

单体卤素同位素分析技术

新近成果及应用

金彪

中国科学院广州地球化学研究所

同位素水文学论坛，2020年11月3日，北京

汇报提纲

✓ 研究背景

- 技术现状
- 研究成果
- 总结展望

背景介绍：有机卤化物（organohalogen）

□ 来源和分布广、环境释放量大：

温室气体、毒害有机污染物 → 地球健康（Geohealth）

● 自然源



● 人为源



背景介绍：有机卤化物（organohalogen）

● 环境有机卤化物研究面临的难题：

- 主要环境来源
- 地球化学过程
- 环境健康效应

● 传统方法局限在分子组成特征、浓度测量上：

→ 存在问题：

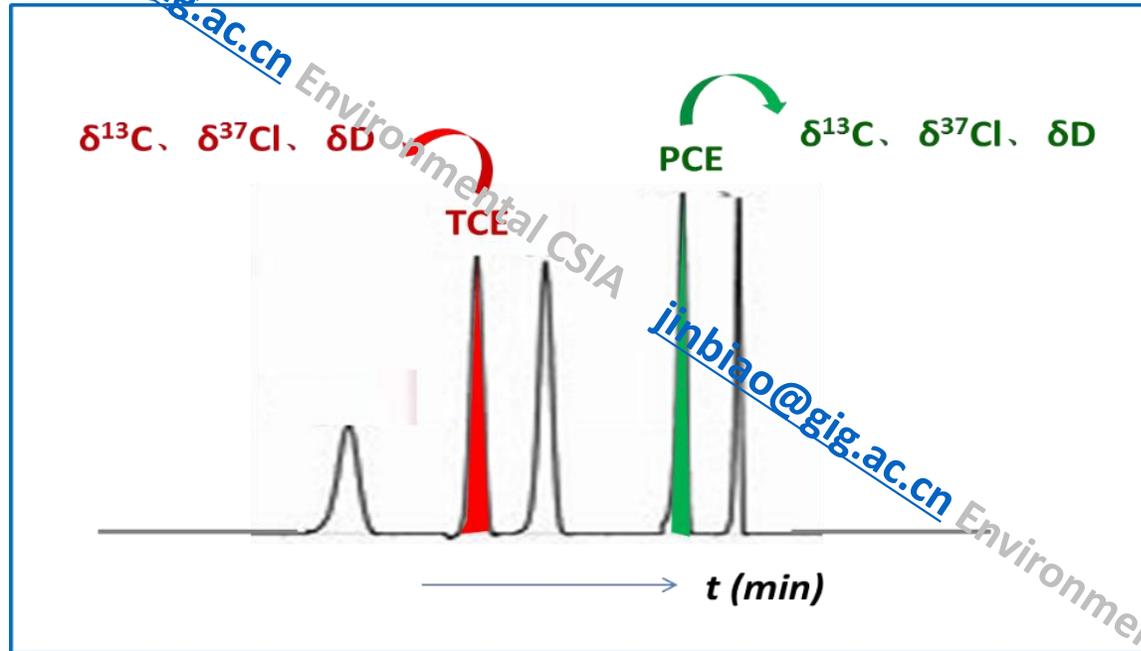
1. 不同来源成份谱，可能相似！
2. 若代谢产物进一步降解，将无法检测！

迫切需要引入：更为有效的技术手段！

单体同位素分析技术 (CSIA)

CSIA (Compound Specific Isotope Analysis)

- 测定特定有机化合物的稳定同位素组成

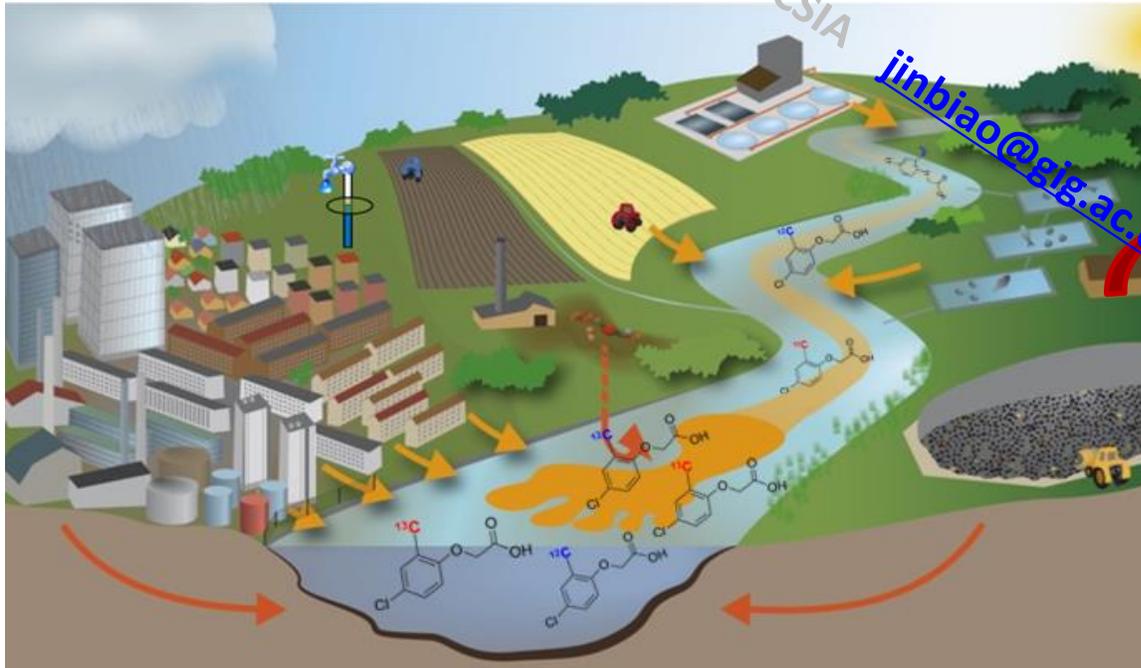


环境单体有机同位素研究的发展趋势:

