

# 大体积吹扫进样-气相色谱-同位素质谱仪 测定水中苯乙烯氢同位素

左海英<sup>1,2</sup>, 张琳<sup>2</sup>, 刘菲<sup>1\*</sup>

(1.中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083; 2.中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 正定 050803)

**摘要:**采用有机分析中不常用的 25 mL 进样系统,以增大进样量,降低检出限,建立了一种以吹扫捕集进行前处理,气相色谱-燃烧-稳定同位素质谱仪测定水中苯乙烯单体氢同位素的方法,同时考察了目标物单体氢同位素分馏的影响因素。结果表明,在充分吹扫捕集的情况下,目标物全部进入捕集阱进行吸附解析,不会引起目标物的单体氢同位素的分馏。在分流进样方式下,目标物以一定的分流比进入气相色谱仪,目标物的峰型尖锐,信号降低,目标物的单体氢同位素发生分馏,单体氢同位素值大幅降低;在不分流进样方式下,目标物的峰型较差,信号较强,目标物的单体氢同位素不会发生分馏。其在高中低各浓度(10.0、30.0、50.0、60.0、80.0、100.0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )的平行性较好,检测下限为 10.0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,可以为单体氢同位素的分析方法开发提供一定的基础,并可以用于无氯代物的污染较重的场地。

**关键词:**吹扫捕集-同位素质谱;苯乙烯;单体氢同位素

中图分类号:X830.2 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)05-1017-04 doi:10.11654/jaes.2015.05.027

## Analysis of Compound-Specific Hydrogen Isotope Compositions of Styrene in Aqueous Phases by Large Volume Injection-Gas Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometry

ZUO Hai-ying<sup>1,2</sup>, ZHANG Lin<sup>2</sup>, LIU Fei<sup>1\*</sup>

(1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China; 2. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Zhengding 050803, China)

**Abstract:**Compound-specific isotope analysis(CSIA) with on-line gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry(GC/IRMS) offers a versatile tool for characterizing the origins and fates of organic contaminants in the environment. However, one major drawback of CSIA in field studies is that GC/IRMS system is currently low in sensitivity. In this study, a method based on purge & trap and gas chromatography combustion-isotope ratio mass spectrometry was developed to determine hydrogen isotope of styrene in water. Use of large sample volume(25 mL, which was not frequently used in organic analysis) lowered the detection limit. Under full purge-trap, all the targets were transferred into the trap and no isotope fractionation was observed. In the split injection mode, the targets were entered into gas chromatography at fixed ratio, and sharp peaks were obtained with decreased signals. The ratio of hydrogen isotope was significantly reduced due to fractionation of hydrogen isotope. In the splitless injection mode, the peaks of targets were wide with an acceptable tailing, but the signal was strong. No hydrogen isotope fractionation was observed, and the ratio of hydrogen isotope was comparable to that of direct injection. This method has a good parallelism at low, medium, and high concentrations(10.0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 30.0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 50.0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 60.0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 80.0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 100.0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) with detection limit of 10.0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Therefore, this method can be applied to analysis of hydrogen isotope in non-chloride pollution.

**Keywords:**purge & trap; styrene; compound-specific hydrogen isotopic compositions

单体同位素技术问世以来,引起了广泛关注。早在 20 世纪 90 年代,就有人利用其对沉积岩和石油中有机烃的来源进行了示踪分析<sup>[1-3]</sup>。最近的研究热点集

中在监控有机污染物的迁移转化上,单体同位素分析技术不仅能够定量地表征有机污染物的转化过程,而且能够体现转化过程的机理<sup>[4-7]</sup>。

某一元素的同位素分馏与其质量有关,质量小的同位素分馏大,质量大的同位素分馏小。因此,质量数为 2 的氢元素的同位素分馏远大于其他元素<sup>[8]</sup>,比其他元素更能体现出有机物的迁移转化规律,而且氢元

收稿日期:2015-01-22

基金项目:中国地质大调查项目(12120113102700)

