS)以及刘秀娟等^[18]研究中所用国外的 UOP 沸石, 利用 QM-3SP04 型行星式球磨机研磨至 100 目备用。

将 50 mg 沸石加入 200 mL 50 $\mu\text{mol/L}$ 氯化铵溶液中, 搅拌 90 min 后将沸石过滤到 450 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧过的 GF/F 膜上, 测量滤液中剩余的氯化铵浓度, 计算沸石铵氮吸附率。选取吸附效果较好的沸石进行下一步实验。

测定所选取沸石在不同铵盐浓度和酸性条件下的沸石铵氮吸附率和氮分馏系数。设置氯化铵浓度为 10、50 $\mu\text{mol/L}$; 加盐酸(15 mL 3 mmol/L 盐酸)与不加盐酸对比组。实验方法如上所示, 过滤后的 GF/F 膜在氮气保护下 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘干, 收集 GF/F 膜上吸附了铵的沸石送入元素分析仪-同位素比质谱仪联机中(Flash EA1112 HT-Thermo Fisher DELTA V Advantage, 测定精度 $\delta^{15}\text{N}$: $\leq \pm 0.2\%$)测定氮同位素组成, 同时测量标准样品氯化铵固体的 $\delta^{15}\text{N}$, 计算氮同位素分馏系数。

1.3 最佳适用浓度范围的确定

配置 2~50 $\mu\text{mol/L}$ 氯化铵溶液进行回收率实验, 研究氯化铵浓度对氮回收率和氮分馏效应的影响。

蒸馏方法如 2.1 节所示, 在接收瓶中加入 50 mg 沸石、15 mL 3 $\mu\text{mol/L}$ HCl 和磁转子, 蒸馏过程中打开磁力搅拌器缓慢搅拌接收液。蒸馏结束后, 将接收瓶移出并加盖, 继续搅拌 1 h, 以确保沸石对铵氮的完全吸附。搅拌结束后, 将馏出液通过 450 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧过的 25 mm GF/F 膜过滤, 过滤后的 GF/F 膜处理方法如 2.2 节所示, 最后测定其氮同位素组成。

氮同位素测量时要求样品含氮量不低于 20 μg , 低浓度水样(<5 $\mu\text{mol/L}$)蒸馏一次无法收集到所需的含氮量, 因此需要进行多次蒸馏。低浓度水样的预处理方法参考刘秀娟等^[18]: 首次蒸馏后将沸石和馏出液过滤到 GF/F 膜上, 后续蒸馏的馏出液也通过此 GF/F 膜过滤, 氮气保护下烘干 GF/F 膜并测量其氮同位素组成。

1.4 现场样品分析

为研究该方法在天然水体中铵盐氮同位素特征的应用, 本研究在 2011 年 11 月(秋季)对长江口海域进行了现场调查, 调查区域如图 1 所示。采集 21-27 断面, 10-14 断面号站位水样, 各站位采样层数根据《海洋化学调查技术规程》^[21]确定。用 450 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧过的 GF/F 膜将水样过滤, 滤液储存于聚乙烯瓶中并加入氯仿, 置于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中冷冻, 带回实验室后样品处理及铵盐氮同位素测定方法同上。

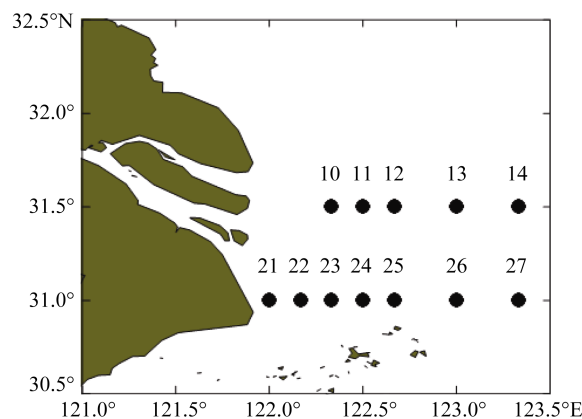


图 1 长江口采样站位分布图(图中圆点代表采样站位)

Fig.1 Location of sampling stations in the Changjiang River estuary (Each dot represents a survey station)

