广州市大气典型羰基化合物碳同位素组成初探*

郭送军[1, 3] 文 晟[1**] 谭吉华[4] 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; 4 清华大学环境科学与工程系, 北京, 100084)

摘 要 采用气相色谱/燃烧/同位素比值质谱(GC/C/IRMS)技术, 通过 2, 4-二硝基苯肼(DNPH)衍生化方法, 初步测定了广州市城区交通主干线大气中甲醛、乙醛和丙酮的碳同位素组成. 结果表明, 甲醛的 $\delta^{13}C$ 值变化范围为 -42.06‰—-33.52‰, 乙醛的 $\delta^{13}C$ 值变化范围为 -35.84‰—-32.20‰, 丙酮的 $\delta^{13}C$ 值变化范围为 -30.85‰—-29.50‰; 而且, 白天相对于夜晚而言, 甲醛、乙醛和丙酮的最大碳同位素分馏分别为 6.65‰, 3.27‰和 0.75‰, 碳同位素分馏上的差异表明它们在环境大气中不同化学活性上的差异.

关键词 羰基化合物, 气相色谱/燃烧/同位素比值质谱, 碳同位素, 广州市.

近年来, 碳同位素测量技术在对大气中痕量组分如 CO, CO_2, CH_4和非甲烷烃(NMHCs)等化合物的排放源进行解析的过程中起到显著的作用[1, 2]. 随着气相色谱/燃烧/同位素比值质谱(GC/C/IRMS)分析技术在大气痕量有机化合物研究中的迅速发展, 最近, Wen等[3, 4]将 GC/C/IRMS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比值, 然后以质量平衡方程间接计算而求得相应的环境大气甲醛、乙醛和丙酮的碳同位素组成的分析方法.

本文初步测定了广州市城区交通主干线大气中甲醛、乙醛和丙酮的碳同位素组成以及碳同位素组成的日变化特征.

1 样品的采集和分析

采集区域位于广州市城区内的两条交通主干线旁边的一栋高楼上(距地面 10m), 距离 2条交通干线交叉处大约 150m, 采样时间为 2005年 11月 17日到 19日, 分段采样, 白天以 5L·min^{-1}采集 2h, 晚上以 1L·min^{-1}采集 10h, 采样结束后, 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, 每次采样结束后均测试一个现场空白与实验室空白.

采用 HPLC-UV(HP1100型)测定甲醛、乙醛和丙酮的浓度, 并与相应的 DNPH衍生物标准样品的保留时间进行比较.

于样品中加入适量的浓度为 25%的氨水, 中和样品的酸性, 然后用氮吹仪吹干样品, 再向每个样品中加入适量 $CHCl_3$, 用取样器把每个样品瓶中的上层清液分别转移到不同的 V型小瓶中, 用氮吹仪吹干, 密封样品. 测定时, 每个 V型小瓶中分别加入 10—100 μl $CHCl_3$溶解, 混合均匀, 采用气相色谱/燃烧/同位素比值质谱仪 (GC/C/IRMS) 进行测定. 检测条件为: 内填 CuO/Ni/Pt的氧化炉温度设置为 850℃, Cu还原炉温度设为 580℃, GC与燃烧炉连接处温度为 300℃, 进样模式为不分流进样, 色谱柱为 DM-5 (30m×0.32mm×0.25μm), 载气 (氦气) 流速 1.5ml·min^{-1}, 进样口温度设置为 230℃, 柱温以 20℃·min^{-1}从 60℃上升到 200℃, 再以 3℃·min^{-1}上升到 250℃, 然后以 20℃·min^{-1}上升到 290℃, 保留 10min.

以已知同位素 $\delta^{13}C = -27.47$‰的 CO_2为内标, 以碳同位素值分别为 -28.6‰, -26.7‰,

2008年 4月 15日收稿.

* 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (No. KZCX2-YW-403)、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. 40590392) 资助.

** 责任作者, E-mail: wensheng@gig.ac.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

– 28.6‰的含 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 (由 GV Instruments, UK 提供)来评估仪器的精度与稳定性.

大气羰基化合物的 $\delta^{13}C$值的标准偏差由下列方程式算出:

$$f^2_{carbonyl}S^2_{carbonyl} = S^2_{carbonyl\text{-}DNPH} + f^2_{DNPH}S^2_{DNPH} \quad (1)$$

由于羰基化合物均能够很快地与过量的 DNPH 完全反应且不会发生碳同位素分馏[3, 4], 因此, 通过方程式 (2) 计算所得羰基化合物的 $\delta^{13}C$值就代表了未衍生化反应之前大气中甲醛、乙醛或丙酮的碳同位素组成.

$$\delta^{13}C_{carbonyl\text{-}DNPH} = f_{carbonyl}\delta^{13}C_{carbonyl} + f_{DNPH}\delta^{13}C_{DNPH} \quad (2)$$

式中, $f_{carbonyl}$与 f_{DNPH}分别为该物质在衍生物中的碳原子所占的分数, 且 $f_{carbonyl} + f_{DNPH} = 1$.

