

反应电离质谱法测定有机单体氯同位素的研究

桂建业^{1,2} 张晶¹ 张辰凌¹ 陈宗宇^{*1} 刘菲² 陈焕文³

¹(中国地质科学院水文地质环境地质研究所,国土资源部地下水科学与工程重点实验室,正定 050803)

²(中国地质大学(北京),北京 100083)

³(东华理工大学江西省质谱科学与仪器重点实验室,南昌 330013)

摘要 反应电离质谱法是在质谱的离子源内引入一种或多种反应气体,与被测样品在电离的同时发生离子分子反应,并形成某种特征离子并提供特定信息的技术。传统的有机单体氯同位素(CSIA-Cl)测试需要通过复杂的转换技术将较大分子的有机物转化为简单的小分子以供同位素分析。为了克服现有的有机单体氯同位素分析方法的缺点,本研究通过引入甲烷气,使用最简单的反应质谱—化学电离质谱获得了干净的³⁵Cl⁻(*m/z* 35)和³⁷Cl⁻(*m/z* 37)无干扰碎片,完全克服了同质异位素的干扰。通过优化电离能量和采集模式,提高了方法的稳定性;通过控制反应气流量、优化灯丝电流,基本保证了测试的精度。以三氯乙烯(TCE)和四氯乙烯(PCE)为例进行了原理验证,并通过氯代烃、氯代苯和有机氯杀虫剂等多种目标物的验证考察了其通用性。方法的灵敏度有了较大提高,痕量进样量时,标准偏差基本控制在2.0%以内。反应电离质谱法为有机单体氯同位素分析提供了一种新思路。

关键词 反应电离质谱法;有机单体同位素;氯代有机物;同质异位素;地下水;非水溶相

1 引言

含氯有机化合物是一类常见的有机污染物,种类多、毒性强,在环境中持久存在,因此,需对这些化合物进行持续关注^[1,2]。有机单体同位素分析可用于鉴定含氯有机污染物的来源、揭示其在环境中的降解和转化过程,并且是该领域唯一可以提供微生物降解证据的技术,因此被业内喻为“指纹鉴定技术”^[3,4]。由于环境条件的复杂性,单一元素的同位素技术已经不能满足当前的检测要求,因此氯、溴、氮等非传统单体同位素技术亟待开发^[4]。

与传统的稳定碳氢氮等同位素分析相比,目前有机单体氯同位素(CSIA-Cl)方法尚不成熟,需要繁琐的离线样品处理步骤和复杂的计算推导过程,目标物质必须首先被富集并转化为只含有一个氯原子的纯化合物才能实现同位素分析,例如用热电离质谱(TIMMS)分析氯化铯^[5],或用同位素比值质谱(DI-HRMS)分析氯甲烷(CH₃Cl),这些转化过程仅能通过离线完成并且过程复杂,不易推广^[6,7]。最近,环境科学家和分析化学家试图开发用于CSIA-Cl的在线分析方法。近年来,诸如气相色谱-电感耦合等离子体质谱(GC-ICP-MS)^[7,8]或气相色谱-连续流同位素比值质谱(GC-CF-HRMS)^[9,10]等在线分析方法使前处理过程大大简化。然而GC-CF-HRMS需要特定的仪器配置,如专门的法拉第杯阵列;GC-ICP-MS氯离子产率较低,需具有较高分辨率的质谱去除³⁶ArH的干扰,因此推广使用亦受到限制^[10-12]。

气相色谱-四极杆质谱(GC-qMS)在线CSIA-Cl方法的出现使得在线应用成为可能。基于此技术,研究者们建立了一种在线方法,使用带有电子轰击电离源(EI)的气相色谱四极杆质谱,从含有³⁷Cl和³⁵Cl原子的大分子碎片中通过复杂的推导和计算得出氯同位素比值,进行有机单体 $\delta^{37}\text{Cl}$ 分析;此方法又经过了一些改进和提高^[13,14],并且与传统同位素质谱进行了比较^[15],但是因为复杂的大分子碎片中不仅包含Cl,还包含C、H、O等其它常见原子,存在大量的同质异位素干扰(例如,含有两个¹³C,但不含³⁷Cl和含有一个¹²C、一个³⁷Cl的同质异位素完全无法区分)^[16]。Jin等^[17]比较了现有的计算方法(即分子离子方法和多重离子方法),并提出了一种替代方案,即完全离子化方法,从qMS谱图中确定氯同位

