

doi: 10.19969/j.fxcsxb.23011104

吹扫捕集/气相色谱 – 同位素比值质谱联用测定 水体中痕量苯系物单体碳同位素

苏静¹, 尹希杰^{1*}, 丁达², 漆艳¹

(1. 自然资源部第三海洋研究所 分析测试中心, 福建 厦门 361005; 2. 生态环境部南京环境科学研究所
土壤污染防治中心, 江苏 南京 210042)

摘要: 建立了吹扫捕集(P&T)/气相色谱 – 同位素比值质谱(GC/C – IRMS)联用测定水体中痕量苯系物单体碳同位素的方法。优化了吹扫时间、吹扫温度和干吹时间, 确定最优吹扫捕集效率, 并通过测试不同质量浓度的苯系物水溶液, 计算水体中痕量苯系物的检出限。结果表明, 在35 °C下吹扫捕集13 min, 干吹时间3 min条件下, 水样中苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、异丙苯的吹扫捕集效率分别为95.0%、90.2%、71.3%、59.1%、69.4%、50.8%和70.1%, 7种苯系物单体碳同位素的标准偏差(STD)为0.06‰ ~ 0.29‰。7种苯系物的质量浓度在0.50 ~ 20.00 μg/L范围内与峰面积的线性关系良好, 相关系数(r^2)为0.9986 ~ 0.9995, 在各浓度下7种苯系物单体碳同位素值的标准偏差为0.090‰ ~ 0.48‰, 进样量及进样方式的差异不会导致碳同位素分馏。水样中苯、甲苯、间/对二甲苯、邻二甲苯和苯乙烯的检出限为1.00 μg/L, 乙苯和异丙苯为0.50 μg/L。该方法可以极大提高水体中苯系物单体碳同位素的检出限, 结果准确可靠, 满足水体中痕量苯系物单体碳同位素分析的需求。

关键词: 吹扫捕集; 痕量苯系物; 单体碳稳定同位素分析; 水体

中图分类号: O657.63; X132 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2023)05-0634-07

Determination on Compound Specific Carbon Isotopes of Trace Benzenes in Water by Purge and Trap/Gas Chromatography – Combustion – Isotope Ratio Mass Spectrometry

SU Jing¹, YIN Xi-jie^{1*}, DING Da², QI Yan¹

(1. Information and Testing Support Center, Third Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Xiamen 361005, China; 2. Soil Pollution Prevention and Control Research Center, Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecological Environment, Nanjing 210042, China)

Abstract: A gas chromatography/combustion – isotope ratio mass spectrometry (GC/C – IRMS) with purge and trap technique (P&T) was developed for the determination of compound specific carbon isotopes of trace benzenes in water in this paper. Three experimental conditions (purge time, purge temperature and dry-blow time) of P&T were investigated, and the optimal P&T efficiency was determined. The detection limits for trace benzenes in water were calculated by testing aqueous solutions of benzene in different mass concentrations. The results showed that under the conditions of 13 min of purge trapping and 3 min of dry-blowing time at 35 °C, the P&T efficiencies for each benzenes (benzene, toluene, ethylbenzene, *m/p*-xylene, *o*-xylene, styrene and isopropylbenzene) in water samples could reach 95.0%, 90.2%, 71.3%, 59.1%, 69.4%, 50.8% and 70.1%, respectively, and the isotope standard deviations (STD) ranged from 0.06‰ to 0.29‰. There were good linear relationships for the peak areas of seven benzenes and their concentration in ranges of 0.50 – 20.00 μg/L, with their correlation coefficients (r^2) of 0.9986 – 0.9995. The standard deviations for the monomeric carbon isotope values of the seven benzenes were in the range of 0.090‰ – 0.48‰ at each concentration, and the differences between injection concentration and methods could not lead to carbon isotope fractionation. The detection limits for benzene, toluene, *m/p*-xylene, *o*-xylene and styrene in water samples were 1.00 μg/L, while those for ethylbenzene and isopropylbenzene were 0.50 μg/L.

收稿日期: 2023-01-11; 修回日期: 2023-02-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(41976050); 海洋三所基本科研业务专项(海三科2018004)

* 通讯作者: 尹希杰, 博士, 研究员, 研究方向: 稳定同位素技术与方法研究, E-mail: yinxijie@tio.org.cn

The established method can greatly improve the detection limits for benzene monomer carbon isotopes in water with accurate and reliable results to meet the needs for analysis on the monomer carbon isotopes of trace benzene in water.

