

亚硫酸氢钠和半胱胺衍生法 测定大气甲醛中碳同位素的研究

余应新^{1,3} 文晟¹ 冯艳丽² 毕新慧¹ 王新明¹ 盛国英^{1,2} 傅家谟^{*1,2}

¹(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)

²(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)

³(中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要 利用单体化合物稳定同位素(CSIA)技术研究了甲醛合次硫酸氢钠(HMSNa)与半胱胺衍生化过程的同位素效应,探讨了半胱胺衍生化法测定大气甲醛碳同位素的可行性。为了评价实验的稳定性与精确度以及衍生化过程的同位素效应,本实验采用不同同位素组成的 HMSNa 在酸性条件下分解,分解后的甲醛在碱性条件下与不同摩尔比的半胱胺反应,研究了该衍生化过程的反应条件和同位素效应。研究表明,HMSNa 在 pH 值为 1~2, 60 °C 条件下分解,分解后的甲醛在 pH 值为 8~9 的条件下与摩尔比 1:20 到 1:30 半胱胺反应,该衍生化条件较为理想且该过程不存在同位素分馏;实验重现性好,测定精度高;可以用于大气甲醛同位素组成分析。

关键词 甲醛,亚硫酸氢钠,半胱胺,噻唑烷,同位素

1 引 言

甲醛是大气有机污染物的重要组成部分^[1,2]。目前常采用其浓度比或相关性来研究它的来源问题^[3~5]。但是运用这些常规的浓度分析方法对来源的解释常常是间接的,得出的结论也常常是模糊的。根据文献^[6]报道,甲醛能与 NaHSO₃ 迅速反应生成一种非挥发性的化合物甲醛合次硫酸氢钠(HMSNa),其反应如下:



Johnson 等^[7,8]以 NaHSO₃ 吸收大气中的甲醛,然后运用传统双路进样同位素质谱(IRMS)技术测定 HMSNa 的同位素组成(本文均指稳定碳同位素),该值就作为反应前甲醛的碳同位素值。该研究表明,不同地区甲醛的同位素组成有显著性差异,而且与它的来源密切相关;但是这种分析方法获得一个同位素数据需要采集 200 m³~300 m³ 的大气,采样时间达 1~2 d,并且后处理过程复杂,近期均未见相关的研究报告。

近年来,人们利用单体化合物同位素(CSIA)技术对大气中 CO₂、CO、CH₄ 等同位素研究发现,运用同位素分析可以很好地说明它们的来源和迁移转化机理^[9,10]。一般定义稳定碳同位素比值 R 为 ¹³C 丰度与 ¹²C 丰度之比,但实际工作中由于测定同位素比值所用的质谱仪中存在同位素分馏,比值 R 极难测定,因而在实际工作中采用相对测量法,即将待测样品(Sa)的同位素比值 R_{sa} 与一标准物质(St)的同位素比值 R_{st} 作比较。比较结果成为样品的 δ 值,其定义为:

$$\delta(\text{‰}) = (R_{sa}/R_{st} - 1) \times 1000 \quad (2)$$

即样品的同位素比值相对于某一标准的同位素比值的千分差。如对于稳定碳同位素:

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = [(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{sa}/(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{st} - 1] \times 1000 \quad (3)$$

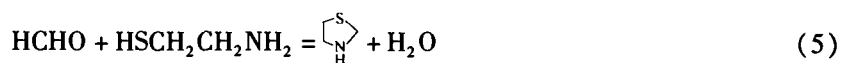
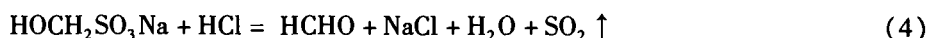
δ 值可看作为 R 的同义语,且被广泛应用。 δ 值的大小显然与所采用的标准有关。本研究中碳同位素分析标准 PDB(pee-dee belemnite),为美国南卡罗来纳州白垩纪皮狄组拟箭石化石,其“绝对”碳同位素比值 ¹³C/¹²C = (11237.2 ± 90) × 10⁻⁶,定义其 $\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰}$ 。最近, Wen 等^[11]采用 2,4-二硝基苯肼(DNPH)与

