

水体中痕量挥发性有机物单体碳同位素组成的固相微萃取—冷阱预富集 GC—IRMS 分析

刘国卿¹, 张干¹, 彭先芝¹, 祁士华², 李军¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东广州 510640

2. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

摘要: 单体碳同位素分析是进行污染物来源判识与过程示踪的有力工具, 然而有机污染物浓度低、难以萃取富集, 极大地限制了该技术的广泛应用。采用固相微萃取—冷阱富集 GC—IRMS 技术对水中痕量挥发性有机物进行了单体碳稳定同位素分析, 样品经 SPME 萃取富集后在色谱进样口冷冻成形, 样品多次进样得以累积从而满足了检测限的要求。本方法检出限较目前文献所报道的 SPME 方法提高了 1 个数量级。在优化的条件下, 对低浓度的三氯乙烯、四氯乙烯、苯以及甲苯的水溶液进行了单体碳同位素组成测定, 测定结果与纯液相中的同位素值相比, 同位素分析误差不超过 0.5×10^{-3} , 而分析的精度达到 $\pm 0.3 \times 10^{-3}$ 。固相微萃取—冷阱富集可以提供高效准确的单体碳同位素分析, 该方法适用于水体中痕量挥发性有机污染物的同位素组成测定。

关键词: 单体碳同位素分析; 固相微萃取; 冷阱; 挥发性有机物。

中图分类号: P592

文章编号: 1000-2383(2004)02-0235-04

收稿日期: 2003-07-25

Determination of Compound-Specific Carbon Isotopic Compositions of Trace-Level Volatile Organic Compounds in Aqueous Phases Using SPME-Cryofocus GC-IRMS Technique

LIU Guo-qing¹, ZHANG Gan¹, PENG Xian-zhi¹, QI Shi-hua², LI Jun¹

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640, China

2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Compound-specific carbon isotope ratio analysis is a promising tool to assess the origin and fate of organic contaminants, however, the low concentrations of dissolved organic pollutants and the difficulty to concentrate or extract have been the major facts limiting the application of stable isotope tracing techniques at contaminated field sites. In this paper, we developed a method combining SPME with cryofocus technique for the compound-specific carbon isotope analysis of volatile organic compounds in aqueous phase, samples were extracted with SPME and then cryofocus to the front part of GC column, the samples were cumulated after several times of extraction and meet the detection limit. The detection limit using this method was 10 times improved than the conventional SPME method. Under the optimum analytical condition, aqueous samples Trichloroethene, Tetrachloroethene, Benzene and Toluene were analyzed, $\delta^{13}\text{C}$ fractionation compared to pure-phase analysis was less than 0.5×10^{-3} , the reproducibility was better than $\pm 0.3 \times 10^{-3}$. GC-IRMS coupling with SPME and Cryofocus technique proved to be a promising and accurate method for the determination of carbon isotope composition of trace-level volatile organic compounds in aqueous phases.

Key words: CSIA; SPME; cryofocus; VOCs.

气相色谱—同位素比值质谱(GC—IRMS)技术的发展,使得有机化合物稳定同位素分析方法日趋成熟。在环境有机污染研究领域,单体同位素分析(CSIA)已成为污染物来源判识与过程示踪的有力工具。然而,GC—IRMS与GC以及GC—MS相比,其相对较低的灵敏度却极大地限制了这一技术的应用。已有研究大多局限于实验室模拟或针对高含量有机污染物的分析,对环境中微量和痕量浓度的污染物往往显得无能为力。如何在现有的仪器灵敏度范围内,探寻有效、可行的样品浓缩和预富集方法,是拓展和应用GC—IRMS的关键。

近几年来,国内外学者关于挥发性有机化合物CSIA样品前处理方法的报道较多,其中具有代表性的是液—液萃取(liquid-liquid extraction)、顶空分析(headspace analysis)、吹扫—捕集(purge-and-trap)以及固相微萃取(SPME)等方法(Slater *et al.*, 1999; Beneteau *et al.*, 1999; Dias and Freeman, 1997; Hunkeler and Aravena, 2000; Harris *et al.*, 1999)。液—液萃取作为一种传统的样品预富集方法,它的不足是显而易见的,其对有机溶剂的纯度要求高,价格昂贵,有机溶剂本身有毒或有潜存的致癌性,对痕量浓度的有机物难以进行有效的萃取富集。静态顶空方法简单、快速、无溶剂污染,是挥发性和半挥发性有机物理理想的分析方法,但对低浓度的物质,难以达到检出限的要求。吹扫—捕集是一种无溶剂的样品前处理技术,容易实现在线检测,它对样品的需求量小,富集率高,然而吹扫—捕集系统价格昂贵,这在一定程度上制约了它的应用发展。

