

# 含氯有机污染物中氯同位素测定方法及应用进展

郑 华<sup>1, 2</sup>, 梁重山<sup>1\*</sup>, 刘丛强<sup>1</sup>, 赵志琦<sup>1</sup>

(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, 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘 要:** 本文综述了四种稳定氯同位素的测定方法。重点比较了当前使用最为广泛的两种测定方法, 基于  $\text{CH}_3\text{Cl}^+$  离子的正电离气体质谱法 (PEIMS) 和基于  $\text{Cs}_2\text{Cl}^+$  离子的正热电离质谱法 (PTIMS)。论述了稳定氯同位素体系 ( $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ) 在含氯有机污染物来源、迁移及转换过程中的应用研究。

**关键词:** 含氯有机污染物; 氯同位素; 测定方法; 分馏机理

中图分类号: P599 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2010)03-0387-06

根据自然界不同储库间元素同位素比值差异, 环境科学家已成功将碳、氮、硫、硼、硒、铅等同位素体系用来示踪污染物的来源、迁移及其变化过程<sup>[1-4]</sup>。氯元素有两个稳定同位素 ( $^{35}\text{Cl}$  和  $^{37}\text{Cl}$ ), 各自的天然丰度分别为 75.77% 和 24.23%, 相对质量差为 5.7‰<sup>[5]</sup>。近年来, 随着稳定氯同位素分离和测试方法的不断改进, 使其在盐分蒸发、地下水演化、海水入侵、成矿作用以及人造有机物示踪等相关方面得到广泛应用<sup>[6-8]</sup>。氯代有机化合物广泛应用于农业 (农药、除草剂)、工业 (金属脱油、油漆和有机合成等行业) 等领域中。该类物质具有环境持久、生物累积以及“三致效应”等特性<sup>[9, 10]</sup>, 是环境监测的重点污染物。本文首先对氯同位素分析方法进行简要概述, 在此基础上将对氯同位素在有机污染物来源示踪等方面的研究进展进行综述, 并指出目前的薄弱环节。

## 1 稳定氯同位素的测定方法

有关氯的稳定同位素研究已有较长的历史<sup>[11]</sup>。然而, 直到 20 世纪 80 年代才建立精确可行的测定方法。发展至今主要有气体质谱法、固体质谱法、气体连续流同位素质谱法以及气相色谱/质谱-质谱连用法等四种方法。

### 1.1 气体质谱法

Nier 于 1936 年创建了基于电子轰击产生的  $\text{HCl}$  气体质谱法<sup>[11]</sup>。由于  $\text{HCl}$  的腐蚀性以及非常严重的“记忆效应”, 严重限制了该方法的应用。

另一种则是  $\text{CH}_3\text{Cl}$  气体质谱法, 按照  $\text{CH}_3\text{Cl}$  的不同电离方式又分为正电离气体质谱 (PEIMS) 和负电离气体质谱 (NEIMS)。其中, PEIMS 采用  $\text{CH}_3\text{Cl}^+$  离子作为检测目标, 而 NEIMS 检测  $\text{Cl}^-$  离子<sup>[12]</sup>。由于测试精度偏低,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  负电离气体质谱法很少被使用。

$\text{CH}_3\text{Cl}$  正电离质谱法由 Owen 和 Schaeffer 提出<sup>[13]</sup>。经 Kaufmann 等<sup>[14]</sup> 和 Long 等<sup>[15]</sup> 多次改进, 测试精度能达到  $\pm 0.09\%$ , 是目前普遍采用的高精度测试方法之一。但是也存在一些缺点, 主要表现在测试样品的前处理繁琐, 易受污染; 要求的样品量较大 (大于  $300 \mu\text{g Cl}$ ); 而且,  $\text{CH}_3\text{Cl}^+$  的谱峰较复杂, C、H 元素都有稳定同位素, 在测定过程中容易引起峰的叠加, 需要 C 和 H 两种元素的同位素校正。因此, 通过这种方法不能直接获得绝对的  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  比值。

