

大气甲醛稳定碳同位素分析方法研究

余应新¹, 文晟², 冯艳丽¹, 毕新慧², 王新明², 盛国英^{1, 2}, 傅家谟^{1, 2*}

(1. 上海大学环境与化学工程学院环境污染与健康研究所, 上海 200072; 2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广州 510640)

摘要: 利用气相色谱/燃烧/同位素比值质谱(GC/C/IRMS)技术, 采用 2, 4-二硝基苯肼(DNPH)衍生化, 初步研究了单体化合物稳定碳同位素方法研究大气甲醛来源问题. 根据不同同位素组成的甲醛与 DNPH 反应, 模拟大气采样, 具体讨论了甲醛与 DNPH 衍生化过程的同位素效应及分析方法的重现性与精确度. 结果表明, 每个甲醛 2, 4-二硝基苯肼样品分析的最大标准偏差为 0.3‰; 不同同位素组成的甲醛衍生化产物甲醛 2, 4-二硝基苯肼与理论值的平均偏差为 $0.24\text{‰} \pm 0.14\text{‰}$ (从 0.03‰到 0.35‰), 小于仪器分析误差 0.5‰. 该衍生化过程不存在同位素分馏. 采用该方法对酒店大厅内外大气甲醛碳同位素组成进行了初步研究, 结果表明不同来源的甲醛同位素组成具有显著差异, 可以为大气甲醛的来源分析提供非常有效的信息.

关键词: 甲醛; 2, 4-二硝基苯肼; 同位素; 分馏

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)08-1495-06

Stable Carbon Isotope Analysis Method for the Atmospheric Formaldehyde

YU Ying-xin¹, WEN Sheng², FENG Yan-li¹, BI Xin-hui², WANG Xin-ming², SHENG Guo-ying^{1, 2}, FU Jia-mo^{1, 2}

(1. Institute of Environmental Pollution and Health, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Key Laboratory of Environmental Resources Utilization and Protection, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A method of compound-specific stable carbon isotopic analysis for the research about the sources of atmospheric formaldehyde was preliminary studied using gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry (GC/C/IRMS) via 2, 4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) derivatization. In order to evaluate the reproducibility, the accuracy and the carbon isotope effects of the method, formaldehyde with different $\delta^{13}\text{C}$ values were used to simulate the sampling procedure. The results show that the maximal analytical deviation for all formaldehyde 2, 4-dinitrophenylhydrazine is 0.3‰ and the average deviations between the determined and theoretical $\delta^{13}\text{C}$ values of them are $0.24\text{‰} \pm 0.14\text{‰}$ (ranged from 0.03‰ to 0.35‰), less than 0.5‰ the technical specifications of the GC/C/IRMS system. These mean that no carbon isotopic fractionation occurred during the procedure. The study for the indoor and outdoor atmospheric formaldehyde in the restaurant show that the stable carbon isotopic compositions are significant different for different sources of formaldehyde. The present method could provide valuable information about the sources of atmospheric formaldehyde.

Key words: formaldehyde; 2, 4-dinitrophenylhydrazine; isotope; fractionation

甲醛是大气污染的重要组成部分, 主要来源于烃类的光氧化和汽车尾气排放等^[1, 2], 相关性分析是研究其来源的主要方法. 近 20 年来, 气相色谱/燃烧/同位素比值质谱(GC/C/IRMS)技术的飞速发展, 这一技术在研究多环芳烃^[3]、卤代烃^[4, 5]、苯系物^[6, 7]和多氯联苯^[8, 9]等化合物的源解析过程中发挥了极好的作用; 对大气中的 CO_2 、 CO 和 CH_4 等的同位素研究可以用来更好地说明它们的来源和迁移转化机理^[10-12]. 近年来, Rudolph 等建立了大气烃类化合物同位素分析方法^[13], 发现稳定碳同位素分析可以更深入地研究大气中这些化合物的来源和演变过程, 在此基础上, Rudolph Tsunogai 等^[14-18]开展了一系列的研究. 这些测定方法都是对化合物的同位素值直接测定.