固相微萃取是集采样、分离、富集、进样于一体的新型样品预处理方法(Author and Pawliszyn, 1990; Zhang *et al.*, 1994; Zhang and Pawliszyn, 1993),装置简单、方便,样品处理过程中不使用有机溶剂,没有二次污染,在挥发、半挥发性有机物的分析中有着广阔的应用前景。本研究将SPME与冷阱预富集技术相结合,用于水体中痕量挥发性有机物的单体同位素测定,结果理想,而分析的灵敏度较常规的SPME提高了1个数量级。

1 实验

1.1 仪器与试剂

Delta^{plus} XL型气相色谱/同位素比值质谱仪; HP—6890气相色谱仪(配氢火焰检测器);固相微

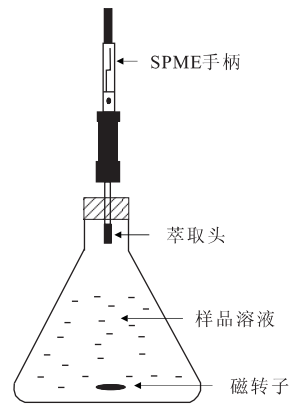


图1 固相微萃取装置

Fig. 1 Schematic diagram of SPME apparatus

萃取装置(美国 Supelco 公司,配 100 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS)涂层); JB—2 型恒温磁力搅拌器(上海雷磁新泾有限公司)。

三氯乙烯、四氯乙烯、苯、甲苯均为分析纯试剂,购自广州化学试剂厂。预先制备 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 TCE/PCE 和 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 benzene/toluene 的水溶液标样,低温密封保存。

1.2 顶空固相微萃取

自制样品瓶中盛装 250 mL 纯净水,加入质量浓度 25% 的 NaCl 使溶液饱和,然后加入标样储备液配成所需浓度的样品,立刻密封。气液平衡后在磁力搅拌(转速 1 200 r/min)下,进行顶空—固相微萃取(HS—SPME),平衡 2 min 后,将 SPME 装置取出,迅速插入色谱气室高温热解析 1 min。对于痕量浓度样品,样品须经多次萃取富集。图 1 为 SPME 实验装置简图。

1.3 色谱和色谱—同位素质谱分析

(1)仪器条件。单独的色谱(HP—6890)分析用于确定化合物在固相微萃取时的平衡时间,采用 HP—1 色谱柱(0.32 mm \times 25 m,膜厚 0.25 μm),气化室温度:250 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度:280 $^{\circ}\text{C}$; N_2 为载气,split/splitless 进样口,采取恒流模式(1.5 mL/min),柱温 50 $^{\circ}\text{C}$,恒温 10 min。同位素质谱分析在 Delta^{plus} XL 型 GC—IRMS 上进行,采用 DB—5 色谱柱(0.32 mm \times 50 m,膜厚 0.25 μm),氧化炉温度:970 $^{\circ}\text{C}$,还原炉温度:600 $^{\circ}\text{C}$,其他条件与 GC 相同。(2)液相和顶空同位素分析。在自制样品瓶中,事先用 N_2 气吹扫 2 min,随后加入一定体积的纯溶剂,立刻用 PTFE 盖密封,平衡过夜。纯液相用 10 μL 进样针抽取 0.2~0.5 μL 注入色谱进样口,气

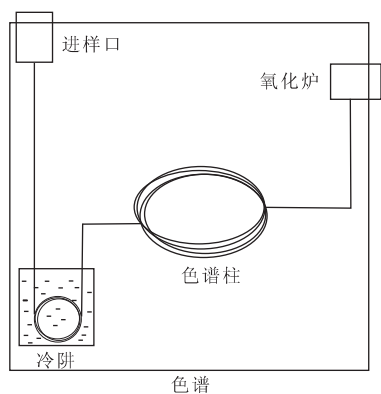


图 2 仪器装置

Fig. 2 Schematic diagram of apparatus

相用 500 μL 的气体进样针抽取 200~300 μL 进行顶空分析. 调节分流比, 控制峰信号强度在 1~5 V 范围内, 为保证分析结果的重现性, 每次进样重复 3 次.

(3) 痕量样品同位素分析. 痕量样品的 GC—IRMS 分析, 采用 SPME 进样技术. 对浓度较高的样品 ($> 200 \times 10^{-9}$ 的三氯乙烯/四氯乙烯以及 $> 100 \times 10^{-9}$ 的苯/甲苯水溶液), SPME 单次进样已能满足检测要求; 而对于低浓度样品, 需进行冷阱预富集. 具体操作如下: GC 在无分流 (splitless) 状态下, 冷却炉温, 将色谱柱的前段绕成环状置于液氮中形成冷阱预富集系统 (图 2), SPME 所萃取的样品在 GC 进样口高温解析后冷冻成形, 如此重复几次, 待萃取总量满足同位素质谱分析要求后, 快速移去冷阱, 并启动色谱—同位素质谱程序. 由于 SPME 不是点进样技术, 为使色谱峰形窄化和减小拖尾, 色谱气室采用小孔径 (0.75 mm) 衬管 (Harris *et al.*, 1999).

