

· 监测技术 ·

GC - C - IRMS 测定污染场地土壤中苯系物单体碳同位素比值

王世成,李波,孙辞,李国琛,高飞月,王颜红

(中国科学院沈阳应用生态研究所,辽宁省农产品环境与质量安全控制工程技术研究中心,
辽宁 沈阳 110016)

摘要:选取苯系物中的代表性组分苯、甲苯和二甲苯等化合物,通过热脱附、气相色谱质谱条件的优化及方法学考察,建立了热脱附进样-气相色谱-同位素比值质谱(GC-C-IRMS)测定苯系物单体碳同位素比值的方法。结果表明,单体化合物进样量在0.3 μg以上均能满足测定要求;与直接进样方式相比,热脱附进样对单体碳同位素比值测定无分馏影响;标准溶液和苯系物土壤样品测定结果的RSD分别为1.0%~1.7%和0.3%~2.6%。

关键词:苯系物;单体碳同位素分析;热脱附进样;气相色谱-同位素比值质谱法;污染土壤

中图分类号:O657.63 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2021)02-0046-03

Determination of Carbon Isotope Ratio of Benzenes in Soils from Contaminated Site by GC-C-IRMS

WANG Shi-cheng, LI Bo, SUN Ci, LI Guo-chen, GAO Fei-yue, WANG Yan-hong

(Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Liaoning Engineering Technology Research
Center of Agricultural Products Quality and Environment Safety Control, Shenyang, Liaoning 110016, China)

Abstract: Taking benzene, toluene and xylene as representative components of benzenes, the carbon isotope ratio of each component was detected by thermal desorption injection-gas chromatography-isotopes ratio mass spectrometry. The results showed that above 0.3 μg injection volume of each component could meet the determination requirements. Compared with direct injection, thermal desorption injection had no fractionation effect on the determination of carbon isotope ratio. The RSDs of standard solutions and spiked soil samples were 1.0% ~ 1.7% and 0.3% ~ 2.6%, respectively.

Key words: Benzenes; Carbon isotope analysis; Thermal desorption injection; GC-C-IRMS; Contaminated soils

苯系物是石油化工污染场地的主要污染物,对人体健康和环境安全均有很大危害^[1-2],主要包括苯、甲苯、乙苯和邻、间、对二甲苯等化合物。在污染场地损害评估中,同源性分析是判定污染物来源的主要技术手段之一^[3-5],在多种溯源方法中,碳稳定同位素比值可用于有机化合物的来源分析^[6-7]。气相色谱-稳定同位素比值质谱联用(GC-C-IRMS)技术已经成为单体化合物稳定同位素分析研究的热点,其与色谱技术的联用可将混合物分离后检测单体化合物的同位素比值。

环境土壤中挥发性有机化合物检测常用的采样方法是现场采集土壤样品,密封后运回实验室分

析^[8],存在样品采样量大、保存困难,容易造成样品污染等问题。今建立土壤原位采样的苯系物单体稳定同位素分析方法,在实验室设计一种土壤挥发性有机物的原位采样装置,在低流量条件下,使用填有Tenax TA的吸附管吸附土壤中痕微量挥发性有机物,通过热脱附仪加热吸附管,使待测物解吸后进入气相色谱进行分离,按分离顺序先后进入稳定同

收稿日期:2020-03-02;修订日期:2021-01-04

基金项目:“十三五”国家重点研发计划基金资助项目(2018YFC1801206)

作者简介:王世成(1966—),男,吉林长春人,研究员级高级工程师,硕士,主要从事农业环境及农产品安全研究。

元素质谱检测,实现苯系物单体碳稳定同位素比值测定。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

气相色谱-同位素比值质谱仪(GC-C-IRMS): FINNIGAN TRAC GC ultra 型气相色谱仪(FINNIGAN 公司), MAT253 型质谱仪(Thermo Fisher 公司); AutoTDS I 型热脱附仪,北京踏实得研仪器有限公司; 填充 Tenax TA 吸附填料的吸附管。

2.00 g/L 的苯系物标准溶液,美国 Accustandard 公司。

1.2 样品采集

采用实验室设计组装的土壤气体采样装置, Tenax TA 吸附管一端与插入土壤中的金属采样管连接,另一端连接抽气装置。通过抽气使得土壤中的苯系物通过 Tenax TA 管并吸附,供测定分析。