作者简介:左海英(1981—),工程师,博士研究生,主要从事环境样品中有机污染物检测方法研究。E-mail:ihgzuo@163.com

\* 通信作者:刘菲 E-mail:feiliu@cugb.edu.cn

素与碳等元素相结合,可以更好地描绘有机物的环境行为<sup>[9-11]</sup>。国外已能进行单体氢同位素的常规分析,并在实际污染场地中应用较多<sup>[12-15]</sup>,但是,由于分析手段的限制,我国目前有机污染物降解过程研究中常用的是碳元素<sup>[16-18]</sup>,单体氢同位素主要用于植物体或石油中的正构烷烃,以研究古环境或者揭示油田的成因等<sup>[19-20]</sup>,所以有必要开展有机污染物的单体氢同位素分析方法开发,为有机污染物的环境行为提供有效的技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与主要试剂

仪器:吹扫捕集仪(型号 4660,美国 OI 公司,配置 4552 型自动进样器),气相色谱-燃烧-同位素质谱联用仪(气相色谱 Trace GC Ultra,同位素质谱仪 MAT 253,配置挥发性有机物专用色谱柱 Rtx-624 色谱柱,30 m×0.25 mm×1.40 μm)。

主要试剂:苯乙烯标准品(1000 mg·L<sup>-1</sup>,国家标准物质测试中心),甲醇(农残级, TEDIA 公司)。

### 1.2 仪器条件

#### 1.2.1 吹扫捕集仪参数

吹扫管 25 mL,吹扫气氮气,吹扫时间 11 min,吹扫温度 40 ℃,脱附温度 210 ℃,脱附时间 2 min,烘焙温度 220 ℃,烘焙时间 5 min,传输线温度 110 ℃。

#### 1.2.2 气相色谱仪参数

色谱柱升温程序:初始温度 35 ℃,保持 4 min,以 5 ℃·min<sup>-1</sup> 升至 100 ℃,保持 0 min,再以 20 ℃·min<sup>-1</sup> 升至 200 ℃,保持 2 min。

进样口温度 250 ℃,载气氮气,流速 1.5 mL·min<sup>-1</sup>。参考气体氢气,氢转化管的温度 1450 ℃。

#### 1.2.3 质谱仪参数

高压值 9.43 mV, Trap 值 0.70 mA,灯电流 1.5 mA。

### 1.3 样品处理

本实验采用标准物质配制的样品。首先用甲醇将购置的苯乙烯标准品稀释成 100 mg·L<sup>-1</sup>,再配制成需要的苯乙烯水溶液,放入 40 mL VOC 样品瓶中,然后按照 1.2 所示仪器条件进行仪器设定,完成后进行样品测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氢同位素分馏的影响因素

#### 2.1.1 吹扫捕集的影响

本项目采用已经较为成熟的 EPA 524 方法进行

吹扫捕集的条件设置,吹扫时间为 11 min。由于吹扫时间足够长,目标物在捕集阱上的吸附很充分,2 min 的脱附时间也能使苯乙烯从捕集阱上完全脱附出来,进入 GCC-IRMS 检测。因此吹扫捕集对 H 同位素分馏不产生影响。以 1000 mg·L<sup>-1</sup> 标准液直接进样和 100 μg·L<sup>-1</sup> 水中标准溶液吹扫捕集进行对比(两种进样方式各做 3 次平行),可以看出吹扫捕集不对 H 同位素的分馏产生影响,吹扫捕集可以用于挥发性有机物单体 H 同位素的前处理。具体实验结果见表 1。

表 1 吹扫捕集对 H 同位素分馏的影响(δ<sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H,‰)

Table 1 Effect of purge-trap on H isotope fractionation

| 1000 mg·L <sup>-1</sup> 标准液直接进样 |         |         | 100 μg·L <sup>-1</sup> 水中标准溶液吹扫捕集 |         |         |
|---------------------------------|---------|---------|-----------------------------------|---------|---------|
| 平行 1                            | 平行 2    | 平行 3    | 平行 1                              | 平行 2    | 平行 3    |
| -74.175                         | -74.080 | -74.136 | -74.055                           | -74.103 | -74.100 |

