

针式微萃取结合 GC-IRMS 测定水溶液中 甲酸、乙酸的稳定碳同位素组成

李心清^{1*}, 黄代宽^{1,2}, 章炎麟^{1,2}, 江伟^{1,2},
安宁¹, 胡璐^{1,2}, 徐刚^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:甲酸和乙酸稳定碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}$)的分析对环境、食品、制药和自然产品等的研究具有重要的应用价值。但目前尚缺乏有效的测定方法。本研究利用最近出现的针式固相微萃取技术(NeedLEX),以吹扫-捕集方式对水溶液中的有机酸进行了萃取,然后利用气相色谱-同位素比值质谱联用仪(GC-IRMS)对所萃取的有机酸分子进行了 $\delta^{13}\text{C}$ 的测定。结果显示,质谱计的信号强度与水溶液中有机酸的浓度存在显著的线性相关关系($R^2 > 0.99$, $P < 0.05$),表明NeedLEX对水溶液中有机酸具有稳定的萃取能力。在甲酸与乙酸含量分别不低于 $300\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 与 $200\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 的水溶液中, $1000\ \text{mL}$ 的吹扫体积可以使两者 $\delta^{13}\text{C}$ 多次分析结果的相对误差分别保持在3%和1%左右,且整个实验流程没有造成可检测的碳同位素分馏作用。低于这两个浓度界线,则分析误差随浓度的降低迅速增加。本研究虽然是针对水溶液中有机酸 $\delta^{13}\text{C}$ 的测定,其萃取方法对其他水溶性挥发和半挥发有机物 $\delta^{13}\text{C}$ 的分析也同样具有应用价值。

关键词:低分子有机酸;针式固相微萃取;吹扫-捕集;碳同位素组成;连续流质谱

中图分类号: P597 **文献标识码:** A **文章编号:** 0379-1726(2008)06-0549-07

Measurements of stable carbon isotopic compositions of formic and acetic acids in aqueous solution by needle trap coupled with GC-IRMS

LEE Xin-qing^{1*}, HUANG Dai-kuan^{1,2}, ZHANG Yan-lin^{1,2}, JIANG Wei^{1,2},
AN Ning¹, HU Lu^{1,2} and XU Gang^{1,2}

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Stable carbon isotopic compositions ($\delta^{13}\text{C}$) of formic and acetic acids are important to studies on the environment, food, pharmacy and the natural products. The analytical technique still remains to be established, however. Using the newly invented solid phase microextraction (SPME) technology, the needle trap (NeedLEX), we developed a purge and trap experimental procedure to extract/preconcentrate formic and acetic acids from water solutions. The extractants were introduced to a GC-IRMS for subsequent isotopic composition measurements. The signal intensity in the mass detector significantly correlates with the concentration of the analytes ($R^2 > 0.99$, $P < 0.05$), indicating that the needle trap is stable during the extraction. At $1000\ \text{mL}$ purge volume and sample concentrations of no less than $300\ \mu\text{g}/\text{mL}$ for formic and $200\ \mu\text{g}/\text{mL}$ for acetic acids, multi-measurements were achieved with the relative error of about 3% and 1% for formic and acetic, respectively, and no detectable carbon isotope fractionation was found through the whole procedure. Below the concentration limits, however, the errors increase dramatically. The results not only provided solution to the measurement of $\delta^{13}\text{C}$ in the low molecular weight carboxylic acids, but also to the study of other organic molecules with similar properties in aqueous solutions.

收稿日期(Received): 2007-11-23; 改回日期(Revised): 2008-05-08; 接受日期(Accepted): 2008-06-26

基金项目: 国家自然科学基金(40573048)

作者简介: 李心清(1965-), 男, 博士、研究员, 环境地球化学专业。

* 通讯作者(Corresponding author): LEE Xin-qing, E-mail: lee@mails.gyig.ac.cn; Tel: +86-851-5891611

Key words: low molecular weight carboxylic acid; needle trap (NeedLEX) solid phase microextraction (SPME); purge and trap extraction; stable carbon isotopic composition; continuous flow mass spectrometry

0 引言

甲酸和乙酸是最简单的羧酸类有机酸,它们广泛存在于环境、药品、食品、生物体及其新陈代谢产物和部分化工原材料之中。由于其强烈的亲水性,长期以来有机酸的含量分析以离子色谱技术为主。然而近年来越来越多的事实表明这一分析方法已不能满足实际研究工作的需要。如大气环境中有机酸来源、传输和变化以及从大气中的清除等有机酸生物地球化学循环基本问题^[1]的研究,已不能单靠含量分析的手段进行。由于碳同位素组成具有示踪化合物的来源和循环过程的能力^[2],近年来有机酸碳同位素组成分析方法的研究一直是相关领域试图解决的一个技术问题^[3-6]。