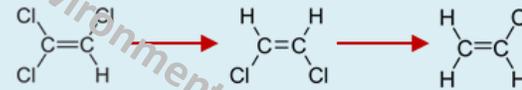
从一维 (单元素), 向多维 (多元素) 同位素联用发展

稳定氯同位素： ^{35}Cl 、 ^{37}Cl

- 蕴含氯代有机物的来源、转化的丰富信息
- 研究氯代有机物自然衰减机理的独特工具
- C-Cl同位素联用是识别转化途径的新方法



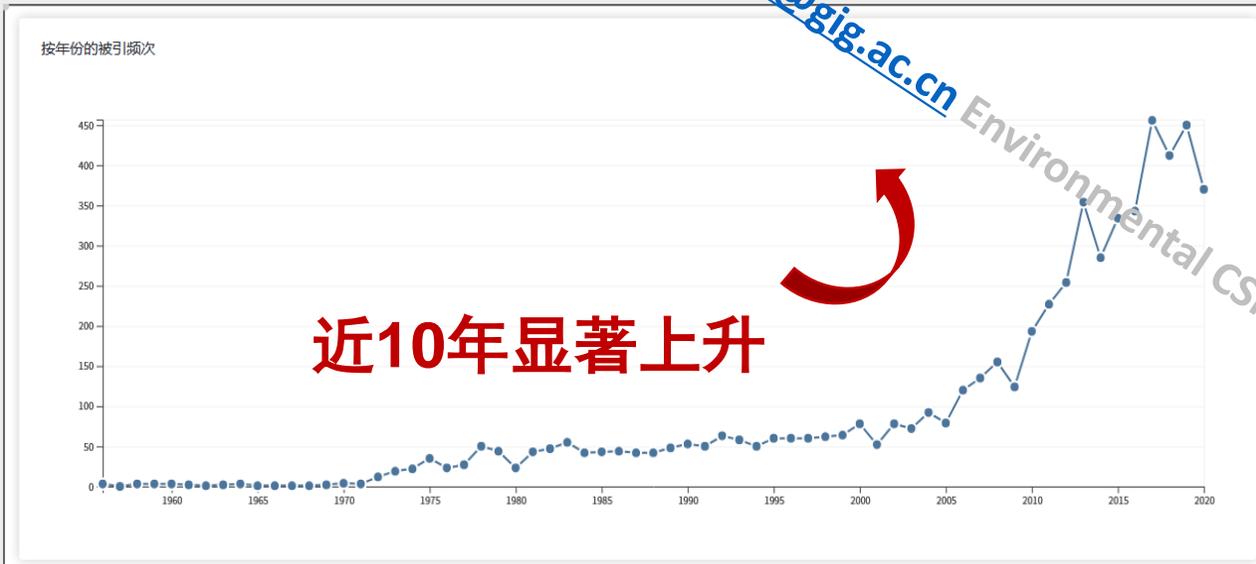
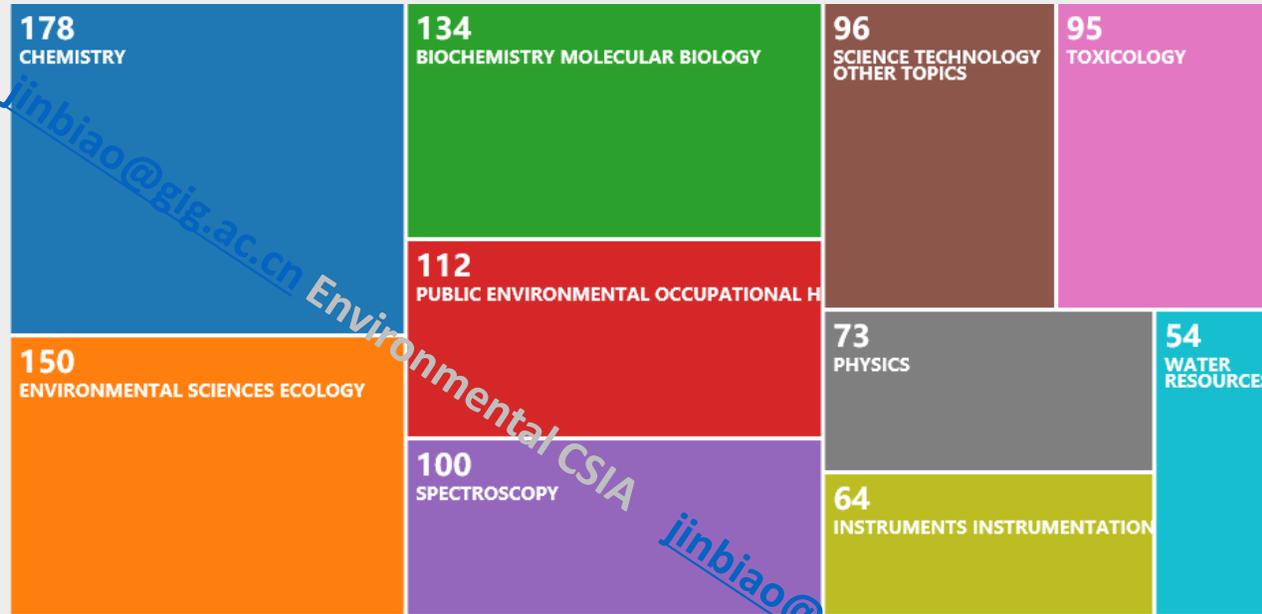
$\delta^{37}\text{Cl}$ -CSIA