2018-08-20 收稿;2018-12-12 接受

本文系中国地质科学院基本科研业务费(No. YYWF201625)、河北省自然科学基金项目(No. B2017504001)和江西省质谱科学与仪器重点实验室开放基金(No. JXMS201509)资助

* E-mail: chenzongyu_iheg@126.com

素比值。然而,上述方案都不能避免来自同质异位素的干扰,含有更多碳原子的化合物情况更严重。为了避免此类干扰,Hitzfeld等^[18]在气相色谱和质谱之间增加一个高温反应器以获得更为简单的含氯碎片,但是却产生了腐蚀性较强的盐酸气体即 $\text{H}^{35}\text{Cl}(m/z\ 36)$ 和 $\text{H}^{37}\text{Cl}(m/z\ 38)$ 。最近,刘咸德等^[19]尝试采用飞行时间质谱定量六氯苯中的氯同位素值,但是由于加权平均等问题仍存在一定的干扰误差。近年来,除三氯乙烯、四氯乙烯外,其它的氯代有机物如二氯甲烷、氯代苯以及溴代化合物等新型卤代有机物的研究需求不断增多,但并未解决其分析方法中存在的问题^[20-21]。

有机化合物中C—Cl的键能远低于C—C的键能,如采用合适的能量使C—Cl键解离,而使C—C键保持完整,就可记录最简单的 $^{35}\text{Cl}(m/z\ 35)$ 和 $^{37}\text{Cl}(m/z\ 37)$ 信号。反应电离质谱法又称反应质谱法,是指在离子源或反应碰撞室中引入一种化学反应气体,该气体与被测样品发生离子分子反应,并形成某种特征离子,该特征离子为被测样品提供特定的信息。该技术一般是利用质子转移等效果为化合物提供分子量信息或者有机物特定基团的取代基位置确定^[22-23]。若想将反应质谱用来作同位素分析,必须解决同位素信息提取中的系列关键问题。

本研究试图通过最简单的反应质谱—化学电离质谱,通过反应气的引入,使得氯代有机物在离子源内与反应气相互作用生成简单的碎片,以直接提取到 $^{35}\text{Cl}(m/z\ 35)$ 和 $^{37}\text{Cl}(m/z\ 37)$ 信号,并解决同质异位素干扰问题,从而为本方法的应用开辟新的途径。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

QP2010气相色谱-质谱联用仪(GC/MS,日本岛津公司,配备有NCI源)和4660型吹扫捕集仪(美国O. I. Analytical公司,配4551A自动进样器、Trap-10捕集阱、Tenax/硅胶/碳分子筛)。

正己烷、甲醇(色谱纯,赛默飞世尔公司);三氯乙烯、四氯乙烯(分析纯和优级纯)均为国产试剂;1,2,4-三氯苯、2,4,5,6-四氯间二甲苯、多氯联苯及有机氯农药等购自国家标准物质中心;实验用水为超纯水(Milli-RO Plus超纯水系统,美国Millipore公司)。

采用甲醇稀释制备不同浓度的三氯乙烯和四氯乙烯;采用正己烷稀释制备不同浓度的1,2,4-三氯苯、2,4,5,6-四氯间二甲苯、多氯联苯及有机氯农药等。

2.2 实验方法

2.2.1 样品富集 使用吹扫捕集仪纯化和预浓缩水样,使用25 mL吹扫管,吹扫流量为40 mL/min(保持11 min)将捕集阱的解吸温度设定为190℃(保持1 min),烘烤温度设定为210℃(保持6 min),并将传输线的温度保持在110℃。

2.2.2 GC-NCI-MS参数及定性定量方法 Rtx-624色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,用于分析TCE和PCE),DB-5色谱柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm,用于分析氯代苯和有机氯农药);载气:高纯氦气,恒定线速度0.90 mL/min;TCE和PCE的分流比设置为20,其它化合物为不分流模式。使用的升温程序如下:对于TCE和PCE,初始温度为40℃,保持1.5 min,以20℃/min升至215℃并保持1 min;对于氯代苯和有机氯农药,初始温度为60℃,保持1 min,以25℃/min升温至180℃,再以20℃/min升至310℃并保持2 min。