20 世纪 90 年代, Johnson 等^[19, 20]用亚硫酸盐吸收大气中的甲醛, 然后运用传统同位素质谱(IRMS)技术测定甲醛与亚硫酸盐的加合物来计算甲醛的同位素组成, 研究了大气甲醛稳定碳同位素与其来源的关系. 但是该方法主要缺点是: 同位素测定所需样品量太大, 获得一个同位素数据需要采集 200~300 m^3 体积的大气, 采样时间达 1~2 d, 并且后处理过程复杂, 因而这种方法难以得到推广和应用, 近期均没有相关的研究报道. 最近, Wen 等^[21]

收稿日期: 2005-09-16; 修订日期: 2005-11-09

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目; 广东省重点基金项目(2001A3040101); 中国科学院广州地球化学研究所知识创新工程项目(GIGCX-03-030311106)

作者简介: 余应新(1976-), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为环境有机污染与健康效应.

* 通讯联系人, E-mail: fujm@gig.ac.cn

采用衍生化方法,利用具有已知同位素组成的 2,4-二硝基苯肼(DNPH)与丙酮在液相反应后,运用 GC/C/IRMS 技术测定其衍生物的同位素组成,根据质量守恒关系间接测定了丙酮的同位素组成。

本研究采用具有不同同位素组成的甲醛运用类似 Wen 等^[21]建立的液相衍生化的方法,模拟大气采样过程,对该衍生化过程的同位素效应进行研究,建立大气中甲醛同位素组成分析方法;欲将同位素方法引入大气甲醛的来源研究中,利用同位素方法在源解析和过程转化研究中的优越性,在常规的浓度研究之外寻求重要的辅助手段,甚至是主要的手段,对大气中甲醛的复杂来源进行较为清晰、明确的解释说明。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

二氯甲烷(广东汕头西陇化学试剂有限公司)2次重蒸;二次水用过滤器(Millir-Q)过 0.22 μm 膜;37%的甲醛标样分别从 Aldrich (USA) (F1)、广州第二化学试剂厂(F2)、广州市东红化工厂(F3)和广州化学试剂厂(F4)购买;乙腈(ACN,德国 Merck 公司);DNPH(美国 Fluka 公司)用 HPLC 级的 ACN 重结晶 2 次后用高效液相色谱检验其纯度;含有已知同位素值分别为 -31.89% 、 -30.67% 、 -30.53% 、 -31.02% 、 -32.24% 、 -32.77% 、 -28.49% 、 -32.11% 、 -33.05% 和 -29.41% 的 C_{12} 、 C_{14} 、 C_{16} 、 C_{18} 、 C_{20} 、 C_{22} 、 C_{25} 、 C_{28} 、 C_{30} 和 C_{32} 正构烷烃的 Indiana 标样(美国 Indiana 大学);Sep-Pak 硅胶采样管(Sep-Pak Silica Cartridge,美国 Water 公司)。

ZKX2 型真空手套操作箱(南京大学仪器厂);转子流量计(余姚市振兴流量仪表厂);DryCal DC Lite 数字流量计(美国 Bios 公司);气体采样泵(美国 Thomas 公司);1100 型高效液相色谱仪(HP 公司);DELTA^{plus} XL 同位素比值质谱仪(德国 Finnigan 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 甲醛 2,4-二硝基苯肼同位素标样的制备

取 200 mL 的烧杯,加入 100 mL 浓度为 2 mol/L 的 HCl 溶液后,再向其中加入足量的 DNPH,加热配制成饱和溶液,热过滤后,向滤液中加入过量的甲醛冷却,将甲醛 2,4-二硝基苯肼晶体用水洗 2 遍后再用甲醇洗涤 2 遍,最后再用甲醇重结晶 2 次,纯度用 HPLC 检测,同位素组成用德国 Finnigan 公

司 DELTA^{plus} XL 型 GC/C/IRMS 测定。

1.2.2 甲醛标准样同位素组成的测定

取 1 mL 37% 的甲醛溶液加入到 5 mL 的样品瓶中,用可装色谱进样垫的带孔拧盖封好。用 5 mL Hamilton 气体进样针取 2.5 mL 甲醛溶液的顶空气体进样,进样前让其平衡 1 h,同位素测定在德国 Finnigan 公司 DELTA^{plus} XL 型 GC/C/IRMS 上完成。