- 生物 vs 非生物降解
- 脱卤过程和反应机理
- 毒害代谢产物的生成

科研需求逐年升高

Environmental CSIA



近10年显著上升

Environmental CSIA
jinbiao@gig.ac.cn

汇报提纲

- 研究背景
- ✓ 技术现状
- 研究成果
- 总结展望

Environmental CSIA

jinbiao@gig.ac.cn

Environmental CSIA

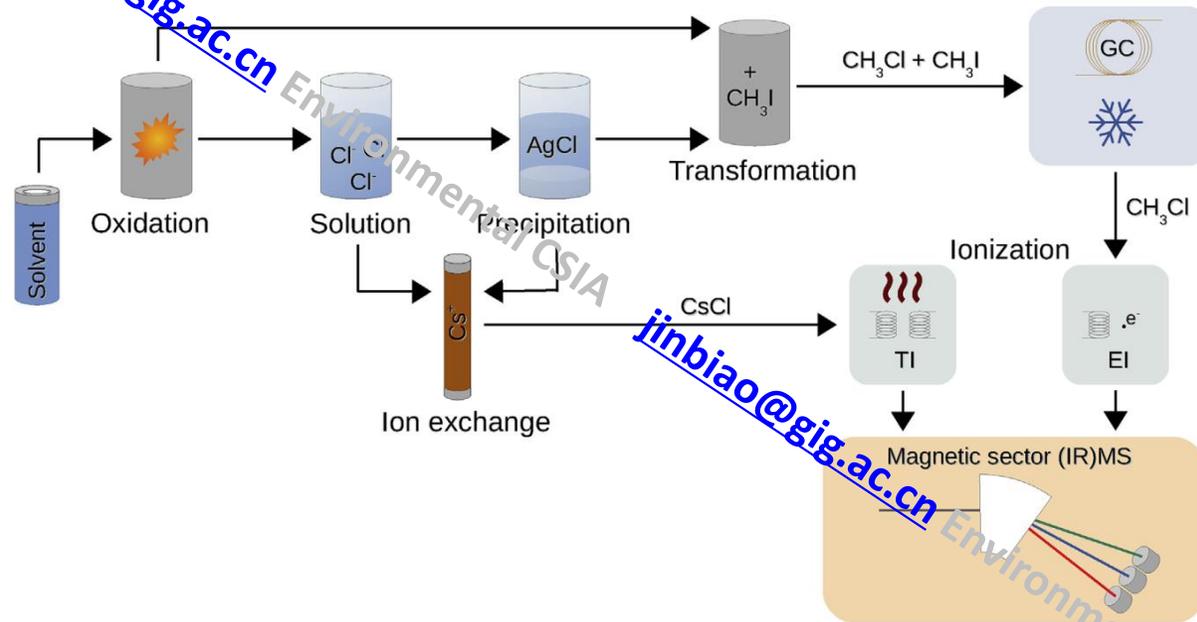
jinbiao@gig.ac.cn

Environmental CSIA

jinbiao@gig.ac.cn

$\delta^{37}\text{Cl}$ -CSIA 分析技术现状：离线方法 (offline)

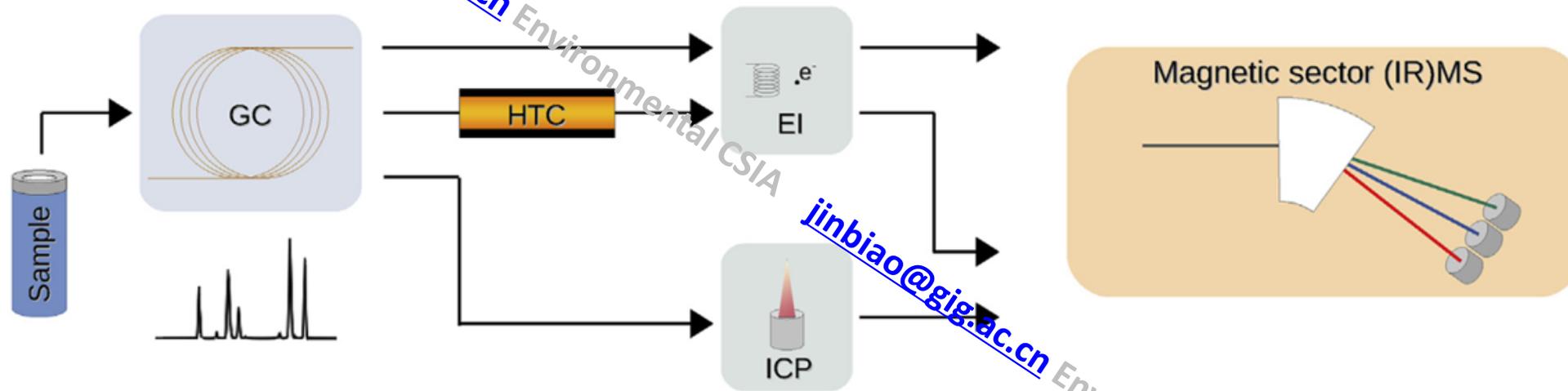
- 目标化合物 $\rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{IRMS}$ (1995年)
 \searrow
 $\text{CsCl} \rightarrow \text{TIMS}$ (2002年)



- 前处理流程复杂、耗时长
- 需要样品量大、易受污染
- 分析仪器的维护成本较高

$\delta^{37}\text{Cl}$ -CSIA分析技术对比：在线方法 (online)

- 目标化合物 → GC色谱分离 → IRMS (2006年)
→ ICPMS (2006年)

