

Automatische Bestimmung von N und C Isotopenverhältnissen in festen und flüssigen Proben mittels Quadrupolmassenspektrometrie

Quadrupol-Massenspektrometer sind kostengünstige Massenspektrometer von kompakter robuster Bauart. Sie weisen einen großen dynamischen Messbereich bei hoher Empfindlichkeit auf. Sie sind daher eine lohnenswerte Alternative zu den klassischen magnetischen Sektorfeld-Massenspektrometern für die Online-Bestimmung der Isotopen Häufigkeit der leichten Elemente von isotopisch angereicherten Proben wie die Beispiele für ^{13}C und ^{15}N zeigen.

Stabile Isotope der leichten Elemente sind ein sehr effizientes methodisches Werkzeug bei der Lösung verschiedenster Forschungsaufgaben in Chemie, Biochemie/Medizin und Umwelt. Einen Schwerpunkt bilden dabei die Isotope der wichtigen Bioelemente ^{13}C und ^{15}N sowohl in ihrer natürlichen Isotopenvariation als auch in isotopisch angereicherter Form (Markierung = Tracer) zur Verfolgung des Schicksals eines Elementes, einer Elementspezies oder einer Komponente in einem komplexen System.

Die Bestimmung der Isotopenverhältnisse $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ bzw. $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ und damit der Isotopen Häufigkeit a in At.-% oder $\delta\%$ erfolgt mittels Isotopenverhältnis-Massenspektrometern (Isotope Ratio – IRMS). Traditionell handelt es sich dabei häufig um magnetische Sektorfeldgeräte. Diese Massenspektrometer weisen heute, auch in Online-Kopplung mit Geräten zur automatischen Probenpräparation und -dosierung, eine sehr

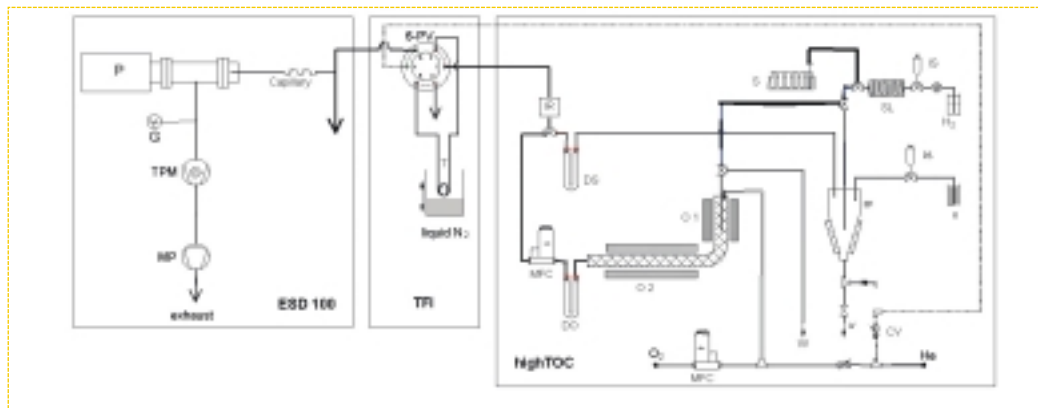


Abb. 1: Schematische Darstellung der Online-Kopplung des highTOC-Analysators mit dem QMS ESD 100 über das „Trap and Flush“ Interface TFI (benutzte Ofenlinie O1-O2 des highTOC ist verstärkt gezeichnet)

Tab. 1: ^{15}N -Bestimmung von anorganischen N-Verbindungen in wässrigen Proben mittels SPINMAS: Methoden und Leistungsparameter

| N-Verbindung | Umgewandelt zu | Mit Reaktionsreagenz | Nachweisgrenze ng N | Erfassungsgrenze bei ≥ 1 At.-% $\mu\text{g N}$ | n. H. $\mu\text{g N}$ |
|--------------|----------------------|--|---------------------|---|-----------------------|
| Ammonium | N_2 | NaClO/NaOH | 1000 | 5 | 20 |
| Nitrit | NO | $\text{NaI}/\text{H}_3\text{PO}_4$ | 10 | 0,1 | 1 |
| Nitrat | NO | VCl_3/HCl | 100 | 1 | 5 |
| Hydroxylamin | N_2O | $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ | 200 | 2 | 10 |

hohe Präzision von besser 1 % auf. In vielen Fällen ist jedoch eine so hohe Präzision nicht erforderlich. Das ist immer dann der Fall, wenn es sich um isotopisch angereicherte Proben biologischer Herkunft handelt. Da die relative biologische Streuung in der Regel größer 25 % ist, wäre eine Messpräzision ≤ 3 % relative Standardabweichung (RSTD) ausreichend. Diese Präzision ist auch mit Quadrupol-Massenspektrometern (QMS) ohne Schwierigkeiten erreichbar, sodass sie sich auch zur Isotopenbestimmung derartiger Proben eignen. QMS bieten gegenüber den Sektorfeldgeräten einige Vorteile:

- robuste, kompakte Bauweise
- einfache Bedienung
- nicht so kostenintensiv in Anschaffung und Betrieb
- schnelle Messungen im msec-Bereich von ppm – %-Bereich

- größere Mess-Dynamik
- quasi-parallele Messung einer Vielzahl von Einzelmassen
- höhere Messempfindlichkeit, das bedeutet geringerer Substanzbedarf

Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich die QMS besonders für die Online-Analytik. Im Folgenden sollen erprobte Online-Anwendungen von modernen QMS für die Isotopenanalytik von ^{13}C und ^{15}N vorgestellt werden.

Anwendungsbeispiele

Automatische und simultane Bestimmung von ^{13}C und ^{15}N im Gesamtkohlenstoff bzw. -stickstoff
Die Bestimmung der Isotopen Häufigkeiten von ^{13}C und ^{15}N im Gesamtkohlenstoff bzw. -stickstoff ist eine ständig wiederkehrende analytische Aufgabe bei der Anwendung dieser stabilen Isotope in biologischen Systemen. Sehr effizient erfolgt das heute routinemäßig durch Kopplung

eines Elementanalysators (EA) mit einem geeigneten Massenspektrometer, z.B.: einem QMS. Dazu wird dieses mit einem geeigneten EA über ein einfaches „Open Split“ und Einlasssystem zur Reduzierung des EA-Ausgangdrucks auf den Ionenquellen-Innendruck gekoppelt. So wurde bereits vor mehreren Jahren erfolgreich ein EA Vario EL (Elementar Analysensysteme Hanau, Deutschland) mit einem QMS der damaligen Firma Balzers AG, Liechtenstein, gekoppelt. [1] Mit dem neu entwickelten QMS ESD 100 (InProcess Instruments Bremen, Deutschland) werden bei der routinemäßigen Bestimmung der ^{13}C - und ^{15}N -Häufigkeiten in Boden- und Pflanzenproben Präzisionen für ^{15}N von $\leq 0,2$ % RSTD erzielt, was einer Nachweisgrenze von 0,003 At.-% excess (8‰ in δ -Notation) entspricht. Für ^{13}C beträgt die Präzision $\leq 0,05$ % RSTD, was einer

Keywords

Quadrupol-Massenspektrometer, Stabile Isotope, Tracerexperimente, Speziesanalytik