### 1.2 固体质谱法

固体质谱法也分为负热电离质谱和正热电离质谱两种方法。负热电离质谱法 (NTIMS) 由

收稿日期: 2010-03-01; 改回日期: 2010-05-11

基金项目: 国家自然科学基金 (40973014) 和贵州省科学技术基金 (黔科合 J 字 [2008] 2220 号) 联合资助

第一作者简介: 郑华 (1985-), 男, 硕士研究生, 研究方向同位素地球化学。E-mail: zhn212@126.com

\* 通讯作者: E-mail: liangchongshan@vip.skleg.cn

Shields 于 1961 年创立<sup>[16]</sup>, 检测对象为 Cl<sup>-</sup> 离子, 测试精度能达到  $\pm 0.026\%$ 。但在测定时需要努力消除记忆效应和质量歧视效应等影响。

1992 年, Xiao 等<sup>[17]</sup> 采用 CsCl 作为工作物质, 建立了正热电离质谱法 (PTIMS)。由于检测物质 Cs<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> 离子具有很高的质量数 (303 和 301), 使质谱测量过程中同位素质量分馏减少。测试前首先在样品溶液中添加 BaCO<sub>3</sub> 以及使溶液通过 Ag<sup>+</sup> 离子交换柱分别消除 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对测试结果的干扰<sup>[18, 19]</sup>, 再使用 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液对接收液进行 pH 中和 (使其 pH = 3), 生成 CsCl 待测溶液。测试时使用石墨增强 Cs<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> 离子的发射能力。目前, 该方法的测试精度达到  $\pm 0.09\%$ 。而且, 由于 Cs 元素不存在其他稳定同位素, 最终的测定值就直接表达为 <sup>37</sup>Cl/<sup>35</sup>Cl 比值。

### 1.3 连续流同位素质谱法

连续流同位素质谱法 (GC-CF-IRMS) 由 Shouakar-Stash 等<sup>[20]</sup> 在 2006 年创建。测试基础在于, 分析物四氯乙烯、三氯乙烯和二氯乙烯通过离子轰击分别产生质量比为 94/96、95/97、96/98 的质量碎片。这种方法具有用样量少、精度高 (外精度优于  $\pm 0.07\%$ , 内部精度可达  $\pm 0.01\%$ , 1 $\sigma$ ) 等优点。但是该方法目前只适用于小分子含氯有机物, 对于大分子化合物进行离子轰击时, 尚不明确是否会产生其他不确定分裂物而影响分析结果, 也没有相关的研究报告。因此, 该方法有待继续探索和完善。

### 1.4 气相色谱/质谱—质谱连用法

Van Acker 等将气相色谱仪 (GC) 与 MC-ICPMS 连接起来对有机氯代溶剂的氯同位素组成进行分析<sup>[21]</sup>。研究者采用氦气作为载体, 与被测溶剂 (四氯乙烯 PCE、三氯乙烯 TCE) 直接进入 GC 分析柱, 分别在 160 °C 和 180 °C 的温度洗提出 TCE 和 PCE。洗提液通过热导管传输到 MC-ICPMS 进行质谱分析。测试结果由 <sup>37</sup>Cl、<sup>35</sup>Cl 二者的谱峰值共同计算得出, 目前的测试精度能达到 0.12% (2 $\sigma$ )。相对于其他测试方法, 这种方法具有省时、快速、高效以及能直接测试复杂未知样品等优点, 且最低样品需求量也只要约 24  $\mu$ g Cl。尽管如此, 使用这种方法进行测试的过程中仍然需注意几个问题。首先, 测试精度因样品中氯含量变化而不稳定; 其次, 由于 Cl 元素始终存在一定背景值, 因此在进行谱峰计算时峰尾较难处理, 且直接影响测试的准确性。