对于每个样品,使用70 eV的负离子模式,选择离子监测(SIM)模式直接记录两个质量($m/z\ 35$ 和 37) ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的离子碎片。电流设置为90 μA;纯甲烷(99.999%)用作反应气体;记录的质量跨度设置为0.1质量单位。为了避免干扰,通过使用参比气体全氟三丁胺优化低质量分辨率参数和高质量分辨率参数,在质量范围内调谐质谱以获得最佳同位素分辨率。离子源和传输线的温度保持在220℃,光电倍增管电压设定为1.15 kV。使用仪器提供的GC/MS Solution Version 2.50SU1软件记录数据。根据临界峰值检测和积分参数的建立进行峰识别。

2.2.3 氯同位素比值的修正与计算 采用已知标准和未知样品进行连续交替分析进行校正计算,即分析样品和同位素标准物质,并且每个样品重复10次或以上,使用两个同位素标准平均值进行两点校准以获得未知样品的平均值。通过参考已知的同位素比值计算未知的同位素比值,并根据式(1)计算:

$$\delta^{37}\text{Cl} = \left(\frac{R_{\text{Cl}}}{R_{\text{Cl}}^{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

其中 R_{Cl} 和 $R_{\text{Cl}}^{\text{std}}$ 分别是未知和已知化合物的氯同位素比值。直接从 m/z 37 和 m/z 35 的峰面积计算每种化合物的氯同位素组成。为了得到与国际标准 SMOC 具有对比意义的同位素数据, 三氯乙烯和四氯乙烯标准值采用连续流方法与 SMOC 进行对比溯源得到, 溯源工作由加拿大滑铁卢大学环境同位素实验室完成, 所用方法为 CF-IRMS 方法, 仪器为 Agilent 6890 气相色谱仪、同位素质谱 (IsoPrime, Micromass 公司, 法拉第杯选用 50 和 52) [6]。

3 结果与讨论

3.1 反应质谱法分析有机单体同位素原理简介

依据键能理论, C—Cl 键的电离能弱于 C—C 键的电离能。如果含氯有机化合物受到特定能量的轰击, 则 C—Cl 键容易断裂, 导致 Cl 从化合物上剥离并得到电离, 这种现象可以通过 NIST 质谱数据库的质谱图库得到证实, 三氯乙烯的分子量为 132, 当分子受能量轰击 (如使用 EI 离子源) 时, 电离后分子将失去一个及多个 Cl, 并且获得 95、97、60 和 62 等碎片, 每个簇之间的质量差异是 35 和 37, 如图 1。如果可以记录丢失的 Cl 信号, 则可以建立新的 CSIA-Cl 方法。传统的 EI 电离模式下, 常得到碎片 $[M-(n)\text{Cl}]$, 不同分子量的化合物则会得到不同的质量碎片, 不利于同位素分析。因此, 选择正确电离模式检测丢失的 Cl 则会达到非常好的效果, 而反应质谱可以较好的达到这一目标。

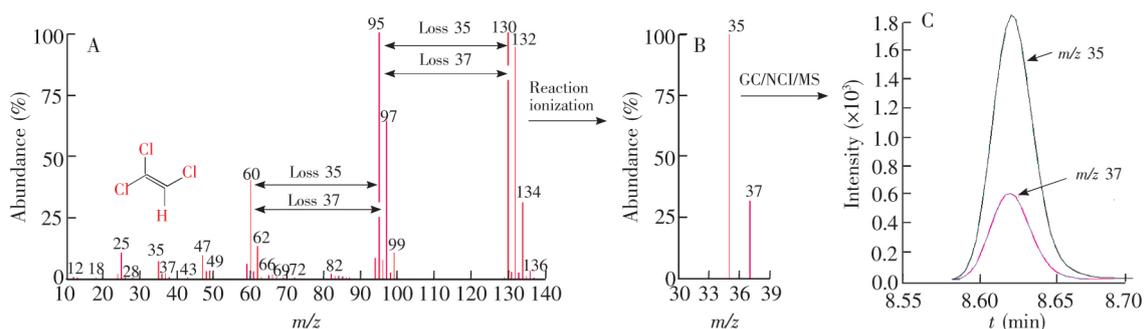


图 1 反应质谱法同位素分析原理解析图

(A) 从 NIST 质谱数据库 V 2.0 中提取的质谱图; (B) 和 (C) 从本实验方法的结果中提取的质谱图和色谱图。

Fig.1 Schematic figure of chlorine isotope analysis with reaction mass spectrometry