2005-07-29 收稿;2005-11-03 接受

本文系国家自然科学基金(No. 40503001)、973 计划基金资助项目(No. 2002CB410803)和广东省重点基金资助项目(No. 2001A3040101)

羰基化合物反应,运用气相色谱/燃烧/同位素比值质谱(GC/C/IRMS)将同位素分析法引入到大气羰基化合物的来源研究中。但是,该法衍生剂含碳数多,在对甲醛同位素分析时误差较大,且同位素分析检出限高(样品进样量大于200 ng),采样时间长(20~24 h)。

另据文献报道^[12-14],HMSNa在强酸性条件下会分解生成甲醛。同时,甲醛可以在弱碱性,室温条件下与半胱胺反应生成噻唑烷(bp., 164℃),生成的噻唑烷可以用于气相色谱分析,该反应过程如下:



基于此,本实验采用3种不同同位素组成的HMSNa在酸性条件下分解,然后用半胱胺衍生化,生成的噻唑烷运用GC/C/IRMS测定,根据其同位素组成关系,具体讨论了该反应过程的同位素效应,探讨了半胱胺衍生化法测定甲醛中碳同位素组成分析方法的可行性。

2 实验部分

2.1 试剂、材料和仪器

三氯甲烷从广东汕头西陇化学试剂有限公司购买并三次重蒸;半胱胺盐酸盐(97%)从Fluka(Switzerland生产)购买,并用乙醇重结晶两次;HMSNa分别购自上海化学试剂公司、江苏永华精细化工有限公司和天津瑞金特化学有限公司;同位素值分别为-28.6‰、-26.7‰、-28.6‰和-30.5‰的C₁₀、C₁₁、C₁₂正构烷烃和C₁₃(methyl-deaconate)GV-mix标样(GV Corp., UK);噻唑烷标准样品自制。

5890/5972MSD色谱/质谱仪、6890型气相色谱仪(美国惠普公司);DELTA^{plus}XL同位素比值质谱仪(德国Finnigan公司);Isoprime GC/C/IRMS(英国GV公司)。

2.2 噻唑烷标准样的制备

等摩尔的甲醛和半胱胺盐酸盐在pH为8的水溶液中反应4 h后,用三氯甲烷萃取3次,萃取液用无水硫酸钠干燥后过滤,滤液在20℃的水浴下旋转蒸发浓缩。样品用GC/MS表征,纯度用GC分析,同位素用GC/C/IRMS测定。

2.3 HMSNa与半胱胺衍生化的条件

在25 mL的烧杯中加入35 μL浓度为37.9 g/L的HMSNa溶液和10 mL水,用稀盐酸调节溶液的pH,然后在60℃的水浴加热20 min以分解HMSNa^[6];取出烧杯,向其中加入浓度为1.9 g/L的半胱胺盐酸盐溶液,再用NaOH调节溶液的pH为碱性;后处理过程同上。浓缩后的样品置于4℃冰箱保存,用于GC分析样品回收率。

2.4 HMSNa与半胱胺衍化的同位素效应

在上述类似条件下,pH 1~2时分解HMSNa,甲醛与半胱胺的摩尔比为1:10、1:20和1:30在pH 8~9条件下衍生化;后处理过程同上,样品放置于4℃冰箱用于同位素组成分析。

2.5 样品分析系统

2.5.1 气相色谱分析(GC) 噻唑烷的纯度分析在HP 6890上完成。色谱柱:HP-5MS(30 m×0.32 mm, 0.25 μm, J&W Scientific USA);检测器:火焰离子检测器(FID);载气:氦气;载气流速:1.0 mL/min(恒流模式);进样模式:不分流;进样口和检测器温度:250℃和300℃;柱温:以3℃/min从45℃升到80℃。