早期的有机酸碳同位素组成分析都是手工操作、分步进行^[4,5,7],实验过程费时费力。更重要的是这种操作过程难以避免来自周围空气的污染。近年来,气相色谱-同位素比值质谱仪(GC-IRMS)的出现和普及为单一有机化合物分子同位素组成的分析提供了条件^[8]。有机物经过色谱分离后,自动被载气送入燃烧炉氧化,所产生的CO₂进入后续的IRMS进行同位素组成的分析。GC-IRMS的应用克服了手动操作的不便,但要测定甲酸和乙酸的同位素组成,如何将分析物以GC能够接受的形式注入其进样口是一个难题。由于有机酸的亲水性,其样品多以水溶液形式存在^[9-10]。大量水的存在使得样品不能被注入GC进行分析。通常水溶液中有机酸的GC分析都要首先对待测物进行脂化处理,所得的衍生物如甲基酯或苯甲基酯再用GC进行分析^[11-14]。但是该途径不适合同位素组成的研究,因为脂化处理引入了外来的碳原子,很容易造成待测物质同位素组成的显著变化。直接萃取是实现水溶液中有机物质GC分析的另一个常用途径。但是,传统的液-液萃取和固-液萃取不适合有机酸的提纯。由于有机酸的挥发性,上述萃取操作过程很容易造成样品与实验室大气之间有机酸的交换。固相微萃取

(SPME)是一种新近发明的技术^[15],可以实现在与周围大气隔绝的情况下对水溶液中有机物质的萃取^[16-17]。利用具有萃取物质涂层的SPME纤维对水溶液中低分子有机酸(尤其是乙酸)的萃取研究已有较多的报道^[18-19],甚至有研究尝试利用SPME纤维萃取和GC-IRMS技术对有机酸进行同位素组成的分析^[6]。但是,SPME纤维萃取过程中存在同位素的分馏作用,也许是出于这一原因,该方法很少被后来的研究者应用^[20]。

因此,探索有机酸的萃取技术,实现水溶液中甲酸和乙酸的GC直接分析,是利用GC-IRMS分析有机酸同位素组成的关键。出于这一目的,我们利用最新的固相微萃取技术——针式萃取^[21-22]和GC-IRMS仪器,对水溶液中的甲酸和乙酸进行直接萃取和碳同位素组成测定研究。

1 实验试剂、材料和仪器

实验所用主要试剂、材料和仪器及其生产厂家和相关参数如表1所示。

表1 主要实验试剂、材料和仪器

Table 1 The main reagent, experimental material and instruments

名称	生产厂家	型号和规格
甲酸	Fluka	94318-50ML, > 98.00%
乙酸	Sigma-Aldrich	338826-25ML, 99.99 + %
磷酸	Sigma-Aldrich	345245-100ML, 99.999%
高纯氮气	国产	40L, 99.999%
超纯水发生仪	Milipore	18.2 MΩ
Tedlar 气体采样袋	国产	TMC-030, 3 L
顶空萃取玻璃瓶	Supelco	27213, 40 mL
黑色开孔瓶盖	Supelco	SU860103
聚四氟乙烯/橡胶垫	Supelco	27188U
移液器	Eppendorf	最大量程分别为 20 μL、100 μL、200 μL、1000 μL 及 5000 μL
AP20N 抽气泵	Komyo	10、50、100 mL 档
NeedLEX 萃取针	Shinwa	脂肪酸型
Teflon 管	Supelco	直径 2 mm
9 号医用穿刺针	国产	长度 9 cm
容量瓶	国产	1000 mL
恒温磁力搅拌器	国产	85-2
Isoprime GC-IRMS 质谱仪	Micromass UK Ltd.	
GC-FID 气相色谱仪	HP	6890
操作和数据处理软件	GV instruments	MassLynx™ Inorganic version 4.0i

注:甲酸和乙酸试剂的碳同位素组成利用传统的氧化铜氧化法和 MAT 252 质谱仪双路进样分析法获得,分别为 -24.87 ± 0.02 和 -39.52 ± 0.02 。

2 实验步骤

2.1 标准溶液的配制

首先利用超纯水稀释高纯甲酸、乙酸试剂配制 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的储备液, 储藏于温度低于 4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中备用。实验前, 根据实验需要吸取不同体积贮备液, 再用超纯水稀释, 配制浓度分别为 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、400 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准样品。