1.2.3 大气采样模拟实验

(1) Sep-Pak DNPH 硅胶采样管的制作 取 4 mL 浓磷酸加入到 60 mL DNPH 的乙腈饱和溶液中,定容 1 000 mL 配制成 DNPH 涂布液。在高纯氮气手套操作箱(ZKX2 型,800 mm $\times$ 600 mm $\times$ 700 mm,南京大学仪器厂)进行采样管制作,过程如下:将 5 mL 的注射器与 Sep-Pak 硅胶采样管相连接,用 10 mL HPLC 级乙腈冲洗采样管,后用 7 mL 新配制的 DNPH 涂布液涂布采样管,当涂布液在重力作用下不再有液体流出后,在涂布有 DNPH 的 Sep-Pak 硅胶采样管保护柱的保护下,用小流量的高纯氮气将其吹干。每个制好的 DNPH 采样管用铝箔纸包好,再用 DNPH 浸泡过的滤纸包好,最后用 Teflon 包装袋密封后放入 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。制好的采样管随机抽取 5 根作为空白,结果都低于美国 EPA 标准。

(2) 采样效率及其对甲醛同位素的影响 对储气罐气体采样效率在张茂林^[22]的研究中已进行了一定的讨论,实验装置如图 1 所示。首先,用高纯氮气清洗储气罐 10 次,后抽空储气罐,从进样口加入 3 μL 浓度为 13.7 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 的甲醛溶液(储气罐甲醛浓度 2 568.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$),加热气化后用氮气流将甲醛带入储气罐中,用循环泵使储气罐中气体充分混合(30 min)后以 2 L/min 的速度采样,流速用转子流量计测定(DryCal DC Lite 数字流量计校正)。采样后的 DNPH 采样管用 ACN 洗脱后定容 2 mL,用 HPLC 测定甲醛回收率;后再加入 20 μL 浓度为 25% 的氨水,用高纯氮气吹干样品后加入适量的二氯甲烷,用 GC/C/IRMS 分析其同位素组成。

(3) 模拟采样过程同位素效应 模拟采样过程同位素效应实验方法、后处理过程及同位素测定同上。

(4) 质量控制与质量保证 Sep-Pak 硅胶采样管的采样效率和穿透性实验在以前的研究中已经详细讨论^[23~25]。甲醛的鉴定通过与甲醛 2,4-二硝基苯肼校正标样的保留时间比较进行;定量分析通过与其面积比较进行。甲醛 2,4-二硝基苯肼校正标样

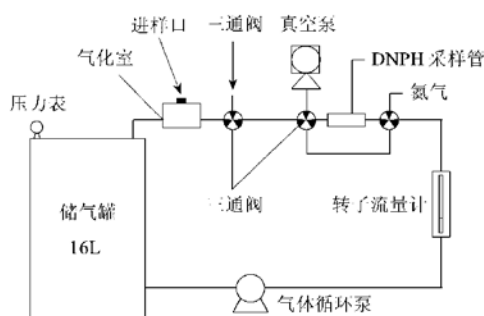


图 1 储气罐气体采样效率实验装置

Fig. 1 Setup diagram for the test of the sampling efficiency for gases of the air reservoir

5 个浓度(从 0.5 ng/μL 到 10 ng/μL)的标样标准曲线的相关因子 R^2 大于 0.999.

1.2.4 实际大气采样

采样地点位于广州市花都市区 YX 酒店一楼大餐厅内(简称大厅内)和大餐厅外(简称大厅外). 酒店大厅面积约 200 m³, 室内装修时间大于 3a. 从 2004-07-25~ 2004-07-27 采样 3 d, 采样时间在下午 18:00~ 21:00, 采样点高度距离地面 1.5 m; 以实验室自制的 DNPH 采样管采集甲醛, 每个样品采样时间为 3 h. 在每次采样的开始和结束用 DryCal DC Lite 流量计测定气体流速(1 L/min). 在 DNPH 采样管的前端连接一根内部涂布 KI 晶体的铜管(1.2 m 长 × 0.5 mm 内径)除臭氧以防止臭氧分解甲醛 2,4-二硝基苯腈. 采完样后的采样管重新包好密封运回放于 4℃ 冰箱保存, 后处理及同位素测定过程同上.