(A) Extracted from database V2.0 of NIST; (B) and (C) mass spectrum and chromatogram of experiments

化学电离是比较简单的反应质谱, 通过将离子源中引入反应气, 即可以实现某种特定的用途, 通常, 化学电离源采用正电离模式较多, 从其质谱图上可以得到分子离子峰从而用于推断化合物的分子量。然而分子离子峰并不能解决本研究提出的同位素分析难题。本研究采用负离子采集模式, 取得了较好的效果。其基本原理推断如图 2 所示: 化合物从色谱柱馏出后, 在灯丝能量的作用下氯原子与化合物的碳骨架分离, 由于卤素原子本身具有较大的电负性, 因此可以捕获灯丝发射的热电子, 从而形成负离子, 此源内反应的过程可以推断为共振电子捕获反应 [24]。此过程中可以轻松地获得 $^{35}\text{Cl}^-$ (m/z 35) 和 $^{37}\text{Cl}^-$ (m/z 37), 从而实现无干扰的同位素分析。

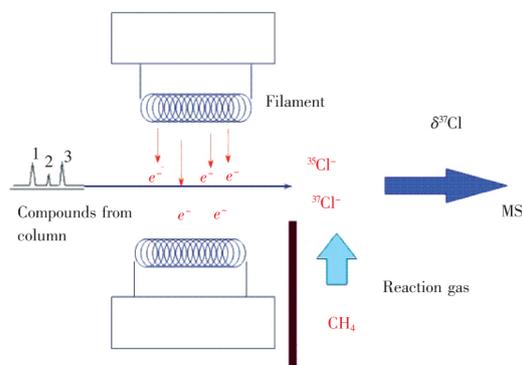


图 2 反应质谱法有机单体氯同位素分析效果模拟图

Fig. 2 Display demo of compound-specific isotope analysis of chlorine (CSIA-Cl) with reaction mass spectrometry

3.2 电离能及灯丝电流的优化

电子轰击能量是反应电离过程的关键参数。通常,化合键断裂取决于电子轰击能量,其应该比 C—Cl 键的电离能更强,并且比 C—C 键的电离能弱。太低的能量不能解离 C—Cl 键,而太高的能量会导致背景增高。本研究对电离能(20~100 eV)进行考察,在 70 eV 获得最大的 Cl^- 强度(图 3)。

不同的灯丝电流也会影响 C—Cl 键的裂解效率。增加灯丝电流有助于电离更多的氯,但是过大的电流将导致稳定性下降,甚至灯丝耗尽。对 20 μA 至 100 μA 的灯丝电流进行了考察,由图 4 可见,在 90~100 μA 获得足够丰度的 Cl^- 。值得注意的是,尽管在这些实验中使用了较大的能量和电流,但氯不一定完全从化合物中被电离出来。然而,这并不影响实验结果,因为电离效率带来的偏差很容易通过与标准品的对照而校正。