2.2 萃取针及其老化处理

NeedLEX 脂肪酸型萃取针是一根长为 8.5 cm、内径 0.5 mm 类似于普通注射用的针头。其内部填有对脂肪酸分子具有很强吸附能力的多分子聚合物颗粒, 填充物所占长度为 3 cm, 两端固定以石英玻璃毛(图 1)。

在一个新的萃取针使用前, 需要对其填充物进行老化处理。将萃取针用 Teflon 管与氮气瓶相联, 使氮气以大约 5 mL/min 的流速通过萃取针头。为提高实验效率, 将一批 6 个如此通气的萃取针插入自制的热解吸装置, 设置温度为 200 $^{\circ}\text{C}$, 老化萃取针 30 min。老化后, 用相配的 Teflon 针头帽和针尾塞分别封堵针头的两端。

2.3 样品萃取

将 20 mL 标准溶液注入 40 mL 的螺口玻璃瓶, 同时加入 1 粒搅拌子。旋紧带有聚氟乙烯/硅胶垫子的瓶盖。然后用 1 mL 注射器注入 0.5 mL 2 mol/L 的磷酸溶液, 酸化样品至 pH = 2 左右。

将与装有氮气的 Tedlar 气体采样袋相联的穿刺针头和与抽气泵相联的萃取针分别插入瓶底和顶空中, 然后用滴定架将萃取瓶固定在恒温磁力搅拌器上。打开磁力搅拌器, 将转速设置为 2000 r/min。拉动抽气泵至最大刻度 100 mL, 则泵出的顶空气体被迫通过萃取针中的多分子聚合物, 有机酸分子被吸附在填充物中, 而氮气和水蒸气则被抽入泵中, 由此而产生了对有机酸分子的捕集作用。在顶空中产生的负压促使气袋中的氮气通过穿刺针头补充进萃取瓶。补充气体从穿刺针头首先进入瓶底, 然后在高速旋转的液体中上浮进入顶空。在此过程中与液体混合, 有利于将溶液中的有机酸带至顶空中, 由此产生了对溶液中有机酸分子的吹扫作用。该装置完成

100 mL 的吹扫 - 捕集大约需要 13 min。本实验研究的萃取体积设定为 1000 mL 和 2000 mL。通过反复拉动抽气泵可以完成设定体积的萃取。

2.4 注 样

在完成了设定气体体积的吹扫 - 捕集之后, 取下萃取针, 并将其安装在预先抽取有 0.5 mL 氮气的 1 mL 注射器上。将萃取针插入 GC 的进样口, 按下 GC 的启动键, 待萃取针在进样口中停留 30 s 后, 将注射器中的氮气在 5 s 内匀速注入进样口, 以“冲洗”针内多分子聚合物颗粒。

2.5 色谱工作条件

分析工作在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成。GC-IRMS 前端的 GC 为 HP6890, 所用的色谱柱为 Restek Bellefonte PA 公司生产的 Stabilwax-DA, 柱长 30 m, 内径为 0.25 mm, 涂层厚度为 0.25 μm 。色谱分析条件如下:

进样口:

分流比: 10 : 1

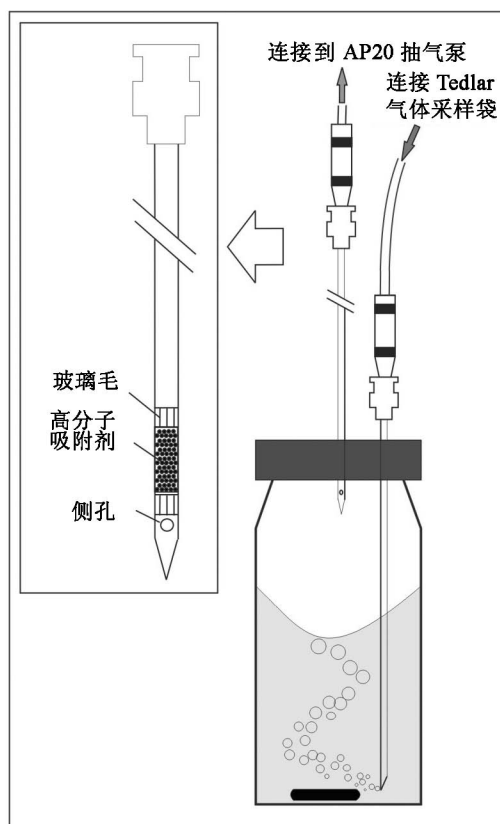


图 1 针式固相微萃取实验装置示意图

Fig. 1 Sketch of the needle trap extraction device
其中右上角插入的图片展示了萃取针的细部特征。

The insert magnifies the details of the needle trap.