2.5.2 气-质联用分析(GC/MS) 噻唑烷的表征在HP5890/5972MSD上完成,质谱检测器用扫描模式在m/z 35~350的范围内扫描;气相条件同GC分析。

2.5.3 HMSNa和半胱胺盐酸盐标样的同位素分析(EA/IRMS) HMSNa和半胱胺盐酸盐的同位素组成用EA/IRMS采用稀释法测定。在背景值可以忽略的锡舟里称取一定量样品,通过自动进样器进入CE EA1112 C/N/S分析仪,样品在氧气的氛围下于960℃燃烧,燃烧炉内填CuO;燃烧后的气体在填Cu的还原炉内于650℃还原,还原后的混合气体经色谱柱分离,分离后的CO₂通过Conflo III连接器(德国Finnigan公司)进入DELTA^{plus}XL同位素质谱仪进行同位素值测定。为了确保测定的准确性,每分析完

10 个样品就测一个同位素值为 -36.91% 的碳黑来检测仪器的精度和稳定性。

2.5.4 噻唑烷的同位素分析(GC/C/IRMS) 噻唑烷的同位素用英国 GV 公司 Isoprime 同位素比值质谱仪测定。HP 6890 GC 通过接口(Interface)与燃烧炉及质谱连接以实现单体化合物的连续流测定(GC/C/IRMS)。内部填充 CuO 的燃烧炉和填充 Cu 的还原炉温度分别设置在 850°C 和 580°C ; 接口温度为 300°C 。气相条件同上。每次样品进样量都大于 60 ng , 一般 3 或 4 次测定就能得到很好的重现性。为了确保测定准确, GV-mix 标样和自制噻唑烷标样共同检测仪器的精度和稳定性。

3 结果与讨论

3.1 噻唑烷标准样表征

甲醛和半胱胺盐酸盐反应产物经 GC/MS 测定, 其分子离子峰为 89, 证实该产物为噻唑烷; 其纯度由 GC 测定。其同位素值用 GC/C/IRMS 测定为 $-33.00\% \pm 0.20\%$ (30 次测定的平均值与标准偏差)(见图 1)。本实验以该噻唑烷为标样和 GV-mix 标样共同检测 GC/C/IRMS 的稳定性和精度。