当前, 国内外使用最为广泛的当属基于 CH<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup> 离子的正电离气体质谱法 (PEIMS) 和基于 Cs<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> 离子的正热电离质谱法 (PTIMS)。Rosenbaum 等进行了比较研究指出两种方法的测试效果差异不大<sup>[22]</sup>。其中 PEIMS 用来测定氯含量较高 (大于 300  $\mu$ g) 的样品时得到的结果较好; 而 PTIMS 测定氯含量较低 (1 ~ 50  $\mu$ g) 的样品时得到的结果较好。此外, 在重现性方面 PEIMS 比 PTIMS 表现得更好。两种方法的综合对比见表 1。

表 1 两种氯同位素测试方法 (PEIMS 和 PTIMS) 对比

Table 1 Comparison of two analytical methods (PEIMS and PTIMS) for chlorine isotopes

方法名称	创建者	检测离子	测定精度 (%) <sup>37</sup> Cl	样品量 ( $\mu$ g Cl)	特点	缺点
气体质谱法 (PEIMS)	H. R. Owen	CH <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>	0.009 (2 $\sigma$ )	> 300	适用于高含量样品 (> 300 $\mu$ g Cl); 重现性好 (2 $\sigma$ , < 0.1%)	处理周期长, 容易引进杂质
正热电离质谱法 (PTIMS)	Y. K. Xiao	Cs <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	0.009 (2 $\sigma$ )	1 ~ 50	适用于低含量样品 (< 100 $\mu$ g Cl); 直接测得 <sup>37</sup> Cl/ <sup>35</sup> Cl 比值	重现性相对较差 (2 $\sigma$ , < 0.2%)

## 2 稳定氯同位素在有机污染环境研究中的应用

由于同位素之间存在质量差异, 环境中有机污染物经历迁移和转化过程都伴随有同位素分馏, 其特征也不相同。而在各种环境行为中, 又可以分为污染物的非降解过程和降解过程。

### 2.1 有机污染物非降解过程中的氯同位素应用

有机污染物的非降解过程主要包括挥发、扩散、吸附、沉降等, 这些过程中有机污染物的结构特征不会发生改变, 只在环境介质中发生物质位移<sup>[23]</sup>。国内外的学者通过测定氯同位素组成变化, 对地下水、地表水、土壤以及大气中含氯有机污染物的来源、迁移过程等作了大量研究<sup>[24-27]</sup>。

Numata 等<sup>[28]</sup> 和 Jendrzewski 等分别研究了来自不同厂家的氯代有机物氯同位素组成<sup>[29]</sup>。提

出不同产品的  $\delta^{37}\text{Cl}$  值差异可以用来示踪污染物不同来源。最近 Mandalakis 等<sup>[30]</sup> 又取得了更新的研究成果,他们对三种多氯联苯(美国公司生产的 Aroclor 1242, Aroclor 1254 和德国公司生产的 Clophen A30)的氯同位素组成进行研究发现不同化合物间的氯同位素组成与产品类别之间无明显关系,仅取决于化合物的氯化程度。 $\delta^{37}\text{Cl}$  值与化合物中氯原子数量(NCl)成反相关。二者存在线性关系( $R^2=0.39$ ):

$$\delta^{37}\text{Cl} = -0.26 \cdot \text{NCl} - 1.56$$

其他应用方面, Huang 等<sup>[31]</sup> 通过实验室模拟,发现三氯乙烯和二氯乙烷通过挥发导致重同位素 $^{37}\text{Cl}$ 在气相部分相对富集,在残留部分中则相对贫化。并测得各自的 Cl 同位素分馏系数分别为  $0.99818 \pm 0.00022$  和  $0.99952 \pm 0.00006$ 。在此基础上,利用 Rayleigh 模型进行拟合,完成了含氯有机物挥发损耗的定量分析。