温度: 200 °C

色谱柱条件:

初始柱温: 65 °C

保持时间: 1 min

升温速率 1: 2 °C/min 升温至: 80 °C

升温速率 2: 15 °C/min 升温至: 170 °C

流速: 1.5 mL/min

2.6 质谱工作条件

经过色谱分离的有机酸分子在载气的携带下进入色谱后的燃烧炉 (0.6 mm ID | 6.35 mm OD | 60 cm), 其中充填 CuO 粒和 Ag 丝, 分别作为氧化剂和催化剂。在 850 °C 的燃烧炉中有机酸分子被氧化为 CO₂ 和 H₂O。其中 H₂O 在通过一个用纳菲薄膜 (Nafion) 制作的干燥管后被除去。脱水后的 CO₂ 气体被带入质谱检测器进行同位素组成的分析。为标定样品的同位素组成, 已知同位素组成的 CO₂ 标准气体在甲酸和乙酸进入检测器前后通过一个开口界面 (open split interface) 被送入检测器进行分析。同位素组成的分析结果以标准 $\delta^{13}\text{C}$ 形式表示:

$$\delta^{13}\text{C} = (R_{\text{sample}} / R_{\text{standard}} - 1) \times 1000\text{‰}$$

其中: R_{sample} 和 R_{standard} 分别表示样品和 Pee Dee Belemnite (PDB) 标准的 ¹³C/¹²C。

3 结果与讨论

分析结果如表 2 所示。萃取针所萃取的甲酸和乙酸在质谱计检测器的信号强度随样品浓度的增加而增加 (图 2)。线性相关分析表明, 甲酸和乙酸在同一浓度条件下多次测定结果的信号强度的平均值与浓度梯度之间的相关系数都在 0.99 以上, 两者在 99% 置信水平上显著相关。表明 NeedlEX 萃取针对水溶液中有机酸具有稳定的萃取能力, 同时也显示在相同的实验条件下, 质谱计检测的信号也可用来对甲酸和乙酸进行定量分析。

吹扫-捕集(萃取)体积是此项研究的一个重要实验条件, 它影响到可以准确分析同位素组成的样品最低浓度界线。本实验研究的最低萃取体积为 1000 mL。为了扩大萃取体积对同位素组成分析准确度的可能影响, 我们设定了另一萃取体积 2000 mL。以萃取体积为检验对象, 以样品

表 2 不同实验条件下甲酸和乙酸测试分析的质谱计色谱图峰面积和碳同位素组成

Table 2 Peak area and $\delta^{13}\text{C}$ result under various concentration and extraction volumes

Concentration ($\mu\text{g/g}$)	Acetic acid		Formic acid		Purge volume (mL)
	Signal intensity (FA)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ , PDB)	Signal intensity (FA)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ , PDB)	
50	21236	-37.56	3550	-27.24	2000
50	16406	-34.91	2249	-4.67	1000
50	17272	-39.96	8064	-20.65	2000
50	18042	-41.26	4789	0.77	2000
100	38151	-35.65	12250	-27.90	2000
100	29403	-39.29	11435	-21.40	1000
100	41194	-40.09	16154	-22.38	2000
100	32406	-32.67	15573	-16.04	2000
200	58121	-40.04	25186	-21.40	2000
200	64667	-38.82	22941	-23.20	1000
200	56508	-40.82	24719	-24.98	1000
200	70240	-41.18	28850	-21.46	1000
300	65815	-40.21	30549	-22.73	2000
300	127705	-39.13	49585	-25.34	1000
300	102180	-40.08	48106	-23.04	1000
300	110882	-39.79	49413	-24.54	1000
400	114068	-41.03	63851	-25.35	1000
400	119013	-40.31	49703	-25.15	1000
400	117320	-40.83	66447	-26.70	1000
500	123751	-38.73	57041	-24.32	2000
500	139552	-39.86	68605	-23.48	1000
500	178345	-40.08	101537	-25.26	1000
500	153737	-39.75	73873	-23.98	1000