1.3 试验条件

热脱附条件: 标样反吹进样时间为 1 min, 反吹气流量为 30 mL/min, 热脱附时间 3 min, 解吸气流量 50 mL/min, 热脱附温度 300 °C。

色谱条件: 载气为高纯氦气, HP-5MS 型毛细管色谱柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 升温程序为初始温度 35 °C, 保持 2 min, 以 2 °C/min 升至 75 °C, 再以 30 °C/min 升至 160 °C。分流进样, 分流比为 10:1, 进样体积为 1 μL, 载气流量为 1.5 mL/min。

质谱条件: IRMS 真空度为 2.2×10^{-4} Pa, 加速电压 9.5 kV; 氧化管填料为高纯铂和镍丝, 还原管为高纯铜丝; Carrier-He 载气流量 1.5 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱-同位素比值质谱分析条件优化

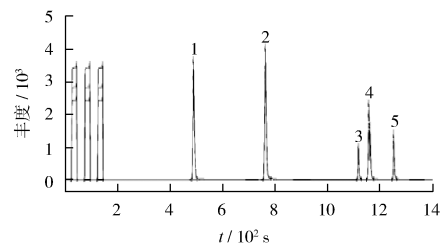
在 GC-MS 分析方法的基础上, 采用进样口直接进样的方式, 对拟建立的分析方法进行优化, 最后确定气相色谱-同位素比值质谱分析条件。

从同位素分析溯源的角度, 同位素比值稳定才能保证溯源结果可靠, 达到化合物的基线分离是色谱条件优化的前提。由于 3 种二甲苯性质极为相近, 相关文献除采用 HP-5MS 型色谱柱外, 还有采用 FFAP 型、HP-INNOWAX 型毛细管柱分析苯系物^[9-10], 虽然实现了分离, 但分离度并不理想, 不

能达到基线分离。综合考虑, 以间(对)二甲苯合并计算同位素比值, 结果更稳定。选择 HP-5MS 型色谱柱可以满足测定结果对质量控制的要求。

由于同位素比值质谱的检测器条件比较成熟, 故仅对气相色谱的分析条件进行优化。在 GC-MS 分析方法的基础上, 采用进样口直接进样的方式, 对拟建立的分析方法进行优化, 以总离子图分离度最佳、达到基线分离、保留时间适宜为考核指标, 最后确定气相色谱-同位素比值质谱分析条件。

初始温度分别考察 35 °C、40 °C 对测定结果的影响, 最后确定初始温度为 35 °C。分别考察 1 °C/min、2 °C/min、3 °C/min 的升温速度, 最后确定以 2 °C/min 升至 75 °C。分别考察载气流量为 1 mL/min、1.5 mL/min、2 mL/min 对测定的影响, 最后确定载气最佳流量为 1.5 mL/min。考察了分流比 50:1、20:1、10:1 及不分流进样, 最后确定最佳分流比为 10:1。2.00 g/L 的混合标准溶液色谱峰见图 1。



1—苯; 2—甲苯; 3—乙苯; 4—间(对)二甲苯; 5—邻二甲苯。

图 1 混合标准溶液色谱峰

Fig. 1 Total ion current of mixed standard solution

2.2 热脱附仪的条件优化

热脱附仪是将吸附材料吸附的苯系物, 通过高温加热使其解吸后进入气相色谱仪分析。通过查阅文献资料得知, 对苯系物的最佳吸附材料为 Tenax TA^[11-13], 故试验选择 Tenax TA 为吸附材料的吸附管, 对其进行热脱附条件的优化。热脱附仪进样口进样苯、甲苯和二甲苯的甲醇标准溶液(1.00 g/L), 进样体积 1 μL, 分别考察热脱附时间为 1 min、3 min、5 min 时 GC-C-IRMS 的响应信号强度, 结果当热脱附时间为 3 min 时的响应值最高。

分别考察解吸气流量为 40 mL/min、50 mL/min、60 mL/min 时 GC-C-IRMS 的响应信号强度, 结果 40 mL/min、60 mL/min 响应值较低,

50 mL/min 响应值最高。分别考察热脱附温度为 280 °C、300 °C、310 °C 时 GC-C-IRMS 的响应信号强度,结果 300 °C 时响应值最高,280 °C、310 °C 时响应值较低。分别考察反吹气流量为 20 mL/min、30 mL/min、40 mL/min 时 GC-C-IRMS 的响应信号强度,结果 20 mL/min、30 mL/min 时响应值逐渐升高,40 mL/min 响应值不再升高,最终确定反吹气流量为 30 mL/min。