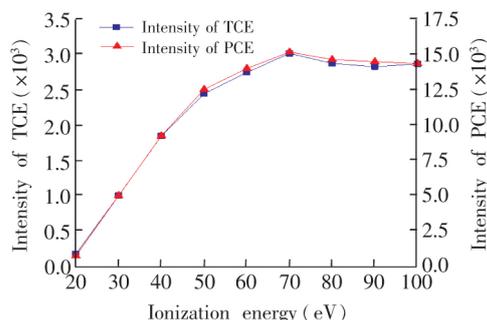


图 3 不同电离能量下的离子强度

Fig.3 Intensity of ion with different ionization energy

TCE: trichloroethylene; PCE: perchloroethylene

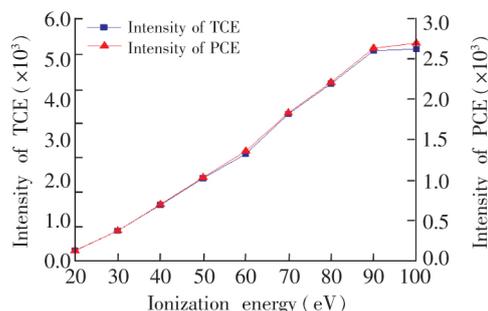


图 4 不同灯丝电流下的离子强度

Fig.4 Intensity of ion with different filament currents

3.3 干扰的消除

有机单体同位素分析的干扰因素主要来自色谱和质谱两方面的干扰。大多数含氯有机化合物可以使用适合的毛细管色谱柱得到很好地分离,这使得色谱干扰的问题得以解决。然而,传统方法中,完全避免同质异位素干扰往往十分困难,例如,含有两个 ^{13}C 但不含 ^{37}Cl 的同位素质量碎片受到含有一个 ^{37}Cl 的一个同位素 ^{12}C 化合物的干扰。即使是简单的 CH_3Cl^+ 片段也会受到重碳和重氢的干扰。采用校正公式可以在一定程度上降低其负面影响,但是对于含有较多碳原子的含氯化合物,如氯代苯类来说,仍不能消除影响^[10]。在本方法中,干净的氯负离子碎片在质谱图中占有绝对的主导地位,其它碎片丰度小于总丰度的 5%。更为可贵的是,实验中记录的 $^{35}\text{Cl}^-$ (m/z 35) 和 $^{37}\text{Cl}^-$ (m/z 37) 离子碎片不含有其它任何元素,氯同位素值可以直接从两个离子的强度比值中计算得出,完全避免了同质异位素的干扰。另外,本方法另一个优点是有效地阻止了无机氯化物的干扰,因为无机氯化物不会在气相色谱汽化。

3.4 峰面积积分参数的优化

色谱峰面积参数在精度计算中起着重要作用。峰值定义的斜率阈值过高会导致较大的标准偏差。在本研究中,利用 GC Solution 软件中的斜率阈值设置为 2%,峰值起点定义为斜率超过阈值的保留时间,而峰值终点定义为斜率在达到其最小值之后通过阈值的保留时间。由于峰的斜率取决于每种化合物的浓度和色谱条件,因此应调整积分参数,以保持样品与其标准之间的一致性。

3.5 同位素测试精度和适宜的浓度范围

在同位素测试中,为了保证测试精度,浓度必须达到一定的级别或剂量,如果浓度太低或剂量太小都会造成同位素测试精度的下降,例如,氯甲烷法所需最小样品量为 300 $\mu\text{g Cl}$,GC/qMS(EI) 所需样品量最低为 24 $\mu\text{g Cl}$ ^[7]。为了评估本方法的精度和灵敏度,在吹扫瓶中配制了 5 种不同浓度的 TCE/PCE 混合溶液,浓度范围为 1.0~50.0 $\mu\text{g/L}$ 。平行进样 12 次,剔除异常值,并计算标准偏差,结果见表 1。

从上述实验结果可以看出,对浓度在 10.0 $\mu\text{g/L}$ 以上的组分可以获得较高的分析精度。从灵敏度角度来看,本方法是目前最灵敏的有机单体氯同位素分析方法。但是由于本实验采用四极杆质谱作为

质量分离与检测装置, 由于其间隔扫描带来的不稳定性, 使得分析精度很难再有大的提高, 即使再加大浓度也没有明显改善, 下一步准备尝试采用磁质量分析器结合多接收装置进行进一步改善。

表 1 三氯乙烯和四氯乙烯在不同浓度下的同位素精度考察

Table 1 Precision results of CSIA-Cl of TCE&PCE with different concentrations

序号 No.	浓度值 Concentration ($\mu\text{g/L}$)	柱上量 Amount on column (ng)	三氯乙烯同位素值和精度 $\delta^{37}\text{Cl-TCE}$ (‰)		四氯乙烯同位素值和精度 $\delta^{37}\text{Cl-PCE}$ (‰)	
			平均值 Mean	标准偏差 STDV ($1\sigma, n=10$)	平均值 Mean	标准偏差 STDV ($1\sigma, n=10$)
1	1.0	25.0	-0.60	7.36	3.25	3.87
2	3.0	75.0	-2.27	1.80	-0.89	1.72
3	5.0	125.0	-1.63	1.35	-1.21	1.28
4	10.0	250.0	-2.06	0.81	-0.97	0.77
5	20.0	500.0	-1.92	0.69	-1.09	0.72
6	50.0	1250.0	-1.86	0.78	-0.92	0.68