## 2.2 有机污染物降解过程中的氯同位素应用

有机污染物在环境中的浓度降低是污染物非降解过程和降解过程共同作用的结果。但只有发生降解后,才能彻底去除其生态毒性,不再危害人类身体健康。

### 2.2.1 采用氯同位素方法研究有机污染物的生物降解

有机污染物生物降解过程中的同位素分析方法已经十分成熟。如芳香烃、脂肪烃以及氯代烷烃等有机化合物在微生物降解过程中伴随的碳、氢等同位素分馏都已经大量报道<sup>[32-34]</sup>。2004年, Meckenstock 等<sup>[35]</sup> 对稳定同位素在污染物生物降解方面的研究作了总结性论述,比较了碳、氢等多种同位素的研究结果,并展望了同位素方法在环境领域的应用前景。但是,含氯有机污染物生物降解过程中的氯同位素研究成果还比较少。

Heraty 等和 Numata 等对二氯甲烷、三氯乙烯以及四氯乙烯生物降解过程中 Cl 同位素分馏进行了研究,发现在降解的残留部分均存在 $^{37}\text{Cl}$ 相对富集的现象( $\epsilon$ 值最小为-30,最大为-3.8)<sup>[36,37]</sup>。这就明显区别于蒸发过程重同位素在气态相对富集的现象。正因为氯同位素在不同过程中存在截然不同的分馏效应,一定程度上弥补了部分有机化合物在生物降解过程中碳同位素分馏不明显的缺点<sup>[33,38]</sup>。因此,将稳定氯同位素方法应用在有机污染物的降解研究中有可能取得更好的效果。

不过,值得注意的是氯代有机物生物降解的氯同位素研究还处在起步阶段。尤其在国内外,几乎没有这方面的报道。所以,我国应加快利用同位素方法来研究有机污染物生物降解的机理,推进同位素方法在生态环境中的应用。

### 2.2.2 采用氯同位素方法研究有机污染物的非生物降解

在污染物富集区或者低温等环境条件下,微生物的活性容易受到抑制。因此,非生物的降解途径显得非常重要。目前,国内外针对含氯有机污染物的非生物降解方法主要包括有零价金属还原、金属组合体系还原脱氯、含铁化合物还原降解、催化加氢还原以及纳米  $\text{TiO}_2$  光催化降解等<sup>[39-42]</sup>。

Numata 等使用 Fenton 试剂、 $\text{KMnO}_4$  和联苯钠三种试剂氧化降解二氯甲烷、四氯甲烷、三氯乙烯和四氯乙烯。结果显示不同氧化剂的降解效率不同,降解产物的氯同位素组成也相差较大,如三氯乙烯在通过联苯钠降解后的  $\delta^{37}\text{Cl}$  值为  $-1.72\%$ ,  $\text{KMnO}_4$  降解为  $-2.03\%$ , Fenton 试剂降解为  $-0.90\%$ <sup>[43]</sup>。Yeh 等<sup>[44]</sup> 也比较了  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在不同浓度对 2,4,6-三氯苯酚和 2,4-二氯苯酚的降解效果,在最佳的浓度条件(2.0 mM  $\text{Fe}^{2+}$  和 5.9 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ )二者的降解效率分别达到了 91%和 87%,脱氯效率分别为 72%和 79%。这些研究都指出可以运用氯同位素方法来阐述含氯有机物的非生物降解机理。

2009年, Hunkeler 等研究了四氯乙烯(PCE)在多级还原脱氯过程中的碳同位素和氯同位素的分馏特征<sup>[45]</sup>。研究中, PCE 在一级降解(PCE 降解为 TCE)中,产物的  $\delta^{37}\text{C}$ 、 $\delta^{37}\text{Cl}$  值都明显增加,降解产物 TCE 的  $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{-TCE}}$  值与脱下的  $\text{Cl}^-$  离子的  $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{-Cl}}$  值呈平行上升趋势。但是,在二级降解(TCE 降解为 cis-DCE)中,产物的  $\delta^{37}\text{Cl}$  值出现明显差异, cis-DCE 的  $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{-DCE}}$  值趋于平稳,而  $\text{Cl}^-$  离子的  $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{-Cl}}$  则继续上升,最终与  $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{-DCE}}$  值持平。此外,研究者还建立了含氯有机化合物多级降解的 C-Cl 两种同位素分馏模型。与 PCE 的实际降解结果进行对比,证实 C-Cl 同位素分馏模型是可靠的。