2　环境大气碳同位素及其变化特征

从羰基化合物–DNPH 衍生物的环境大气样品同位素特征谱图 (图 1)中可以看出, 环境大气样品中各个目标化合物彼此之间都能够很好地分离.

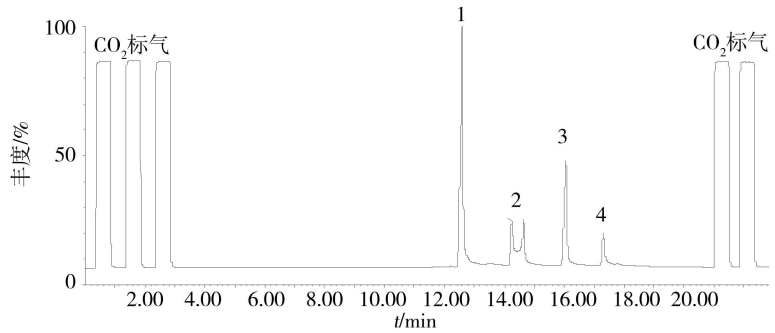

图 1　环境大气羰基化合物–DNPH 衍生物的 GC/C/IRMS图谱

1. 甲醛–DNPH 衍生物 (12.60min); 2. 乙醛–DNPH 衍生物 (14.25min);
3. 丙酮–DNPH 衍生物 (16.05min); 4. 未知峰 (17.32min)

Fig. 1　Typical GC/C/IRMS chromatograms for ambient carbonyl-DNPH derivatives

相同时间段采集到的大气甲醛–DNPH 衍生物、乙醛–DNPH 衍生物和丙酮–DNPH 衍生物的碳同位素组成比较稳定(彼此之间的差异均小于 0.50‰)且变化不大(表 1), 这就说明在采样过程中, 环境大气中甲醛、乙醛或丙酮的排放源比较稳定. 例如, 在白天时间段 11:30—13:30内, 甲醛–DNPH 衍生物的 $\delta^{13}C$ 值变化范围为 – 27.84‰—– 27.76‰; 乙醛–DNPH 衍生物其 $\delta^{13}C$ 值变化范围为 – 28.26‰—– 28.15‰; 丙酮–DNPH 衍生物其 $\delta^{13}C$值变化范围为 – 28.00‰—– 27.70‰. 在夜晚时间段 19:00—6:00内, 甲醛–DNPH 衍生物其 $\delta^{13}C$值变化范围为 – 28.98‰—– 28.56‰; 乙醛–DNPH 衍生物其 $\delta^{13}C$ 值变化范围为 – 29.06‰—– 28.98‰; 丙酮–DNPH 衍生物其 $\delta^{13}C$ 值变化范围为 – 28.20‰—– 28.03‰. 以上数据表明, 衍生物 $\delta^{13}C$值的变化差异均小于 0.50‰, 而且每个衍生物样品 3次 GC/C/IRMS测定的标准偏差范围为 0.06‰—0.34‰之间, 在仪器精度误差允许的范围内(小于 0.50‰), 由于在衍生化采样过程中不会产生碳同位素分馏, 因此, 由质量方程式计算所得的甲醛、乙醛或丙酮的 $\delta^{13}C$值就代表了它们在环境大气中的碳同位素组成.

在一天中不同的时间段内(表 1), 甲醛的碳同位素组成出现了大的变化. 8:30—10:30内, 甲醛的 $\delta^{13}C$值变化范围为 – 37.16‰—– 36.39‰, 平均值为 – 36.76‰ ± 0.39‰; 11:30—13:30内, $\delta^{13}C$值变化范围为 – 34.08‰—– 33.52‰, 平均值为 – 33.80‰ ± 0.28‰; 19:00—6:00内, $\delta^{13}C$值变化范围为 – 42.06‰—– 39.12‰, 平均值为 – 40.45‰ ± 1.49‰. 由此可见, 白天中午甲醛的 $\delta^{13}C$值要大于晚上和上午的 $\delta^{13}C$值, 而且上午的 $\delta^{13}C$值也要大于晚上的 $\delta^{13}C$值; 在一天之内甲醛的 $\delta^{13}C$值变化趋势为: 从上午 (8:30—10:30) → 中午 (11:30—13:30) → 下午 (15:00—17:00) → 晚上 (19:00—6:00), $\delta^{13}C$值从 – 36.76‰ → – 33.80‰ → – 35.02‰ → – 40.45‰; 白天相对于夜晚而言, 甲醛最大的碳同位素分馏大约为 6.65‰, 这说明环境大气中甲醛的化学活性强[5–7], 例如与 · OH 等自由基反

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

应都会导致其发生碳同位素分馏.