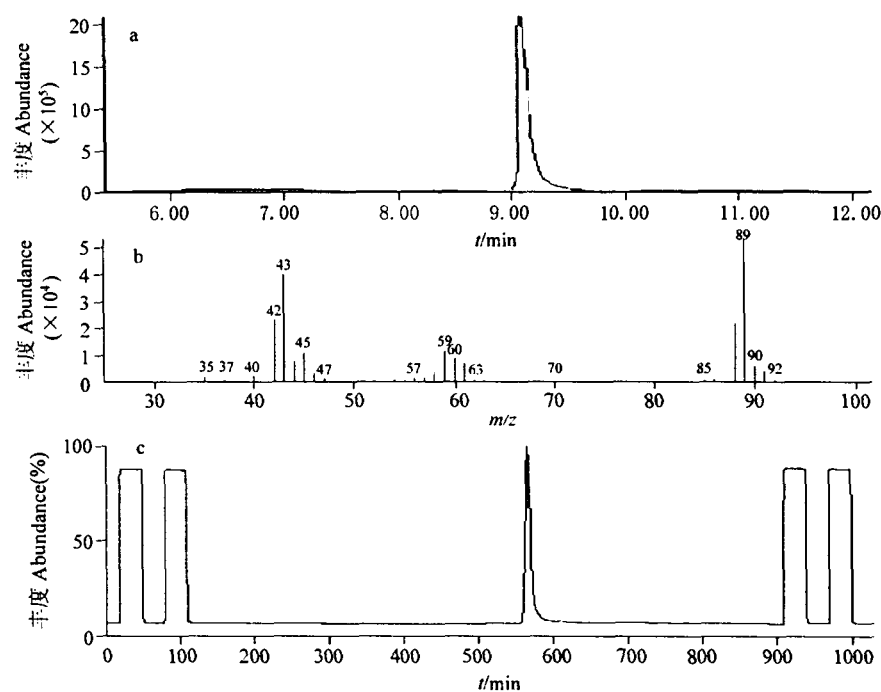


图 1 噻唑烷标样的色谱图(a), 质谱图(b)和同位素特征谱图(c)

Fig. 1 The spectrograms of the standard thiazolidine chromatogram (a), mass spectrogram (b) and typical GC/C/isotope ratio mass spectrometric (IRMS) chromatogram (c).

3.2 HMSNa 衍生化过程

HMSNa 分解条件及其半胱胺衍生化过程结果如表 1 所示。研究表明, HMSNa 分解的 pH 为 $1 \sim 2$, 半胱胺衍生化的 pH 为 $8 \sim 9$, HMSNa 与半胱胺的摩尔比为 $1:20$ 到 $1:30$ 时的衍生化条件较为理想。

表 1 HMSNa 的分解及半胱胺衍生化的条件

Table 1 Decomposition of $\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (HMSNa) and derivatization of cysteamine

摩尔比 ^a Molar ratios	分解 pH Decomposition pH	衍生化 pH Derivatization pH	回收率 Recovery (%)	摩尔比 ^a Molar ratios	分解 pH Decomposition pH	衍生化 pH Derivatization pH	回收率 Recovery (%)
1:2	1	8	60.1	1:2	1.5	8.5	65.6
1:2	1.5	8	60.2	1:2	1.5	9	68.5
1:2	2	8	58.8	1:2	1.5	10	28.4
1:2	3	8	43.7	1:2	1.5	8.2	56.9
1:2	4	8	40.3	1:10	1.5	8.2	63.3
1:2	1.5	7	45.3	1:20	1.5	8.2	72.8
1:2	1.5	8	60.2	1:30	1.5	8.2	70.7

^aHMSNa: 半胱胺(cysteamine)。

3.3 HMSNa 衍生化过程同位素效应

HMSNa 的分解以及甲醛与半胱胺反应的方程式如(4)和(5),如果 HMSNa 完全分解,甲醛与半胱胺以化学计量方程式的计量系数反应,根据质量守恒,该衍生化过程不会产生同位素分馏,它们的同位素组成符合下列关系:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{噻唑烷}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{HMSNa}} + f_{\text{半胱胺}} \delta^{13}\text{C}_{\text{半胱胺}}) / f_{\text{噻唑烷}} \quad (6)$$

其中 f 为该化合物碳原子数, HMSNa 和半胱胺的同位素值用 EA/IRMS 测定,根据等式(6)计算出噻唑烷的理论同位素值;根据实际测定的噻唑烷同位素值与通过等式(6)计算出的理论值进行比较来判断该过程是否发生同位素分馏(EA/IRMS 与 GC/C/IRMS 两分析系统误差可以忽略^[11])。

本实验选用了3种不同同位素组成的 HMSNa 在 pH 为 1~2 时分解, pH 为 8~9 时以摩尔比为 1:10、1:20 和 1:30 与半胱胺衍生化做重现性实验,结果如表 2 所示。3 种 HMSNa、半胱胺及噻唑烷的同位素值如表所示。在该反应条件下,对于每个 HMSNa 样品而言,噻唑烷的理论同位素值与其实测值差的绝对值平均为 0.16‰ (从 0.02‰ 到 0.35‰)。该结果在 GC/C/IRMS 技术的精度范围内^[15,16],说明噻唑烷的理论同位素值与实测值之间的差别是可以忽略的。从而说明 HMSNa 在该条件下与半胱胺的反应及后处理过程中不存在同位素分馏,且实验重现性好,测定精度高。

