

大气丙酮碳同位素组成测定方法的研究

郭送军^{1,3} 文晟¹ 祖耕武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 利用气相色谱-燃烧-同位素比值质谱 (GC/C/RMS) 分析技术, 研究了具有不同碳同位素组成的丙酮与衍生剂 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 的液相反应及其相应的气相反应实验过程中的碳同位素效应, 探讨了以该方法测定大气丙酮碳同位素组成的可行性。研究结果表明, 在衍生化过程中不会产生碳同位素分馏。本实验通过测定衍生剂 DNPH 与相应的衍生物的碳同位素值, 大气中丙酮碳同位素组成通过质量平衡方程计算而求得。采用该方法对大气丙酮碳同位素组成的初步测定结果表明, 具有相同排放源的大气丙酮碳同位素比值基本不变。本方法实验重现性好, 测定精度高, 可以用于分析大气丙酮的排放源研究。

关键词 丙酮, 2,4-二硝基苯肼, 气相色谱-燃烧-同位素比值质谱, 同位素分馏

1 引言

丙酮是大气羰基化合物的重要组成部分, 其浓度一般低于 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[1, 2]。在大气化学反应过程中, 它是某些挥发性有机化合物 (VOCs) 与 O_3 、 OH 等活性较强的基团反应后的重要产物^[3-5]。大气中丙酮的排放源复杂, 例如: 生物排放、汽车尾气排放和烃类的光氧化生成等^[4-7]。长期以来, 相关性分析法一直被用来研究其排放源问题^[1, 2, 8], 但是这种分析方法对来源的解释往往是间接的, 得出的结论也常常比较模糊。近年来, 同位素测量技术在对大气中的痕量组分如 CO 、 CO_2 、 CH_4 及非甲烷烃 (NMHCs) 等化合物的排放源进行解析的过程中起到显著的作用^[9, 10]。目前, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 是一种用来研究大气痕量组分较为普遍的稳定同位素体系, 其比值 R 可表示为:

$$^{13}\text{C}(\text{‰}) = [(R_{\text{Sample}} / R_{\text{Standard}}) - 1] \times 1000 \quad (1)$$

R_{sample} 为待测样品, R_{standard} 为标准样品。碳同位素分析时使用的国际通用标准样品 PDB (peedee belemnite) 是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 $^{13}\text{C} = (11237.2 \pm 90) \times 10^{-6}$, 定义其 $^{13}\text{C} = 0\text{‰}$ 。随着气相色谱-燃烧-同位素比值质谱 (GC/C/RMS) 分析技术在大气痕量有机化合物的研究中迅速发展^[11, 12], 最近, Wen 等^[13] 将 GC/C/RMS 分析技术引入到大气羰基化合物来源的研究中; 建立了以衍生剂 DNPH 与羰基化合物反应, 通过测定衍生剂 DNPH 与相应的衍生物的碳同位素值, 然后以质量平衡方程间接计算而求得相应的大气中羰基化合物如甲醛、乙醛等的碳同位素组成的分析方法^[13]。到目前为止, 国内外很少有以碳同位素研究大气丙酮的相关报道。本研究采用具有不同同位素组成的丙酮, 并运用类似文献 [13] 的衍生化方法, 测定了丙酮与 DNPH 衍生化的液相反应与模拟大气采样反应 (气相反应) 实验过程中的碳同位素效应。结果表明: 丙酮与过量的 DNPH 衍生反应后不会发生同位素分馏; 建立了大气中丙酮同位素组成分析方法, 并测定了广州地球化学研究所大气丙酮的碳同位素组成, 希望能够对大气中丙酮的复杂来源进行明确的解释。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

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); Sep-Pak 硅胶采样管 (美国 Water 公司) 及气体采样泵 (Thomas 公司); DELTA^{plus} XL 同位素比值质谱仪 (EA/RMS, 德

2007-02-08 收稿; 2007-08-06 接受

本文系国家自然科学基金 (No. 40503001)、973 计划基金 (No. 2002CB410803) 和广东省重点基金 (No. 40590392) 资助项目

