

文章编号:1672-9250(2008)01-0001-07

大气低分子有机酸研究方法及其前沿问题

李心清, 黄代宽, 丁文慈, 徐刚, 江伟

(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)

摘要:文章系统地阐述了大气有机酸的研究历史、现状和目前存在问题及可能取得研究进展的方法。低分子有机酸是大气中重要的微量挥发性有机碳组分,它们广泛存在于大气对流层中,对气候、环境和生态系统具有重要影响。长期以来,对大气有机酸的研究都是基于其含量的分析,尽管这一研究手段对有机酸的认识起到了推动作用,但含量的分析已越来越不能满足于当前人们对大气有机酸生物地球化学认识的需求。由于稳定同位素组成的示踪作用,近年来人们开始探索利用有机酸中碳同位素的测试分析方法研究其循环过程。这一方法涉及水溶液中有机酸的萃取过程。由于其近发、半挥发性和其易污染性,常规的萃取方法不能应用于有机酸的萃取。最近出现的固相微萃取技术为有机酸碳同位素组成的准确分析研究提供了可能的途径。利用这一方法探索有机酸同位素组成的分析,有可能为大气有机酸生物地球化学循环研究开辟一片新的天地,从而使该领域研究向前推进一步。

关键词:甲酸;乙酸;生物有机酸;挥发性有机碳(VOC);碳同位素;固相微萃取

中图分类号:P593;X142

文献标识码:A

大气中的微量气体组分,尤其是甲烷、CO₂、挥发性有机碳(VOC)和臭氧等对地球的气候和环境具有重要的影响。大气有机酸是VOC类有机化合物,主要包括甲酸(HCOOH)和乙酸(CH₃COOH),其次有丙酸(CH₃CH₂COOH)、草酸(HOOC-COOH)和丙酮酸(CH₃COCOOH)等低分子羧酸。与无机酸(硫酸和硝酸等)相比,有机酸的种类较多,来源复杂,而且广泛地存在于大气对流层中^[1]。虽然酸性比无机酸弱,但它们对酸雨的形成同样具有重要的贡献,这尤其表现在非工业区和远离人类活动地区。在这类地区,有机酸对降水酸度的贡献可达65%^[2];即便在无机酸含量较高的城市和工业污染地区,有机酸对降水酸度的影响也可高达45%左右^[3]。而在我国东南部地区,有机酸对降水酸度的贡献平均为66.3%,局部地区可高达100%^[4]。由

于有机酸对降水酸度的重大贡献,它们对陆地及其水体的生态系统和环境具有重要的影响,同时也影响着pH值控制的若干大气化学反应^[5];大气中有机酸占对流层总有机碳的20%左右^[6],其在大气中的循环是降低羟基(OH)的一个重要途径^[7]。后者是大气对流层化学的一个至关重要的组分,是降低大气对流层中甲烷和一氧化碳等温室气体的最主要的氧化剂^[8]。因此,有机酸在大气对流层中的循环也与全球气候变化有关;有机酸还是大气中重要的水汽凝结核^[9],它们在大气中的化学过程影响大气降水的区域和降水的大小,从而对区域气候和环境产生影响。除此之外,大气有机酸在金属工业设施的锈蚀^[10]、石灰岩建筑材料的风化^[11]、以及在文物和档案纸张的质变^[12]等过程中所起的作用也受到了越来越多的关注。

1 大气低分子有机酸的国内外研究历史与现状

1960年,Eriksson第一次提出了有机酸可对大气化学组成和降水性质具有重要贡献的观点^[13]。但此后的近20年中,这一观点并没有引起人们的重

收稿日期:2007-09-06;修回日期:2007-12-10

基金项目:国家自然科学基金面上项目(40573048)