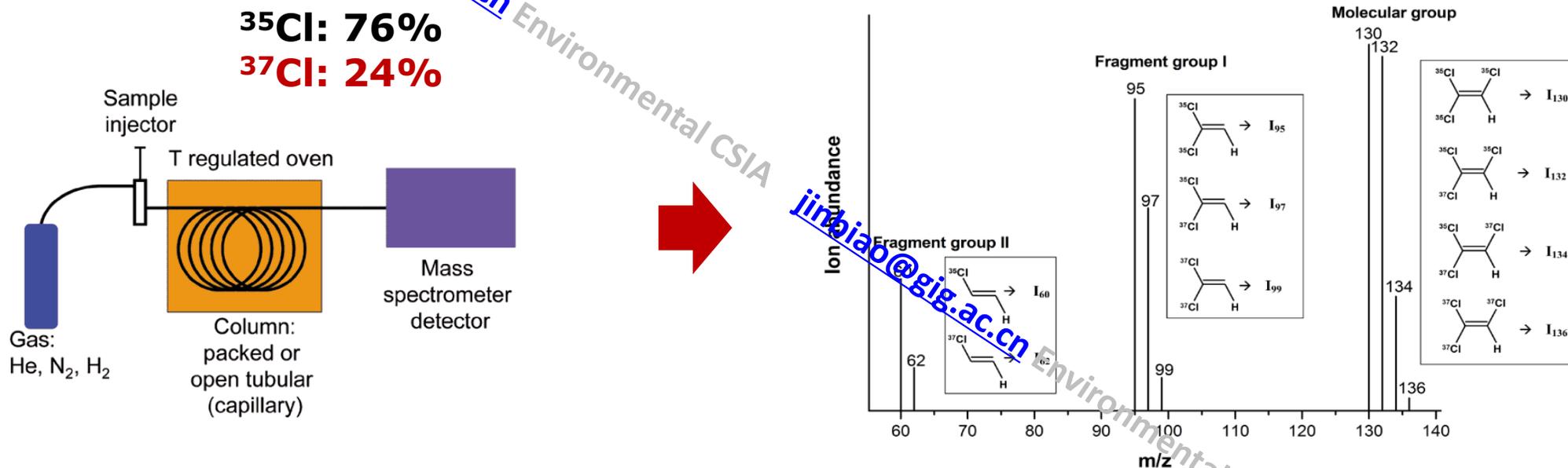


- IRMS方法：精度高、进样量少；仅针对特定卤化物（三氯乙烯和二氯乙烯）
- ICPMS方法：精度高、进样量少；仅针对特定卤化物，对仪器要求高

世界范围内氯CSIA专用测量设备 < 5台：远不能满足科研需求

$\delta^{37}\text{Cl}$ -CSIA分析技术对比：新方法

- 快速稳定的新方法 → 四极杆质谱（GC-qMS）方法
- 色谱分离 → 电离 → 质谱数据 → 计算氯同位素比值

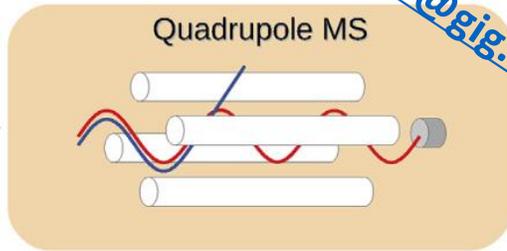


□ GC-qMS方法：设备要求低、易操作、所需样品量少

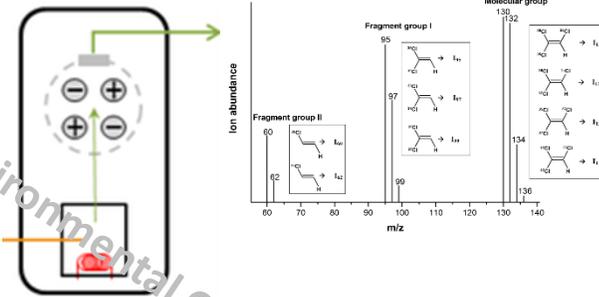
面临技术瓶颈，仍有提升空间

关键技术

四极杆质谱 (qMS)



选择离子模式 (SIM)



计算方法

➤ Molecular ion method

$$R = \frac{k}{(n - k + 1)} \cdot \frac{I_{(n,k)}}{I_{(n,k-1)}}$$

➤ Complete ion method

$$R = \frac{\text{Tot}(^{37}\text{Cl})}{\text{Tot}(^{35}\text{Cl})} = \frac{\sum_{j=1}^i m_j \cdot I_j}{\sum_{j=1}^i (n - m_j) \cdot I_j}$$

□ 质谱检测器选择离子模式 (Selected Ion Mode, SIM)

- 采用不同的电离方法
- 同时检测多个目标离子信号
- 可控制单个离子每个探测周期内的驻留时间

□ 氯同位素数学计算方法 (Mathematical Framework)

- “离子对” 算法
- “全离子” 算法

技术难点

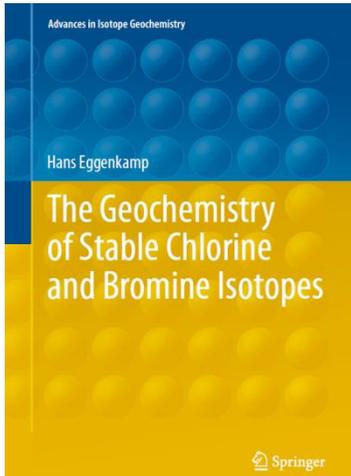
□ 怎样减少干扰离子的丰度?

- ✓ 解决方案: 多种电离方法耦合减少碎片离子的干扰, 通过优化特征离子数量、以及探测驻留时间等参数来提高质谱数据的质量

□ 如何基于有限精度的质谱数据获得高精度的氯同位素比值?

- ✓ 解决方案: 一种方案是运用最高丰度“离子对”, 通过二项分布推算氯同位素比值; 第二种方案是采用全离子计算法, 通过 ^{37}Cl 和 ^{35}Cl 总量计算氯同位素比值

方法应用



- 同位素地球化学家Eggenkamp 在专著中详细介绍了该方法

Analysis of Chlorine Isotopes by Quadrupole Mass Spectrometry

Hunkeler (2008). The method was further developed by Aepli et al. (2010) and Jin et al. (2011). Their methods showed that even smaller samples, down to 1.6 pmol could be analysed with comparable precisions as found by Sakaguchi-Söder et al. (2007).

- 应用于十多种氯代有机污染物

- 拓展到单体溴同位素分析

analytical chemistry

氯代甲烷

ENVIRONMENTAL Science & Technology

氯代乙烷

Article

Subscriber access provided by University of Colorado Boulder

Compound-specific Chlorine Isotope Analysis of Tetrachloromethane and Trichloromethane by GC-IRMS vs. GC-qMS: Method Development and Evaluation of Precision and Trueness

Benjamin Heckel, Diana Rodríguez-Fernández, Clara Torrentó, Armin H. Meyer, Jordi Palau, Cristina Domenech, Mónica Rosell, Albert Soler, Daniel Hunkeler, and Martin Elsner
Anal. Chem., Just Accepted Manuscript • DOI: 10.1021/acs.analchem.6b04129 • Publication Date (Web): 10 Feb 2017
Downloaded from http://pubs.acs.org on February 14, 2017

Carbon and Chlorine Isotope Analysis to Identify Abiotic Degradation Pathways of 1,1,1-Trichloroethane

Jordi Palau,^{1,*} Orfan Shouakar-Stash,^{2,8} and Daniel Hunkeler[†]

[†]Centre for Hydrogeology and Geothermics, University of Neuchâtel, Neuchâtel CH-2000, Switzerland
²Department of Earth and Environmental Sciences, University of Waterloo, Waterloo N2L 3G1, Canada
⁸Isotope Tracer Technologies Inc., Waterloo, Ontario, Canada N2V 1Z5

ENVIRONMENTAL Science & Technology

氯代酚

ENVIRONMENTAL Science & Technology

氯代烯烃

Chlorine Isotope Effects and Composition of Naturally Produced Organochlorines from Chloroperoxidases, Flavin-Dependent Halogenases, and in Forest Soil

Christoph Aepli,^{1,2,*} David Bastviken,² Per Andersson,³ and Örjan Gustafsson^{1,3}