2.3 方法灵敏度测定

稳定同位素质谱要达到其测试精度需要 0.1 μg 左右的碳样品,由于 Thermo 公司的 Delta 系列稳定同位素质谱采用 ConFlo 装置,将不同的进样装置连接质谱,每个进样装置(如 GC 或 EA)通过 Open-Split 技术将样品适当分流后方进入质谱,故针对不同的进样装置,每种进样装置所需的

最低样品量(检测限)均须分别考察。将 2 000 mg/L 的 5 种苯系物标准溶液(苯、甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯、邻-二甲苯,其中二甲苯为邻、间、对 3 种二甲苯的混合物)用甲醇逐级稀释,配制标准系列。吸附管在 300 °C 老化 1 h,向吸附管内注入 1 μL 苯系物标准溶液,用氦气以 30 mL/min 流量常温吹扫吸附 1 min,将吸附管装入热脱附仪,按优化的解吸条件解吸进样,分析不同进样浓度下单体碳同位素比值($\delta^{13}\text{C}$)和响应值的变化,确定最佳进样量,结果见表 1。一般情况下,响应值应该在 300 mV 以上,测定同位素的比值相对比较稳定。通过上述比较分析,最终确认,进样 1 μL 情况下,苯、甲苯的进样质量浓度为 300 mg/L 以上,3 种二甲苯混合物的进样质量浓度在 1.00 g/L 以上均能满足检测要求。

表 1 方法灵敏度测定结果

Table 1 Test results of method sensitivity

标准溶液 $\rho/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	苯		甲苯		间(对)二甲苯		邻二甲苯	
	响应值 U/mV	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	响应值 U/mV	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	响应值 U/mV	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	响应值 U/mV	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$
2 000	2 682	-26.108	2 963	-31.047	1 701	-30.830	990	-29.859
1 000	1 289	-25.801	1 439	-30.480	731	-30.268	404	-29.490
500	680	-25.980	678	-30.421	369	-30.363	183	-29.018
300	607	-26.017	493	-30.332	268	-30.873	134	-29.609
100	105	-25.438	103	30.391				

2.4 进样方式对同位素比值的影响

热脱附技术存在多级温度骤变,该过程可能导致一定的同位素热力学平衡分馏^[7],影响同位素测定结果,为此对比以下 2 种进样方式:①无热脱附过程(液态标准样从气相色谱进样口直接注射进样);②热脱附(液态标样注入采样管进行一次解吸后进样),研究解吸过程对苯系物各组分稳定同位素比值可能的分馏影响及程度。在确定最佳进样浓度的前提下,分别采用上述两种方式进样,考察热脱附方式对同位素比值测定结果的影响。检测结果表明,分别采用直接进样和热脱附进样,苯、甲苯、间(对)二甲苯、邻二甲苯的同位素比值差异较小,连续进样 3 次测定结果的 RSD 分别为 0.7%、0.6%、0.4%、2.7%,可以认为热脱附进样方式对 5 种苯系物的碳同位素比值测定无显著影响。

2.5 方法效能验证

由于本方法的关键是测定苯系物的碳同位素

比值,目的是比较污染源与污染场地内污染物同位素比值的一致性,故其稳定性是同位素溯源结果可靠性的重要保障,为此对方法的稳定性进行了考察。针对同一批样品,配制 1.00 g/L 的标准溶液,采用热脱附方式进样,连续进样 3 次,结果表明,苯、甲苯、间(对)二甲苯和邻二甲苯同位素比值测定结果的 RSD 分别为 1.3%、1.7%、1.0% 和 1.2%,说明方法精密度良好,满足同源性判定的要求。

在实验室内,以相应的化学试剂配制 3 批不同浓度的苯系物土壤样品,采用实验室设计组装的气体采样装置,抽气并通过 Tenax TA 吸附管,采集模拟土壤样品中的苯系物,分析结果的精密度($n = 3$)。依据最佳的采样体积采集样品,采用建立的分析方法测定稳定碳同位素比值,结果见表 2。由表 2 可知,苯系物测定结果的 RSD 为 0.3% ~ 2.6%,基本满足污染场地同源性判定分析的要求。

(下转第 55 页)