第一作者简介:李心清(1965—),男,研究员,主要从事环境地球化学方面的研究工作。E-mail:lee@mail.gyig.ac.cn

视。直到1980年代初,大气采样和分析技术的提高以及酸雨问题的日益严重,促使人们对大气降水化学组成和性质的研究^[14]。这期间出现了一个对后来有机酸研究产生重大影响的研究计划,即“全球降水化学研究计划”,此项研究启动于1979年,由美国Virginia大学环境科学系主持完成。正是通过此项研究,Galloway博士等人首次报导了在远离人类居住地区有机酸对降水酸度的贡献可高达65%的研究结果^[2]。这一报导引起了人们对大气有机酸的足够重视。此后的二十年中,全球约有近二十个较大的研究项目或计划进行有关大气有机酸的研究。这些研究通过对气相、液相和气溶胶相中有机酸含量的测定,研究有机酸在大气中的来源、传输、与其它化学组分之间的相互作用、以及有机酸的沉降等一系列问题(即其生物地球化学循环问题)。上世纪80年代是有机酸研究迅猛发展时期,短短数年研究对大气有机酸的认识就已经有了很大的积累,以致于1987年8月在加拿大Peterborough召开的“第六届世界大气化学和全球污染会议”上,专设了一个特别分会来交流大气有机酸的研究成果;上世纪90年代有机酸的研究在更广阔的领域里进行,中、低纬度不同地区大气有机酸含量测定研究不断深入的同时,极地和山地冰川冰芯记录中有机酸的研究也从历史的角度对有机酸的生物地球化学循环进行了探讨^[15,16];最近数年,有机酸生物地球化学循环与全球变化关系研究受到格外重视,在IGBP研究框架下开展了几项旨在认识大气化学与全球变化关系的大型国际研究计划,如“亚马逊大范围生物圈—大气圈实验研究计划”、“生物圈与大气圈微量气体和气溶胶相互作用研究计划”、“森林大火与大气化学和气候变化研究计划”等,在这些研究计划中,有机酸生物地球化学循环都被列为重要的研究内容^[17]。

中国大气有机酸的研究大致分为两个部分:一部分是西部山地冰川冰芯中有机酸记录的研究^[18-20]。这部分研究利用冰芯可以保存过去大气有机酸变化历史的特点,探讨大气有机酸的含量变化与气候、生态环境变化以及人类社会和经济发展的关系;另一部分是我国东南部现代降水中有机酸含量的分析研究^[4,21]。这部分研究以大气降水和雾等不同相中有机酸的含量与其它阴、阳离子的关系为主要研究内容,以认识有机酸对大气环境的影响。此外,大气降水和部分其它环境样品中有机酸含量的测定等研究也有一定数量的报导^[22-27]。冰芯记

录显示,中国西部天山和珠穆朗玛峰地区大气有机酸的含量高于世界同等纬度其它地区有机酸含量近十倍左右^[19,20,28,29]。如此高含量的大气有机酸使国际同行格外关注^[29]。中国东部降水中也同样检测到了高含量的有机酸,且它们对区域降水自由酸度的巨大贡献也为世界其它地区所罕见^[4]。因此,在我国开展大气生物有机酸的研究不仅具有理论价值,而且还具有重要的环境保护意义。

二十余年的全球大气有机酸生物地球化学循环研究取得了很大的成就^[13]。其中有机酸的来源是研究最多和成就较大的一个方面。目前被证实可以向大气中释放有机酸的来源有机机动车辆尾气排放、垃圾燃烧等人为大气污染,以及植物生长过程中的释放、不饱和有机化合物的大气氧化、甲酸蚁的释放和土壤的释放等。在含量测定研究中,人们发现甲酸和乙酸的比值与人类污染对大气有机酸的贡献量有一定的联系,因而可以用来判断大气有机酸的主导来源是自然源还是人类污染源^[30]。

尽管取得了巨大的进展,但在大气有机酸生物地球化学循环的认识上仍然存在众多亟待解决的问题。其中最基本的问题是目前已知的有机酸来源中,不同来源对大气有机酸含量的贡献大小问题,人类污染对大气有机酸的贡献比例问题,是否仍然存在未知的有机酸来源问题等^[31]。这些问题是认识大气有机酸生物地球化学循环及其对气候和环境影响的基础。它们的解决单靠含量测定研究是不足的,而需要具有标识不同来源有机酸特征的技术手段和方法。碳同位素组成分析即是此类方法。