¹Department of Applied Environmental Science (ITM), Stockholm University, Sweden
²Department of Thematic Studies, Water and Environmental Studies, Linköping University, Sweden
³Laboratory for Isotope Geology (LIG), Swedish Museum of Natural History, Stockholm, Sweden
⁴The Bert Bolin Centre for Climate Research, Stockholm University, Sweden

Resiliency of Stable Isotope Fractionation ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{37}\text{Cl}$) of Trichloroethene to Bacterial Growth Physiology and Expression of Key Enzymes

Daniel Buchner, Sebastian Behrens,^{1,*} Christine Laskov,² and Stefan B. Haderlein³

Department of Geosciences, Center for Applied Geosciences, University of Tübingen, 72074 Tübingen, Germany

Research Article

Rapid Communications in Mass Spectrometry

Received: 21 February 2016

Revised: 20 June 2016

Accepted: 20 June 2016

Published online in Wiley Online Library

Rapid Commun. Mass Spectrom. 2016, 30, 1951–1956
(wileyonlinelibrary.com) DOI: 10.1002/rcm.7672

Compound-specific bromine isotope ratio analysis using gas chromatography/quadrupole mass spectrometry

Yevgeni Zakon^{1,2}, Ludwik Halicz^{1,3}, Gvadia Lev² and Faina Gelman^{1*}

¹Geological Survey of Israel, 30 Malkhei Israel St., Jerusalem 95501, Israel

²Casali Center of Applied Chemistry, The Institute of Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 91904, Israel

³Faculty of Chemistry, Biological and Chemical Research Centre, University of Warsaw, 02-089 Warsaw, Poland