2 结果与讨论

2.1 SPME 萃取条件的优化

顶空固相微萃取 (HS—SPME) 不与样品直接接触, 避免了基体干扰, 分析选择性得以提高. 该实验体系由萃取纤维涂层、顶空和样品 3 部分组成. 其基本原理为: 当体系达到平衡时, 待测物在萃取纤维与顶空以及顶空与样品之间达到平衡. 此时, 萃取纤维的吸附量 (n) 可得到如下定量关系式:

$$n = K_1 K_2 C_0 V_s V_f / (K_1 K_2 V_f + K_2 V_h + V_s). \quad (1)$$

其中 K_1 、 K_2 分别为待测物在涂层和顶空以及样品和顶空之间的分配系数; V_h 、 V_f 、 V_s 分别为顶空、涂层和样品的体积; C_0 为待测物的初始浓度. 由 (1) 式

可知, 大的样品体积和小的顶空体积均可使吸附量 (n) 增大, 鉴于此, 将样品瓶设计成大的样品/顶空体积比, 大的样品体积亦保证样品总量满足最低检测要求, 并采用盐饱和及磁力搅拌的方法提高样品在顶空中的浓度和缩短平衡时间 (Hunkeler and Aravena, 2000; Menéndez *et al.*, 2000). 对于挥发性较差的有机物, 可以适当提高平衡温度以增加样品在顶空中的浓度, 但化合物的吸附过程往往是放热过程, 较低的固相萃取温度反而更有利于挥发性有机化合物在萃取涂层上的吸附 (Zhang *et al.*, 1994; Menéndez *et al.*, 2000; Yang and Tsai, 2001), 整个 SPME 实验过程, 选择在常温条件下萃取富集.

2.2 SPME 萃取时间的优化

SPME 的萃取过程是一个相平衡过程. 在一定的条件下, 纤维涂层的吸附量可随萃取时间的增加而增加, 并最终达到吸附平衡. 图 3 分别为化合物三氯乙烯、四氯乙烯以及苯、甲苯的吸附峰面积对应萃取时间曲线图, 由图 3 可知, 挥发性强的苯、三氯乙烯几乎在 1 min 左右就达到平衡, 而甲苯和四氯乙烯在 2 min 之后亦基本达到平衡, 为节省系统进样时间, 选择非平衡萃取 2 min.

2.3 不同分析方法同位素测定结果比较

有效、可行的样品处理技术是 CSIA 分析数据质量的保证, 图 4 为不同进样技术同位素测定结果, 由图 4 可知, 顶空进样导致碳同位素值 ($\delta^{13}\text{C}$) 有不同程度的富集累积, 这对三氯乙烯和四氯乙烯尤其明显, 分别增加了 0.19×10^{-3} 和 0.64×10^{-3} , 挥发作用常导致重同位素在气相中富集, Huang 及 Poulson 和 Drever 的报道亦有类似结果 (Huang *et al.*, 1999; Poulson and Drever, 1999). 苯和甲苯在 SPME 萃取过程中的碳同位素变化较小 ($\leq 0.5 \times 10^{-3}$), 这

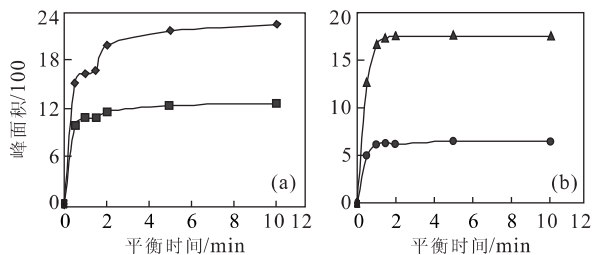


图 3 四氯乙烯 (◆) 和三氯乙烯 (■) (a)、苯 (●) 和甲苯 (▲) (b) 的平衡时间曲线

Fig. 3 Equilibrium time profile for PCE (◆) and TCE (■) (a), benzene (●) and toluene (▲) (b) into SPME fiber