3.6 不同基质条件下的方法验证

基质效应是分析化学中常出现的现象, 为了验证不同基质水样对本方法的适宜情况, 本实验将 3 种不同的样品基质纯净水、地下水和饮用水, 加入相同化合物, 浓度为 $20.0 \mu\text{g/L}$ 。如表 2 所示, 常规样品基质造成的基体效应可以忽略不计。本方法基质效应较低可能有两个方面的原因, 一方面是因为吹扫捕集方法本身就是一种净化过程, 许多沸点较高的组分不会被吹扫和吸附, 从而减少了部分潜在的干扰; 另一个原因是由于化学电离源在负采集模式下具有很高的选择性, 只有电负性较强的卤代有机物才会在此检测器上有响应。

表 2 三氯乙烯和四氯乙烯在不同基质条件下的同位素精度考察

Table 2 Precision results of CSIA-Cl of TCE&PCE with different matrices ($n=10$)

基质 Matrix	三氯乙烯 TCE		四氯乙烯 PCE	
	比值 Ratio	$\delta^{37}\text{Cl}$ (‰)	比值 Ratio	$\delta^{37}\text{Cl}$ (‰)
纯净水 Pure water	$0.32268 \pm 0.00027 (1\sigma)$	-1.65 ± 0.84	$0.32151 \pm 0.00019 (1\sigma)$	-1.05 ± 0.59
地下水 Groundwater	$0.32252 \pm 0.00026 (1\sigma)$	-2.13 ± 0.81	$0.32148 \pm 0.00029 (1\sigma)$	-1.14 ± 0.91
饮用水 Drinking water	$0.32261 \pm 0.00018 (1\sigma)$	-1.85 ± 0.56	$0.32157 \pm 0.00021 (1\sigma)$	-0.86 ± 0.66

3.7 方法的初步应用

为了验证本方法对于实际样品的有效性, 采用本方法对实际地下水水样进行了分析。通过前期对华北平原进行的有机污染调查显示, 多处地下水存在氯代溶剂的污染。本实验采集了 3 组受污染的地下水样品, 每组样品平行测定 12 次, 剔除异常值。由表 3 可知, 本方法可以在较低浓度下区别不同地下水污染的同位素特征。

表 3 地下水实际样品分析

Table 3 Analytical results of real groundwater samples ($n=12$)

化合物 Compounds	样品 1 Sample 1		样品 2 Sample 2		样品 3 Sample 3	
	C ($\mu\text{g/L}$)	$\delta^{37}\text{Cl}$ (‰)	C ($\mu\text{g/L}$)	$\delta^{37}\text{Cl}$ (‰)	C ($\mu\text{g/L}$)	$\delta^{37}\text{Cl}$ (‰)
TCE	26.92	-7.2 ± 1.12	170.3	-1.3 ± 1.26	227.0	-9.6 ± 0.97
PCE	9.6	-2.2 ± 1.31	13.4	-0.5 ± 0.87	0.56	-

3.8 本方法对于不同氯代有机化合物同位素分析的适用性考察

为了考察本方法对其它氯代有机物的适用性, 对三氯丙烷、氯代苯、有机氯农药、百菌清等多类氯代有机物进行分析。将 $1 \mu\text{L}$ 的混合物标准 (浓度均为 $200 \mu\text{g/L}$) 注入 GC-NCI-MS 系统, 各化合物的柱上注入量为 200pg 。所有实验均使用不分流进样, 并且在注射后 1min , 分流比设定为 10。灯丝电流设定为 $90 \mu\text{A}$, 电离能设定为 70eV 。如表 4 所示, 仅有六氯苯、百菌清两种化合物不能完成同位素分析, 其原因可能是因为这两种化合物因为结构的对称性太强, 因而无法使氯与碳骨架分离, 只能得到分子离子峰。其它组分均可以得到较好的实验效果, 表明本方法具有较好的普适性。

表 4 反应电离质谱法用于不同类型的氯代有机物通用性考查

Table 4 Demonstration of this method using different types of chlorinated compounds ($n=10$)