2 大气有机酸碳同位素研究

过去数十年中,甲烷和CO₂等分子同位素组成的研究为认识其生物地球化学循环起到了极大的作用,展示了同位素分析方法在研究大气微量气体中的潜力。因此,酸根离子中稳定同位素的分析也应该是解决其生物地球化学循环问题的一条途径。地表条件下,大气有机物质碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}$)与碳的来源有关,而受温度等物理条件的影响相对较小^[32]。同时,自然界不同的碳源之间存在很大的同位素组成差异(图1)。因此, $\delta^{13}\text{C}$ 的分析可以把不同来源的酸根离子区分开来。不仅如此,多数已知的有机酸来源可以同时向大气中释放数种低分子有机酸,因此,多种低分子有机酸 $\delta^{13}\text{C}$ 的测定可以在 $\delta^{13}\text{C}$ 与不同来源的有机酸贡献量之间建立多元方

程,从而计算出不同来源对大气有机酸的贡献比例。此外,由于受物理条件的影响较小,有机酸在大气中

被氧化或分解为其它化合物的过程中其 $\delta^{13}\text{C}$ 也不会有大的分馏,由此还可以示踪有机酸的去向。

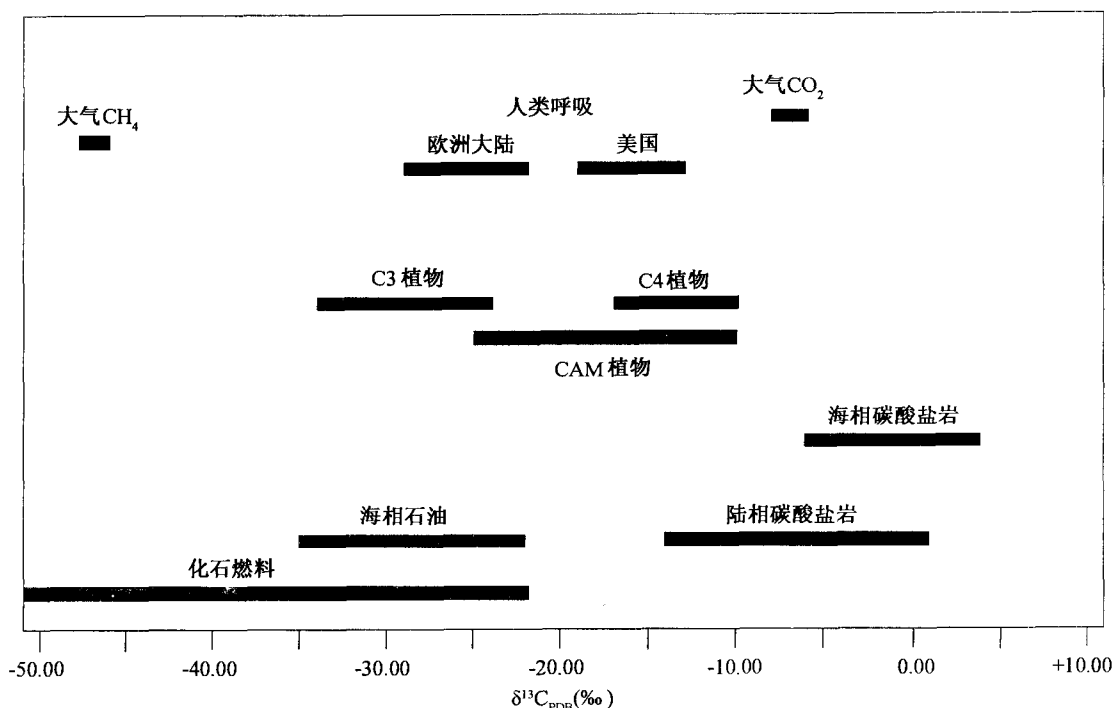


图 1 自然界几种典型碳库中稳定碳同位素组成范围

Fig. 1. Stable carbon isotopic composition of the typical carbon pools on the Earth.