Key words: purge and trap technique; trace benzenes; compound specific carbon isotope analysis; water

石油烃类污染物以苯系物(苯、甲苯、乙苯及二甲苯)为主, 是水体环境中常见的有机污染物, 其中苯及甲苯对人体具有致癌、致畸和致突变等较强危害^[1-3], 严重威胁人类健康。地下水苯系物污染具有普遍性、危害性和复杂性, 是国内外关注的热点问题。单体稳定同位素分析技术(CSIA)已成为污染水文研究及现场环境评估的有效工具^[4-6], 包括污染物流动路径追踪, 地下水中污染物来源的分配研究, 污染物降解的识别和量化等。近年来国内外研究者开发了大量的测试方法, 李悦等^[7]将制备的石墨烯材料固相微萃取探头与气相色谱-质谱联用检测了水体中的超痕量苯系物; Ponsin等^[8]建立了中心切割二维气相色谱-同位素质谱法测试复杂水样中的苯系物单体碳同位素; Herrero等^[9]通过优化顶空和程序升温气化的条件, 提高了水体环境中苯系物单体碳同位素检测的灵敏度。但气相色谱-同位素比值质谱(GC/C-IRMS)测试单体碳同位素时, 通常需较高浓度(大于1 nmol/L)^[10]才能得到较为精确的碳同位素值。因此为实现水体中痕量挥发性苯系物的碳同位素分析, 亟需建立高效的浓缩和预富集技术。

目前, 水体中挥发性有机物(苯系物/氯代烃等)分析的前处理方法有固相微萃取(SPME)^[11-13]、热脱附(ATD)^[14-15]、顶空注射(HS)^[6]及吹扫捕集(P&T)^[16-18]。前3种方法需要挥发性有机污染物的质量浓度在45 $\mu\text{g/L}$ ~ 6 000 mg/L 范围才能具有较好的同位素精度, 相比之下, P&T方法具有检出限低、富集效率高、易实现在线检测的优点, 已被美国环保署(EPA)及美国公共卫生协会(APHA)推荐为环境水样分析的前处理标准方法。通常地下水中有机的化合物的质量浓度小于1 mg/L ^[19], 导致同位素测试时需要的水样体积大, 具有局限性, 难以获得理想的测试结果。左海英^[17]使用商业大体积吹扫管(25 mL)将苯系物碳同位素测试的检出限降至5 $\mu\text{g/L}$; Jochmann等^[18]将吹扫管体积增至100 mL, 并将低温冷却装置与吹扫捕集联用, 进一步提高了水体中氯代烃及苯系物碳同位素的检出限。但当前水体中痕量苯系物单体碳同位素的检测技术研究十分有限, 吹扫捕集效率及样品量对单体碳同位素的影响研究较少报道。本文将P&T与GC/C-IRMS技术联用同时测定水体中7种痕量苯系物单体碳同位素值, 对吹扫时间、吹扫温度、干吹时间进行优化, 考察不同进样量及进样方式对测试结果的影响, 并确定7种苯系物的检出限。研究结果对污染水体或其他废水中痕量苯系物的检测和溯源具有实际意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱仪(Trace GC Ultra)、燃烧转化装置(GC Isolink II)、稳定同位素比值质谱仪(Delta V plus)均购于Thermo公司, 吹扫捕集仪(PT1000)购于Lab Tech公司。

甲醇、甲苯(优级纯, Tedia公司); 甲醇中8种苯系物混标溶液(苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、异丙苯)(1 000 $\mu\text{g/mL}$, GBW(E)084871, CRM公司)。

1.2 色谱与同位素质谱条件

色谱条件: CD-VOCOL毛细管色谱柱(60 m \times 0.32 mm \times 1.8 μm , CNW公司); 升温程序: 40 $^{\circ}\text{C}$, 保持2 min, 以4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至180 $^{\circ}\text{C}$, 再以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至220 $^{\circ}\text{C}$, 保持2 min; 载气流速为1.5 mL/min ; 分流比为7:1; 进样口温度为180 $^{\circ}\text{C}$ 。

稳定同位素质谱条件: 离子源高压为3 kV, 发射电流为1.5 mA, 氧化还原炉温度为1 000 $^{\circ}\text{C}$ 。

CO_2 参考气校准采用乙酰苯胺标准物质(Indiana University, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 为-29.53‰), 采用元素分析-同位素比值质谱仪(EA-IRMS)测量10次以上进行校准, 测量标准偏差(STD)小于0.20‰; 以甲苯作为P&T-GC/C-IRMS碳同位素的标准, 并用EA-IRMS测试其碳同位素值为(-28.54 \pm 0.07)‰。