相关SCI论文已近百篇

汇报提纲

- 研究背景
- 技术现状
- ✓ 研究成果
- 总结展望

Environmental CSIA

jinbiao@gig.ac.cn

Environmental CSIA

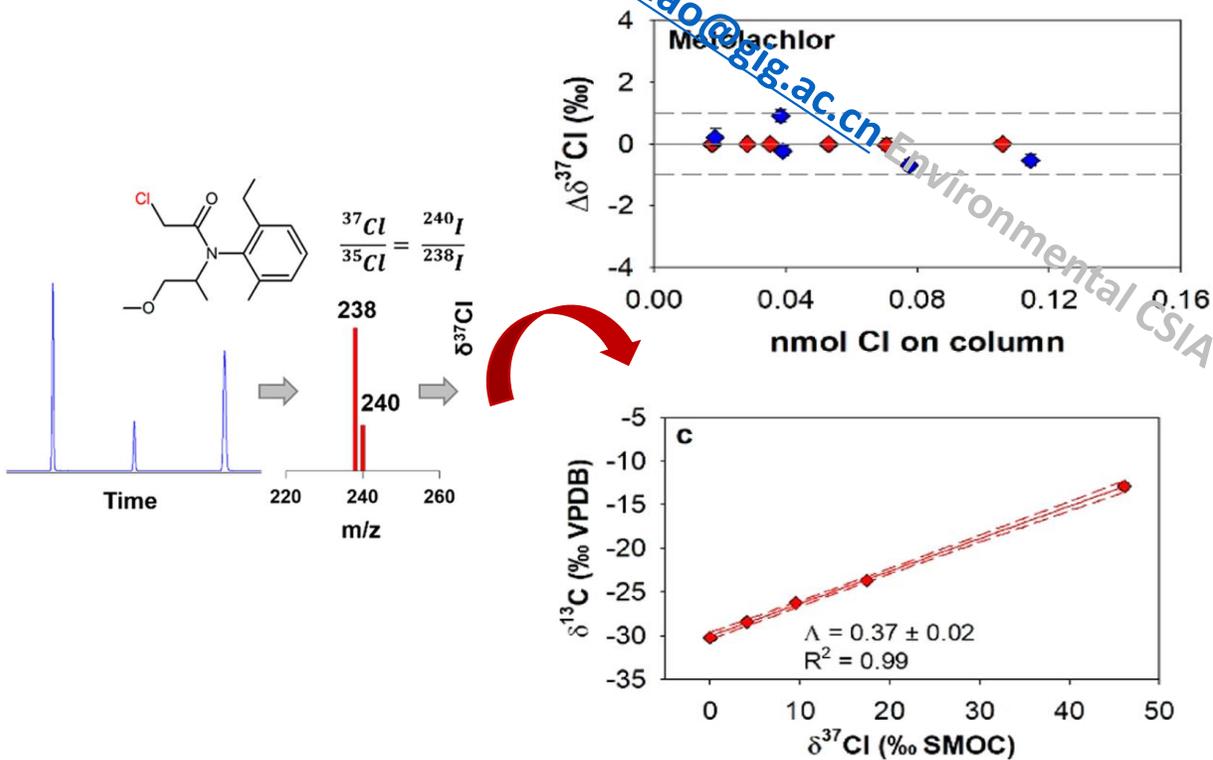
jinbiao@gig.ac.cn

Environmental CSIA

jinbiao@gig.ac.cn

研究成果 1 : $\delta^{37}\text{Cl}$ -CSIA 分析方法

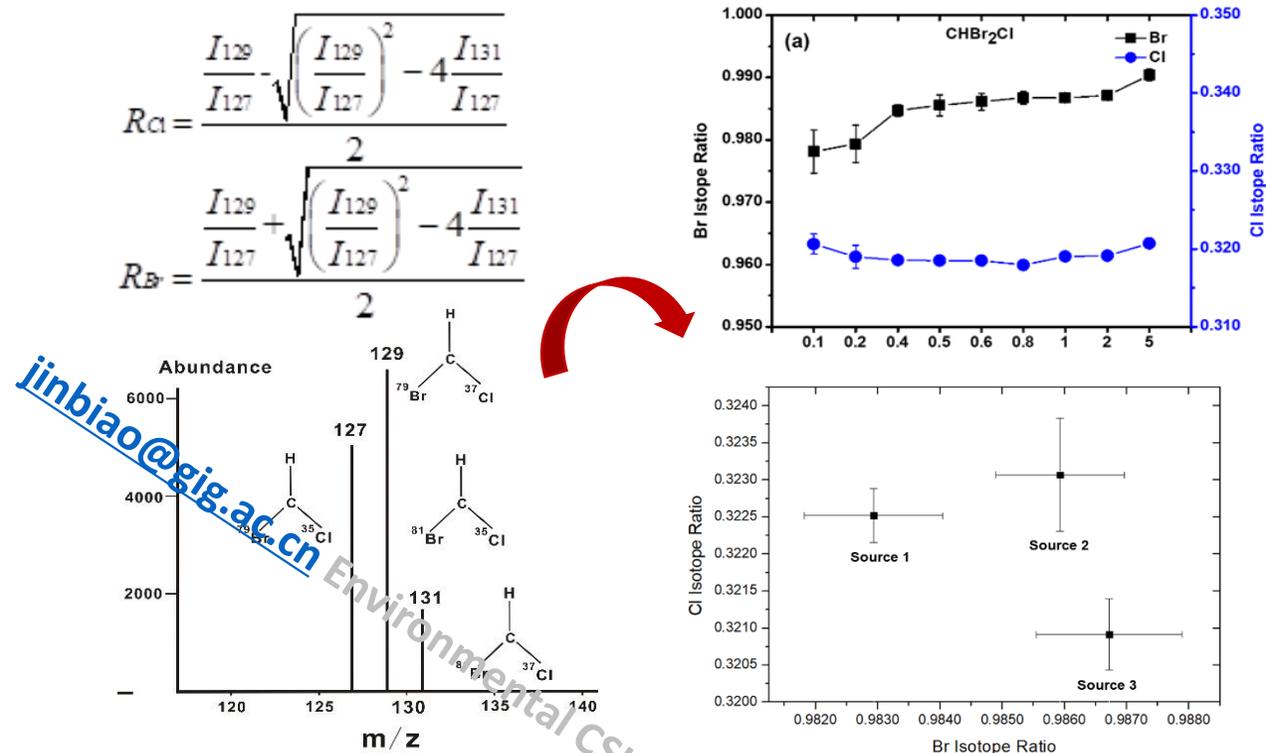
• 三种含氯农药的单体氯同位素分析



- SPE-Cl-CSIA 的分析方法体系
- 环境样品中不同农药的Cl-CSIA
- 基于C-Cl同位素探索了水解反应机理

Ponsin et al. 2019

• 氯溴甲烷的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 、 $\delta^{81}\text{Br}$ 同时分析