(注:图中显示不同碳库之间存在着很大的 $\delta^{13}\text{C}$ 差异。)

实际上,由于同位素在示踪研究方面的独特优势,早在上世纪的 80 年代末和 90 年代初,就有人尝试进行有机酸稳定同位素的研究。在 Dawson 教授指导下,当时为美国亚里桑那大学大气物理系研究生的 Bryan Johnson 对大气中甲酸的碳同位素进行了分析^[33]。最近数年,碳同位素组成分析方法的探索更是大气低分子有机酸研究的一个热点^[34,35]。而在此前,为了证实陨石中的有机物质是来自天外而非地表的污染,有人曾尝试过陨石中有机酸 $\delta^{13}\text{C}$ 的分析^[36]。

传统的有机物单个分子中碳同位素组成的分析,是把待测有机物提纯后在 CuO 等氧化剂参与下经高温燃烧转化为 CO_2 气体,然后利用同位素质谱仪进行同位素组成的测定。整个分析过程由手动分步骤在不同的系统上完成,故可以利用质谱的双路进样模式进行 $\delta^{13}\text{C}$ 测定。该方法的优点是质谱测定精度高,但提纯待测有机物是一大难题。为了从水溶液中纯化有机酸并将其转化为 CO_2 气体,Gladius 研究组采用了化学选择氧化法。他们首先对样

品进行一系列的碱化、蒸发、酸化处理,用真空蒸馏法去除溶解无机碳,然后对蒸馏所得的溶液在酸性条件下利用 HgCl_2 将甲酸氧化成 CO_2 , 剩余溶液中的乙酸分离出后,用传统的 CuO 氧化法转化成 CO_2 气体,最后对不同有机酸所产生的 CO_2 气体进行同位素组成测定。Johnson 则设计了一套复杂的反应系统在酸性条件下利用氦气吹除水溶液样品中的溶解无机碳,然后进行选择氧化。不同于前两者, Yuen 等人则利用 KOH 冷阱收集样品水溶液上方(顶空)的有机酸,然后将其加热释放到气相色谱和燃烧炉,依次进行有机酸的分离和氧化。这些有机酸碳同位素的测试方法虽然为其后的探索提供了很有价值的参考,但所有方法都程度不同地涉及三大问题:第一,前处理程序复杂。复杂的处理过程很难避免待测组分的损失和污染;第二,待测组分的提取不完全。不完全的提取容易导致同位素的分馏;第三,没有解决分析过程中碳同位素的分馏问题,这一问题直接导致人们对分析结果的怀疑。由于上述弱点,这些碳同位素分析方法没有能够被同行所采用,

碳同位素示踪研究也因此而未能在大气有机酸研究领域里更多地进行。

3 新技术的出现为有机酸碳同位素分析提供了契机

不难看出,在有机酸同位素分析中,目前最关键的一个技术问题是单个有机酸分子的分离和提纯。实际上,在有机化合物的分离上,早有成熟的技术气相色谱(GC)可供利用。利用GC的分离能力将有机化合物进行分离,然后将分离后的化合物氧化成CO₂进行 $\delta^{13}\text{C}$ 的测定。这一技术思路自然地成了单个分子同位素分析的首选。但早期该技术的应用

也是分步骤手动完成的,直到上世纪80年代后期,商业化了的GC与质谱仪直接联用的技术才在Finnigan公司首次出现。这一自动化的仪器是在GC与质谱仪之间联接了一个高温燃烧炉,经GC分离后的有机化合物在载气的输送下依次进入燃烧炉被氧化为CO₂气体,后者依次继续前行进入同位素质谱仪,测定出各自的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成。这就是目前的连续流质谱仪(GC-C-IRMS)(图2)。

GC-C-IRMS技术不仅使有机化合物从分离到同位素组成的测定完全自动化,而且还大大地降低了分析所需的样品量,使数个纳克碳(或20纳克左右CO₂)的样品量即可获得优于0.5%的分析精度。