1.3 苯系物标准溶液的配制

配制一系列苯系物的标准水溶液, 质量浓度分别为0.50、1.00、3.00、5.00、10.00、20.00 $\mu\text{g/L}$,

置于 40 mL 玻璃样品瓶中, 每个浓度各 3 个平行, 在超声波振荡器中振荡 10 min, 待测试。

1.4 实际样品采集

样品采自江苏废弃农药厂场地的地下水, 每个采样点各采集 3 个样品, 抽取水样迅速装入 40 mL 玻璃样品瓶中, 用盐酸调至 pH 小于 2, 不留顶空密封, 4 °C 冷藏。上机前在超声波振荡器中振荡 10 min。

1.5 数据处理

苯系物的捕集效率按下式计算: $\eta(\%) = \text{Area}_1 / \text{Area}_2 \times 100$ 。

式中, Area_1 为每微克苯系物吹扫捕集进样在 GC/C-IRMS 上氧化为 CO_2 的峰面积, Area_2 为每微克液态标准样通过 GC 进样口直接注射进样经氧化炉氧化后进入 IRMS 的 CO_2 的峰面积。

苯系物碳稳定同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值以 VPDB 国际标准作为参考标准, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 值按下式计算:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}(\text{‰}) = \left[\frac{R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}}{R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDB}}} - 1 \right] \times 1000$$

式中, $R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}$ 为样品的碳同位素比值, $R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDB}}$ 为国际标准物 Vienna Pee Dee Belemnite 的碳同位素比值。

2 结果与讨论

2.1 吹扫捕集参数的优化

由于吹扫捕集效率受诸多因素影响, 如捕集管类型、被吸附化合物性质、吹扫气体流速、温度及时间等, 实验采用仪器配置的 X 型捕集柱, 通过吹扫捕集水溶液中的苯系物氧化为 CO_2 的转化率确定最佳捕集效果。

在吹扫流速为 35 mL/min 条件下, 分别考察了吹扫时间(11、13、15 min)、吹扫温度(25、35、45 °C)和干吹时间(1、3、5 min)对吹扫捕集效率的影响。如图 1 所示, 在吹扫时间 13 min, 吹扫温度 35 °C, 干吹 3 min 的条件下, 各苯系物的吹扫捕集效率最佳, 苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、异丙苯的吹扫捕集效率分别为 95.0%、90.2%、71.3%、59.1%、69.4%、50.8% 和 70.1%。目前文献较少通过不同质量浓度标液直接进样得出的线性曲线定量吹扫捕集浓度, 再与实际加入的浓度相比来计算吹扫捕集效率, 而相关文献大多以加标回收率间接进行质控测试^[20-23]。刘劲松等^[24]测试 25 种挥发性有机化合物(VOCs)的平均捕集率均在 30% 左右; Lee 等^[25]通过改进上述 3 种捕集参数, 将 40 种 VOCs 的吹扫捕集效率提高至 70% 以上; Kujawinski 等^[26]用前述的直接法计算甲基叔丁基醚(MTBE)和甲基叔戊基醚(TAME)的吹扫捕集效率约为 35%。本实验发现苯、甲苯、乙苯、异丙苯、邻二甲苯、间/对二甲苯、苯乙烯的吹扫捕集效率依次降低, 可能与分子极性及其分子量有关。除苯环为非极性分子外, 其余目标物均为极性分子, 且上述官能团的极性大小为: $-\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 < -\text{C}=\text{CH}$, 极性越大在水中的溶解度越大, 吹扫效率则相应降低。