#### 2.1.2 气相色谱进样方式的影响

常用的气相色谱仪的进行方式分为分流进样和不分流进样两种。分流进样是将液体样品注入进样口后迅速升温,使样品瞬间蒸发,在大流速载气吹扫下,样品与载气迅速混合,混合气通过分流口时,大部分混合气体被排出,只有少量的混合气体进入色谱进行分析。分流可以达到两个目的:一是减少进入毛细管色谱柱的进样量,以免使其过载;二是可以使样品出峰尖锐,有利于定量分析。

由此可知,对 H 这种原子量很小的元素来说,分流进样会使更多较轻的 <sup>1</sup>H 进入色谱柱检测,从而不可避免地产生分馏;对 H 进样量要求较大的同位素质谱,分流进样会大幅提高目标物的检出限。

连接吹扫捕集仪的气相色谱仪推荐采用分流进样方式。由于苯乙烯中 H 的百分含量很低,采用最低分流比 7:1。实验结果表明:在不分流进样方式下苯乙烯中 δ<sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H 值为-74.055‰,在分流进样方式下苯乙烯中 δ<sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H 值为-124.404‰;气相色谱直接进样测定的标准溶液中 δ<sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H 值为-74.136‰。由图 1 至图 3 可以看出:不分流进样时样品峰较大,但是峰型不好,前后都有延展;分流进样时样品峰明显变小,出峰尖锐。由此可知,在分流进样方式下,虽然峰型较好,但是样品峰的信号强度明显降低,尤其是 H 同位素发生分馏,严重影响了测定结果,因此需采用不分流进样方式。

#### 2.2 方法评价

在 40 mL 样品瓶中加入目标物,使其浓度分别为 10.0、30.0、50.0、60.0、80.0、100.0 μg·L<sup>-1</sup>(表 2),按照

表 2 方法评价

Table 2 Method evaluation

| 加入目标物浓度                            | 10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 30.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 50.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 60.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 80.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 100.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ |
|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 平均信号强度/mV                          | 287                                  | 358                                  | 487                                  | 598                                  | 702                                  | 916                                   |
| 信号强度的标准偏差/%                        | 4.8                                  | 3.9                                  | 3.8                                  | 3.2                                  | 3.2                                  | 3.0                                   |
| 平均 $\delta^2\text{H}/\text{H}$ 值/% | -74.107                              | -74.080                              | -74.125                              | -74.118                              | -74.150                              | -74.153                               |