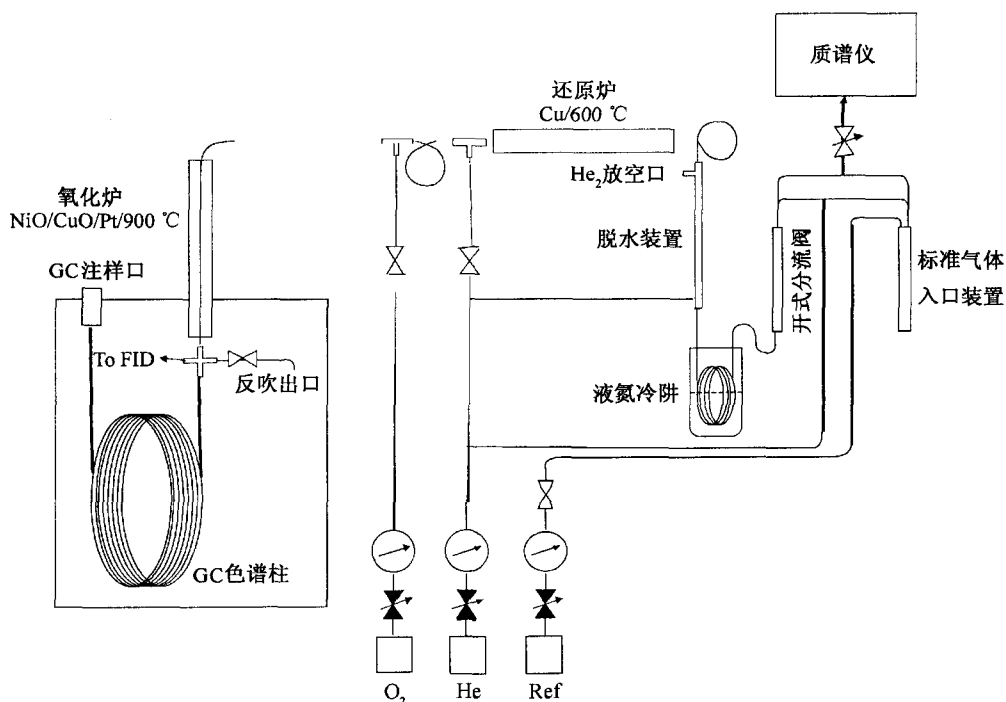


图2 GC-C-IRMS 连续流质谱仪工作原理结构示意图

Fig. 2. Schematic diagram of the structure of GC-C-IRMS instrument.

(注:燃烧炉外壳由一个长300 mm 直径0.5 mm 的铝制管子组成,管内充以Pt、CuO和NiO的丝线。管内的燃烧温度大约在950℃。在燃烧过程中CuO和NiO提供反应所需的氧气,用以把气相色谱流出组份中的有机物质氧化成为CO₂和H₂O。氧化炉之后还安装了一个还原炉。该炉内充以金属Cu,还原温度控制在600℃。用于将在燃烧炉中产生的多余O₂过滤掉,以免影响质谱仪的离子源电离条件。在氧化炉和还原炉之间,有两个可分别通入O₂和He气的接口,用于把这两种气体回流入氧化炉,恢复氧化炉的氧化能力。在还原炉的后面还加上一个由吸水薄膜制成的水分过滤器。其外部通以干燥的He气,以加速水分挥发。总体原理虽然如此,但不同公司的仪器在结构设计上不尽相同,如MicroMass公司生产的IsoPrime GC连续流质谱仪的结构就有别于该图所示。)

连续流质谱仪技术虽然为有机酸分子 $\delta^{13}\text{C}$ 测定提供了一个崭新的途径,但要利用这一技术条件实现同位素组成的测定还面临另一个关键问题,即如何将大气有机酸样品转化为该分析技术能够直接接受的形式。因为GC-C-IRMS的进样要求是在气

相色谱进样口中能够挥发为气态的有机化合物,而不能是水溶液。然而目前常规的大气采样中,由于有机酸的亲水性,对有机酸样品无论是气相还是气溶胶相,最终都要以超纯水萃取的方式转化为水溶液。因此如何将水溶液中的有机酸转化为无水的有