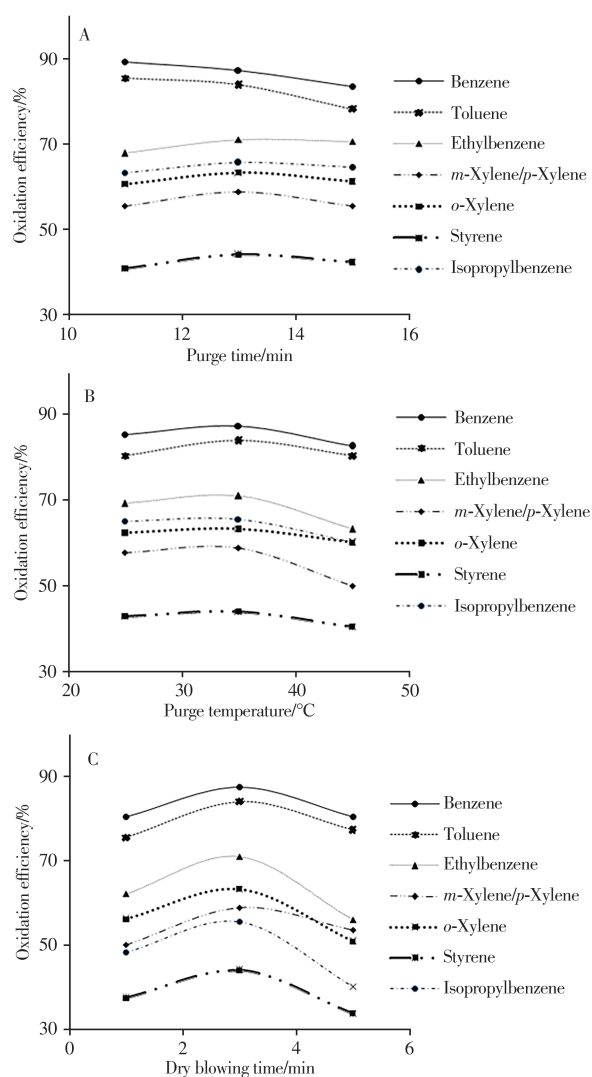


图 1 吹扫时间(A)、吹扫温度(B)与干吹时间(C)对吹扫捕集效率的影响

Fig. 1 Effects of purge time(A), purge temperature(B) and dry blowing time(C) on P&T efficiency

2.2 方法平行性与准确性

采用最佳吹扫捕集条件, 利用P&T-GC/C-IRMS联用仪在1周内对同一甲苯标样随机测定21次进行平行性分析, 碳同位素均值为-28.64‰, 标准偏差为±0.14‰。同时与EA-IRMS测定的甲苯碳同位素值(-28.54‰)进行对比, 参考国内外通行的易挥发组分利用EA-IRMS测定其碳同位素值的标准^[27], 质控样品甲苯碳同位素连续测定的波动结果标准偏差应小于0.20‰。相比EA-IRMS测定值, P&T-GC/C-IRMS测试均值较前者偏小0.10‰, 整体在偏差范围内, 满足碳同位素测试的平行性与准确性要求。

2.3 检出限与线性方程

按照优化的实验条件, 将“1.3”的系列浓度苯系物标准水溶液由低浓度至高浓度上机, 每个浓度各进行3次平行测定, 不同浓度下的碳同位素值及标准偏差见表1。从表1可知, 各苯系物多次不同浓度进样的标准偏差分别为0.09‰、0.06‰、0.29‰、0.09‰、0.06‰、0.14‰和0.19‰, 均在0.5%测试精度范围内。

表1 不同浓度苯系物的单体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 值
Table 1 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ values of benzene series at different concentrations

Compound	Concentration/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)						Mean and standard deviation/%
	0.50	1.00	3.00	5.00	10.00	20.00	
Benzene	-28.63 ± 0.82	-28.55 ± 0.37	-28.36 ± 0.24	-28.57 ± 0.10	-28.56 ± 0.06	-28.50 ± 0.11	-28.51 ± 0.09*
Toluene	-28.78 ± 0.52	-28.25 ± 0.16	-28.27 ± 0.24	-28.16 ± 0.15	-28.30 ± 0.19	-28.20 ± 0.13	-28.24 ± 0.06*
Ethylbenzene	-28.93 ± 0.36	-28.99 ± 0.48	-28.30 ± 0.15	-28.39 ± 0.28	-28.48 ± 0.17	-28.58 ± 0.09	-28.61 ± 0.29
<i>m</i> -Xylene/ <i>p</i> -Xylene	-26.89 ± 0.55	-27.26 ± 0.15	-27.31 ± 0.19	-27.32 ± 0.26	-27.48 ± 0.12	-27.29 ± 0.10	-27.33 ± 0.09*
<i>o</i> -Xylene	-28.98 ± 0.88	-28.52 ± 0.13	-28.42 ± 0.11	-28.41 ± 0.30	-28.54 ± 0.23	-28.52 ± 0.10	-28.48 ± 0.06*
Styrene	-26.94 ± 1.87	-28.39 ± 0.48	-28.43 ± 0.21	-28.40 ± 0.31	-28.70 ± 0.27	-28.59 ± 0.17	-28.50 ± 0.14*
Isopropylbenzene	-29.86 ± 0.34	-30.25 ± 0.15	-30.15 ± 0.36	-30.25 ± 0.23	-30.44 ± 0.20	-30.21 ± 0.14	-30.19 ± 0.19

*the calculation of mean and standard deviation requires a benzene concentration of 1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ and above