* E-mail: fujn@gig.ac.cn

国 Finnigan 公司);气相色谱/燃烧/同位素比值质谱仪 (GC/C/IRMS, 英国 GV 公司)。

三氯甲烷 (分析纯, 广东汕头西陇化学试剂有限公司), 二次蒸馏后使用;乙腈 (ACN, 色谱纯, 德国 Merck 公司) 用 Milli-Q 过滤器过 $0.22\ \mu\text{m}$ 有机膜, 然后超声约 15 min 后使用;DNPH (纯度 99%, 美国 Fluka 公司), 用 ACN 重结晶二次后用高效液相色谱仪检测其纯度;丙酮溶液 S1 (分析纯, 广州化学试剂厂) 与 S2 (分析纯, 广州新建化工厂)。

2.2 丙酮标准样品同位素组成测定以及丙酮-DNPH 衍生物同位素标准样品制备

取 1 mL 丙酮加入到 5 mL 样品瓶中, 用可装色谱进样垫的带孔拧盖封好, 用 5 mL Hamilton 气体进样针取丙酮的顶空气体进样。进样前将其平衡 1 h, 采用 GC/C/LRMS 测定。

取 250 mL 的烧杯, 向其中加入一定量的 ACN, 然后 80 到 100 水浴加热, 边搅拌边加入 DNPH, 使 DNPH 热液达到饱和状态后, 向其中加入一定量的 H_3PO_4 , 搅拌均匀; 把热的饱和溶液过滤后, 向滤液中加入过量的丙酮, 即得到丙酮-DNPH 衍生物溶液。80 水浴加热该溶液至 ACN 挥发完后得到丙酮-DNPH 衍生物晶体, 最后用 ACN 重结晶丙酮-DNPH 衍生物晶体 2 次, 其纯度用 HPLC 检测; 同位素组成由 GC/C/IRMS 方法测定。

2.3 液相反应

在装有一定量的饱和 DNPH 溶液的 2 mL 样品瓶中加入不同厂家的丙酮溶液, 确保在 DNPH 过量的条件下反应, 反应后的样品密封保存于 4 的冰箱中。

2.4 大气采样模拟实验

2.4.1 模拟采样 (气相反应) 涂布有 DNPH 的 Sep-Pak 的硅胶采样管制作流程以及模拟大气采样操作流程见文献 [2, 13, 14]。用高纯氮气 (99.99%) 冲洗反应袋后, 用气体采样泵抽空反应袋, 使其中不含其它气体杂质; 然后用进样针从进样口处打入一定量的丙酮溶液, 打开氮气阀门, 丙酮在氮气的作用下慢慢挥发且被带入反应袋中, 当反应袋也完全充满氮气时关闭氮气阀门, 将涂布有 DNPH 的 Sep-Pak 的硅胶采样管与气体采样泵相连后进行样品采集; 采样流量为 $1.5 \sim 2\ \text{L}/\text{min}$ 。在采样开始与结束均用转子流量计测定流量。

2.4.2 大气采样 采样管口末端应接上一根 K 管防 O_3 与衍生物反应。样品采集点是广州地球化学研究所办公大楼顶层 (广州市区内), 离地面 10 米高, 离高速公路约 300 米远, 时间是 2005 年 11 月 17 日到 20 日, 采样流量 $2\ \text{L}/\text{min}$, 天气晴朗。采完样后, 样品管立即用锡箔纸包好后用浸泡过 DNPH 的滤纸包好密封保存于 4 的冰箱中。每次采完样后均测试一个现场空白与实验室空白。模拟采样与大气采样样品均以 2 mL ACN 洗脱于 2 mL 的样品瓶中, 样品检测采用 HPLC-UV (HP1100 型)。丙酮的鉴定通过与丙酮-DNPH 衍生物标准样品的保留时间比较^[2]。

2.5 分析方法

2.5.1 DNPH 同位素比值测定 测定采用 DELTA^PXL 同位素比值质谱仪 (EA/IRMS)。样品放入自动进样器后进入 CE EA1112CN/S 分析仪, 在氧气作用下于 960 燃烧炉内燃烧, 以 CUO 作为催化剂, 燃烧后的气体被高纯氮气载入还原炉内, 以 CU 为催化剂在 650 下还原后进入色谱柱分离, 分离后的气体 (CO_2) 通过 Conflo 连接器 (Finnigan) 进入 DELTA^PXL 同位素比值质谱仪。每次样品分析前以实验室提供的碳同位素值为 -36.91% 的碳黑来评估精度与稳定性。