2 结果与讨论

2.1 最佳蒸馏时间的确定

如图 2 所示, 氮回收率随蒸馏时间增加而增加, 当蒸馏时间超过 50 min 以后, 氮回收率较高(97 $\pm$ 5.8)%且趋于稳定, 差异不显著($P<0.05$)。因此, 确定最佳蒸馏时间为 50 min。这与 Velinsky 等^[16]研

究中确定的最佳蒸馏时间有差异, Velinsky 等^[16]发现最佳蒸馏时间为 36 min, 回收率为 $(103\pm5.4)\%$ 。分析原因认为是蒸馏装置、试剂和实验条件的不同所致, Velinsky 研究中水样 pH 调节至 9.5 左右, 在 Labconco 快速凯氏蒸馏装置中蒸馏, 而本研究中加入氢氧化钠使水样 $\text{pH}>10$, 并采用刘秀娟等^[18]建立的实验装置蒸馏。

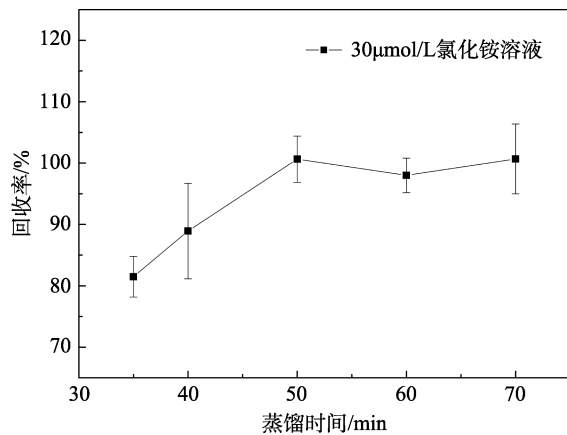


图2 不同蒸馏时间条件下氯化铵的回收率曲线

Fig.2 Recovery line of ammonium-nitrogen with different distillation time

2.2 沸石筛选

蒸馏法预处理铵盐氮同位素时铵氮的吸收及转化方法目前有两种: 第一种是用稀盐酸或稀硫酸吸收铵盐后, 将铵盐浓缩为氯化铵晶体, 或用次溴酸盐将硫酸铵转化为氮气进行测定^[20], 此方法所需时间较长, 易引入污染; 第二种是稀盐酸吸收铵盐氮后, 将铵盐吸附于沸石中, 测定沸石中铵盐的氮稳定同位素比值^[18], 此方法操作简便, 但不同沸石吸附效果不同, 样品 $\delta^{15}\text{N}$ 值可能会发生变化, 因此需要对沸石进行筛选。综合两种方法优缺点, 选定第二

种方法, 并对沸石进行筛选, 选取一种铵盐吸附效率高且稳定的沸石。

各沸石的铵氮吸附率如图 3 所示。其中, QFT 沸石、ZZSS 沸石、ZJYY 沸石的铵氮吸附效果较差, 吸附率均小于 70%; 而 KHKJ 沸石与 UOP 沸石对铵盐的吸附效果较好, 均大于 90%。因此, 选取 KHKJ 和 UOP 两种沸石中进行更深一步研究。

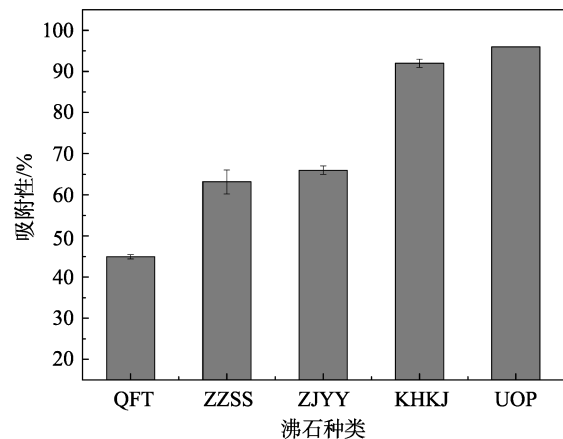


图3 不同种类沸石的吸附效率

Fig.3 Adsorption efficiency of different zeolite

由于铵盐氮同位素预处理过程中要求沸石在酸性环境中对低浓度铵氮有较快的吸附速率和较高的吸附量, 且吸附前后氮同位素分馏系数小。因此, 测定 KHKJ 沸石和 UOP 沸石在不同氯化铵浓度及酸性环境下的铵氮吸附率及氮分馏系数。结果发现, KHKJ 沸石在不同氯化铵浓度和酸性条件下的铵氮吸附效果稳定, 氮分馏系数相差不大, 为 0.6‰左右; 而 UOP 沸石在各条件下铵氮吸附效果不够稳定, 在加盐酸组吸附低浓度氯化铵时氮分馏系数较大 (-1.68%)(表 1)。因此, 选取吸附效果较好且稳定的 KHKJ 沸石作为吸附用沸石。

表 1 不同浓度和酸性条件下, KHKJ 和 UOP 沸石的吸附率及分馏系数

Tab.1 Adsorption and the isotopic fractionation of KHKJ and UOP zeolite

沸石种类	氯化铵浓度($\mu\text{mol/L}$)		沸石吸附率(%)	分馏系数(‰)
KHKJ	50	不加盐酸	92 $\pm$ 1	-0.50 $\pm$ 0.16
		加盐酸	82 $\pm$ 1	-0.79 $\pm$ 0.27
	10	不加盐酸	98 $\pm$ 1	-0.70 $\pm$ 0.07
		加盐酸	81 $\pm$ 0.4	-0.66 $\pm$ 0.05
UOP	50	不加盐酸	96 $\pm$ 0	-0.18 $\pm$ 0.19
		加盐酸	91 $\pm$ 0	-0.78 $\pm$ 0.03
	10	不加盐酸	99 $\pm$ 0	-0.70 $\pm$ 0.11
		加盐酸	29 $\pm$ 1	-1.68 $\pm$ 0.33

2.3 蒸馏法最佳适用浓度范围的确定

根据海水中铵盐的浓度分布范围, 配制 2~50 $\mu\text{mol/L}$ 不同浓度的氯化铵溶液, 进行氮回收率实验, 并计算蒸馏法导致的氮分馏系数。结果发现: 氯化铵浓度为 2~50 $\mu\text{mol/L}$ 时, 氮回收率均较高, 为 92%~100%; 氮同位素分馏系数随氯化铵浓度的升高而升高(0.1‰~1.2‰)(表 2)。氯化铵浓度为 2~10 $\mu\text{mol/L}$ 时, 蒸馏过程产生的氮分馏系数较小(0.1‰~0.8‰)。由于海水中铵盐的浓度大部分低于 10 $\mu\text{mol/L}$, 且 Velinsky 等^[15]认为氮分馏系数低于 1.7‰可不用校正。所以该方法适用于海水中溶解态铵盐氮同位素预处理。

表 2 不同氯化铵浓度溶液的分馏系数

Tab. 2 Isotopic fractionation of ammonium-nitrogen with different concentration of NH_4Cl

氯化铵浓度($\mu\text{mol/L}$)	回收率(%)	分馏系数(‰)
50	92±6.9	1.3±0.3
30	101±3.8	1.1±0.15
10	94±1.8	0.8±0.14
5	98±2.2	0.6±0.17
2	99±3.2	0.1±0.16

2.4 现场样品的处理

以上实验结果表明, 蒸馏法可满足海水中铵盐

氮稳定同位素预处理要求, 确定了最佳蒸馏时间为 50 min, 铵盐氮稳定同位素预处理时铵盐最佳适用浓度范围为 2~10 $\mu\text{mol/L}$, 在该浓度范围内氮回收率 94%~99%, 氮分馏系数为 0.1‰~0.8‰。具有较高的准确度和精确度。

为验证方法对现场样品处理过程中的有效性, 利用蒸馏法测定 2011 年 11 月长江口的铵盐氮稳定同位素组成, 并与其他预处理方法所测定的水体铵盐氮稳定同位素组成进行比较。结果如表 3 所示, 长江口铵盐氮稳定同位素值介于 -1.84‰~13.27‰, 与瓦阔伊特湾(扩散法)及加利利海湖(化学转化法)水域中铵盐氮稳定同位素值范围接近, 这表明利用蒸馏法对现场样品铵盐氮同位素预处理是有效的。研究发现长江口中铵盐氮稳定同位素平均值较低(3.15‰), 推断是秋季水体有机氮的矿化再生所导致。于海燕等(未发表)研究了长江口硝酸盐的氮同位素值特征, 发现秋季 $\delta^{15}\text{NO}_3$ 相对其他季节偏低(<0‰), 并推论这种现象是氮的再生所导致的。Velinsky 等^[15]研究了特拉华河口秋季铵盐氮稳定同位素分布特征, 发现铵盐氮稳定同位素值偏低, 也认为是由氮的再生所导致的。以上结果表明, 本研究建立的蒸馏法可以应用于天然海水中铵盐氮稳定同位素分析的预处理中, 并应用于河口海域中的实际问题分析, 为判断河口水体中的氮循环机理提供有效信息。

表 3 长江口海域与其他水域水体中铵盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值比较

Tab.3 Comparison of $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ in seawater at the Changjiang River estuary with other different waters

水域	$\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$	预处理方法	参考文献
瓦阔伊特湾	-3.0~13.4	扩散法	[23]
斯海尔德河口	10~70	简化扩散法	[24]
特拉华河口	18~42	蒸馏法	[15]
加利利海湖	2.7‰ ~ 15.4 ‰	化学转化法	[9]
长江口秋季	-1.84‰~13.27‰	蒸馏法	本文

3 结论

对天然海水中溶解态铵盐的氮稳定同位素预处理方法进行了改进: 确定最佳蒸馏时间为 50 min; 选取酸性条件下铵氮吸附效率高且稳定的 KHYJ 沸石为实验用沸石; 确定最适铵盐浓度范围为 2~10 $\mu\text{mol/L}$ 。

将该方法成功应用于长江口秋季水体中铵盐氮同位素特征研究中, 发现其分布范围为 -1.8‰~13.3‰, 揭示海域中发生了矿化作用, 为判断水体中的氮循环机理提供有效信息。

参考文献:

- [1] Peterson B J, B Fry. Stable isotopes in ecosystem studies[J]. Annual Review of Ecology and Systematics, 1987, 18: 293-320.
- [2] Brandes Jay A, Devol Allan H, Deutsch Curtis. New Developments in the Marine Nitrogen Cycle[J]. Chemical Reviews, 2007, 107: 577-589.
- [3] Steele J H, Thorpe S A, Karl DM, et al. Marine Chemistry & Geochemistry: A Derivative of the Encycloped-ia of Ocean Sciences[M]. Italy: Elsevier. 2009:

- 549-563.
- [4] Klotz M G, Stein L Y. Research on nitrification and related processes[M]. USA: Academic Press New York. 2011: 308-320.
- [5] York J K, Tomasky G, Valiela I, et al. Isotopic approach to determining the fate of ammonium regenerated from sediments in a eutrophic sub-estuary of Waquoit Bay, MA[J]. Estuaries and coasts, 2010, 33(5): 1069-1079.
- [6] Beman J M, Chow C E, King A L, et al. Global declines in oceanic nitrification rates as a consequence of ocean acidification[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2011, 108(1): 208-213.
- [7] Sugimoto R, Kasai A, Fujita K, et al. Assessment of nitrogen loading from the Kiso-Sansen Rivers into Ise Bay using stable isotopes[J]. Journal of oceanography, 2011, 67(2): 231-240.
- [8] McIlvin M R, Altabet M A. Chemical conversion of nitrate and nitrite to nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotopic analysis in freshwater and seawater[J]. Analytical Chemistry, 2005, 77(17): 5589-5595.
- [9] Lin Zhang, Altabet M A, Wu T, et al. Sensitive Measurement of $\text{NH}_4^+ \text{ }^{15}\text{N}/^{14}\text{N}(\delta^{15}\text{NH}_4^+)$ at Natural Abundance Levels in Fresh and Saltwaters[J]. Analytical Chemistry, 2007, 79: 5297-5303.
- [10] 杨志, 陈敏, 曹建平, 等. 海水硝酸盐氮、氧同位素组成研究进展[J]. 地球科学进展, 2012, 27(3): 268-275.
- [11] 胡婧, 刘卫国. 扩散法—测定天然水体铵态氮同位素实验条件研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2010, 29(001): 31-37.
- [12] Holmes R M, McClelland J W, Sigman D M, et al. Measuring $^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ in marine, estuarine and fresh waters: An adaptation of the ammonia diffusion method for samples with low ammonium concentrations[J]. Marine Chemistry, 1998, 60(3): 235-243.
- [13] Diaconu C, Brion N, Elskens M, et al. Validation of a dynamic ammonium extraction technique for the determination of ^{15}N at enriched abundances[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 554(1): 113-122.
- [14] Bremner J M, Keeney D R. Steam distillation methods for determination of ammonium, nitrate and nitrite[J]. Analytica Chimica Acta, 1965, 32: 485-495.
- [15] Velinsky D J, Pennock J R, Sharp J H, et al. Determination of the Isotopic Composition of Ammonium Nitrogen at the Natural Abundance Level from Estuarine Waters[J]. Marine Chemistry, 1989, 26(4): 351-361.
- [16] Horrigan S G, Montoya J P, Nevinsb J L, et al. Natural Isotopic Composition of Dissolved Inorganic Nitrogen in the Chesapeake Bay[J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 1990, 30(4): 393-410.
- [17] Wu J, Calvert S E, Wong C S. Nitrogen isotope variations in the subarctic northeast Pacific: relationships to nitrate utilization and trophic structure[J]. Deep Sea Research, 1997, 44(2): 287-314.
- [18] 刘秀娟, 俞志明, 宋秀贤, 等. 海水中溶解态硝酸盐的氮同位素分析的预处理方法[J]. 分析化学, 2009, 37(5): 643-647.
- [19] Liu Xiujuan, Yu Zhiming, Song Xiuxian, et al. The nitrogen isotopic composition of dissolved nitrate in the Yangtze River(Changjiang) estuary, China[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2009, 85: 641-650.
- [20] 杨志, 陈敏. 天然海水硝酸盐氮同位素组成的蒸馏法测定[J]. 海洋学报, 2012, 34(3): 72-79.
- [21] 暨卫东. 海洋化学调查技术规程[M]. 北京: 海洋出版社, 2006: 3-4.
- [22] 姜霞, 周小宁, 丁明玉. 天然沸石及改性沸石去除低浓度氨氮的研究[J]. 环境科学研究, 2008, 21(5): 37-42.
- [23] York J K, Tomasky G, Valiela I, et al. Stable isotopic detection of ammonium and nitrate assimilation by phytoplankton in the Waquoit Bay estuarine system[J]. Limnology and Oceanography, 2007, 52(1): 144-155.
- [24] De Brabandere L, Brion N, Elskens M, et al. $\delta^{15}\text{N}$ dynamics of ammonium and particulate nitrogen in a temperate eutrophic estuary[J]. Biogeochemistry, 2007, 82(1): 1-14.

Pretreatment method for nitrogen isotopic composition determination of dissolved ammonium-nitrogen in estuarine waters

LIU Li-li^{1,2}, YU Hai-yan^{1,2}, YU Zhi-ming¹, SONG Xiu-xian¹, CAO Xi-hua¹, YUAN Yong-quan¹

(1. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Received: Dec., 18, 2012

Key words: ammonium; stable nitrogen isotope; distillation; estuary; pretreatment

Abstract: A pretreatment method was developed for determination of nitrogen isotopic composition in ammonium based on the rapid steam distillation method. Ammonium was enriched by distillation in alkaline environment and collected on zeolite. The stable nitrogen isotope ratio in dissolved ammonium was obtained by detecting the filtered and dried zeolite. The optimal distillation time, appropriate zeolite, and optimal concentration range of NH_4Cl were characterized. The optimal distillation time was 50 min and the average recovery of samples was $(97 \pm 5.8)\%$. The optimality zeolite was determined by measurement of the adsorption efficiency of different zeolites under acid conditions. The optimal concentrations of ammonium was $2 \sim 10 \mu\text{mol/L}$ with a ammonium recovery rate of $94\% \sim 100\%$, and the isotopic fractionation was $0.1\% \sim 0.8\%$. This method was successfully applied to samples collected from the Changjiang River estuary. The method is suitable for $\delta^{15}\text{N}$ analysis of dissolved ammonium in seawaters, and could provide valuable information about the source and cycle mechanism of dissolved nitrogen in estuary waters.

(本文编辑: 康亦兼)