按照同位素移动平均值法^[18,26]计算方法检出限: 先计算3个最高浓度(3次测量的标准偏差小于0.5‰)的平均 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 值, 3个高浓度的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 必须在平均值的±0.5‰范围内, 再将下一个较低浓度水平的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 纳入平均值计算, 只要 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 值与平均值的偏差不超过0.5‰, 且3次测量的标准偏差小于0.5‰, 即可重复此过程, 符合条件的最低浓度确定为方法的检出限。结果表明, 当苯系物的质量浓度为0.50~1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时, 苯、甲苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯单体的碳同位素STD大于0.5‰(0.52‰~1.87‰), 乙苯、异丙苯单体的碳同位素STD小于0.5‰(分别为0.34‰和0.36‰); 当苯系物的质量浓度在1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以上时, 7种苯系物单体的碳同位素STD为0.090‰~0.48‰。因此, 确定苯、甲苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯的检出限为1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$, 乙苯、异丙苯的检出限为0.50 $\mu\text{g}/\text{L}$ (见表2)。相对于传统的SPME或HS-SPME技术(甲苯的检出限为45、4 $\mu\text{g}/\text{L}$)^[11-13]与ATD技术(苯系物的检出限为300~1000 $\mu\text{g}/\text{L}$)^[14-15], 本方法的灵敏度可提高1~2个数量级。

将苯系物在同位素质谱仪器上 CO_2 信号的峰面积(y)与对应的质量浓度(x , $\mu\text{g}/\text{L}$)绘制线性曲线(见表2)。结果表明, 7种苯系物在0.50~20.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 质量浓度范围内与峰面积的线性关系良好, 相关系数(r^2)为0.9986~0.9995。

表2 7种苯系物的线性方程、相关系数及检出限
Table 2 Linear equations, correlation coefficients and detection limits of 7 benzene series

Compound	Regression equation	Correlation coefficient	Detection limit/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Benzene	$y = 251.04x + 63.837$	0.9986	1.00
Toluene	$y = 250.13x + 33.697$	0.9992	1.00
Ethylbenzene	$y = 246.68x - 68.991$	0.9995	0.50
<i>m</i> -Xylene/ <i>p</i> -Xylene	$y = 387.86x - 36.589$	0.9994	1.00
<i>o</i> -Xylene	$y = 239.61x + 81.085$	0.9992	1.00
Styrene	$y = 218.95x + 89.331$	0.9987	1.00
Isopropylbenzene	$y = 266.13x + 48.296$	0.9993	0.50

2.4 进样量及进样方式对碳同位素分馏的影响

由“2.1”可知, 不同苯系物的吹扫捕集效率有差异, 未达到100%的理想吹扫捕集效率。P&T技

术存在的溶解与挥发过程会影响苯系物在有机相-水相-气相之间的转移分配,可能导致一定的碳同位素分馏,影响测定结果。为探究进样量及进样方式是否对结果产生误差,采用本方法测定 0.50 ~ 20.00 $\mu\text{g/L}$ 苯系物,并与液态标准样从气相色谱进样口直接注射 3 次进样的测定结果进行对比,以验证是否造成碳同位素分馏。

不同进样方式下苯系物的碳同位素均值如图 2 所示,实线表示 P&T-GC/C-IRMS 测得的碳同位素均值,虚点线表示液态标准样直接注射进样得到的碳同位素均值,上下虚线表示吹扫捕集方式进样测试的 $\pm 0.5\%$ 测量精度区间。结果表明,各苯系物的碳同位素值随着浓度增大逐渐稳定,两种进样方式的碳同位素值相差较小,P&T 方式进样测得值与直接注射进样测得值的差值为 0.02‰ ~ 0.41‰,在检出限以上的测试值均在 $\pm 0.5\%$ 精度范围内。两种进样方式的碳同位素值存在差异可能原因是样品先吸附后热解析过程发生了动力学非平衡分馏^[28],即轻质量同位素优先完成反应,导致吹扫捕集方式测试的碳同位素值略轻。该结果与文献报道一致,即封闭系统环境中苯系物在有机相-气相或水相-气相之间发生微小的碳同位素分馏^[29-30],表明 P&T-GC/C-IRMS 联用技术对碳同位素的分馏影响可以忽略,样品量及进样方式的差异对苯系物碳同位素值的测定无显著影响,可作为水体中挥发性苯系物同位素测定的可靠方法。