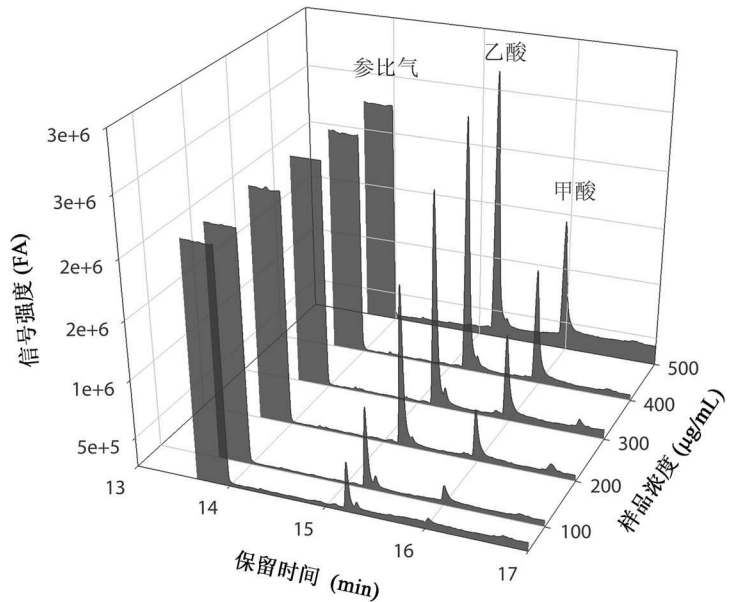


图 2 GC-IRMS 接收杯检测到的 50 ~ 500 $\mu\text{g/mL}$ 浓度条件下的甲酸和乙酸色谱图

Fig. 2 Chromatograms of formic and acetic acids measured by the mass detector of GC-IRMS at concentration series of 50 ~ 500 $\mu\text{g/mL}$

浓度为协变量,我们对表 2 中的测定结果进行了协方差统计分析。结果显示,对乙酸而言,其 F 统计值为 0.381, 概率 P 为 0.544 > 0.05; 而对甲酸而言,其 F 统计值为 0.025, 概率 P 为 0.876 > 0.05。由此可知两个萃取体积条件下无论甲酸还是乙酸的同位素组成分析结果都没有表现出显著差异,表明在 1000 mL 萃取体积以上,继续增加实验的萃取体积已不会提高同位素组成测定的准确度。与 2000 mL 相比,1000 mL 的萃取工作量降低了一半,因此,选择 1000 mL 作为实验分析的萃取体积是恰当的。

同位素组成测定结果显示,低浓度条件下甲酸和乙酸的分析结果与真实值(表 1 注)之间存在较大的差异。随着浓度的增高,分析结果逐渐接近真实值(图 3)。对甲酸而言,从 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 到 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$,其 4 次实验结果的平均值从 $-12.95 \pm 13.17(\%$, 1σ , 下同)陡降至 -21.93 ± 4.86 ,然后逐渐下降。至 300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度以上,不同浓度条件下碳同位素组成测定结果的平均值为 -24.17 ± 1.25 ,与真实值相

差 0.7% 左右。而对乙酸而言,在 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 及其以下浓度的同位素组成分析结果具有较大的波动,至 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度以上,不同浓度条件下碳同位素组成测定结果的平均值达到 -40.04 ± 0.60 ,与真实值相差 0.5% 左右。从 t 分布检验结果上看,在 95% 置信水平上,甲酸仅有 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度条件下的同位素组成分析结果与其真实值之间存在显著差异,而乙酸在所有浓度下的分析结果均与其真实值之间不存在显著差异。

但是如果仔细考察同位素组成测定结果的变化,则发现低浓度条件下甲酸和乙酸的碳同位素组成测定误差随样品浓度的降低而显著增加。如图 4 所示,从 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 至 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$,甲酸的相对分析误差从 7.5% 骤升至 102%。300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的分析误差为 5.2%,此浓度以上误差接近 3.0% 左右。乙酸在 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下的相对误差接近 10%,200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以上相对误差稳定在 1.0% 左右。因此低浓度条件下多次测定结果的平均值与真实值的偏离可能是分析误差较大所致。如果以通常情况下可接受的分析误差(相对标准偏差小于 10%)界定本研究可接受的误差范围,则对甲酸而言,可以使分析结果达到此误差范围的浓度不应低于 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。对乙酸而言,浓度不应低于 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。对应于这两个浓度极限的质谱检测器的信号强度约为 25×10^3 (TIC 峰面积,单位为 FA)。然而考虑到这两个极限浓度条件下甲酸和乙酸的相对分析误差都很接近 10%,因此要使单次分析结果具有较高的可信度,建议样品中乙酸浓度要达到 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以上,而甲酸浓度应达到 300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以上。