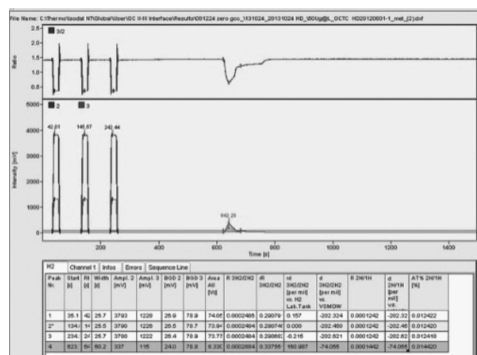


图 1 不分流进样色谱图

Figure 1 Chromatogram for splitless injection

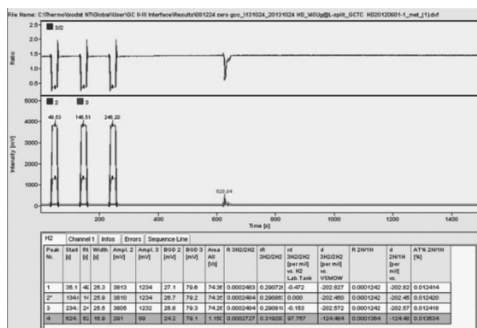


图 2 分流进样色谱图

Figure 2 Chromatogram for split injection

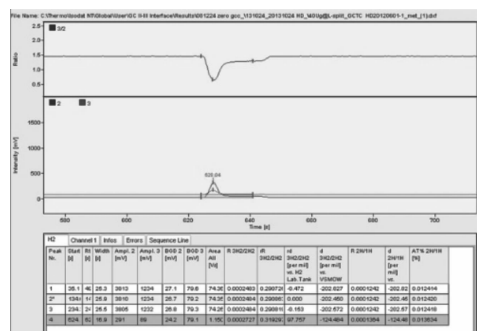


图 3 分流进样色谱峰

Figure 3 Peaks for split injection

1.2 进行仪器参数设置,上机测定。每个浓度考察 7 个平行样品,用于评价该方法对不同浓度样品测定的重复性。

根据最低检出浓度的要求(准确性和平行性),水

中苯乙烯单体氢同位素的检出限定为  $10.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,与《生活饮用水卫生标准》(GB/T 5749—2006)中苯乙烯  $0.50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的限值还有一定的距离,需要进一步降低。

### 2.3 实际样品测定

氢同位素不仅可以标识有机污染物的环境迁移转化过程,而且可以用于判别有机污染物的来源,即溯源。不同厂家的原料和生产工艺不同,其产品的单体同位素值也会有一定的差异。对一种国产苯乙烯标准液和一种国外产苯乙烯标准液进行氢同位素测定,国产标准的氢同位素值为  $-74.136\text{‰}$ ,国外标准的氢同位素值为  $-65.184\text{‰}$ ,存在比较明显的差别。

由于没有找到不含氯代物的污染场地,暂时无法进行野外实际样品的检测。

## 3 结论

本文建立了吹扫捕集-气相色谱/同位素质谱法测定水中苯乙烯单体氢同位素的方法,并对同位素分馏的影响因素进行了考查。本方法虽然采用 25 mL 的定量环,是普通 5 mL 定量环进样量的 5 倍,而且采用专用的挥发性色谱柱 Rtx-624,但是方法的检出限依然较高,需要进一步提高前处理的浓缩倍数,从而降低检出限以满足野外实际样品检测的需要。

鉴于本方法采用不分流进样器检出限还有降低的空间,可在吹扫完成后进行冷阱浓缩,进一步降低检出限。

### 参考文献:

- [1] Sano M, Yotsui Y, Abe H, et al. A new technique for the detection of metabolites labeled by the isotope  $^{13}\text{C}$  using mass fragmentography[J]. *Biomed. Mass Spectrom.*, 1976, 3(1):1-3.
- [2] Schmidt T C, Zwank L, Elsner M, et al. Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: A critical review of the state of the art, prospects, and future challenges[J]. *Anal Bioanal Chem.*, 2004, 378(2):283-300.
- [3] Meckenstock R U, Morasch B, Griebler C, et al. Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers[J]. *J Contam Hydrol.*, 2004, 75(3-4):215-255.
- [4] Elsner M. Stable isotope fractionation to investigate natural transforma-