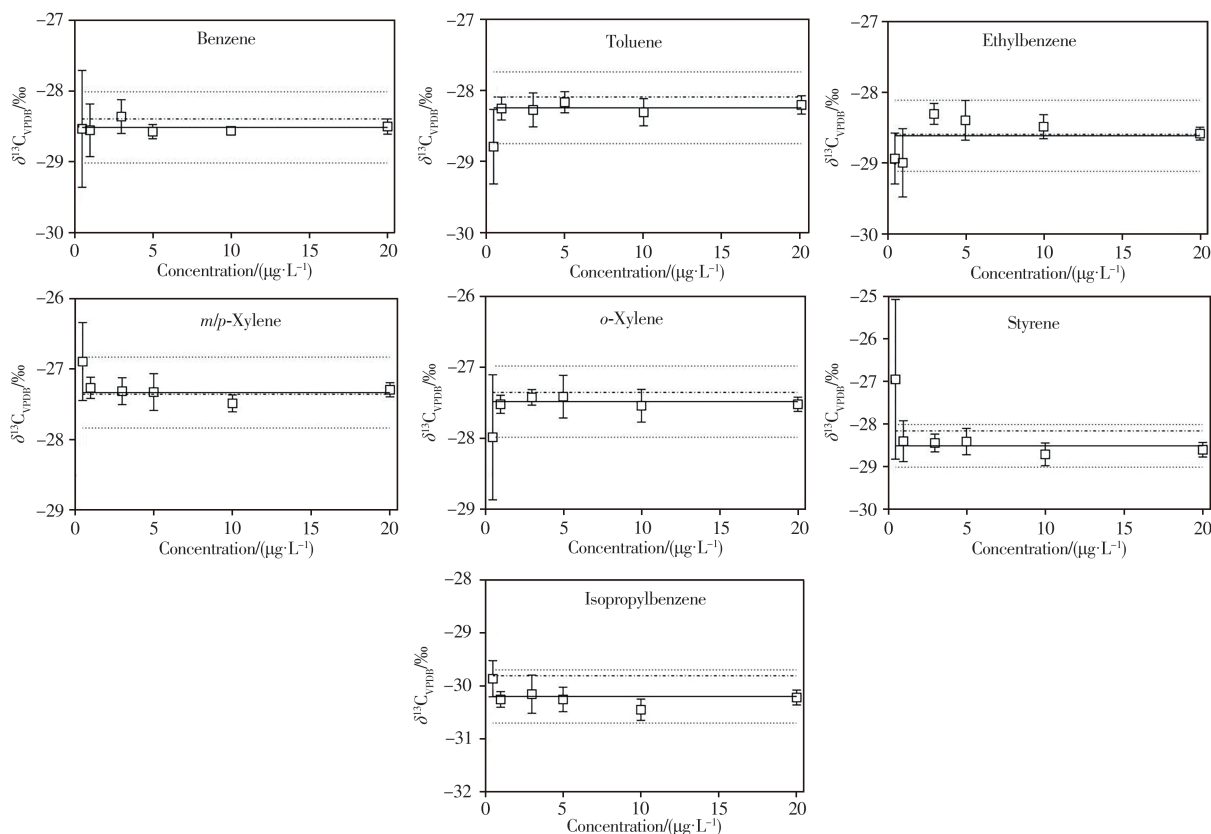


图 2 不同进样方式下苯系物的碳同位素均值

Fig. 2 Carbon isotope mean values of benzenes with different injection methods

2.5 环境样品中苯系物碳稳定同位素的测定

按照“1.4”采集江苏废弃农药厂场地的地下水样品,采用本方法测定水体中 7 种苯系物的单体碳同位素值(见表 3)。

结果显示,在采样点 1 和 2 的地下水中分别检出苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯,而采样点 3 的地下水中只检出苯,且 3 个采样点中苯的质量浓度依次降低,由 27.15 $\mu\text{g/L}$ 降至 7.47 $\mu\text{g/L}$,其碳同位素值波动范围为 0.46‰ ~ 1.44‰,无明显变化趋势。甲苯浓度由采样点 1 的 12.31 $\mu\text{g/L}$ 降至采样点 2 的 1.10 $\mu\text{g/L}$,其碳同位素值变化较小(0.37‰)。由 3 个采样点地下水中苯和甲苯的浓度与其碳同位素值变化可知,浓度变化与同位素没有明显的相关性。采样点 1 地下水中乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯的质量浓度明显高于采样点 2,3 种苯系物的质量浓度由 5.91、5.86、3.37 $\mu\text{g/L}$ 分别降至

1.99、2.20、1.20 $\mu\text{g/L}$, 其碳同位素组成随着浓度的降低呈明显偏重的趋势, 由-27.92‰、-28.09‰和-25.11‰分别增至-26.58‰、-25.36‰和-23.92‰。

表3 样品中苯系物的质量浓度与碳同位素值

Table 3 Concentrations and carbon isotope values of benzene series in samples

Compound	Sample 1		Sample 2		Sample 3	
	Concentration/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	Concentration/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	Concentration/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$
Benzene	27.15	-25.36 ± 0.09	8.35	-26.80 ± 0.18	7.47	-25.82 ± 0.04
Toluene	12.31	-25.46 ± 0.30	1.10	-25.09 ± 0.11	-	-
Ethylbenzene	5.91	-27.92 ± 0.19	1.99	-26.58 ± 0.46	-	-
<i>m</i> -Xylene/ <i>p</i> -Xylene	5.86	-28.09 ± 0.13	2.20	-25.36 ± 0.49	-	-
<i>o</i> -Xylene	3.37	-25.11 ± 0.24	1.20	-23.92 ± 0.02	-	-