相比之下,本实验对乙酸同位素组成的测定精度优于甲酸。在建议的误差范围内,乙酸的相对分析误差在 2.5% 以下,多数在 1.2% 左右;而甲酸的相对分析误差在 5.2% 以下,多数在 3.0% 左右。从高浓度到低浓度,甲酸的分析误差越来越高于乙酸,由此而形成了一个显著的误差剪刀差。因此,提高样品浓度是同时准确测定甲酸和乙酸同位素组成最有利的途径。

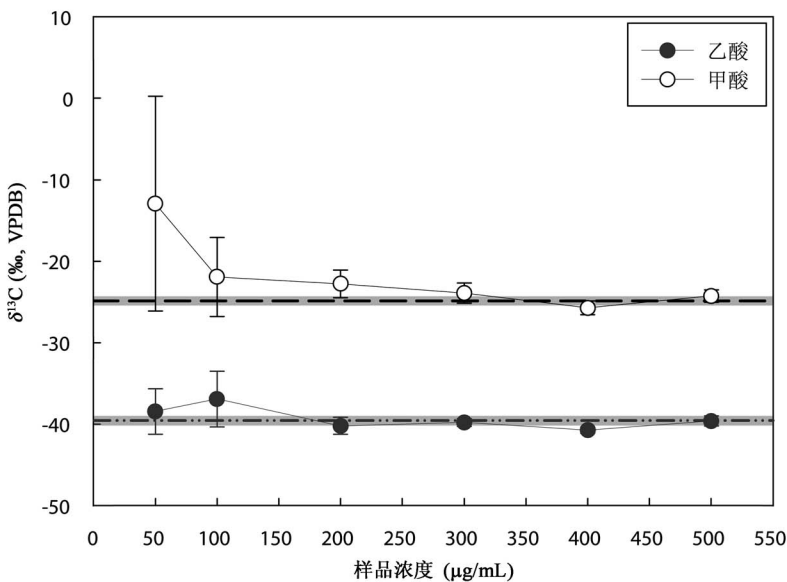


图 3 不同浓度条件下萃取针所萃取的甲酸和乙酸的 GC-IRMS 的碳同位素分析结果

Fig. 3 Analytic results of carbon isotope composition of formic and acetic acids extracted by the needle trap from aqueous solutions at different concentrations

图中虚线和虚点线分别表示用传统氧化铜氧化和 MAT 252 同位素谱双路进样法所标定的甲酸和乙酸的碳同位素组成真实值。横向阴影条表示 GC-IRMS 仪在通常情况下 $\pm 0.5\%$ 的分析误差。

The line connected circles and dots represent the isotopic ratios of formic and acetic acids measured by the GC-IRMS after the extraction. The dash line and dash-dot-dot line indicate the isotopic composition of the formic and acetic acids standard measured by the dual inlet MAT 252 Mass Spectrometer. The horizontal bars correspond to the instrument specifications of error $\pm 0.5\%$ usually reported by the IRMS manufacturer.

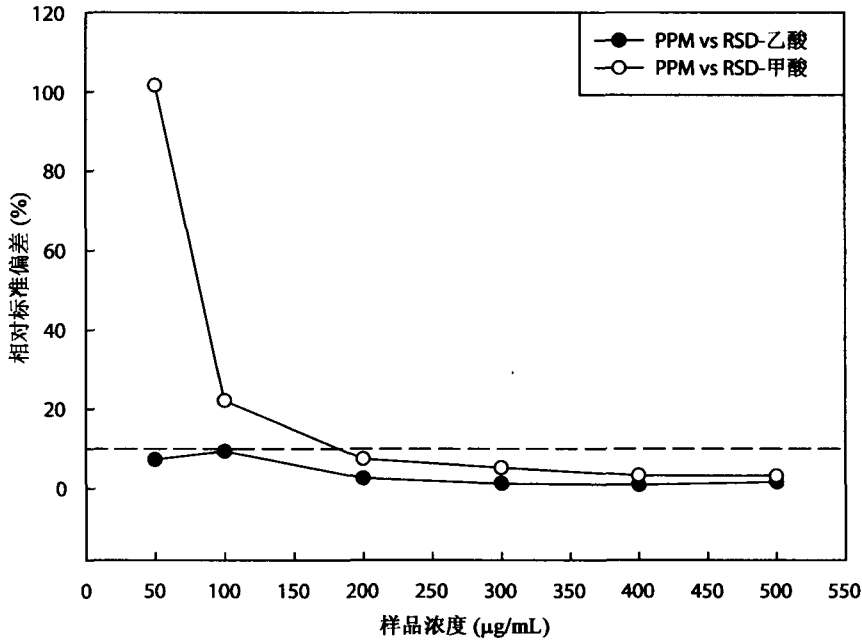


图4 GC-IRMS对不同浓度条件下萃取针所萃取的甲酸和乙酸碳同位素组成分析的相对误差

Fig. 4 The relative standard deviation of the measurements by GC-IRMS of formic and acetic acids at different concentrations
图中虚线表示10%的相对标准偏差。
The dashed line indicates the 10% RSD.