1.2.5 样品分析

(1) 高效液相色谱分析(HPLC) 甲醛浓度是根据美国 EPA 的 TO-11A 方法用 HPLC-UV 测定的. 仪器操作条件如下: P-DAD 检测波长为 360 nm, 色谱柱为 Agilent SB-C18 反相柱(250 mm × 4.6 mm × 5 μm), 柱温为 25℃; 进样量为 10 μL; 流动相为水和乙腈, 流速为 1 mL/min. 流动相梯度洗脱程序: 乙腈与水(V/V)由 60%~70%(20 min), 70%~100%(3 min), 100%(保持 4 min), 100%~60%(1 min), 60%(保持 5 min).

(2) DNPH 的同位素分析(EA/IRMS) DNPH 的同位素组成测定在元素分析-同位素比值质谱仪(EA/IRMS, 德国 Finnigan 公司 DELTA^{plus}XL)上完成. 在背景值可以忽略的锡舟里称取适量的 DNPH, 样品通过自动进样器进入 CE EA1112 C/N/S 分析仪于 960℃ 在燃烧炉内燃烧, 燃烧后的气体在 650℃ 下还原, 然后进入色谱柱对还原后的气体进行分离.

分离后的 CO₂ 通过 Conflo II 连接器(Finnigan)进入 DELTA^{plus}XL 同位素质谱仪测定其同位素组成. 样品分析前后测一个碳同位素值为 -36.91‰ 的炭黑来评估仪器的稳定性和精度以确保样品测定的准确性.

(3) 甲醛标样的同位素分析 甲醛的同位素组成用 DELTA^{plus}XL 同位素比值质谱仪测定, HP 6890 GC (Agilent USA) 通过燃烧接口(GC Combustion II)与质谱连接以实现单体化合物的连续流测定(GC/C/IRMS). 色谱柱为 HP-PLOT Q (30 m × 0.32 mm × 20 μm, HP, USA). 燃烧炉温度为 940℃, GC 进样模式为分流进样, 进样口和柱温为 180℃ 恒温. 已知同位素值为 -26.65‰ 的 CO₂ 为内标; 同位素值为 -36.30‰ 的 CH₄ 标样评估仪器的稳定性和精度.

(4) 甲醛 2,4-二硝基苯腈的同位素分析 甲醛 2,4-二硝基苯腈的同位素分析在 GC/C/IRMS 上完成. 燃烧炉和还原炉的操作温度分别为 940℃ 和 650℃. GC 进样模式为不分流进样, 色谱柱为 HP-5MS (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm, J&W Scientific USA), 进样口温度为 290℃, 色谱柱升温程序为: 从 60℃~200℃ (20℃/min)~250℃ (3℃/min)~290℃ (20℃/min), 最后保留 5 min. 已知同位素值为 -26.65‰ 的 CO₂ 为内标; Indiana 标样和碳同位素值为 -31.13‰ 的甲醛 2,4-二硝基苯腈标样(自制)评估仪器的稳定性和精度; 为了得到准确结果, 样品进样量大于 200 ng, 一般 3~4 次测定就能得到很好的重现性.

2 结果与讨论

2.1 甲醛标准样同位素组成

甲醛标样同位素值如表 1 所示, 以该甲醛标样进行模拟采样过程同位素效应实验.

2.2 甲醛 2,4-二硝基苯腈标样同位素组成

甲醛 2,4-二硝基苯腈 GC/C/IRMS 同位素谱图如图 2 所示, 其同位素值为: -31.13‰ ± 0.21‰ (n = 8), 本文以该样品用做实验室标样, 和 Indiana 标样同时用来评估仪器的稳定性和精度.

2.3 DNPH 的同位素组成

EA/IRMS 测得 DNPH 同位素值为 -27.04‰ ± 0.10‰ (n = 6), 所有 DNPH 都是以该样品做为衍生剂.