由于有机物在生物降解过程中轻同位素优先被利用, 使得地下水中剩余苯系物富集重的碳同位素, 当苯系物单体碳同位素值变化超过2‰时, 认为其在地下水中发生了显著的生物降解过程^[31]。采样点2相较于采样点1, 间/对二甲苯的同位素组成明显偏重, 其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 值变化达到2.73‰, 表明间/对二甲苯在采样点的地下水迁移中发生了显著的生物降解过程。

3 结 论

本文建立了一种P&T与GC/C-IRMS联用同时测定水体中7种痕量苯系物碳同位素值的方法, 通过优化实验条件和仪器参数, 考察吹扫捕集技术对各苯系物碳同位素值稳定性的影响, 确定了最佳吹扫捕集条件。本方法极大提高了水体中苯系物单体碳同位素测定的检出限, 准确度与精密度均能满足水体中痕量苯系物单体碳同位素分析的需求, 可以广泛应用于不同类型水体中痕量挥发性化合物单体碳同位素的分析。

参考文献:

- [1] Sun Y G. *North Environ.* (孙毓国. 北方环境), **2012**, 27(5): 234-236.
- [2] Pang B, Zhu C Y, Lü Y L. *Environ. Sci.* (庞博, 朱朝云, 吕永龙. 环境科学), **2013**, 34(7): 2829-2835.
- [3] Xiang Y, Yu X D, Wang R. *Mod. Min.* (项莹, 余向东, 王锐. 现代矿业), **2021**, 37(3): 223-225.
- [4] Schmidt T C, Zwank L, Elsner M, Berg M, Meckenstock R U, Haderlein S B. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2004**, 378(2): 283-300.
- [5] Ma H Z, Pan L G, Li A, Zhang Z Y. *J. Pestic. Sci.* (马红枣, 潘立刚, 李安, 张志勇. 农药学学报), **2017**, 19(3): 282-289.
- [6] Fang D, Li K, Li K L, Zhang P W, Zhao X H, Liu X R. *Environ. Pollut. Control* (方登, 李昆, 李科林, 张盼伟, 赵晓辉, 刘晓茹. 环境污染与防治), **2020**, 42(11): 1420-1423.
- [7] Li Y, Liu Q H, Long A Y. *J. Instrum. Anal.* (李悦, 刘全亨, 龙安应. 分析测试学报), **2020**, 39(5): 667-671.
- [8] Ponsin V, Buscheck T E, Hunkeler D. *J. Chromatogr. A*, **2017**, 1492: 117-128.
- [9] Herrero M, Nijenhuis I, Richnow H H, Gehre M. *Anal. Chem.*, **2015**, 87(2): 951-959.
- [10] Elsner M, Jochmann M A, Hofstetter T B, Hunkeler D, Bernstein A, Schmidt T C, Schimmelmann A. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2012**, 403(9): 2471-2491.
- [11] Palau J, Soler A, Teixidor P, Aravena R. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1163(1/2): 260-268.
- [12] Dias R F, Freeman K H. *Anal. Chem.*, **1997**, 69(5): 944.
- [13] Liu G Q, Zhang G, Huang S Q, Peng X Z, Chen H H. *Chin. J. Chromatogr.* (刘国卿, 张干, 黄世卿, 彭先芝, 陈鸿汉. 色谱), **2004**, 22(4): 439-441.
- [14] Wang S C, Li B, Sun C, Li G C, Gao F Y, Wang Y H. *Adm. Tech. Environ. Monit.* (王世成, 李波, 孙辞, 李国琛, 高飞月, 王颜红. 环境监测管理与技术), **2021**, 33(2): 46-55.
- [15] Wang J N, Zhang H, Hong Z Y, Xu H, Zhang X, Chen J S. *Chin. J. Anal. Chem.* (王佳妮, 张晗, 洪振宇, 徐慧, 张娴, 陈进生. 分析化学), **2016**, 44(9): 1342-1347.
- [16] Fan W Y, Ma T T, Wang Y, Yang S W, Li H H. *China Meas. Test* (范文莹, 马婷婷, 王颖, 杨尚威, 李欢欢. 中国测试), **2021**, 47(10): 63-67.
- [17] Zuo H Y. *Analytical Method Development and Application of Carbon and Hydrogen Isotope for Typical Volatile Organic Compounds in Groundwater*. Beijing: China University of Geosciences (左海英. 地下水典型挥发性有机污染物单体碳氢同位素方法研究及应用. 北京: 中国地质大学), **2015**.