2.5.2 丙酮同位素比值测定 测定采用气相色谱/燃烧/同位素比值质谱仪 (GC/C/IRMS)。用 Hamilton 气体进样针取丙酮的顶空气体进样, 以已知 $^{13}\text{C} = -26.65\%$ 值的 CO_2 气体为内标, 同位素为 -36.30% 的 CH_4 标样检测仪器的精度与稳定性。检测条件: CUO 燃烧炉温度为 850, CU 还原炉温度设为 580, GC 与燃烧炉连接处温度设为 300, 分流比为 1:60, 色谱柱 DM-5 (30 m \times 0.32 mm, $0.25\ \mu\text{m}$), 载气 (氮气) 流速 $1.5\ \text{mL}/\text{min}$, 进样口温度 120, 柱温 80 恒温。

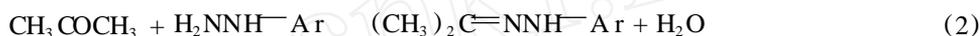
2.5.3 丙酮-DNPH 衍生物同位素比值测定 向液相反应和已经测得浓度的气相反应, 与大气采样的每个样品中加入适量的浓度为 25% 的氨水中和样品的酸性后, 用氮吹仪吹干样品, 然后向每个样品中加入适量 CHCl_3 , 用取样器把各样品瓶中的上层清液分别转移到不同的 V 型小瓶中后用氮吹仪吹干, 密封样品。在每个 V 型小瓶中分别加入 $10 \sim 100\ \mu\text{L}$ CHCl_3 , 溶解后混匀即可进样。测定采用气相色谱 /

燃烧同位素比值质谱仪 (GC/C/RMS)。以已知同位素 $^{13}\text{C} = -27.47\%$ 的 CO_2 为内标,以实验室提供的碳同位素值分别为 -28.6% 、 -26.7% 、 -28.6% 含 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 的正构烷烃和一个碳同位素值为 -30.5% 的 C_{13} 化合物 GV mix 标样 (methyl-deaconate) (由 GV Instruments, UK 提供) 和本实验室合成的 $^{13}\text{C} = -27.28\%$ (30 次测量的平均值,标准偏差 $<0.50\%$) 的丙酮-DNPH 衍生物标样评估仪器的精度与稳定性。检测条件为:内填 $\text{CUO}/\text{Ni}/\text{Pt}$ 燃烧炉温度为 850°C , CU 还原炉温度设为 580°C , GC 与燃烧炉连接处温度为 300°C , 进样模式为不分流进样,色谱柱为 DM-5 ($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\ \mu\text{m}$), 载气 (氦气) 流速 $1.5\text{ mL}/\text{min}$, 进样口温度 230°C , 柱温以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 60°C 上升到 200°C , 再以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 上升到 250°C , 然后以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 上升到 290°C , 保留 5 min 。

3 结果与讨论

3.1 碳同位素分馏

根据同位素效应理论^[15,16],一个化学反应中的同位素分馏取决于决定反应速率的那一级反应,如果这一级没有与碳原子相连的化学键的生成与断裂,就不会发生明显的同位素分馏。在丙酮与 DNPH 反应的过程中:



Ar 为 2,4-二硝基苯基。从方程式 (2) 可以看出, DNPH 的碳原子没有参与反应过程。因此,该反应的同位素效应只与丙酮的碳原子有关,只要保证 DNPH 过量让丙酮全部参与反应就不会产生明显的同位素分馏。在该条件下,反应前后的同位素效应符合下列方程:

$$^{13}\text{C}_{\text{Acetone-DNPH}} = f_{\text{Acetone}} \cdot ^{13}\text{C}_{\text{Acetone}} + f_{\text{DNPH}} \cdot ^{13}\text{C}_{\text{DNPH}} \quad (3)$$

f_{Acetone} 与 f_{DNPH} 分别为该物质在衍生物中的碳原子所占的分数,且 $f_{\text{Acetone}} + f_{\text{DNPH}} = 1$ 。对丙酮来说, $f_{\text{Acetone}} = 1/3$ 。另外,大气丙酮的 ^{13}C 值的标准偏差由下列方程式算出:

$$f_{\text{Acetone}}^2 S_{\text{Acetone}}^2 = S_{\text{Acetone-DNPH}}^2 + f_{\text{DNPH}}^2 S_{\text{DNPH}}^2 \quad (4)$$