2.4 采样效率及其对甲醛同位素的影响

分别研究了 15 min、30 min、60 min、120 min

表 1 甲醛标准样碳同位素组成

Table 1 Isotopic compositions of the standard stock formaldehyde

供应商	$\delta^{13}\text{C}^{1)}/\text{‰}(\text{AM} \pm \text{SD})^{2,3)}$
Aldrich (F1)	$-45.88 \pm 0.10 (n=3)$
广州第二化学试剂厂 (F2)	$-42.11 \pm 0.13 (n=3)$
广州市东红化工厂 (F3)	$-38.08 \pm 0.15 (n=4)$
广州化学试剂厂 (F4)	$-39.30 \pm 0.31 (n=5)$

1) 同位素组成结果以 PDB (Peedee Belemnite) 为标准, 为美国南卡罗来纳州白垩纪皮狄组拟箭石化石, 其“绝对”碳同位素比值 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = (11\,237.2 \pm 90) \times 10^{-6}$, 定义其 $\delta^{13}\text{C} = 0$; 2) 算术平均值与标准偏差; 3) 用 GC/C/IRMS 测定

和 240 min 等不同采样时间对储气罐内甲醛回收率及其甲醛同位素的影响, 结果如表 2 所示。

表 2 采样时间与回收率对甲醛同位素的影响

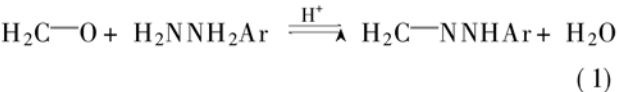
Table 2 Effecting of the sampling duration and efficiency to the isotopic compositions of the sampled formaldehyde

采样时间 /min	回收率/%	$\delta^{13}\text{C}^{1)}/\text{‰}$			
		未衍生的甲醛 (AM $\pm$ SD ^{2,3)})	实测甲醛 2,4-二硝基苯腙 (AM $\pm$ SD) ^{2,3)}	理论甲醛 2,4-二硝基苯腙 ⁴⁾	$ \Delta ^{5)}$
15	31	$-39.30 \pm 0.31 (n=5)$	$-29.54 \pm 0.10 (n=3)$	-28.79	0.75
30	67	$-45.88 \pm 0.40 (n=5)$	$-29.98 \pm 0.05 (n=3)$	-29.62	0.36
60	73	$-42.11 \pm 0.13 (n=3)$	$-29.29 \pm 0.27 (n=3)$	-29.19	0.10
120	78	$-42.11 \pm 0.13 (n=3)$	$-29.16 \pm 0.21 (n=3)$	-29.19	0.03
240	76	$-38.08 \pm 0.15 (n=4)$	$-28.77 \pm 0.30 (n=3)$	-28.62	0.15

1) 同位素组成结果以 PDB 为标准; 2) 算术平均值与标准偏差; 3) 用 GC/C/IRMS 测定; 4) 根据方程 2 计算理论甲醛 2,4-二硝基苯腙同位素值; 5) 实测值与理论值的差的绝对值

当固定循环混合气体时间 30 min 时, 随着采样时间的延长, 甲醛的回收率增加, 但是当采样时间达到 120 min 后, 甲醛的回收率不再随着时间的延长而增加, 该实验结果与张茂林^[22]的实验结果相同。

甲醛与 DNPH 反应生成甲醛 2,4-二硝基苯腙的反应方程式如(1)式:



Ar 为 2,4-二硝基苯基, 根据质量守恒, 甲醛、DNPH 及甲醛 2,4-二硝基苯腙的同位素值应该符合(2)式方程:

$$N_{\text{甲醛}} \delta^{13}\text{C}_{\text{甲醛}} + N_{\text{DNPH}} \delta^{13}\text{C}_{\text{DNPH}} =$$
$$N_{\text{甲醛 2,4-二硝基苯腙}} \delta^{13}\text{C}_{\text{甲醛 2,4-二硝基苯腙}}$$

(2)