相对于甲醛而言，在一天中的不同时间段内，乙醛的 $\delta^{13}C$ 值变化小一些(表 1). 在 8:30—10:30 内，计算所得乙醛的 $\delta^{13}C$ 值的变化范围为 -35.48‰—-34.40‰，平均值为 -34.91‰ ±0.54‰；在 11:30—13:30内，乙醛的 $\delta^{13}C$ 值变化范围为 -32.60‰—-32.20‰，平均值为 -32.41‰ ±0.20‰；在 19:00—6:00 内，乙醛的 $\delta^{13}C$ 值变化范围为 -35.84‰—-35.52‰，平均值为 -35.68‰ ±0.16‰；乙醛的 $\delta^{13}C$ 值变化趋势为：从上午(8:30—10:30)→中午(11:30—13:30)→下午(15:00—17:00)→晚上(19:00—6:00)，$\delta^{13}C$ 值从 -34.91‰→-32.41‰→-32.92‰→-35.68‰；白天相对于夜晚而言，乙醛的最大的碳同位素分馏大约为 3.27‰，由于乙醛也能与·OH 等自由基反应[5—7]，而这种反应也是可以导致乙醛发生碳同位素分馏的.

表 1 广州市环境大气典型羰基化合物碳同位素组成

Table 1 Carbon isotopic compositions of atmospheric typical carbonyl compounds in Guangzhou

采样时间[d]	$\delta^{13}C$ (‰)[a]					
	羰基化合物-DNPH 衍生物[b]			计算得环境大气羰基化合物[c]		
	甲醛衍生物	乙醛衍生物	丙酮衍生物	甲醛	乙醛	丙酮
17日 8:30—10:30	-28.29 ±0.21	-28.97 ±0.26	-27.85 ±0.16	-37.16 ±1.38	-35.48 ±1.01	-29.95 ±0.45
18日 8:30—10:30	-28.17 ±0.30	-28.81 ±0.10	-27.72 ±0.06	-36.39 ±2.04	-34.84 ±0.32	-29.56 ±0.08
19日 8:30—10:30	-28.22 ±0.15	-28.70 ±0.17	-27.76 ±0.22	-36.74 ±0.93	-34.40 ±0.64	-29.68 ±0.64
17日 11:30—13:30	-27.80 ±0.23	-28.26 ±0.20	-27.70 ±0.23	-33.80 ±1.54	-32.60 ±0.76	-29.50 ±0.67
18日 11:30—13:30	-27.76 ±0.14	-28.15 ±0.15	-28.00 ±0.30	-33.52 ±0.85	-32.20 ±0.55	-30.40 ±0.86
19日 11:30—13:30	-27.84 ±0.29	-28.21 ±0.29	-27.84 ±0.14	-34.08 ±1.97	-32.44 ±1.13	-29.92 ±0.39
17日 15:00—17:00	-28.01 ±0.24	-28.33 ±0.27	-27.96 ±0.28	-35.02 ±1.61	-32.92 ±1.05	-30.28 ±0.82
17日 19:00—18日 6:00	-28.98 ±0.37	-29.06 ±0.26	-28.11 ±0.17	-42.06 ±2.55	-35.84 ±1.01	-30.73 ±0.48
18日 19:00—19日 6:00	-28.56 ±0.32	-29.02 ±0.19	-28.03 ±0.21	-39.12 ±2.19	-35.68 ±0.72	-30.49 ±0.61
19日 19:00—20日 6:00	-28.71 ±0.34	-28.98 ±0.15	-28.20 ±0.28	-40.17 ±2.33	-35.52 ±0.55	-30.85 ±0.82

注：a. 碳同位素分析时使用国际通用标准样品 PDB (Peedee Belemnite)为参考标准；b. 以碳同位素比值为 -26.80‰ ±0.09‰(由 EA/IRMS测定 5次的算术平均值与标准偏差)的 DNPH 为衍生剂，衍生物的碳同位素比值由 GC/C/IRMS测定 3次所得的算术平均值与标准偏差；c. 根据公式 (2) 和公式 (1) 计算所得相应的环境大气甲醛、乙醛或丙酮的碳同位素比值的算术平均值与标准偏差；d. 采集时间为 2005年 11月 17日、18日和 19日连续 3天.