机化合物形式,是利用 GC-C-IRMS 测定有机酸 $\delta^{13}\text{C}$ 的首要问题。在此方面近年来出现的固相微萃取技术(SPME)提供了解决方法。

4 固相微萃取技术——有机酸 $\delta^{13}\text{C}$ 分析与 GC-C-IRMS 技术间的桥梁

SPME 技术是 Pawliszyn 等人上世纪 90 年代在固相萃取方法基础上发明的一种微量样品萃取技术^[37]。该方法的最大优点是不用任何有机溶剂能够快捷地萃取环境样品中的有机物质,从而把水溶液中有有机物质的分析与气相色谱直接联系在了一起。这种联系为水溶液中单个有机物同位素的研究开辟了一条通衢大道。SPME 的萃取过程仅有一个步骤,即将 SPME 装置(类似一个注射器)中覆有高分子聚合物的“针头”部分暴露于样品一定时间,从而吸附样品中的有机物质,然后将其插入色谱的进样器,热解析其中的有机物质即可进行分析。这种简捷的步骤容易使样品与环境介质(如空气等)隔绝,从而避免因挥发性而造成的有机物质的散失和

环境介质对有机物质的污染。虽然这种萃取过程也同样存在着碳同位素的分馏^[38],但由于步骤简单,同位素的分馏问题易于用标准样品来解决。

SPME 萃取技术虽然发明时间不长,但它在环境、食品、生物、制药和法医等领域的有机分析研究中得到了很快的应用。由于低分子有机酸常常在这些领域所研究的介质中出现,因此,利用 SPME 对甲酸^[39]、乙酸^[40]和丙酸^[41]的萃取已有报导。最近,更有人尝试对博物馆展柜中气态甲酸和乙酸进行 SPME 的直接萃取^[42]。利用这一技术进行挥发性有机物碳同位素组成的测定研究也在探索之中^[38]。这些研究为有机酸同位素组成的分析提供了借鉴。但遗憾的是利用 SPME 技术对大气中常见的多种低分子有机酸的萃取研究目前还未见报导。利用这一方法探索有机酸同位素组成的分析,有可能为大气有机酸生物地球化学循环研究开辟一片新的天地,从而使该领域研究向前推进一步。

参 考 文 献

- [1] Khare P, Kumar N, Kumari K M. Atmospheric formic and acetic acids; an overview[J]. *Rev. Geophys.*, 1999, 37(2): 227-248
- [2] Galloway J N, Likens G E, Keene W C. The composition of precipitation in remote areas of the world [J]. *Geophys. Res.*, 1982, 87: 8771-8786
- [3] Fornaro A, Gutz I G R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the Sao Paulo metropolis, Brazil: Part 2—contribution of formic and acetic acids[J]. *Atmos. Environ.*, 2003, 37: 117-128
- [4] Yu S, Gao C, Cheng Z. An analysis of chemical composition of different rain types in “Minnan Golden Triangle” region in the southeastern coast of China[J]. *Atmos. Res.*, 1998, 47-48: 245-269
- [5] Prospero J M, Keene W C, Galloway J N. The deposition of sulfur and nitrogen from the remote atmosphere: Working group report[A]. In: Galloway J N, Charlson R J, Andreae M O, et al. (eds). *The Biogeochemical Cycling of Sulfur and Nitrogen in the Remote Atmosphere*[C]. NATO Adv. Study Inst. Ser., Ser. C., vol. 159, D. Reidel, Hingham, Mass, 1985: 176-200
- [6] Loflund M, Kasper-Giebl A, Schuster B. Formic, acetic, oxalic, malonic and succinic acid concentrations and their contribution to organic carbon in cloud water[J]. *Atmos. Environ.* 2002, 36: 1553-1558
- [7] Jacob D J, The chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate[J]. *Geophys. Res.*, 1986, 91: 9807-9826
- [8] Keeling R F. The Atmosphere[A]. In: Holland H D, Turekian K K(eds.) *Treatise on Geochemistry*, Vol. 4[C]. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2004
- [9] Yu S. Role of organic acids formic, acetic, pyruvic and oxalic in the formation of cloud condensation nuclei CCN: a review[J]. *Atmos. Res.*, 2000, 53: 185-217
- [10] Tennent N H, Cannon L. The corrosion of lead artifacts in wooden storage cabinets[J]. *Scottish Society for Conservation and Restoration (SSCR) Journal*, 1993, 4 (1): 8-11
- [11] Tennent N H, Baird T. The deterioration of mollusca collections: identification of shell efflorescence[J]. *Studies in Con-*