- tion mechanisms of organic contaminants: Principles, prospects and limitations[J]. *J Environ Monit*, 2010, 12(11): 2005–2031.
- [5] Hofstetter T B, Berg M. Assessing transformation processes of organic contaminants by compound-specific stable isotope analysis[J]. *TrAC Trends Anal Chem*, 2011, 30(4): 618–627.
- [6] Aelion C M, Hohener P, Hunkeler D, et al. Environmental isotopes in bioremediation and biodegradation[M]. CRC Press, 2009.
- [7] Elsner M, Jochmann M A, Hofstetter T B, et al. Current challenges in compound-specific stable isotope analysis of environmental organic contaminants[J]. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2012, 403(9): 2471–2491.
- [8] A guide for assessing biodegradation and source identification of organic ground water contaminants using compound specific isotope analysis (CSIA)[M]. Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, US Environmental Protection Agency, 2008.
- [8] Hunkeler D, Meckenstock RU, Sherwood Lollar B, et al. A guide for assessing biodegradation and source identification of organic ground water contaminants using compound specific isotope analysis (CSIA) office of research and development. US EPA, Oklahoma, USA. 2008.
- [9] Eisenmann H, Fischer A. Isotopenuntersuchungen in der altlastenbewertung[C]//Franzius V, Altenbockum M, Gerhold T(eds) handbuch der altlastensanierung und flächenmanagement. Verlagsgruppe Hühig Jehle Rehm, München. 2010.
- [10] Boyd T J, Osburn C L, Johnson K J, et al. Compound-specific isotope analysis coupled with multivariate statistics to source-apportion hydrocarbon mixtures[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(6): 1916–1924.
- [11] Walker S E, Dickhut R M, Chisholm-Brause C, et al. Molecular and isotopic identification of PAH sources in a highly industrialized urban estuary[J]. *Org Geochem*, 2005, 36(4): 619–632.
- [12] Hunkeler D, Chollet N, Pittet X, et al. Effect of source variability and transport processes on carbon isotope ratios of TCE and PCE in two sandy aquifers[J]. *J Contam Hydrol*, 2004, 74(1–4): 265–282.
- [13] Blessing M, Schmidt T C, Dinkel R, et al. Delineation of multiple chlorinated ethene sources in an industrialized area: A forensic field study using compound-specific isotope analysis[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(8): 2701–2707.
- [14] Wang Y, Huang Y, Huckins J N, et al. Compound-specific carbon and hydrogen isotope analysis of sub-parts per billion level waterborne petroleum hydrocarbons[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(13): 3689–3697.
- [15] Mudge S M, Meier-Augenstein W, Eadsforth C, et al. What contribution do detergent fatty alcohols make to sewage discharges and the marine environment[J]. *J Environ Monit*, 2010, 12(10): 1846–1856.
- [16] 韩 辉, 钟宁宁, 王延年, 等. 页岩气稳定碳同位素组成特征及应用前景[J]. 地质科技情报, 2014, 33(2): 134–139.  
HAN Hui, ZHONG Ning-ning, WANG Yan-nian, et al. Characteristics of stable carbon isotope of shale gas and their application prospects[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2014, 33(2): 134–139.
- [17] 郭志刚, 杨作升, 林 田, 等. 东海泥质区单体正构烷烃的碳同位素组成及物源分析[J]. 第四纪研究, 2006, 26(3): 384–390.  
GUO Zhi-gang, YANG Zuo-sheng, LIN Tian, et al. Compound specific carbon isotope compositions of individual n-alkanes in the East China sea mud areas[J]. *Quaternary Sciences*, 2006, 26(3): 384–390.
- [18] 张玉龙, 冉 勇. 珠江中下游颗粒有机质的碳氮稳定同位素, 氨基酸和木质素组成及其地球化学意义[J]. 地球化学, 2014(2): 114–121.  
ZHANG Yu-long, RAN Yong. Stable carbon and nitrogen isotopic, amino acids and lignin compositions and geochemical significance of particulate organic matter from the middle and lower reaches of the Pearl River[J]. *Geochimica*, 2014(2): 114–121.
- [19] 张 杰, 贾国东. 植物正构烷烃及其单体氢同位素在古环境研究中的应用[J]. 地球科学进展, 2009, 24(8): 874–881.  
ZHANG Jie, JIA Guo-dong. Application of plant-derived alkanes and their compound specific hydrogen isotopic composition in paleo environment research[J]. *Advances in Earth Science*, 2009, 24(8): 874–881.
- [20] 贺行良, 刘昌岭, 王江涛, 等. 气相色谱-同位素比值质谱法测定天然气水合物气体单体碳氢同位素[J]. 岩矿测试, 2012, 31(1): 154–158.  
HE Xing-liang, LIU Chang-ling, WANG Jiang-tao, et al. Measurement of carbon and hydrogen isotopes of natural gas hydrate-bound gases by gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(1): 154–158.