尽管准确分析甲酸和乙酸碳同位素组成对这两种有机物在水溶液中的浓度具有不同的要求,但在所要求的浓度条件下两种有机酸的同位素组成测定结果与其同位素组成真实值之间都没有表现出系统的偏差。这表明萃取针在萃取过程中没有造成明显的同位素组成的分馏作用。这一特点使针式萃取的同位素组成分析方法优于纤维涂层式SPME分析方法。由于后者的萃取是建立在平衡过程基础之上的^[23],待测物质从水溶液或顶空中进入萃取纤维的吸附物时存在同位素的分馏作用^[6, 24]。不同于纤维涂层式SPME分析方法,针式萃取是一种全吸附的萃取过程。在强烈的溶液搅动下,有机酸分子从水溶液被吹扫进入气相的过程是一个远离平衡的过程,它更多地受动力作用的影响,因而不会因碳同位素组成的不同而有所选择;真空泵对顶空中有机酸分子的泵出也不因分子同位素组成不同而不同。吹扫-捕集萃取方法在避免同位素分馏作用方面的优势在其他挥发性有机化合物同位素组成分析中也得到了证实^[24]。GC进样口的设置(分流比)被认为是GC-IRMS分析系统产生同位素分馏作用的一个因素^[25]。在本实验研究中,我们设置了一个很小的分流比10:1,这一设置与吹扫-捕集萃取作用一起形

成了整个分析过程不可检测的同位素组成分馏作用。

4 结论

针式萃取对水溶液中甲酸和乙酸具有稳定的萃取能力,萃取结果在质谱检测器与浓度之间存在极显著的线性相关关系。结合GC-IRMS分析仪器,可以完成水溶液中有机酸同位素组成的测定,且其萃取过程不会造成可检测的碳同位素分馏作用,在1000 mL吹扫体积和所要求的浓度条件下能获得良好的分析精度。本研究解决了水溶液中低分子有机酸碳同位素组成分析方法问题,为食品、药物和生物及其新陈代谢产物等具有较高浓度的有机酸碳同位素组成分析提供了方法,该方法对其他挥发和半挥发有机

物的碳同位素组成分析也具有借鉴作用。尽管如此,要将这一分析方法应用于低浓度实际样品(如大气样品)的分析,还需要在有机酸的无污染富集、提高萃取效率、降低可准确测定同位素组成的有机酸浓度界线等方面进行探索研究。

参考文献(References):

- [1] Keene W C, Galloway J N. The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: An overview of current understanding [J]. *Tellus B*, 1988, 40(5): 322-334.
- [2] Goldstein A H, Shaw S L. Isotopes of volatile organic compounds: An emerging approach for studying atmospheric budgets and chemistry[J]. *Chem Rev*, 2003, 103(12): 5025-5048. DOI: 10.1021/cr0206566
- [3] Glasius M, Boel C, Bruun N, Easa L M, Hornung P, Klausen H S, Klitgaard K C, Lindeskov C, Møller C K, Nissen H, Petersen A P F, Kleefeld S, Hansen T S, Heinemeier J, Lohse C. Relative contribution of biogenic and anthropogenic sources to formic and acetic acids in the atmospheric boundary layer [J]. *J Geophys Res*, 2001, 106(D7): 7415-7426.
- [4] Glasius M, Wessel S, Christensen C S, Jacobsen J K, Jørgensen H E, Klitgaard K C, Petersen L, Rasmussen J K, Hansen T S, Lohse C, Boaretto E, Heinemeier J. Sources to formic acid studied by carbon isotopic analysis and air mass characterization[J]. *Atmos Environ*, 2000, 34(15): 2471-2479.