### 2.2.3 有机污染物降解研究新进展

随着实验技术以及测试方法的不断进步,关于有机污染物降解的各种先进方法得到全面发展。诸如在分析手段方面, Stelzer 等将积分法应用到地下厌氧层氯苯的降解研究<sup>[46]</sup>。同位素动力学研究

方面, Reddy 等探讨了 DDT 在非生物条件下脱去氯化氢分子的氯同位素动力学效应<sup>[47]</sup>。污染物降解方面, Huang 等<sup>[48]</sup>采用伽马射线对含有四氯乙烯以及三氯乙烯的废水进行降解, 并取得了较好的成效。2009年, Liang 等<sup>[49]</sup>又采用二价铁矿物对四氯乙烯和三氯乙烯进行了降解实验, 在研究中运用同位素的方法进行分析, 并积极探索了同位素的动力学效应。

特别值得一提的, Holmstrand 等最近采用特殊化合物氯同位素分析方法(CSIA-Cl)对波罗的海灰海豹鲸脂中累积的 DD<sub>x</sub> 化合物(p, p'-DDT, p, p'-DDE)进行了氯同位素组成研究<sup>[50]</sup>。各自的  $\delta^{37}\text{Cl}$  值分别为  $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{-DDT}} = -0.69 \pm 0.21\%$  和  $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{-DDE}} = -2.98 \pm 0.57\%$  ( $1\sigma$ ,  $n=3$ )。并通过 Rayleigh 模型和传统 DDT/ $\Sigma\text{DD}_x$  浓度比率法分别计算出 DDT 在环境过程中降解残留系数 ( $F_{\text{Rayleigh}} \sim 7\%$ ,  $F_{\text{tradition}} \sim 10\%$ )。他们认为二者之间的差别很小, 由此提出瑞利简化模型分析方法是可行的。

### 3 展望

1) 随着分析仪器的的发展和方法的摸索, 新的

稳定氯同位素测定方法不但建立起来而且取得长足进步。但是, 目前的四种测定方法还均不同程度地存在缺点和不足之处。其中, 较为成熟的方法, 比如气体质谱有较繁琐的前处理步骤; 固体质谱的重现性又不如气体质谱好。其他两种方法则需要考虑如何提高测试精度等问题。所以, 今后对于传统方法的改良, 以及其他新方法的建立都是很好的发展方向。

2) 在国外已经有了较多关于含氯有机污染物的降解及非降解过程等应用方面的研究。但是, 研究深度不够, 多集中在同位素的组成特征分析, 较少涉及机理性探讨。

3) 在国内方面, 关于有机态稳定氯同位素的研究却尚未大力开展起来, 多数仍致力于无机态氯离子以及各种纯有机试剂的同位素测试。对天然样品, 特别是针对各种含氯有机污染物的环境行为研究还比较少。发展这方面的研究以及注重稳定氯同位素动力学分馏机理将有助于对氯同位素分馏效应的理解, 并且有助于推进稳定氯同位素分析技术在环境治理以及生态修复等工程上的应用。