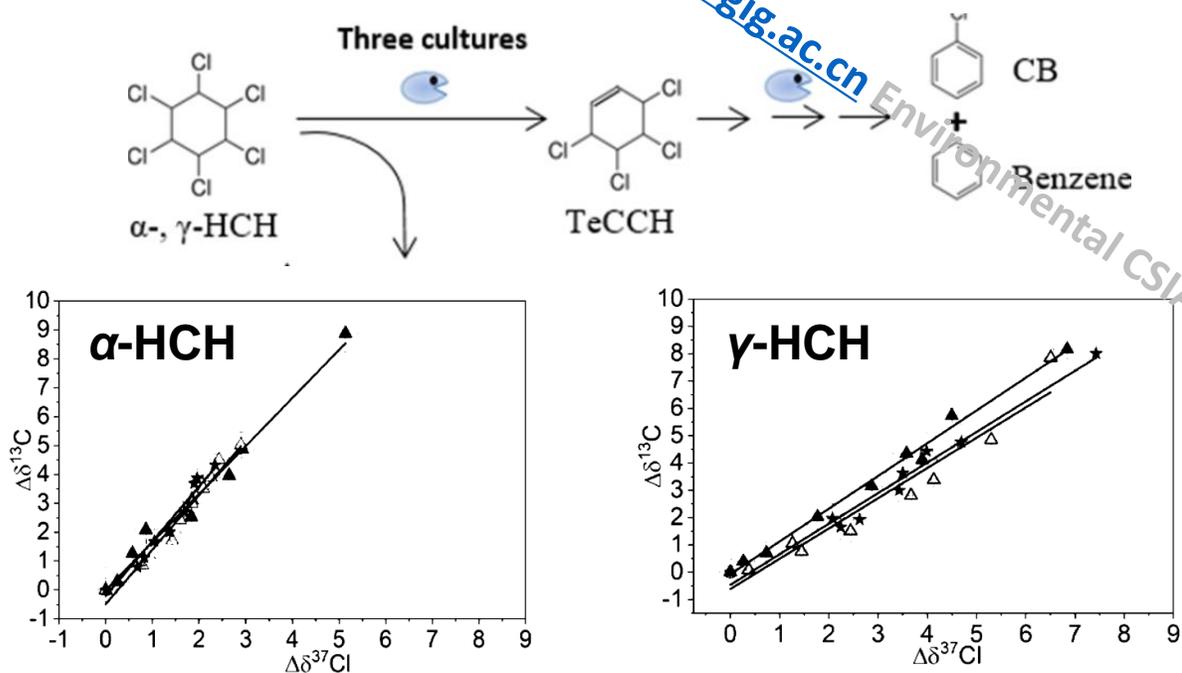


- 氯溴同位素比值的计算方法的推导
- 各项仪器参数和进样条件的优化
- 基于C-Br同位素区分了不同来源

Jin et al. 2020

研究成果2 : C-Cl、C-Br 双同位素法

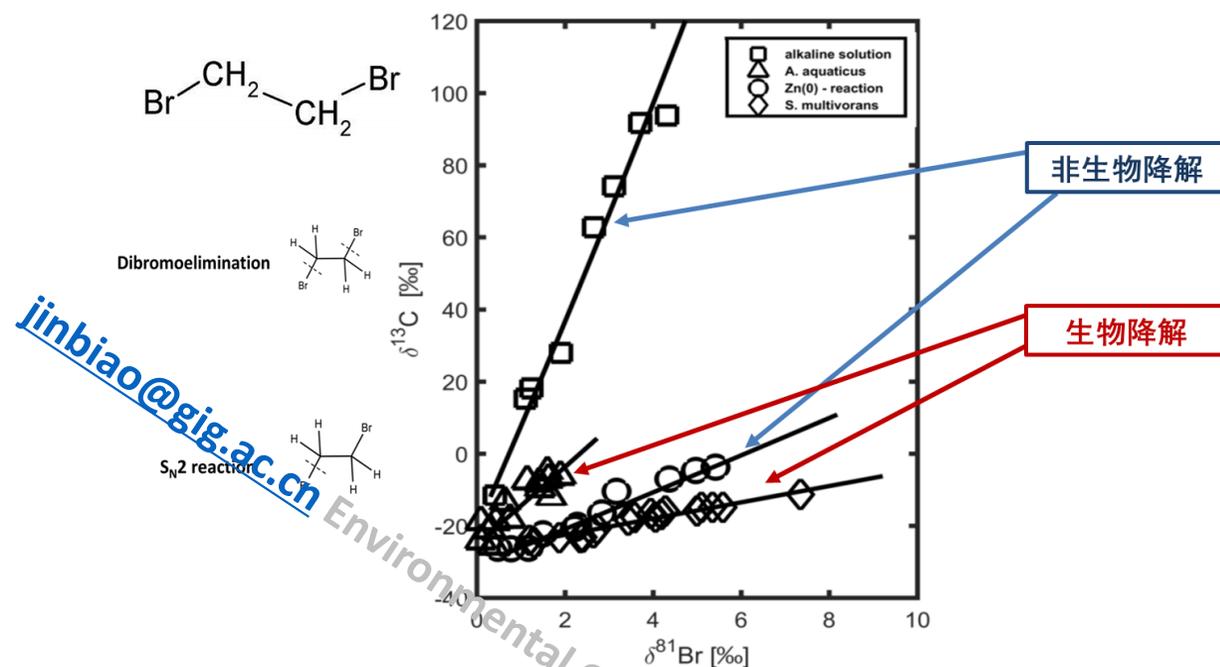
• α -HCH vs. γ -HCH 微生物脱卤研究



- γ -HCH 氯同位素分馏显著高于 α -HCH
- 二者的脱卤过程均为“双消氯”反应
- 分馏差异可能源于“邻位”同位素效应

Liu et al. 2020

• 二溴乙烷生物和非生物降解

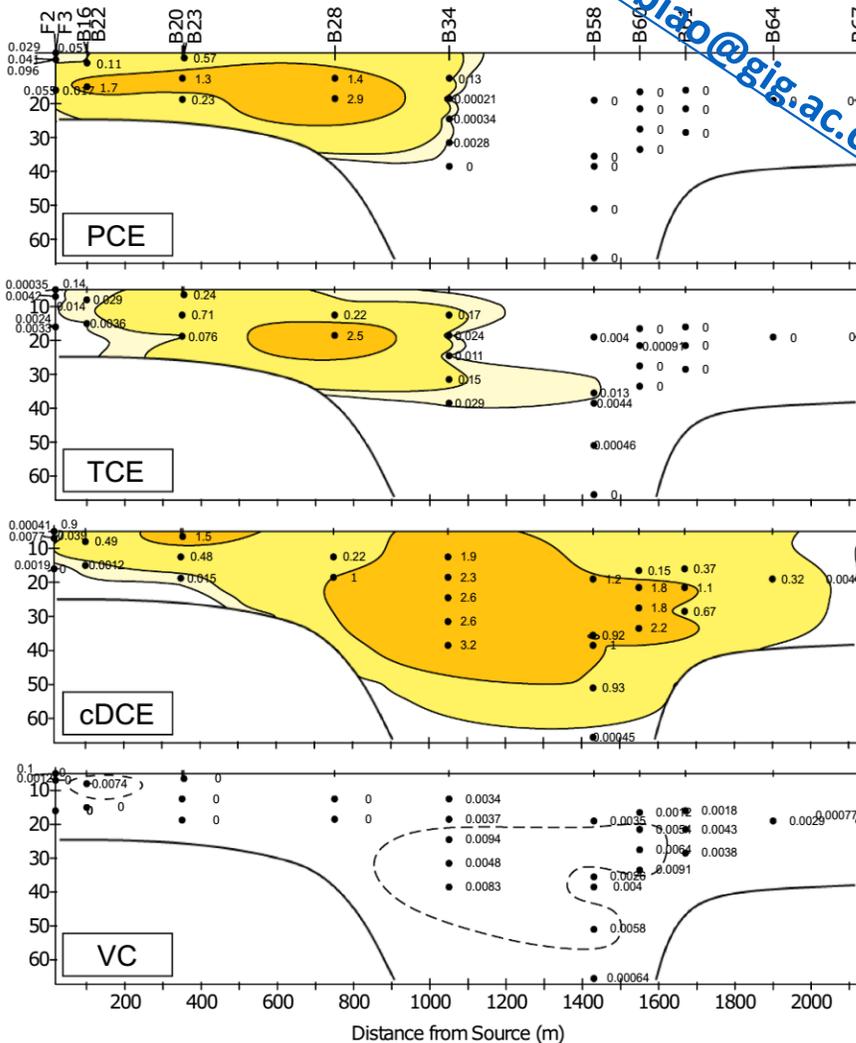


- 同位素分馏由源于不同反应“断键机理”
- C-Br二维同位素法可区分（非）生物降解
- 同位素模型可以定量解析C-Br同位素信号

Jin et al. 2018

研究成果3: CI-CSIA的场地应用

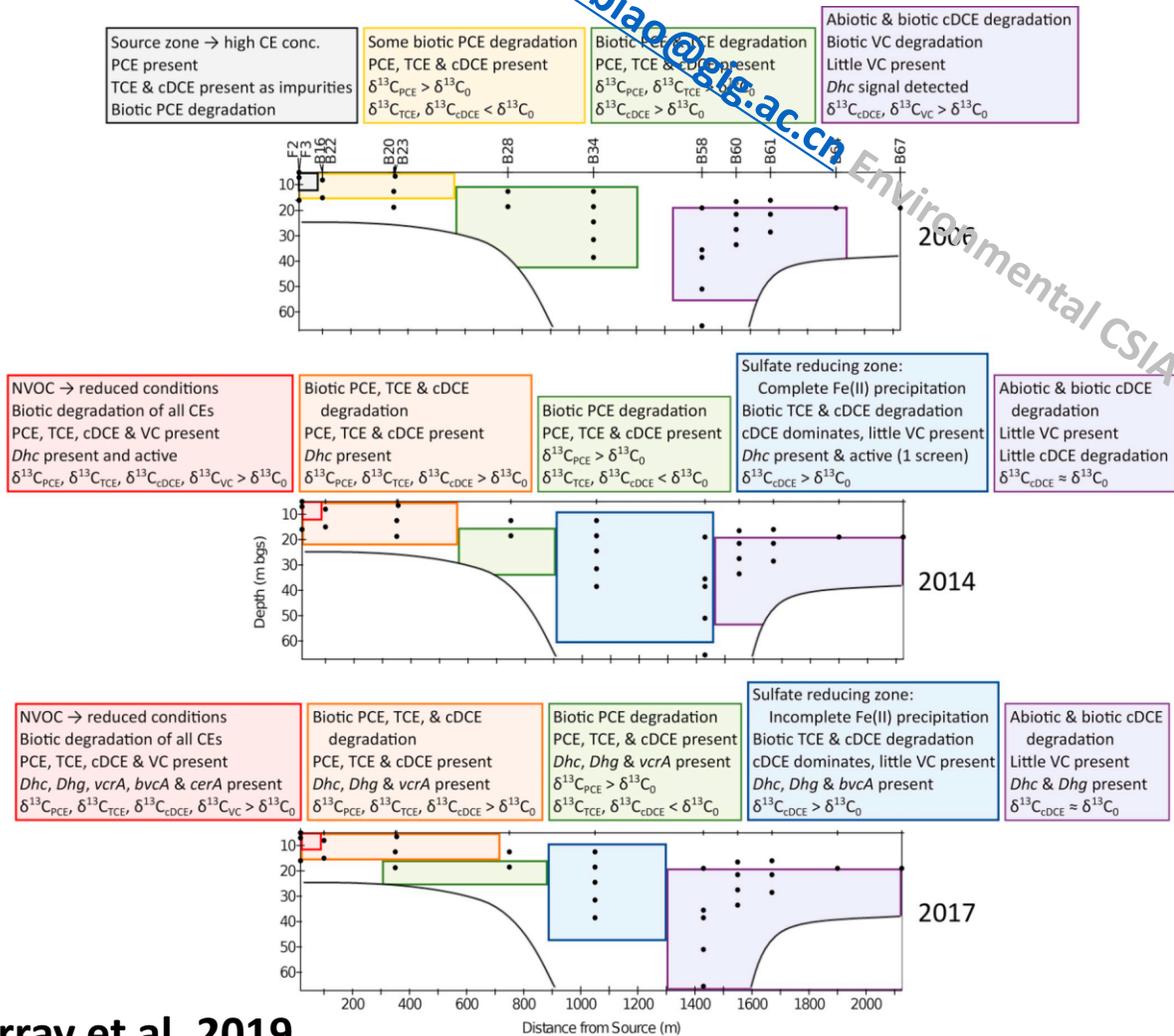