- [5] Johnson B J, Dawson G A. A preliminary study of the carbon-isotopic content of ambient formic acid and two selected sources: Automobile exhaust and formicine ants[J]. *J Atmos Chem*, 1993, 17(2): 123 - 140.
- [6] Dias R F, Freeman K H. Carbon isotope analyses of semivolatile organic compounds in aqueous media using solid-phase microextraction and isotope ratio monitoring GC/MS [J]. *Anal Chem*, 1997, 69(5): 944 - 950.
- [7] Sakugawa H, Kaplan I R. Stable carbon isotope measurements of atmospheric organic acids in Los Angeles, California[J]. *Geophys Res Lett*, 1995, 22(12): 1509 - 1512.
- [8] Meier-Augenstein W. Applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 1999, 842(1): 351 - 371.
- [9] Löflund M, Kasper-Giebl A, Tscherwenka W, Schmid M, Giebl H, Hitzemberger R, Reischl G, Puxbaum H. The performance of a gas and aerosol monitoring system (GAMS) for the determination of acidic water soluble organic and inorganic gases and ammonia as well as related particles from the atmosphere[J]. *Atmos Environ*, 2001, 35(16): 2861 - 2869.
- [10] Souza S R, Vasconcellos P C, Carvalho L R F. Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in Sao Paulo City, Brazil[J]. *Atmos Environ*, 1999, 33(16): 2563 - 2574.
- [11] Pörschmann J, Welsch T, Pörschmann S. Gas chromatographic analysis of free fatty acids. Part 1. Principles and methodic variants[J]. *Acta Biotechnol*, 1987, 7(5): 469 - 477.
- [12] Wittmann G, Van Langenhove H, Dewulf J. Determination of acetic acid in aqueous samples, by water-phase derivatisation, solid-phase microextraction and gas chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 874(2): 225 - 234.
- [13] Cummins M T, Wells R J. In situ derivatisation and extraction of volatile fatty acids entrapped on anion-exchange resin from aqueous solutions and urine as a test matrix using pentafluorobenzyl bromide in supercritical carbon dioxide [J]. *J Chromatogr B*, 1997, 694(1): 11 - 19.
- [14] Kotelnikova T S, Vdovenko O V, Voronina S G, Perkel' A L. Gas-chromatographic determination of formic acid in the oxidation products of organic substances [J]. *J Anal Chem*, 2006, 61(4): 338 - 342.
- [15] Arthur C L, Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers [J]. *Anal Chem*, 1990, 62(19): 2145 - 2148.
- [16] Alpendurada M de D. Solid-phase microextraction: A promising technique for sample preparation in environmental analysis[J]. *J Chromatogr A*, 2000, 889(1/2): 3 - 14.
- [17] Eisert R, Levsen K. Solid-phase microextraction coupled to gas chromatography: A new method for the analysis of organics in water[J]. *J Chromatogr A*, 1996, 733(1/2): 143 - 157.
- [18] Ábalos M, Bayona J M, Pawliszyn J. Development of a headspace solid-phase microextraction procedure for the determination of free volatile fatty acids in waste waters[J]. *J Chromatogr A*, 2000, 873(1): 107 - 115.
- [19] Yo Shao-Pin. Analysis of volatile fatty acids in wastewater collected from a pig farm by a solid phase microextraction method [J]. *Chemosphere*, 1999, 38(4): 823 - 834.
- [20] Huang Yongsong, Wang Yi, Alexandre M R, Lee Taewoo, Rose-Petruck C, Fuller M, Pizzarello S. Molecular and compound-specific isotopic characterization of monocarboxylic acids in carbonaceous meteorites[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(4): 1073 - 1084.
- [21] Saito Y, Ueta I, Kotera K, Ogawa M, Wada H, Jinno K. In-needle extraction device designed for gas chromatographic analysis of volatile organic compounds[J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1106(1/2): 190 - 195.
- [22] Koziel J A, Odziemkowski M, Pawliszyn J. Sampling and analysis of airborne particulate matter and aerosols using in-needle trap and SPME fiber devices [J]. *Anal Chem*, 2001, 73(1): 47 - 54. DOI: 10.1021/ac000835s
- [23] Pawliszyn J. Theory of solid-phase microextraction[J]. *J Chromatogr Sci*, 2000, 38(7): 270 - 278.
- [24] Zwank L, Berg M, Schmidt T C, Haderlein S B. Compound-specific carbon isotope analysis of volatile organic compounds in the low-microgram per liter range[J]. *Anal Chem*, 2003, 75(20): 5575 - 5583.
- [25] Schmitt J, Glaser B, Zech W. Amount-dependent isotopic fractionation during compound-specific isotope analysis[J]. *Rapid Comm Mass Spectrom*, 2003, 17(9): 970 - 977.