- ervation, 1985, 30:73-85
- [12] Dupont A L, Tetreault J. Cellulose degradation in an acetic acid environment[J]. *Studies in Conservation*, 2000, 45: 201-210
- [13] Eriksson E. The yearly circulation of chlorine and sulphur in nature: Meteorological, geochemical and pedological implications (2) [J]. *Tellus*, 1960, 12: 63-109
- [14] Dawson G A, Farmer J C, Moyers J L. Formic and acetic acids in the atmosphere of the southwest U. S. A[J]. *Geophys. Res. Lett.*, 1980, 7: 725-728
- [15] Maupetit F, Delmas J D. Carboxylic acids in high-elevation Glacier snow[J]. *Geophys. Res.*, 1994, 99: 16491-16500
- [16] Legrand M, De Angelis M. Light carboxylic acids in Greenland ice: A record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone[J]. *Geophys. Res.*, 1996, 101(D2): 4129-4145
- [17] Andreae M O. Feedbacks and interactions between global change, atmospheric chemistry, and the biosphere[A]. In: Bengtsson L(ed.) *Geosphere-Biosphere Interactions and Climate*[M]. Oxford: Oxford University Press, UK. 2003
- [18] 孙俊英, 秦大河, 姚檀栋, 等. 古里雅冰芯中生物有机酸的初步分析[J]. *冰川冻土*, 1998, 20: 163-165
- [19] Kang S, Qin D, Mayewski P A. Recent 180 year oxalate ($C_2O_4^{2-}$) records recovered from the Mount Everest ice core: some environmental implications[J]. *Glaciol.* 2001, 47: 155-156
- [20] Lee X, Qin D, Jiang G. Atmospheric pollution to remote area of Tianshan Mountain: ice core record[J]. *Geophys. Res.*, 2003, 108 (14): 4406-4416
- [21] 王美蓉. 华南地区高山酸沉降化学研究[J]. *环境科学学报*, 1992, 12(1): 37-47
- [22] 高世东, 张东保, 陈桂元. 雨、雾、雪中有机的离子色谱分析及对阴离子的贡献[J]. *重庆环境科学*, 1989, 11: 476-80
- [23] 阎松, 申开莲, 林大泉. 固体吸附-离子色谱法测定大气中挥发性有机酸[J]. *中国环境监测*, 1992, 10(5): 5-7
- [24] 丁明玉, 陈培植, 罗国安. 单一阴离子交换柱同时分离有机酸和无机阴阳离子[J]. *分析化学*, 1997, 25: 161-164
- [25] 刘喆, 刘克纳, 沈冬青, 等. 有机酸与无机阴离子的梯度离子色谱法分析研究[J]. *色谱*, 1997, 15(4): 34-337
- [26] 刘惠永, 张爱云. 燃煤电厂飞灰吸附有机酸类污染物的检出及意义[J]. *地学前沿*, 1999, 6: 79
- [27] 代希林. 高效离子色谱法检测 F^- 、 CH_3COO^- 、 $HCOO^-$ 、 Cl^- 的方法研究[J]. *环境监测管理与技术*, 2000, 12(5): 19-34
- [28] Lee X, Qin D, Ren J. Past 43 year oxalate record: Ürümqi glacier No. 1, Tien Shan, China, and its link with Far East Rongbuk Glacier, Qomolangma (Mount Everest) [J]. *Ann. Glaciol.* 2002, 35: 285-290
- [29] Legrand M, Preunkert S, Wagenbach D. A historical record of formate and acetate from a high-elevation Alpine glacier: Implications for their natural versus anthropogenic budgets at the European scale[J]. *Geophys. Res.*, 2003, 108(D24): 4788
- [30] Talbot R W, Beecher K M, Harriss R C. Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site[J]. *Geophys. Res.*, 1988, 93: 1638-1652
- [31] Keene W C, Galloway J N. The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: an overview of current understanding[J]. *Tellus*, 1988, 40BP: 322-334
- [32] 郑永飞. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000
- [33] 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]. *Atmos. Chem.*, 1993, 17: 123-140
- [34] Glasius M, Wessel S, Christensen C S. Sources to formic acid studied by carbon isotopic analysis and air mass characterization[J]. *Atmos. Environ.*, 2000, 34: 2471-2479
- [35] Glasius M, Boel C, Bruun N. Relative contribution of biogenic and anthropogenic sources to formic and acetic acids in the atmospheric boundary layer[J]. *Geophys. Res.*, 2001, 106(D7): 7415-7426
- [36] Yuen G N, Blair D J, Marais D. Carbon isotope composition of low molecular weight hydrocarbons and monocarboxylic acids from Murchison meteorite[J]. *Nature*, 1984, 307(19): 252-254
- [37] Arthur C L, Pawliszyn J. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers[J]. *Anal. Chem.*, 1990, 62: 2145-2148
- [38] Dias R, Freeman K. Carbon isotope analysis of semivolatile organic compounds in aqueous media using solid-phase microextraction and isotope ratio monitoring GC/MS[J]. *Anal. Chem.*, 1998, 68: 944-950
- [39] Lee X, Kumazawa Kondo T K, Sato K, Suzuki O. Analysis of methanol or formic acid in body fluids by headspace solid-phase microextraction and capillary gas chromatography[J]. *Chromatogr. B*, 1999, 734: 155-162