### 参 考 文 献

- [1] Liu X, Xiao H, Liu C Q, *et al.* Stable carbon and nitrogen isotopes of the moss *Haplocladium microphyllum* in an urban and a background area (SW China): The trile of environmental conditions and atmospheric nitrogen deposition [J]. *Atmos. Environ.* 2008, 42: 5413-5423.
- [2] 郎赞超, 刘丛强, Satake H, 等. 贵阳地表水—地下水的硫和氯同位素组成特征及其污染物示踪意义[J]. *地球科学进展*, 2008, 23: 151-159.
- [3] Chetelat B, Liu C Q, Gaillardet J, *et al.* Boron isotopes geochemistry of the Changjiang basin rivers [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, 73: 6084-6097.
- [4] Xie G H, Wang J W, Wei K, *et al.* REE and Sr, Nd and Pb isotopic compositions of Cenozoic alkali basalts from Huangyishan, Kuandian, China [J]. *Sci. in Chi*, 1998, 33: 747-756.
- [5] Johnson C M, Beard B L, Albarède F. *Geochemistry of non-traditional stable isotopes* [M]. New York: The Mineralogical Society of America, 2004. 231-232.
- [6] Xiao Y K, Liu W G, Zhou Y M, *et al.* Isotopic compositions of chlorine in brine and saline minerals [J]. *Chi. Sci. Bulletin*, 1997, 42(5): 406-409.
- [7] Eastoe C J, Long A, Land L S, *et al.* Stable chlorine isotopes in halite and brine from the Gulf Coast Basin: brine genesis and evolution [J]. *Chem. Geol.*, 2001, 176(1-4): 343-360.
- [8] Tanaka N, Rye D M. Chlorine in the stratosphere [J]. *Nature*, 1991, 353: 707.
- [9] Patlak M. Estrogens may link pesticides, breast cancer [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: A210-A211.
- [10] 邱耀文, 郭玲利, 张干. 深圳湾典型有机氯农药的生物累积及其人体健康风险[J]. *生态毒理学报*, 2008, 3(1): 42-47.
- [11] Nier A O, Hanson E E. A mass-spectrographic analysis of the ions produced in HCl under electron impact [J]. *Phys. Rev.*, 1936, 50: 722-726.