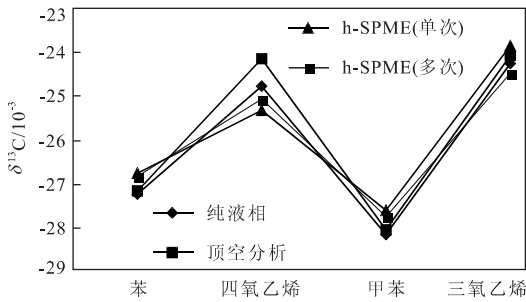


图 4 不同进样技术碳同位素结果比较

Fig. 4 Comparison of $\delta^{13}\text{C}$ value of different compounds by pure-phase injection, headspace analysis, and h-SPME methods

表 1 采用固相微萃取技术测定碳同位素与文献结果比较

Table 1 Comparison of detection limit for carbon isotope analysis using SPME with references

化合物	SPME 碳同位素分析最低检出限/ 10^{-9}	
	文献方法	本方法
三氯乙烯	190(Hunkeler and Aravena, 2000)	20
四氯乙烯	130(Hunkeler and Aravena, 2000)	15
甲苯	45(Dias and Freeman, 1997)	5

与 Dias 和 Freeman 的结果一致 (Dias 和 Freeman, 1997). 对于痕量浓度样品, 冷阱预富集多次进样导致的同位素偏差均小于 0.5×10^{-3} , 而分析的精度为 $\pm 0.3 \times 10^{-3}$, 达到了理想结果.

2.4 方法检出限

Hunkeler 及 Dias 和 Freeman 采用 SPME 技术对水体中挥发和半挥发的有机物进行了单体碳稳定同位素分析, 获得三氯乙烯、四氯乙烯和甲苯的最低检出限分别为 190×10^{-9} , 130×10^{-9} 和 45×10^{-9} (Dias 和 Freeman, 1997; Hunkeler and Aravena, 2000), 这也是目前本研究领域所报道的最低检出限. 在实验中, 我们尝试以不断降低污染物浓度的方法获得本方法的最低检出限. 样品浓度的降低, 意味着进样次数的增加, 在优化的系统进样时间 (重复 8 次萃取进样) 下, 获得 TCE、PCE、benzene、toluene 的检出限分别为 20×10^{-9} , 15×10^{-9} , 10×10^{-9} 和 5×10^{-9} . 表 1 是该方法最低检出限与 Hunkeler 及 Dias 和 Freeman 的结果对照表, 显然本方法的检出限降低了近 1 个数量级.

3 结语

SPME 是一种快速、简便的样品预处理手段. 本文将 SPME 与冷阱预富集技术相结合, 用于水中挥发

性有机物的单体碳同位素分析. 研究结果表明, 冷阱预富集多次进样不会导致明显的同位素分馏, 其检出限比目前所报道的最低检测限低 1 个数量级, 是一种有效的单体同位素分析预富集进样技术, 可满足地下水中痕量挥发有机污染物单体碳同位素分析的要求.

致谢: 本实验工作得到了有机地球化学国家重点实验室大型仪器组刘金钟和李超博士的大力帮助, 在此表示感谢.

References

- Authur, C., Pawliszyn, J., 1990. Solid-phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.*, 62:2145–2148.
- Beneteau, K. M., Arave, R., Frappe, S. K., 1999. Isotopic characterization of chlorinated solvent-laboratory and field results. *Org. Geochem.*, 30:739–753.
- Dias, R. F., Freeman, K. H., 1997. Carbon isotope analysis of semivolatile organic compounds in aqueous media using solid-phase microextraction and isotope ratio monitoring GC/MS. *Anal. Chem.*, 69:944–950.
- Harris, S. A., Whiticar, M. J., Eek, M. K., 1999. Molecular and isotopic analysis of oils by solid phase microextraction of gasoline range hydrocarbons. *Org. Geochem.*, 30:721–737.
- Huang, L., Sturchio, N. C., Abrajano, T., et al., 1999. Carbon and chlorine isotope fractionation of chlorinated aliphatic hydrocarbons by evaporation. *Org. Geochem.*, 30:777–785.
- Hunkeler, D., Aravena, R., 2000. Determination of compound-specific carbon isotope ratios of chlorinated methanes, ethenes, and ethenes in aqueous samples. *Environ. Sci. Technol.*, 34:2839–2844.
- Menéndez, J. C. F., Sánchez, M. L. F., Uriá, J. E. S., et al., 2000. Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography. *Anal. Chim. Acta*, 415:9–20.
- Poulson, S. R., Drever, J. I., 1999. Stable isotope (C, Cl and H) fractionation during vaporization of trichloroethylene. *Environ. Sci. Technol.*, 33:3689–3694.
- Slater, G. F., Dempster, H. S., Lollar, B. S., et al., 1999. Headspace analysis: A new application for isotopic characterization of dissolved organic contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 33:190–194.
- Yang, J., Tsai, S. S., 2001. Development of headspace solid-phase microextraction/attenuated total reflection infrared