3.4 HMSNa 衍生化过程同位素效应理论分析

根据 Rieley^[17] 的同位素效应理论,在一个多级化学反应中是否产生同位素分馏,通常由决速步决定,如果这一级反应没有与碳原子相连的化学键的生成与断裂,就不会发生主要的同位素分馏;如果一个多级化学反应产生了同位素分馏,那么在决速步反应中就一定存在碳原子的不完全转化;但如果该化合物完全反应,则不会发生同位素分馏。在本实验中, HMSNa 完全分解,半胱胺衍生化过程中半胱胺

表 2 实测 HMSNa 与半胱胺的衍生物同位素值与理论值比较

Table 2 Comparison of the predicted and measured isotopic compositions of HMSNa-cysteamine derivatives

供应商 Suppliers	摩尔比 ^b Molar ratios	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)			
		HMSNa (AM ± SD)	实测噻唑烷 ^a Thiazolidine found (AM + SD, n=3)	理论噻唑烷 ^b Predicted thiazolidine	Δ ^c
S1	1:20	-33.11 ± 0.13	-28.88 ± 0.24	-29.14	0.26
	1:30	(n=14)	-29.00 ± 0.26		0.14
S2	1:10	-40.20 ± 0.17	-31.47 ± 0.07	-31.51	0.04
	1:20	(n=15)	-31.66 ± 0.13		0.15
	1:30		-31.53 ± 0.19		
S3	1:10	-46.26 ± 0.17	-33.77 ± 0.13	-33.53	0.24
	1:20	(n=9)	-33.18 ± 0.02		0.35
	1:30		-33.57 ± 0.19		0.04

a. 以同位素值为 $-27.16 \pm 0.02\text{‰}$ (10 次的测定算术平均值与标准偏差) 的半胱胺衍生化产物由 GC/C/IRMS 测定 (the isotopic value of $-27.16 \pm 0.02\text{‰}$ ($n=10$, mean ± SD) of cysteamine derivatives was determined by GC/C/IRMS (isotope ratio mass spectrometer));

b. 根据公式(6)的计算值(calculated from formular (6)); c. 理论值与实测值之差的绝对值(absolute values of theoretical-measured values)。

过量,在整个过程中半胱胺的碳原子并没有参与反应过程,而且反应过程中半胱胺过量,只有 HMSNa 的碳原子参与了化学键的生成与断裂过程且定量进行。因此,该反应过程的同位素效应只与 HMSNa 的碳原子有关,而且不会产生同位素分馏。本研究结果与理论相符:该过程不会产生同位素分馏。

3.5 本方法与其他方法的比较

根据本研究,测定噻唑烷的同位素时进样量为 60 ng (相当于 20 ng 甲醛)。一般来说,大气中甲醛浓度为 $x \sim xx \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间,在这种浓度下只需几十到几百升的大气就可以采集到足够量的甲醛用于同位素分析。参考文献[8]的方法,若以 NaHSO_3 选择性地吸收大气中的甲醛,再将生成的 HMSNa 与半胱胺衍生化,通过 GC/C/IRMS 技术测定衍生物的碳同位素,再通过简单的质量平衡方程就可以计算出大气中甲醛的同位素组成。这种方法比 Johnson^[8] 和 Wen^[11] 等采用的方法大大缩短了采样时间,而且同位素样品检出限低于 Wen 等^[11] 的方法。