- [ 12 ] Halas S, pelc A. New isotope ratio mass spectrometric method of precise  $\delta^{37}\text{Cl}$  determinations [ J ]. Rapid Commun. Mass Spectrom. 2009, 23: 1061—1064.
- [ 13 ] Owen H R, Schaeffer O A. The isotope abundances of chlorine from various sources [ J ]. J. the Am. Chem. Soc., 1954: 898—899.
- [ 14 ] Kaufmann R, Long A, Bentley H, *et al.* Natural chlorine isotope variations [ J ]. Nature, 1984, 309: 338—340.
- [ 15 ] Long A, Eastoe C J, Kaufmann R S, *et al.* High precision measurement of chlorine stable isotope ratios [ J ]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1993, 57: 2907—2912.
- [ 16 ] Shields W R, Murphy T J, Garner E L, *et al.* Absolute isotopic abundance ratio and the atomic weight of chlorine [ J ]. J. the Am. Chem. Soc., 1962, 84: 1519—1522.
- [ 17 ] Xiao Y K, Zhang C G. High precision isotopic measurement of chlorine by thermal ionization mass spectrometry of the  $\text{Cs}_2\text{Cl}^+$  ion [ J ]. Int. J. Mass Spectrom. Ion proc., 1992b, 116: 183—192.
- [ 18 ] Xiao Y K, Wang X F, Wei H Z, *et al.* A new method for the removal of  $\text{SO}_4^{2-}$  for isotopic measurement of chlorine [ J ]. Chem. Geol., 2007, 238: 38—43.
- [ 19 ] 逯海, 肖应凯.  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  对氯同位素测定的干扰及其消除 [ J ]. 盐湖研究, 2001, 9(2): 7—12.
- [ 20 ] Shouakar-stash O, Drimmie R J, Zhang M, *et al.* Compound-specific chlorine isotope ratios of TCE, PCE and DCE isomers by direct injection using  $\text{CF}^-$  IRMS [ J ]. Appl. Geochem., 2006, 21: 766—781.
- [ 21 ] Van acker M R M D, Shahar A, Young E D, *et al.* GC/Multiple collector-ICPMS method for chlorine stable isotope analysis of chlorinated aliphatic hydrocarbons [ J ]. Anal. Chem., 2006, 78: 4663—4667.
- [ 22 ] Rosenbaum J M, Cliff R A, Coleman M L. Chlorine stable isotopes: a comparison of dual inlet and thermal ionization mass spectrometric measurements [ J ]. Anal. Chem., 2000(72): 2261—2264.
- [ 23 ] 戴树桂. 环境化学 [ M ]. 北京: 高等教育出版社, 1997. 9—10, 308—328.
- [ 24 ] Kaufmann R S, Frapce S K, Manutt R, *et al.* Chlorine stable isotope distribution of Michigan Basin formation waters [ J ]. Appl. Geochem., 1993, 8: 403—407.
- [ 25 ] Shouakar-stash O, Frapce S K, Drimmie R J. Stable hydrogen, carbon and chlorine isotope measurements of selected chlorinated organic solvents [ J ]. Contam. HydroL., 2003, 60: 211—228.
- [ 26 ] Liu C Q, Lang Y C, Satake H, *et al.* Identification of anthropogenic and natural inputs of sulfate and chloride into the karstic ground water of Guiyang, SW China: combined  $\delta^{37}\text{Cl}$  and  $\delta^{34}\text{S}$  approach [ J ]. Environ. Sci. Technol., 2008, 42: 5421—5427.
- [ 27 ] 刘存富, 王佩仪, 周炼. 河北平原地下水氢、氧、碳、氯同位素组成的环境意义 [ J ]. 地学前缘(中国地质大学, 北京), 1997, 4(1—2): 267—274.
- [ 28 ] Numata M, Nakamura N, Gamo T. Precise measurement of chlorine stable isotopic ratios by thermal ionization mass spectrometry [ J ]. Geochem. J., 2001, 35: 89—100.
- [ 29 ] Jendrzewski N, Eggenkamp H G M, Coleman M L, *et al.* Characterization of chlorinated hydrocarbon from chlorine and carbon to environmental problems [ J ]. Appl. Geochem., 2001, 16: 1021—1031.
- [ 30 ] Mandalakis M, Holmstrand H, Andersson P, *et al.* Compound specific chlorine isotope analysis of polychlorinated biphenyls isolated from Aroclor and Clophen technical mixtures [ J ]. Chemosphere, 2008, 71: 299—305.
- [ 31 ] Huang L, Sturchio N C, Abrajano Jr. T, *et al.* Carbon and chlorine isotope fractionation of chlorinated aliphatic hydrocarbons by evaporation [ J ]. Org. Geochem., 1999, 30: 777—785.
- [ 32 ] Morasch B, Richnow H H, Vieth A, *et al.* Stable isotope fractionation caused by glycol radical enzymes during bacterial degradation of aromatic compounds [ J ]. Appl. Environ. Microbiol., 2004, 70: 2935—2940.
- [ 33 ] Chu K H, Mahendra S, Song D L, *et al.* Stable carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of chlorinated ethenes [ J ]. Environ. Sci. Technol., 2004, 38: 3126—3130.
- [ 34 ] Mancini S A, Ulrich A C, Lacrampe-couloume G, *et al.* Carbon and hydrogen isotopic fractionation during anaerobic biodegradation of benzene [ J ]. Appl. Environ. Microbiol., 2003, 69(1): 191—198.
- [ 35 ] Mckenstock R U, Morasch B, Griebler C, *et al.* Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers [ J ]. Contam. Hydro., 2004, 75: 215—255.
- [ 36 ] Heraty L J, Fuller M E, Huang L, *et al.* Isotopic fractionation of carbon and chlorine by microbial degradation of dichloromethane [ J ]. Org. Geochem., 1999, 30: 793—799.