其中, $N_{\text{甲醛}}$ 、 N_{DNPH} 和 $N_{\text{甲醛 2,4-二硝基苯腙}}$ 分别是每个化合物按照反应方程计量系数提供的碳原子个数。从表 2 可以看出, 当采样时间大于 30 min 时, GC/C/IRMS 测定的甲醛 2,4-二硝基苯腙同位素值与通过方程 2 计算的理论甲醛 2,4-二硝基苯腙同位素值的偏差平均为 $0.16\text{‰} \pm 0.14\text{‰}$ (从 0.03‰ ~ 0.36‰)。说明该条件对甲醛的同位素值不会产生影

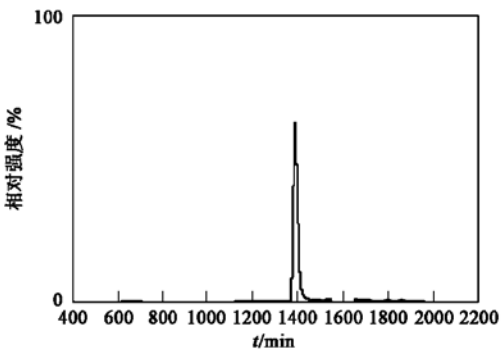


图 2 甲醛 2,4-二硝基苯腙 GC/C/IRMS 同位素特征谱图

Fig. 2 Typical GC/C/IRMS chromatogram of the formaldehyde 2,4-dinitrophenylhydrazone

响。所以, 在模拟采样过程同位素效应实验中, 循环混合气体时间为 30 min, 采样时间也为 30 min。

2.5 模拟采样过程同位素效应

由于甲醛与 DNPH 的衍生化过程可能会产生同位素分馏, 如果采用测定 DNPH 及甲醛 2,4-二硝基苯腙的同位素值以不分馏方式按照方程 2 来计算甲醛的同位素值, 则计算出甲醛的同位素将与其原始同位素组成有偏差, 因此, 必须对这一衍生化过程是否产生同位素分馏进行分析, 反应前后甲醛、实测甲醛 2,4-二硝基苯腙和其理论值的同位素组成如表 3 所示。从表 3 中可以看出, 甲醛与 DNPH 反应的模拟大气采样过程 2,4-二硝基苯腙的同位素组成具有很好的重现性。3 种不同同位素组成的甲醛与 DNPH 的反应产物甲醛 2,4-二硝基苯腙同位素测定值的平均标准偏差为 $0.23\text{‰} \pm 0.07\text{‰}$ (从 0.15‰ 到 0.30‰)。尽管采用不同浓度的甲醛, 但是对于每个甲醛样品而言, 采用 GC/C/IRMS 测定的甲醛 2,4-二硝基苯腙同位素值与通过方程 2 计算的理论甲醛 2,4-二硝基苯腙同位素值的平均偏差为 $0.24\text{‰} \pm 0.14\text{‰}$ (从 0.03‰ ~ 0.35‰)。该结果都在

表 3 模拟采样过程甲醛同位素效应

Table 3 Isotope effect of the simulated experiment of atmospheric sampling for formaldehyde

样品	甲醛浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\delta^{13}\text{C}^{1)}/\text{‰}$			
		未衍生的甲醛 (AM $\pm$ SD ^{2,3)})	实测甲醛 2,4-二硝基苯胺 (AM $\pm$ SD) ^{2,3)}	理论甲醛 2,4-二硝基苯胺 ⁴⁾	$ \Delta $ ⁵⁾
Aldrich(USA) (F1)	856.3	- 45.88 $\pm$ 0.40 ($n=5$)	- 29.88 $\pm$ 0.30 ($n=3$)	- 29.62	0.26
广州第二化学试剂厂(F2)	2 568.8	- 42.11 $\pm$ 0.13 ($n=3$)	- 29.15 $\pm$ 0.22 ($n=3$)	- 29.19	0.04
广州市东红化工厂(F3)	856.3	- 38.08 $\pm$ 0.15 ($n=4$)	- 28.97 $\pm$ 0.27 ($n=3$)	- 28.62	0.35
	1 712.5		- 28.93 $\pm$ 0.15($n=3$)		0.31

1) 同位素组成级化学结果以 PDB 为标准; 2) 算术平均值与标准偏差; 3) 用 GC/C/IRMS 测定; 4) 根据方程 2 计算理论甲醛 2,4-二硝基苯胺同位素值; 5) 实测值与理论值的差的绝对值

GC/C/IRMS 技术的精度范围内(0.5‰). 本实验结果说明, 该模拟大气采样过程不会发生同位素分馏.