化合物 Compounds	同位素峰面积比 Area Ratio of ^{37}Cl and ^{35}Cl	同位素精度偏差 Standard deviation (%)
1,2,3-三氯丙烷 1,2,3-Trichloropropane	0.31252±0.00038 (1 σ)	±1.23 (1 σ)
1,2,4-三氯苯 1,2,4-Trichlorobenzene	0.31632±0.00091 (1 σ)	±2.15 (1 σ)
2,4,5,6-四氯间二甲苯 2,4,5,6-Tetrachloro- <i>m</i> -xylene	0.32637±0.00022 (1 σ)	±0.76 (1 σ)
<i>p</i> - <i>p'</i> -滴滴伊 <i>p</i> - <i>p'</i> -DDE	0.31249±0.00035 (1 σ)	±1.13 (1 σ)
多氯联苯 Polychlorinatedbiphenyl-PCB209	0.31492±0.00062 (1 σ)	±1.95 (1 σ)

4 结论

建立了一种简单、直接、灵敏的反应质谱方法测定含氯有机化合物中单体氯同位素 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值。本方法是一种基于新原理的有机单体同位素分析方法,具有较好的实用性和推广性。该方法具有 5 个方面的优势:(1) 完全避免了来自于同质异位素的干扰;(2) 避免了来自于无机氯化物的潜在干扰;(3) 不需要复杂的转换过程,可以直接在电离的同时完成氯元素的剥离与转化;(4) 不需要进行复杂的同位素校正计算;(5) 可以很容易地与在线预处理设备相结合实现联用,如吹扫捕集仪或静态顶空等设备。该方法目前尚存在的主要问题有以下两个方面:(1) 仍有六氯苯等少数结构对称性极强的目标物无法利用本原理进行同位素分析,电离条件正在进一步改进当中;(2) 方法的同位素测试精度仍有待提高,本课题组下一步尝试采用反应电离源结合磁质量分析器及多接收探测器进行新的仪器搭建与调试,有望取得更好的分析效果。本研究结果表明,反应质谱法为有机单体同位素分析提供了一种新思路,在后期的科学研究工作中,有望为其它多种非传统同位素的分析提供崭新的解决途径。

References

- Dai C, Zhou Y, Peng H, Huang S, Qin P, Zhang J. *J. Indust. Engineer. Chem.*, **2018**, 62: 106-119
- HUANG Fang, SHE Xiao-Kun, ZHOU Jia-Bin, WANG Xia, WANG Xiao-Li, WANG Shan-Shan, ZHAO Ru-Song. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2017**, 45(6): 856-861
黄芳, 余晓坤, 周家斌, 王霞, 王晓利, 王珊珊, 赵汝松. *分析化学*, **2017**, 45(6): 856-861
- Wu L, Verma D, Bondgaard M, Melvej A, Vogt C, Subudhi S. *Water Res.*, **2018**, 143: 146-154
- Palau J, Marchesi M, Chambon J C C, Aravena R, Canals À, Binning P J. *Sci. Total Environ.*, **2014**, 475: 61-70
- Holmstrand H, Andersson P, Gustafsson Ö. *Anal. Chem.*, **2004**, 76(8): 2336-2342
- Shouakar-Stash O, Drimmie RJ, Zhang M, Frapce S K. *Appl. Geochem.*, **2006**, 21(5): 766-781
- Horst A, Renpenning J, Richnow H H, Gehre M. *Anal. Chem.*, **2017**, 89(17): 9131-9138
- Renpenning J, Horst A, Schmidt M, Gehre M. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2018**, 33(2): 314-321
- Marchesi M, Alberti L, Shouakar-Stash O, Pietrini I, de Ferra F, Carpani G. *Sci. Total Environ.*, **2018**, 619-620: 784-793
- ZHENG Hua, ZHENG Chong-Shan, LIU Cong-Qiang, ZHAO Zhi-Qi. *Earth and Environment*, **2010**, (3): 387-392
郑华, 梁重山, 刘丛强, 赵志琦. *地球与环境*, **2010**, (3): 387-392
- van Acker M R M D, Shahar A, Young E D, Coleman M L. *Anal. Chem.*, **2006**, 78(13): 4663-4667
- Tang C, Tan J. *Anal. Chim. Acta*, **2018**, 1039: 172-182
- Aeppli C, Holmstrand H, Andersson P, Gustafsson O. *Anal. Chem.*, **2010**, 82(1): 420-426
- Nijenhuis I, Renpenning J, Kümmel S, Richnow H H, Gehre M. *Trends Environ. Anal. Chem.*, **2016**, 11: 1-8
- Bernstein A, Shouakar-Stash O, Ebert K, Laskov Christine, Hunkeler D, Jeannotat S, Sakaguchi-Söder K, Laaks J, Jochmann Maik A, Cretnik S, Jager J, Haderlein S B, Schmidt T C, Aravena R, Elsner M. *Anal. Chem.*, **2011**, 83(20): 7624-7634
- Sakaguchi-Söder K, Jager J, Grund H, Matthäus F, Schüth C. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2007**, 21: 3077-3084
- Jin B, Laskov C, Rolle M, Haderlein S B. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45: 5279-5286
- Renpenning J, Hitzfeld K L, Gilevska T, Nijenhuis I, Gehre M, Richnow H H. *Anal. Chem.*, **2015**, 87(5): 2832-2839