● 基于CSIA的地下水场地污染研究



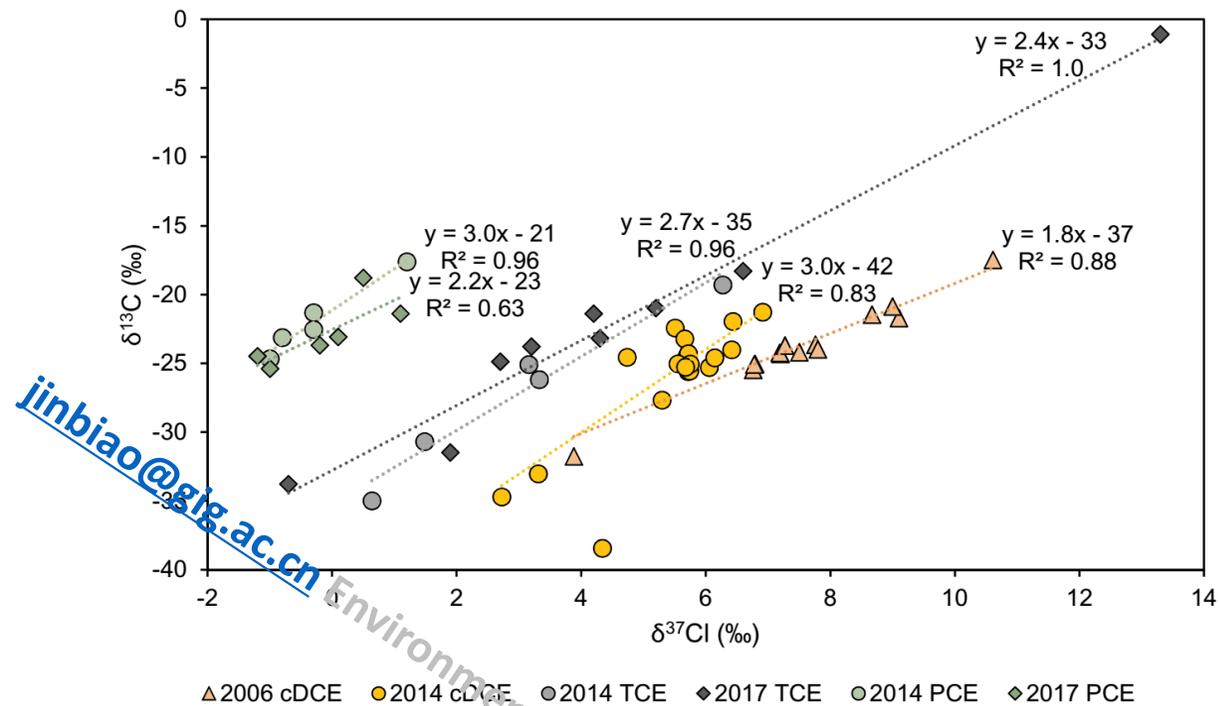
- 位于丹麦南部 Røddekro
- 1964-2001年间使用四氯乙烯 (PCE) 批量干洗
- 污染羽长度约为 2 km

研究成果3: CI-CSIA的场地应用

● 同位素信号的时-空演化



● C-Cl CSIA 解析转化途径



- 采集了2006、2014、2017年的样品进行分析；
- 单体碳同位素数据表明降解程度时空不均，源于氧化还原条件的改变；
- C-Cl同位素信号表明近源主要为厌氧降解。

汇报提纲

- 研究背景
- 技术现状
- 研究成果
- ✓ 总结展望

总结展望

- 先有科学问题，然后才有CSIA
- 卤素CSIA依赖同位素比值质谱
- 同位素分馏机理研究仍需深入
- 多维同位素模型研究仍需加强

感谢各位专家
敬请批评指正

金彪

jinbiao@gig.com



中国科学院广州地球化学研究所

Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences