



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109734063 B

(45) 授权公告日 2022.02.08

(21) 申请号 201811637408.4

CN 109001290 A, 2018.12.14

(22) 申请日 2018.12.29

W. Eschenbach et al..Predicting the denitrification capacity of sandy aquifers from in situ measurements using push-pull ^{15}N tracer tests.

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109734063 A

《Biogeosciences Discuss.》.2014,第11卷第16527-16572页.

(43) 申请公布日 2019.05.10

(73) 专利权人 中国科学院沈阳应用生态研究所

地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路72号

刘冬伟等.铵盐和硝酸盐稳定同位素丰度测定方法及其应用案例.《应用生态学报》.2017,第28卷(第7期),第2353-2360页.

(72) 发明人 宫平 武志杰 张丽莉 李东坡

宋玉超 薛妍 武开阔 杨立杰 崔亚兰

孙建飞等. ^{15}N 标记土壤连续培养过程中扩散法测定.《生态学杂志》.2014,第33卷(第9期),第25742580页.

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

Charline Orioux et al..Changes in $^{15}\text{N}_3\text{O}$ -Availability and Transpiration Rate Are Associated With a Rapid Diurnal Adjustment of Anion Contents as Well as ^{15}N and Water Fluxes Between the Roots and Shoots.《Frontiers in Plant Science》.2018,第9卷第1-18页.

(51) Int.Cl.

C01B 21/22 (2006.01)

审查员 牛永山

(56) 对比文件

CN 103130203 A, 2013.06.05

CN 104084042 A, 2014.10.08

CN 1986391 A, 2007.06.27

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种制备具有确定 ^{15}N 丰度 N_2O 的方法

(57) 摘要

本发明属于化学技术领域,具体地说是一种简便地制备具有确定 ^{15}N 丰度 N_2O 的方法。本发明操作简单,成本经济,可在实验室内进行,提出利用具有确定 ^{15}N 丰度的硝酸钾或硝酸钠为底物,获得具有确定丰度的 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 气体,可根据需要制备具体丰度的 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 气体。采用该法制得的 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 气体可用于氮循环的研究,进行定量和定性的检测,结果准确度和精确度高。

CN 109734063 B

1. 一种制备具有确定¹⁵N丰度N₂O的方法,其特征在于,

将20mg N L⁻¹的K¹⁵NO₃或Na¹⁵NO₃溶液与质量浓度为20%的TiCl₃ 或Ti₂(SO₄)₃两个溶液,混匀于玻璃瓶中,盖严压紧轻摇,室温静置5-12h,从其上部抽取气体转移于另一个密封真空底部已加KOH或NaOH颗粒的玻璃瓶中,室温下静置24h-48h,即得¹⁵N₂O气体;所述的K¹⁵NO₃或Na¹⁵NO₃的¹⁵N丰度为50-90。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

- 1) 量取20-60 ml 20mg N L⁻¹ K¹⁵NO₃或Na¹⁵NO₃溶液于玻璃瓶中;
- 2) 准备好丁基塞和封口铝圈;
- 3) 向盛有K¹⁵NO₃溶液的玻璃瓶中加入1-3 ml的三氯化钛或Ti₂(SO₄)₃试剂;
- 4) 立刻盖好丁基塞,并用压盖机对其进行封口;
- 5) 轻微摇动使其混匀;
- 6) 静置5-12小时,让其反应完全;
- 7) 准备带丁基塞的20ml玻璃瓶,在底部加入氢氧化钾或NaOH颗粒2-4颗;
- 8) 将步骤7)的玻璃瓶盖上丁基塞并将铝圈压好盖严;
- 9) 将步骤8)的玻璃瓶抽真空;
- 10) 从步骤6)的玻璃瓶中抽取上部气体20ml,转移入步骤9)中的玻璃瓶中;
- 11) 步骤10)的玻璃瓶,室温下静置24h-48h,得¹⁵N₂O。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所制备的具有确定浓度的¹⁵N₂O气体可以稀释上机测定出具体浓度,用于氮循环过程的定性和定量研究。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,

加入2-4颗的KOH或NaOH颗粒。

一种制备具有确定¹⁵N丰度N₂O的方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学技术领域,具体地说是一种简便地制备具有确定¹⁵N丰度 N₂O的方法。

背景技术

[0002] N同位素示踪技术是研究氮素循环的有效方法之一,通过示踪技术我们可以更好地区分氮循环周转的各个过程的速率和通量,进而能够定性和定量地观测氮循环的周转。目前N₂O气体的制备方法主要有硝酸铵的热分解法、氨的接触氧化法和微紫青霉菌法,以上方法均具有一定的局限性,例如安全隐患、合成纯度不够、原材料不稳定、操作复杂等问题。

[0003] 而在实验室内如何快速、安全、便捷地制备具有确定¹⁵N丰度N₂O气体,这也是从事该领域的工作人员急需解决的实际问题。经研究,三价钛可与硝酸盐反应生成N₂O气体,后者在强碱类物质的作用下,去除杂质(NO和NO₂),最终得到N₂O气体。而硝酸盐的¹⁵N丰度决定了N₂O气体的¹⁵N丰度,可按需选择不同¹⁵N丰度的硝酸盐进行制备。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种制备具有确定¹⁵N丰度N₂O的方法,以促进通过¹⁵N同位素示踪法测量氮循环。本发明操作简单,成本经济,可在实验室内进行,提出利用具有确定¹⁵N丰度的硝酸盐在三价钛的作用下,制得具有确定¹⁵N丰度N₂O的方法。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0006] 本发明在于提供一种简便快捷制备具有确定丰度的¹⁵N₂O方法,所述方法包括以下步骤:

[0007] 将20mg N L⁻¹的K¹⁵NO₃或Na¹⁵NO₃溶液与质量浓度为20%的TiCl₃或 Ti₂(SO₄)₃两个溶液,混匀于玻璃瓶中,盖严压紧轻摇,室温静置5-12h,从其上部抽取气体转移于另一个密封真空底部已加KOH或NaOH颗粒(2-4颗)的玻璃瓶中,室温下静置24h-48h,即得¹⁵N₂O气体。

[0008] 1) 量取20-60ml 20mg N L⁻¹K¹⁵NO₃或Na¹⁵NO₃溶液于带丁基塞的120ml 玻璃瓶中;

[0009] 2) 准备好丁基塞和封口铝圈;

[0010] 3) 向盛有K¹⁵NO₃溶液的玻璃瓶中加入1-3ml的三氯化钛或Ti₂(SO₄)₃试剂;

[0011] 4) 立刻盖好丁基塞,并用压盖机对其进行封口;

[0012] 5) 轻微摇动使其混匀;

[0013] 6) 静置5-12小时,让其反应完全;

[0014] 7) 准备带丁基塞的20ml玻璃瓶,在底部加入氢氧化钾或NaOH颗粒2-4 颗;

[0015] 8) 将步骤7)的玻璃瓶盖上下丁基塞并将铝圈压好盖严;

[0016] 9) 将步骤8)的玻璃瓶抽真空;

[0017] 10) 从步骤6)的玻璃瓶中抽取上部气体(主要是N₂O,还有少量的NO和 NO₂) 20ml,转移入步骤9)中的玻璃瓶中;

[0018] 11) 步骤10)的玻璃瓶,室温下静置24h-48h,得¹⁵N₂O。

[0019] 12) 可对步骤11制得的 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 进行稀释,并上机测定其浓度和 ^{15}N 丰度。所制备的具有确定浓度的 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 气体可以稀释上机测定出具体浓度,用于氮循环过程的定性和定量研究。

[0020] 本发明原理为:硝酸根离子在三价钛的作用下还原为 NO_2 、 NO 和 N_2O ,后者在氢氧化钾的作用下净化为 N_2O 。而制得 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 的 ^{15}N 丰度与所选用的硝酸盐中 ^{15}N 丰度几乎一致(空气中有少许 ^{15}N)。

[0021] 本发明的创新之处主要是与现有制备 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 的方法相比,更为安全(硝酸铵热解法,硝酸铵在加热过程中温度过高易爆炸)、便捷(相比青霉菌反硝化生成法,更简单操作)、经济(所选用试剂均较为经济,所需试验器材均为常规器材,无需菌种和高昂的设备),以具有确定 ^{15}N 丰度的硝酸钾或硝酸钠为底物,获得具有确定丰度的 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 气体,可根据需要制备具体丰度的 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 气体。采用该法制得的 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 气体可用于氮循环的研究,进行定量和定性的检测,结果准确度和精确度高。

附图说明

[0022] 图1为不同 ^{15}N 丰度 KNO_3 产生的 N_2O 的 ^{15}N 丰度的标准曲线。

具体实施方式

[0023] 试剂配制

[0024] 1. K^{15}NO_3 溶液 (20mg N L^{-1}):称取 $136\text{mg K}^{15}\text{NO}_3$ 于蒸馏水中,定容至 1L 。

[0025] 2. 三氯化钛溶液 (20%):称取 10g 三氯化钛于蒸馏水中,定容至 50ml 。

[0026] 3. 氢氧化钾颗粒,2-4颗。

[0027] 实施例1

[0028] 将 $20\text{ml } 20\text{mg N L}^{-1}$ 的 K^{15}NO_3 溶液与 1ml 的质量浓度为20%的 TiCl_3 溶液,混匀于 120ml 的带丁基塞的玻璃瓶中,盖严压紧轻摇,静置 5h 以上,从其上部抽取 20ml 气体转移于另一个密封真空底部已加 KOH 颗粒的 20ml 玻璃瓶中,静置 24h 以上,即得 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 气体。其丰度基本与所选用的 K^{15}NO_3 丰度一致,但需稀释后上机测定其浓度和 ^{15}N 丰度。试验结果如下:

[0029] 表1:不同 ^{15}N 丰度 KNO_3 产生的 N_2O 的 ^{15}N 丰度及 N_2O 浓度

[0030]

K^{15}NO_3 的 ^{15}N 丰度	N_2O 的 ^{15}N 丰度	N_2O 浓度 (ppm)
0	0.36%	615
10	10.08%	596
50	50.03%	622
90	90.01%	668

[0031] 实施例2

[0032] 将 $20\text{ml } 20\text{mg N L}^{-1}$ 的 $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$ 溶液与 $1\text{ml } 20\%$ 的 TiCl_3 溶液,混匀于 120ml 的带丁基塞的玻璃瓶中,盖严压紧轻摇,静置 5h 以上,从其上部抽取 20ml 气体转移于另一个密封真空底部已加 NaOH 颗粒的 20ml 玻璃瓶中,静置 24h 以上,即得 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 气体。其丰度基本与所选用的 $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$ 丰度一致,但需稀释后上机测定其浓度和 ^{15}N 丰度。

[0033] 实施例3

[0034] 将 $20\text{ml } 20\text{mg N L}^{-1}$ 的 K^{15}NO_3 溶液与 $1\text{ml } 20\%$ 的 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液,混匀于 120ml 的带丁基塞的玻璃瓶中,盖严压紧轻摇,静置 5h 以上,从其上部抽取 20ml 气体转移于另一个密

封真空底部已加KOH颗粒的20ml玻璃瓶中,静置24h以上,即得 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 气体。其丰度基本与所选用的 K^{15}NO_3 丰度一致,但需稀释后上机测定其浓度和 ^{15}N 丰度。

[0035] 实施例4

[0036] 将40ml 20mg N L^{-1} 的 $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$ 溶液与2ml 20%的 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液,混匀于 120ml的带丁基塞的玻璃瓶中,盖严压紧轻摇,静置5h以上,从其上部抽取20ml 气体转移于另一个密封真空底部已加NaOH颗粒的20ml玻璃瓶中,静置24h以上,即得 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 气体。其丰度基本与所选用的 $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$ 丰度一致,但需稀释后上机测定其浓度和 ^{15}N 丰度。

[0037] 通过上机测定本法制得的 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 气体浓度及丰度,发现当所选试剂的 ^{15}N 丰度越高,所制的 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 气体 ^{15}N 丰度吻合度越高,而 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 气体浓度基本在 500-700ppm,这一浓度范围足以满足大部分试验需要,可按需进行稀释,进而制得合适浓度的 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 气体。

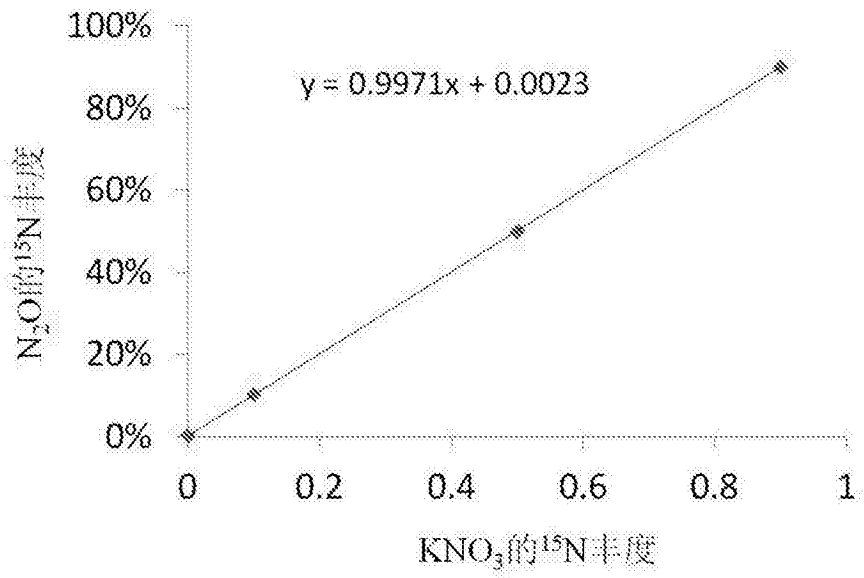


图1