- 19 LIU Xian-De, LI Li, CHI Yi, ZHANG Zhi-Jie. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, **2016**, 37(1): 10–16
刘咸德, 李莉, 池逸, 张志杰. *质谱学报*, **2016**, 37(1): 10–16
- 20 Marchesi M, Alberti L, Shouakar-Stash O, Pietrini I, de Ferra F, Carpani G. *Sci. Total Environ.*, **2018**, 619-620: 784–793
- 21 Woods A, Kuntze K, Gelman F, Halicz L, Nijenhuis I. *Chemosphere*, **2018**, 190: 211–217
- 22 CHEN Yao-Zu. *Journal of Lanzhou University*, **1999**, 35(3): 71–85
陈耀祖. *兰州大学学报*, **1999**, 35(3): 71–85
- 23 Yergey A L, *A Perspective on the History of Chemical Ionization (CI) in Mass Spectrometry* A2-Gross, Michael L. In *The Encyclopedia of Mass Spectrometry*, Caprioli, R. M., Ed. Elsevier: Boston, **2016**: 119–122
- 24 WEI Jun-Hua, Voinov Valery, LIU Zhi-Qiang, LIU Shu-Ying. *Chem. J. Chinese Universities*, **1999**, 20(7): 49–55
魏君华, Voinov Valery, 刘志强, 刘淑莹. *高等学校化学学报*, **1999**, 20(7): 49–55

Approach to Compound-Specific Isotope Analysis of Chlorine with Reaction Mass Spectrometry and its Exploration

GUI Jian-Ye^{1,2}, ZHANG Jing¹, ZHANG Chen-Ling¹, CHEN Zong-Yu^{*1}, LIU Fei², CHEN Huan-Wen³

¹(Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Zhengding 050803, China)

²(School of Water Resources and Environment, China University of Geoscience, Beijing 100083, China)

³(Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation,
East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract Reaction mass spectrometry can provide specific information through the introduction of reactive gas into ionization source. A new compound-specific stable chlorine isotope analysis (CSIA-Cl) method was developed to overcome drawbacks of existing methods. Contemporary methods often require laborious off-line procedures prior to isotope analysis to obtain the chlorine isotope ratios from the mass spectra. In contrast to previous methods, our on-line setup was based on the use of chemical ionisation mass spectrometry through the introduction of methane. The cleanest ion traces of $^{35}\text{Cl}^-$ (m/z 35) and $^{37}\text{Cl}^-$ (m/z 37) were recorded to directly determine the isotopic ratios of chlorine and the method completely avoided isobaric interferences. The stable chlorine fragments were obtained from each specific chlorinated compound using the appropriate energy and an optimized acquisition mode, and the precision was maintained by the control of reactive gas flow and filament current. The principle and the mechanism of this method were presented and explained using trichloroethylene (TCE) and perchloroethylene (PCE). Method validation was investigated using chlorinated alkenes, chlorinated benzenes, and organochlorine pesticides. The sensitivity of the method was significantly improved, and standard deviations (1σ) was almost below 2.0%. Further reaction mass spectrometry scheme was proposed in order to improve the precision, which offered an innovative approach to compound-specific chlorine isotope analysis, and it could facilitate the application of CSIA-Cl in many fields.

Keywords Reaction mass spectrometry; Compound-specific stable isotope analysis; Chlorinated Compounds; Isobaric interference; Groundwater; Nonaqueous-phase liquids

(Received 20 August 2018; accepted 12 December 2018)

This study was supported by the Fundamental Research Funds of Chinese Academy of Geosciences (No. YYWF201625), the Natural Science Foundation of Hebei Province (No. B201704001) and the Foundation of Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation (No. JXMS201509).