- [ 37 ] Numata M, Nakamura N, Koshikawa H, *et al.* Chlorine isotope fractionation during reductive dechlorination of chlorinated ethenes by anaerobic bacteria [ J ]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002b, 36: 4389—4394.
- [ 38 ] Mazeas L, Budzinski H, Raymond N. Absence of stable carbon isotope fractionation of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbons during aerobic bacterial biodegradation [ J ]. *Org. Geochem.*, 2002, 33: 1259—1272.
- [ 39 ] Sayles G D, You G, Wang M, *et al.* DDT DDD and DDE Dechlorination by zero-valent iron [ J ]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31(12): 3448—3454.
- [ 40 ] Grittini C, Malcomson M, Fernando Q, *et al.* Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of a Pd/Febimetallic system [ J ]. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29 (11): 2898—2900.
- [ 41 ] Butler E C, Hayes K F. Kinetics of the transformation of halogenated aliphatic compounds by iron sulfide [ J ]. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34 (3): 422—429.
- [ 42 ] 顾巧浓, 卓明, 陈娇领, 等. TiO<sub>2</sub> 光催化降解含氯有机废气实验研究 [ J ]. *浙江工业大学学报*, 2004, 32(5): 589—593.
- [ 43 ] Numata M, Nakamura N, Koshikawa H, *et al.* Chlorine stable isotope measurements of chlorinated aliphatic hydrocarbon by thermal ionization mass spectrometry [ J ]. *Anal. Chim. Acta*, 2002a, 455: 1—9.
- [ 44 ] Yeh K, Kao Y, Cheng C. Oxidation of chlorophenols in soil at natural pH by catalyzed hydrogen peroxide; the effect of soil organic matter [ J ]. *Chemosphere*, 2002, 46: 67—73.
- [ 45 ] Hunkeler D, Van breukelen B M, Elsner M. Modeling chlorine isotope trends during sequential transformation of chlorinated ethenes [ J ]. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43: 6750—6756.
- [ 46 ] Stelzer N, Imfeld G, Thullner M, *et al.* Integrative approach to delineate natural attenuation of chlorinated benzenes in anoxic aquifers [ J ]. *Environ. Pollut.*, 2009, 157: 1800—1806.
- [ 47 ] Huang S K, Hsieh L L, Chen C C, *et al.* A study on radiation technological degradation of organic chloride wastewater—exemplified by TCE and PCE [ J ]. *Appl. Radiat. Iso.*, 2009, 67: 1493—1498.
- [ 48 ] Reddy C M, Drenzek N J, Eglinton T I, *et al.* Stable chlorine intramolecular kinetic isotope effects from the abiotic dehydrochlorination of DDT [ J ]. *Environ. Sci. Pollut.*, 2002, 9(3): 183—186.
- [ 49 ] Liang X M, Philp R P, Butler E C. Kinetic and isotope analyses of tetrachloroethylene and trichloroethylene degradation by model Fe (II)—bearing minerals [ J ]. *Chemosphere*, 2009, 75: 63—69.
- [ 50 ] Holmstrand H, Mandalakis M, Zencak Z, *et al.* First compound-specific chlorine-isotope analysis of environmentally bioaccumulated organochlorines indicates a degradation-relatable kinetic isotope effect for DDT [ J ]. *Chemosphere*, 2007, 69: 1533—1539.

## Progress in Analytical Methods for Chlorine Isotopes in Chlorinated Organic Contaminants and Application

ZHENG Hua<sup>1, 2</sup>, LIANG Chong-shan<sup>1</sup>, LIU Cong-qiang<sup>1</sup>, ZHAO Zhiqi<sup>1</sup>

(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:** Four kinds of measurement methods for stable chlorine isotopes were described in this paper. It focuses on comparison of the most currently widely used two methods, Positive Electron Ionization Mass Spectrometry (PEIMS) based on  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^+$  ion and Positive Thermal Ionization Mass Spectrometry (PTIMS) based on  $\text{Cs}_2\text{Cl}^+$  ion. The application of chlorine stable isotope systems ( $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ) in tracing the source of chlorinated organic pollutants, migration and transformation process was further studied.

**Key words:** chlorinated organic contaminant; chlorine isotope; measurement method; fractionation mechanism