根据 Rieley G 的同位素效应理论^[26], 在一个多级反应中, 同位素分馏通常由决速步的那一级反应决定, 如果决速步没有与碳原子相连的化学键的生成与断裂, 就不会发生显著的碳同位素分馏. 本实验中, 只有甲醛的碳原子参与了化学键的生成与断裂过程, DNPH 的碳原子并没有参与反应过程, 因此, 该反应过程的同位素效应只与羰基化合物的碳原子有关; 而且在该反应过程中甲醛定量反应, 因而不会产生同位素分馏.

研究结果与理论结果一致, 该衍生化过程不会发生同位素分馏.

2.6 酒店室内外甲醛同位素的特征

根据建立的同位素分析方法, 对实际大气样品进行了初步研究, 结果如表 4 所示. 从表 4 中可以看出, YX 酒店的大厅内外甲醛的同位素组成有显著性差异, 大厅内甲醛同位素值比大厅外平均重 6.47‰ $\pm$ 0.73‰ 这说明大厅内外的大气甲醛具有不同来源, 不同来源的甲醛同位素组成信息正在进一步研究中.

表 4 酒店大气甲醛碳同位素组成¹⁾/‰

Table 4 Isotopic compositions of the atmospheric formaldehyde in the restaurant/‰

采样时间/月-日	采样地点	计算的甲醛(AM $\pm$ SD) ^{2,3)}	Δ ⁴⁾
07-25	大厅外	- 40.15 $\pm$ 1.17 ($n=3$)	5.63
	大厅内	- 34.52 $\pm$ 1.31 ($n=3$)	
07-26	大厅外	- 38.14 $\pm$ 1.86 ($n=3$)	6.82
	大厅内	- 31.32 $\pm$ 1.29 ($n=3$)	
07-27	大厅外	- 41.71 $\pm$ 0.79 ($n=3$)	6.97
	大厅内	- 34.74 $\pm$ 1.83 ($n=3$)	

1) 同位素组成结果以 PDB 为标准; 2) 用 GC/C/IRMS 测定甲醛 2,4-二硝基苯胺后根据方程 2 计算的反应前甲醛同位素值; 3) 算术平均值与标准偏差; 4) 大厅内甲醛同位素值减去大厅外甲醛同位素值的差值

3 结论

利用 GC/C/IRMS 技术初步研究了采用同位素

方法研究大气甲醛来源问题. 研究结果表明甲醛与 DNPH 衍生化过程不存在同位素分馏; 实验重现性好, 测定精度高; 实际大气甲醛同位素的初步研究说明该分析方法可以用于实际问题分析, 能为大气甲醛的来源问题提供非常有效的信息.

参考文献:

[1] 陆豪, 朱利中. 列车车厢内醛酮化合物的污染状况 [J]. 环境科学, 2005, 26(2): 74~77.

[2] 谭培功, 于彦彬, 蒋海威, 等. 大气中醛酮类羰基化合物的研究进展 [J]. 环境科学进展, 1999, 7(4): 19~22.

[3] O'Malley V, Abrajano T A, Hellou. Determination of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of individual PAH from environmental samples: can PAH sources be apportioned? [J] Organic Geochemistry, 1994, 21: 809~822.

[4] Van Warmerdam, Frapce E M, Frapce S K, et al. Stable chlorine and carbon isotope measurements of selected chlorinated organic solvents [J]. Applied Geochemistry, 1995, 10: 547~552.

[5] Beneteau K M, Aravena R, Frapce S K. Isotopic characterization of chlorinated solvents-laboratory and field results [J]. Organic Geochemistry, 1999, 30: 739~753.

[6] Harrington R R, Poulson S R, Drever J I, et al. Carbon isotope systematics of monoaromatic hydrocarbons: vaporization and adsorption experiments [J]. Organic Geochemistry, 1999, 30: 765~775.

[7] Stehmeier L G, Francis M M D, Jack T R, et al. Field and in vitro evidence for in situ bioremediation using compound-specific $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio monitoring [J]. Organic Geochemistry, 1999, 30: 821~833.