从表 1可以看出，丙酮的 $\delta^{13}C$ 值在不同时间内的变化差异最小. 在 8:30—10:30内，计算所得丙酮的 $\delta^{13}C$ 值变化范围为 -29.95‰—-29.56‰，平均值为 -29.73‰ ±0.20‰；在 11:30—13:30内，丙酮其 $\delta^{13}C$ 值变化范围为 -30.40‰—-29.50‰，平均值为 -29.94‰ ±0.45‰. 在 19:00—6:00 内，丙酮的 $\delta^{13}C$ 值变化范围为 -30.85‰—-30.49‰，平均值为 -30.69‰ ±0.18‰；丙酮的 $\delta^{13}C$ 值变化趋势为：从上午 (8:30—10:30) →中午 (11:30—13:30) →下午 (15:00—17:00) →晚上 (19:00—6:00)，$\delta^{13}C$ 值从 -29.73‰→-29.94‰→-30.28‰→-30.69‰；其最大的碳同位素分馏大约为 0.75‰ (仪器精度为 0.50‰)，以上测定数据表明，在该地区大气中，丙酮的化学性质比较稳定，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[5].

综上所述，广州市城区交通主干线处环境大气中甲醛的 $\delta^{13}C$ 值范围为 -42.06‰—-33.52‰，乙醛的 $\delta^{13}C$ 值范围为 -35.84‰—-32.20‰，丙酮的 $\delta^{13}C$ 值范围为 -30.85‰—-29.50‰；相对于夜晚而言，白天，甲醛、乙醛和丙酮的最大碳同位素分馏分别大约为 6.65‰，3.27‰和 0.75‰，这种碳同位素分馏特征上的差异表明了它们在环境大气中的不同化学活性. 由于样品采集地点位于交通发达的广州市区内的交通主干线上空，各种机动车尾气、化工厂以及其它交通工具等的排放是环境大气甲醛、乙醛和丙酮主要来源，因此，我们所测量的环境大气甲醛、乙醛和丙酮的 $\delta^{13}C$ 值就基本上代表了这些排放源综合作用后的碳同位素特征.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参 考 文 献

[1] 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 Souther Latitudes Lower Stratosphere. *Journal of Geophysical Research*, 1995, **100** (D12): 26163—26172

[2] Czapiewski K V, Czuba E, Huang L et al., Isotopic Composition of Non-Methane Hydrocarbons in Emissions from Biomass Burning. *Journal of Atmospheric chemistry*, 2002, **43**: 45—60

[3] Wen S, Feng Y, Yu Y et al., Development of a Compound-Specific Isotope Analysis Method for Atmospheric Formaldehyde and Acetaldehyde. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**: 6202—6207

[4] Wen S, Yu Y, Guo S et al., Improvement of 2, 4-dinitrophenylhydrazine Derivatization Method for Carbon Isotope Analysis of Atmospheric Acetone. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2006, **20**: 1—5

[5] Atkinson R, Atmospheric Chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**: 2063—2101

[6] Atkinson R, Arey J, Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chemical Reviews*, 2003, **103**: 4605—4638

[7] Tanner R L, Miguel A H, de Andrade J B et al., Atmospheric Chemistry of Aldehydes: Enhanced Peroxyacetyl Nitrate Formation from Ethanol-Fueled Vehicular Emissions. *Environmental Science and Technology*, 1988, **22**: 1026—1034

THE PRELIMINARY STUDY OF CARBON ISOTOPIC COMPOSITIONS OF ATMOSPHERIC TYPICAL CARBONYL COMPOUNDS IN GUANGZHOU

GUO Song-jun[1,3] *WEN Sheng*[1] *TAN Ji-hua*[4] *WANG Xin-ming*[1]
SHENG Guo-ying[1,2] *FU Jia-mo*[1,2]

(1 State Key Laboratory Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China;
2 School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;
3 The Institute School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
4 Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

ABSTRACT

Carbon isotopic compositions of atmospheric typical carbonyl compounds (including formaldehyde, acetaldehyde, and acetone) in Guangzhou city were measured by gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry (GC/C/IRMS) through carbonyls via 2, 4-dinitrophenylhydrazine derivatizations. Ambient samples were taken above two traffic main lines in Guangzhou. Isotopic data of ambient formaldehyde was found to be in a wide range of −42.06‰ to −33.52‰. In contrast, $\delta^{13}C$ values of ambient acetaldehyde and acetone varied in a small range (−35.84‰ to −32.20‰ and −30.85‰ to −29.50‰, respectively). Furthermore, the ambient data measured in the daytime generally showed heavier values than those measured in the nighttime. Averagely, the isotopic data in the daytime were enriched maximally in $\delta^{13}C$ by 6.65‰, 3.27‰ and 0.75‰ for ambient formaldehyde, acetaldehyde, and acetone, respectively, suggesting different fractionations during different chemical processes in the atmosphere.

Keywords: carbonyl compounds; gas/chromatography/combustion/ isotope ratio mass spectrometry; carbon isotope; Guangzhou.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net