由于在液相反应、气相反应的过程中,丙酮均能够很快地与过量的 DNPH 完全反应,因此,通过比较由 GC/C/RMS 测量出来的衍生物 ^{13}C 值与由方程 (3) 计算出来的理论值,可以判断反应过程中是否发生了同位素分馏。

3.1.1 液相反应过程碳同位素分馏 液相反应分析使用两种具有不同 ^{13}C 值的不同厂家的丙酮,对每种丙酮均做多次分析,它们的标准偏差范围为 0.06% ~ 0.09% ;相应的衍生物测量值的标准偏差范围为 0.02% ~ 0.15% 。对二种丙酮而言,其衍生物的 ^{13}C 测量值与理论值的误差范围为 0.18% ~ 0.34% ,平均误差为 $0.26\% \pm 0.07\%$,误差在仪器的误差允许范围 ($<0.50\%$) 之内,多次的测量值均有很好的重现性 (表 1),说明在液相反应过程中没有发生碳同位素分馏。

3.1.2 模拟大气采样过程碳同位素分馏 对不同浓度的两种丙酮而言,其相应的衍生物测量值的标准偏差范围为 0.05% ~ 0.33% ,衍生物的 ^{13}C 测量值与理论值的误差范围为 0.12% ~ 0.39% ,平均误差为 $0.27\% \pm 0.10\%$,在仪器的精度范围内 (见表 1)。这说明在不同浓度条件下的气相反应过程中也没有发生碳同位素分馏。

3.1.3 大气样品碳同位素分析 从丙酮-DNPH 衍生物标准样品的同位素特征谱图与大气采样样品的同位素谱图 (图 1) 中可以看出,大气样品中目标化合物与其它化合物能够很好地分离。

相同时间段采集到大气丙酮的碳同位素组成变化不大 (见表 2),这表明在该地区大气中相同时间段内,丙酮的化学性质比较稳定;样品采集地点位于交通发达的广州市区内,汽车尾气、各种化工厂以及其它交通工具可能是丙酮的排放源。

从不同时间段采集到的样品可以看出,上午丙酮的 ^{13}C 平均值为 $(-30.35 \pm 0.36)\%$,下午平均值为 $(-29.76 \pm 0.28)\%$,晚上平均值为 $(-29.95 \pm 0.50)\%$,大气样品中丙酮的碳同位素组成在一日内的差别较小。大气光化学反应可能是导致其同位素组成发生微小变化的原因。

3.2 结论

采用 GC/C/RMS 技术测定分析丙酮与 DNPH 衍生化过程中的同位素效应表明:在以过量的 DNPH

表 1 实测丙酮与 DNPH 衍生物的同位素值与相应的理论值比较

Table 1 Comparison of the predicted and measured isotopic composition of acetone-2, 4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) derivatives

厂家 Suppliers	反应相态 Reaction station	浓度 Concentrations (mg/m ³)	¹³ C (‰) ^a			
			实测丙酮 ^b Acetone found (mean ±SD, ‰)	实测衍生物 ^c Derivatives found (mean ±SD, ‰)	理论衍生物 ^d Predicted derivatives ^e	
S1	液相 Liquid phase	-		- 27.26 ±0.07	0.18	
		0.071		- 27.10 ±0.05	0.34	
	气相 Gas phase	0.427	- 28.73 ±0.09	- 27.23 ±0.20	- 27.44	0.21
		1.518		- 27.21 ±0.08		0.23
		4.507		- 27.32 ±0.20		0.12
S2	液相 Liquid phase	-		- 25.30 ±0.10	0.30	
		-		- 25.22 ±0.15		0.22
	气相 Gas phase	-	- 21.40 ±0.06	- 25.34 ±0.02	- 25.00	0.34
		1.518		- 25.33 ±0.12		0.33
		8.777		- 25.39 ±0.33	0.39	

a 碳同位素分析时使用国际通用标准样品 PDB 为参考标准 (stable carbon isotopic compositions reported in permil to relative to peedee belemnite (PDB)); b 由 GC/C/RMS 测定 10 次所得的碳同位素所得 (算术平均值与标准偏差) (¹³C values determined by 10 times of GC/combustion/isotope ratio mass spectrometry (C/RMS) analysis (mean ±SD, n=10)); c 以同位素值为 -26.80 ±0.09‰ (由 EA/RMS 测定 5 次的算术平均值与标准偏差) 的 DNPH 为衍生剂, 衍生物的同位素值由 GC/C/RMS 测定 3 次所得 (算术平均值与标准偏差) (the isotopic value of -26.80 ±0.09‰ (mean ±SD, n=5) of DNPH, and derivative was measured by three times of GCC/RMS analysis (mean ±SD, n=3)); d 根据公式 (3) 计算所得的衍生物理论值 (carbon isotopic compositions of derivatives calculated from formula (3)); e 理论值与实测值之差的绝对值 (absolute values of theoretical-measured values)。