- [18] Jochmann M A, Blessing M, Haderlein S B, Schmidt T C. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2006**, 20(24): 3639 – 3648.
- [19] GB/T 5749 – 2006. Standards for Drinking Water Quality. National Standards of the People's Republic of China(生活饮用水卫生标准. 中华人民共和国国家标准).
- [20] Xie G Q, Guo J H. *Chem. Manage.* (谢广群, 郭隽虹. 化工管理), **2021**, 25: 65 – 68.
- [21] A W W, Zeng M, Huang H J, Zeng Y, Dong B, Li D, Chen Y F, Zhong H N, Zheng J G. *J. Instrum. Anal.* (阿文伟, 曾铭, 黄华军, 曾莹, 董犇, 李丹, 陈燕芬, 钟怀宁, 郑建国. 分析测试学报), **2022**, 41(10): 1530 – 1535.
- [22] Pu X W, Shi Y F. *Environ. Monit. Forewar.* (普学伟, 施艳峰. 环境监控与预警), **2016**, 8(3): 21 – 24.
- [23] Yu Y. *J. Food Saf. Qual.* (余颖. 食品安全质量检测学报), **2022**, 13(1): 40 – 47.
- [24] Liu J S, Fu J, Jin X Z. *Environ. Monit. China*(刘劲松, 傅军, 金旭忠. 中国环境监测), **2000**, 16(4): 19 – 22.
- [25] Lee G J, Pyo H S, Park S J, Yoo E A, Lee D W. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2001**, 22(2): 171 – 178.
- [26] Kujawinski D M, Stephan M, Jochmann M A, Krajenke K, Haas J, Schmidt T C. *J. Environ. Monit.*, **2010**, 12: 347 – 354.
- [27] QB/T 5164 – 2017. Determination of the Stable Carbon Isotope Ratio ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) of Ethanol in Baijiu – Gas Chromatography – Combustion – Isotope Ratio Mass Spectrometry. Industry Standard for Light Industry of the People's Republic of China(白酒中乙醇的稳定碳同位素比值($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)测定方法 气相色谱 – 燃烧 – 稳定同位素比值谱法. 中华人民共和国轻工业行业标准).
- [28] Lin G H. *Stable Isotope Ecology*. Beijing: Higher Education Press(林光辉. 稳定同位素生态学. 北京: 高等教育出版社), **2013**.
- [29] Slater G F, Dempster H S, Lollar B S, Ahad J. *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33(1): 190 – 194.
- [30] Harrington R R, Poulson S R, Drever J I, Colberg P J S, Kelly E F. *Org. Geochem.*, **1999**, 30(8): 765 – 775.
- [31] Hunkeler D. A Guide for Assessing Biodegradation and Source Identification of Organic Groundwater Contaminants Using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA). Washington. EPA/600/R – 08/148, **2009**.

(责任编辑: 丁岩)

~~~~~  
(上接第633页)

- [9] Gil R L, Amorim C M P G, Montenegro M D C B S M, Araujo A N. *Chemosensors*, **2022**, 10(3): 98.
- [10] Bao D D, Tang B, Tian F, Tan H L. *Mod. Food*(包东东, 唐波, 田锋, 谭慧林. 现代食品), **2022**, (6): 199 – 202.
- [11] Guo Y W, He Z Y, Chen J Y, Chen L, Xie K Z, Zhang T, Zhang G X, Dai G J. *Molecules*, **2021**, 26(18): 5684.
- [12] Lin T T, Chen J Y, Ge R Q, Gao W H. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2021**, 1790(1): 012004.
- [13] Ge J P, Yin Y D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(7): 1492 – 1522.
- [14] Zhang Y L, Wang Y, Wen Y Y, Zhong Q F, Zhao Y J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(6): 7486 – 7493.
- [15] Sun L L, Li J Z, Li X, Liu C Y, Wang H Q, Huo P W, Yan Y S. *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**, 552(15): 271 – 286.
- [16] Wang Y F, Xie T S, Yang J, Lei M, Fan J, Meng Z H, Xue M, Qiu L L, Qi F L, Wang Z. *Anal. Chim. Acta*, **2019**, 1070(6): 97 – 103.
- [17] Han S, Jin Y S, Su L Q, Chu H T, Zhang W B. *Anal. Methods*, **2020**, 12: 1374 – 1379.
- [18] Shang M, Ni X J, Xu J S, Cao Y H. *RSC Adv.*, **2019**, 9: 41280 – 41286.
- [19] Liu B, Zhang W, Yang F K, Feng H L, Yang X L. *Phys. Chem. C*, **2011**, 115(32): 15875 – 15884.
- [20] Luo W, Ma H R, Mou F Z, Zhu M X, Yan J D, Guan J G. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(7): 1058 – 1064.

(责任编辑: 盛文彦)