References

- 1 Chen Huanwen(陈焕文), Zheng Jian(郑健), Li Ming(李明), Song Qingyu(宋庆宇), Liu Chang(刘畅), Yu Aiming(于爱民), Jin Qinhan(金钦汉). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2004**, 32(7): 969~972
- 2 Tang Jianhui(唐建辉), Wang Xinming(王新明), Sheng Guoying(盛国英), Fu Jiamo(傅家谟). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2005**, 33(1): 134~140
- 3 Zhang J, He Q, Paul J L. *Environ. Sci. & Technol.*, **1994**, 28: 146~152
- 4 Shepson P B, Hastie D R, Schiff H I, Polizzi M, Bottenheim J W, Anlauf K, Mackay G I, Karecki D R. *Atmos. Environ.*, **1991**, 25A: 2001~2015
- 5 Feng Y, Wen S, Chen Y, Wang X, Lü H, Bi X, Sheng G, Fu J. *Atmos. Environ.*, **2005**, 39(10): 1789~1800
- 6 Andrade J B, Tanner R L. *Atmos. Environ.*, **1992**, 26A: 819~825
- 7 Tanner R L, Zielinska B, Uberna E, Harshfield G. *J. Geophys. Res.*, **1996**, 101: 28961~28970
- 8 Johnson B J, Dawson G A. *Environ. Sci. & Technol.*, **1990**, 24: 898~902
- 9 Lowe D C, Brenninkmeijer C A M, Brailsford G W, Lassey K R, Gomez A J, Nisbet E G. *J. Geophys. Res.*, **1994**, 99(D8): 16913~16925
- 10 Rudolph J, Czuba E, Norman A L, Huang L, Ernst D. *Atmos. Environ.*, **2002**, 36: 1173~1181
- 11 Wen S, Feng Y L, Yu Y X, Bi X H, Wang X M, Sheng G Y, Fu J M. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39: 6202~6207
- 12 Yasuhara A, Shibamoto T. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1989**, 72: 899~902
- 13 Miyake T, Shibamoto T. *J. Agric. Food Chem.*, **1993**, 41: 1968~1970
- 14 Huang T C, Huang L Z, Ho C T. *J. Agric. Food Chem.*, **1998**, 46: 224~227
- 15 Wen S, Feng Y L, Wang X M, Sheng G Y, Fu J M, Bi X H. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2004**, 18: 2669~2671
- 16 Yu Y X, Wen S, Feng Y L, Bi X H, Wang X M, Sheng G Y, Fu J M. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2005**, 19: 2469~2472
- 17 Rieley G. *Analyst*, **1994**, 119: 915~919

The Feasibility Study of Carbon Isotope Analytical Method for the Atmospheric Formaldehyde by Sodium Bisulfite and Cysteamine Derivatization

Yu Yingxin^{1,3}, Wen Sheng¹, Feng Yanli², Bi Xinhui¹, Wang Xinming¹, Sheng Guoying^{1,2}, Fu Jiamo^{*1,2}

¹(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)

²(Research Institute of Environmental Pollution and Health, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072)

³(The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract The isotope effects of HOCH₂SO₃Na (HMSNa) derivatization and cysteamine were preliminary studied by compound-specific isotope analysis (CSIA). The feasibility for the determination of isotopic composition of atmospheric formaldehyde was discussed. In order to evaluate the reproducibility, the accuracy and the carbon isotope effects during derivatization procedures, the optimum derivatization conditions of the procedures were studied. Three HMSNa with different $\delta^{13}\text{C}$ values were used to study the isotope effects of the procedures. The HMSNa was decomposed under the acid condition and the formaldehyde decomposed was derivated by cysteamine in the basic solution. The results showed that the reaction conditions were fairly good and no carbon isotopic fractionation occurred when the HMSNa was decomposed and derivated with pH 1–2 and 8–9, respectively in the solution of the mole ratio with 1:20 to 1:30 for the formaldehyde to cysteamine. The accuracy and precision of the method are of the same quality as the reproducibility of the measurements. The error analysis also showed that the deviation of the analysis could be ignored, and the method could be used to determine the $\delta^{13}\text{C}$ values of atmospheric formaldehyde.

Keywords Formaldehyde, sodium bisulfite, cysteamine, thiazolidine, isotope

(Received 29 July 2005; accepted 3 November 2005)