- [40] Wittmann G, Langenhove H V, Dewulf J. Determination of acetic acid in aqueous samples, by water-phase derivatization, solid-phase microextraction and gas chromatography[J]. *Chromatogr. A*, 2000, 874: 225-234
- [41] Ibáñez C. Analysis of total propionic acid in feed using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography [J]. *Chromatogr. A*, 2003, 1017: 161-166
- [42] Ryhl-Svendsen M, Glastrup J. Acetic acid and formic acid concentrations in the museum environment measured by SPME-GC/MS[J]. *Atmos. Environ.*, 2002, 36: 3909-3916

RESEARCH ON TROPOSPHERIC LOW MOLECULAR CARBOXYLIC ACIDS: ADVANCEMENT AND PROBLEMS

LEE Xin-qing, HUANG Dai-kuan, DING Wen-ci, XU Gang, JIANG Wei

(The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract

Advancement and problems involved in the study of tropospheric low molecular organic acids were reviewed, possible approaches to further advancement in the subject were proposed. Low molecular organic acids, formic and acetic acids in particular, are present ubiquitously in the troposphere as trace volatile organic carbon, and play roles in changes of climate and environment, as well as in changes of chemistry in the terrestrial ecosystems. Previous studies of the organic acids were made by analyzing their concentrations in the atmospheric environment. However, more and more difficulties were encountered methodologically in making further breakthroughs in the field. Since stable isotopic composition is indicative of changes of compounds with the element, carbon isotopic signatures have been used on a trial basis to infer the biogeochemical cycles of the organic acids. The practical analytical technique, however, remains to be found. Analysis of the carbon isotopic composition of the organic acids in the atmospheric samples, which are usually in the form of water solution, involves extraction of the organic compounds from the water matrix. Due to the volatile and semi-volatile properties, and thus their susceptibility to contamination from the ambient air in the laboratory, the organic acids are practically difficult to extract with the conventional techniques such as the liquid-liquid extraction and the solid extraction. Solid phase microextraction that has been invented in recent years provides a reasonable avenue to the contamination-free extraction. Once the extraction from the water solution is done, the compounds can then be transferred to a Gas Chromatograph coupled with Isotope Ratio Mass Spectrometer for measurement of the isotopic composition.

Key words: formic acid; acetic acid; biologic organic acid; VOCs; carbon isotope; SPME