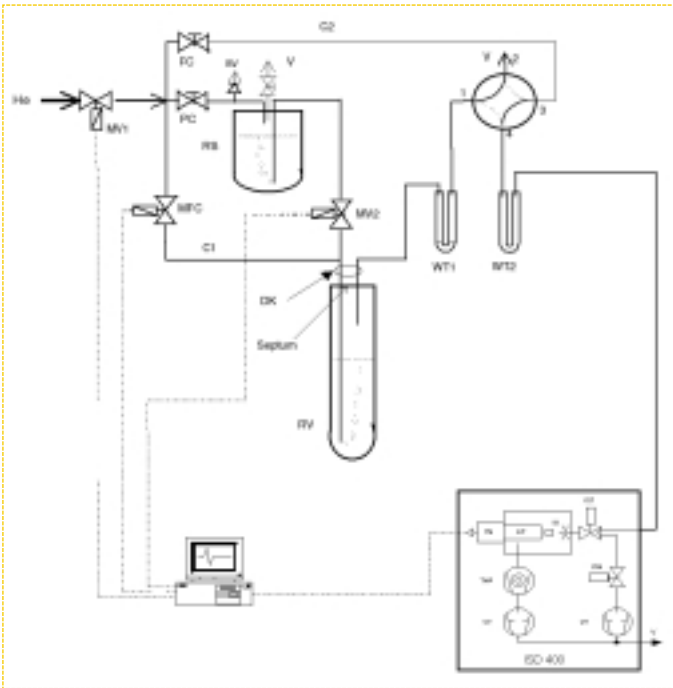


Abb. 2: Schematischer Aufbau des SPINMAS-Systems (Sample Preparation for Inorganic Nitrogen)

Nachweisgrenze von 0,002 At.-% excess (2‰ in δ -Notation) ergibt.

Ein Einsatz von Wasserproben mit geringen N- und C-Gehalten, die Probenvolumina von >0,1 ml erfordern, direkt in der EA-MS-Kopplung ist nicht praktikabel. Eine Möglichkeit zur Lösung dieses Problems bietet die Online-Kopplung eines TOC-Analysators mit katalytischer Verbrennung des gelösten Kohlenstoffs und Stickstoffs zu CO_2 bzw. NO mit einem QMS. Der TOC-Analysator highTOC (Elementar Analysensysteme Hanau, Deutschland) ist für diesen Zweck besonders geeignet, da er weitestgehend die Bedingungen für eine QMS-Kopplung erfüllt bzw. diese durch geringfügige Modifikationen realisierbar waren. Da die ^{15}N -Messung am NO erfolgt, ist zur Kopplung ein QMS mit hoher NO-Empfindlichkeit bei geringem NO-Untergrund ($m/z=30$) notwendig. Als geeignet erwiesen sich die QMS vom Typ ESD 100 und insbesondere ISD 400 (beide InProcess Instruments Bremen). Den Aufbau einer erprobten highTOC-ESD 100-Kopplung zeigt schematisch die Abbildung 1 [2].

Die mit dieser Anordnung erzielbare Empfindlichkeit beträgt:

^{15}N über NO: Nachweisgrenze: 2 $\mu\text{g N}$ entspricht 0,7 mg N/l.

Erfassungsgrenze für ^{15}N : 0,1 At.-% excess bei Dosierung von 50 $\mu\text{g N}$. Höhere N-Mengen ergeben geringere ^{15}N -Erfassungsgrenzen.

^{13}C über CO_2 : Nachweisgrenze: 5 $\mu\text{g C}$ entspricht 1,7 mg C/l.

Erfassungsgrenze für ^{13}C : 0,01 At.-% excess bei Dosierung von 20 $\mu\text{g C}$. Höhere C-Mengen ergeben geringere ^{13}C -Erfassungsgrenzen. Der Zeitbedarf für eine Messung beträgt max. 15 Minuten.

Reaction-Continuous Flow-QMS-System (SPINMAS)

Stand der Technik zur automatischen massenspektrometrischen Isotopenmessung ist das „Continuous Flow“-Regime. Dazu muss das betreffende Element der Probe, z.B. Stickstoff, in eine gasförmige Form überführt werden, um danach mittels eines Trägergasstromes zur Isotopenmessung in die Ionenquelle des MS transportiert zu werden. Neben der Verbrennung (siehe oben) eignen sich dafür auch selektive chemische Reaktionen.

Für die ^{15}N -Analytik von anorganischen N-Verbindun-

gen (Ammonium, Nitrit, Nitrat) in wässrigen Proben wurde nach diesem Prinzip eine Methode entwickelt, bei der der Stickstoff der jeweiligen Verbindung zu N_2 (aus Ammonium) bzw. NO (aus Nitrit, Nitrat) umgewandelt und dann mittels He in das QMS zur ^{15}N -Messung transportiert wird [3]. Die für das Nitrit, das gewöhnlich in sehr kleinen Konzentrationen vorliegt ($\mu\text{g N/l}$), notwendige hohe Messempfindlichkeit erfordert ebenfalls Massenspektrometer mit sehr hoher NO-Empfindlichkeit. Wie bereits vorstehend erläutert, erfüllen Instrumente vom Typ ESD 100 und noch besser ISD 400 diese Forderung.

Für die Automatisierung des gesamten Analysenverfahrens wurde eine spezielle Probenpräparationsvorrichtung SPIN (Sample Preparation for Inorganic Nitrogen-15) entwickelt, in der Computer gesteuert, die chemische Umwandlung des Analyten zu gasförmigen N-Verbindungen erfolgt [4]. Die Kopplung dieser SPIN-Einheit mit dem QMS ISD 400 ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Das Reaktionsgefäß RV bildet den zentralen Kern der SPIN-Einheit. Es handelt sich dabei um Headspace Vials von 20 ml Inhalt mit Septum und Schraubverschluss, in denen sich bis max. 10 ml Probe befinden können. Die Vials befinden sich in einem beheizbaren Probenbehalter, z.B. 222 XL Liquid Handler von Gilson zur automatischen Probenkonvertierung und -dosierung. Die Messung einer Probe dauert ca. 8 min. Die bisher erprobten Einzelmethoden mit den analytischen Parametern sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Literatur

- [1] Russow, R.; Goetz, A.: Arch. Agron. Soil Sci. 42, 349-359 (1998)
- [2] Russow, R.; Kupka, H.-J.; Goetz, A.; Apelt, B.: Isotopes Environ. Health Stud. 38, 215-225 (2002)

- [3] Russow, R.: Rapid Commun. Mass Spectrom. 13, 1334-1338 (1999)
- [4] Russow, R.; Schmidt, G.; Fischer, H.; Nitschke, W.: Verfahren und Vorrichtung zur automatischen ^{15}N -Bestimmung von Ammonium-, Nitrit- und Nitrat-Stickstoff in wässrigen Lösungen. Deutsches Patent 197 35 927, Deutsches Patent- und Markenamt, München, erteilt am 16.09.1999

Die Autoren

Dr. rer. nat. Rolf Russow

1978 Studium Radiochemie und Physikalische Chemie an der TU Dresden. Promotion auf dem Gebiet Selektivität und Mechanismen heterogen-katalysierter Kohlenwasserstoff-Reaktionen. Spezialisiert auf die Anwendung von Radionukliden und stabilen Isotopen in der chemischen, biochemischen und Umweltforschung. Nach langjähriger Tätigkeit in der Industrieforschung und in der Deutschen Akademie der Wissenschaften ist er heute als Senior Scientist im UFZ beschäftigt.

UFZ-Umweltforschungszentrum
Leipzig-Halle GmbH
Theodor-Lieser-Str. 4
06120 Halle
Fax: 0345/558-5449
E-Mail: Russow@bdf.ufz.de

Dr. rer. nat Adolf Götz

Studium der anorganischen Chemie an der Universität Regensburg und 1989 Promotion bei Prof. Heumann auf dem Gebiet der Analytischen Chemie. Nach Abschluss der Promotion folgte er einer Einladung des IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements) als Scientific Visitor nach Brüssel. 1990 Eintritt in die Balzers AG. Die Gruppe Prozessgasmassenspektrometrie wurde 1997 unter seiner Federführung zur InProcess Instruments GmbH ausgegliedert. Seit 1998 führt Götz diese Leitungsfunktion bei InProcess Instruments in Bremen verantwortlich weiter.

IPI InProcess Instruments
Gesellschaft für Prozessanalytik mbH
Otto-Lilienthal-Str. 16
28199 Bremen
Fax: 0421/5259310
mail@in-process.com
www.in-process.com