[8] Jarman W M, Hilkert A, Bacon C E, et al. Compound specific isotope analysis of aroclors, clophens, kanenchlors, and phenochlors [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32: 833~836.

[9] Drenzek N J, Eglinton T I, Wirsen C O, et al. The absence and application of stable carbon isotopic fractionation during the reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(16): 3310~3313.

- [10] Francey R J, Tans P P, Allison C E, *et al.* Changes in the oceanic and terrestrial carbon uptake since 1982 [J]. *Nature*, 1995, **373**: 326~ 330.
- [11] Lowe D C, Brenninkmeijer C A M, Brailsford G W, *et al.* Concentration and ^{13}C Records of Atmospheric Methane in New-Zealand and Antarctica—Evidence For Changes in Methane Sources [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1994, **99** (D8): 16913~ 16925.
- [12] Brenninkmeijer C A M, Lowe D C, Manning M R, *et al.* The ^{13}C , ^{14}C and ^{18}O isotopic composition of CO , CH_4 , and CO_2 in the higher southern latitudes lower stratosphere [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, **100** (D12): 26163~ 26172.
- [13] Rudolph J, Lowe D C, Martion R J, *et al.* A novel method for compound specific determination of ^{13}C in volatile organic compounds at pptv levels in ambient air [J]. *Geophysical Research Letters*, 1997, **24**: 659~ 662.
- [14] Rudolph J, Czuba E, Huang L. The stable carbon isotope fractionation for reactions of selected hydrocarbons with OH-radicals and its relevance for atmosphere chemistry [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, **105**: 29329~ 29346.
- [15] Rudolph J, Czuba E. On the use of isotopic composition measurements of volatile organic compounds to determine the “photochemical age” of an air mass [J]. *Geophysical Research Letters*, 2000, **27**: 3865~ 3868.
- [16] Rudolph J, Czuba E, Norman A L, *et al.* Stable carbon isotope composition of nonmethane hydrocarbons in emissions from transportation related sources and atmospheric observations in an urban atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 1173~ 1181.
- [17] Tsunogai U, Yoshida N, Gamo T. Carbon isotopic compositions of C2-C5 hydrocarbons and methyl chloride in urban, coastal and maritime atmosphere over western North Pacific [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, **104** (D13): 16033~ 16039.
- [18] Saito T, Tsunogai U, Kawamura K, *et al.* Stable carbon isotopic compositions of light hydrocarbons over the western North Pacific and implication for their photochemical ages [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2002, **107** (D4): 10, 1029/2000JD000127.
- [19] Tanner R L, Zylinska B, Uberna E, *et al.* Concentrations of carbonyl compounds and the carbon isotope of formaldehyde at a coastal site in Nova Scotia during the NARE summer intensive [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, **101** (D22): 28961~ 28970.
- [20] Johnson B J, Dawson G A. Collection of formaldehyde from clean air for carbon isotopic analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 1990, **24**: 898~ 902.
- [21] Wen S, Feng Y L, Wang X M, *et al.* Development of a compound-specific isotope analysis method for acetone via 2, 4-dinitrophenylhydrazine derivatization [J]. *Rapid communications in mass spectrometry*, 2004, **18**: 2669 ~ 2672.
- [22] 张茂林. 纳米 ZnO/SnO_2 等复合光催化剂的制备及其降解有机污染物研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2004.
- [23] Feng Y L, Wen S, Wang X M, *et al.* Indoor and outdoor carbonyl compounds in hotel ballrooms in Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**: 103~ 112.
- [24] Feng Y L, Wen S, Chen Y J, *et al.* Ambient levels of carbonyl compounds and their sources in Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(10): 1789~ 1800.
- [25] 唐建辉, 王新明, 冯艳丽, 等. 大气中 C1~ C10 羰基化合物的测定[J]. *分析化学*, 2003, **31**: 1468~ 1472.
- [26] Rieley G. Derivatization of organic compounds prior to gas chromatographic combustion-isotope ratio mass spectrometric analysis: identification of isotope fractionation processes [J]. *Analyst*, 1994, **119**: 915~ 919.