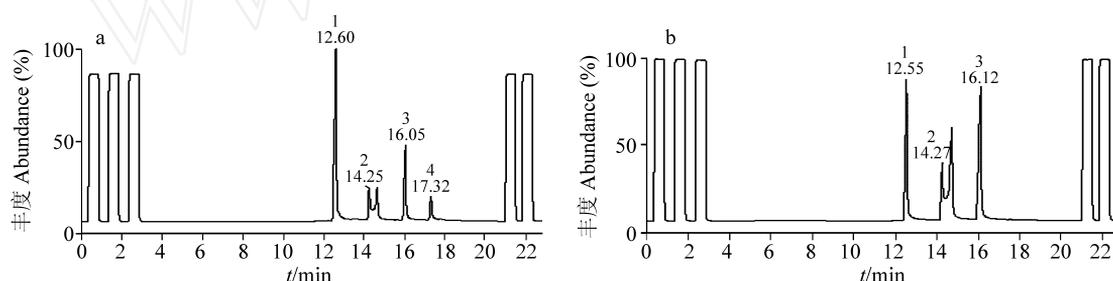


图 1 羰基化合物-DNPH 衍生物的 GC/C/RMS 同位素特征谱图

Fig 1 Typical GC/C/RMS chromatograms for carbonyl-DNPH derivatives

a 大气样品 (atmospheric sample collected at the top of the office building in Guangzhou); b 标准样品 (standard sample)。

1. 甲醛-DNPH 衍生物 (formaldehyde-DNPH derivative); 2. 乙醛-DNPH 衍生物 (acetaldehyde-DNPH derivative); 3. 丙酮-DNPH 衍生物 (acetone-DNPH derivative); 4. 未知峰 (unknown compound)。

表 2 广州地球化学研究所大气丙酮碳同位素组成 (2005 年 7 月)

Table 2 Isotopic compositions (‰) of atmospheric acetone in Guangzhou Institute of Geochemistry (July 2005)

采样时间 Sampling time	实测衍生物 ^{a, b} Measured derivatives mean ±SD, n=3	计算的丙酮 ^{a, c} Calculated acetone (mean ±SD, ‰)
17日 8:30 ~ 11:30	- 28.11 ±0.09	- 30.73 ±0.32
18日 8:30 ~ 11:30	- 27.86 ±0.22	- 29.98 ±0.68
19日 8:30 ~ 11:30	- 27.98 ±0.19	- 30.34 ±0.60
17日 12:30 ~ 15:30	- 27.72 ±0.06	- 29.56 ±0.25
18日 12:30 ~ 15:30	- 27.85 ±0.06	- 29.95 ±0.25
17日 17:30 ~ 18日 8:00	- 27.82 ±0.09	- 29.86 ±0.32
18日 17:30 ~ 19日 8:00	- 28.03 ±0.11	- 30.49 ±0.38
19日 17:30 ~ 20日 8:00	- 27.70 ±0.23	- 29.50 ±0.71

a 碳同位素分析时使用国际通用标准样品 PDB 为参考标准 (stable carbon isotopic compositions reported in permil to relative to PDB); b 以同位素值为 -26.80 ±0.09‰ (5 次测定的算术平均值与标准偏差) 的 DNPH 为衍生剂, 衍生物的同位素值由 GC/C/RMS 测定 3 次所得 (算术平均值与标准偏差) (the isotopic value of -26.80 ±0.09‰ (mean ±SD, five times of EA/RMS analysis) of DNPH, and derivative was measured by three times of GC/C/RMS analysis (mean ±SD)); c 根据公式 (3) 与 (4) 计算所得大气丙酮的碳同位素值 (算术平均值与标准偏差) (carbon isotopic compositions of atmospheric acetone (mean ±SD) calculated from formula (3) and (4))。

为衍生剂采集大气中丙酮的过程中不会发生碳同位素分馏,且通过质量平衡方程计算所得的大气丙酮碳同位素组成的标准偏差(范围为 0.25‰~0.71‰)比以该方法测量大气甲醛与乙醛的标准偏差要小^[13];实验过程中的重现性好,测定精度高;实际大气中丙酮碳同位素的初步研究也同样表明本分析方法能为判断大气中丙酮排放源问题提供有用的信息。

References

- 1 Grosjean D, Grosjean E, Moreira L F R. *Environ Sci Technol*, **2002**, 36: 1389 ~ 1395
- 2 Feng Y, Wen S, Wang X, Sheng G, He Q, Tang J, Fu J. *Amos Environ*, **2004**, 38: 103 ~ 112
- 3 Alkinson R. *Amos Environ*, **2000**, 34: 2063 ~ 2101
- 4 Wisthaler A, Jensen N R, Winterhalter R, Lindinger W, Hjorth J. *Amos Environ*, **2001**, 35: 6181 ~ 6191
- 5 Guimbaud C, Grannas A M, Shepson P B, Fuentes J D, Boudries H, Bottenheim J W, Dominé F, Houdier S, Perrier S, Biesenthal T B, Splawn B G. *Amos Environ*, **2002**, 36: 2743 ~ 2752
- 6 Martin R S, Villanueva I, Zhang J, Popp C J. *Environ Sci Technol*, **1999**, 33: 2186 ~ 2192
- 7 Grosjean E, Grosjean D. *J Amos Chem*, **1997**, 27: 271 ~ 289
- 8 Hu Lan-Ping(胡兰萍), Zhang Lin(张琳), Li Yan(李燕), Zhang Li-Ming(张黎明), Wang Jun-De(王俊德). *Chinese J Anal Chem* (分析化学), **2007**, 35(3): 345 ~ 349
- 9 Conny J M, Currie L A. *Amos Environ*, **1996**, 30: 621 ~ 638
- 10 Brenninkmeijer C A M, Lowe D C, Manning M R, Sparks R J, van Velthoven P F J. *J Geophys Res*, **1995**, 100: 26163 ~ 26172
- 11 Meier-Augenstein W. *J Chromatogr A*, **1999**, 842: 351 ~ 371
- 12 Goldstein A H, Shaw S L. *Chem. Rev*, **2003**, 103: 5025 ~ 5048
- 13 Wen S, Feng Y, Yu Y, Bi X, Wang X, Sheng G, Fu J, Peng P. *Environ Sci Technol*, **2005**, 39: 6202 ~ 6207
- 14 Yu Y X, Wen S, Feng Y L, Bi X H, Wang X M, Peng P A, Sheng G Y, Fu J M. *Anal Chem*, **2006**, 78: 1206 ~ 1211
- 15 Melander L, Saunders W H. *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, Wiley: New York, **1980**
- 16 Rieley G. *Analyst*, **1994**, 119: 915 ~ 919

Determination of the Carbon Isotope Composition of Atmospheric Acetone

Guo Song-Jun^{1,3}, Wen Sheng¹, Zu Geng-Wu¹, Wang Xin-Ming¹, Sheng Guo-Ying^{1,2}, Fu Jia-Mo^{*1,2}

¹ (State Key Laboratory Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

² (School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072)

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

Abstract A method was developed for the determination of carbon isotope composition of atmospheric acetone using gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry (GC/C/IRMS). Through acetone via 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) derivatization, it was found that isotope fractionation values were so little as to be ignored during the whole reaction process, the derivatization process showed that no carbon isotope fractionation occurred for acetone within the precision limits of the GC/C/IRMS system (<0.50‰). By determining carbon isotopic compositions of DNPH and acetone-DNPH derivative, the ¹³C values of atmospheric acetone could be calculated through a mass balance. Using the method described above, the result of one sampling site showed that the ¹³C values of atmospheric acetone emitted from the same source are almost identical. The excellent accuracy and reproducibility indicated that this method could be used as an effective tool to provide valuable information about different sources of atmospheric acetone.

Keywords Acetone, 2,4-dinitrophenylhydrazine, gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry (GC/C/IRMS), isotope fractionation

(Received 8 February 2007; accepted 6 August 2008)