谢曼曼, 刘美美, 凌媛,等. 程序升温-气相色谱-同位素比值质谱法分析多环芳烃单体碳同位素组成[J]. 岩矿测试, 2022, 41(6):1060-1071.

XIE Manman, LIU Meimei, LING Yuan, et al. Analysis of Compound-specific Carbon Isotopic Composition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by PTV-GC-IRMS[J]. Rock and Mineral Analysis,2022,41(6):1060-1071.

[DOI: 10.15898/j. cnki. 11-2131/td. 202205300107]

程序升温-气相色谱-同位素比值质谱法分析多环芳烃单体 碳同位素组成

谢曼曼1, 刘美美1, 凌媛2, 孙青1*

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037)

摘要:环境样品中 PAHs 的单体碳同位素比值在迁移转化过程中能基本保持稳定,是重要的溯源指标,可通 过气相色谱-同位素比值质谱(GC-IRMS)分析获得。对于低 PAHs 含量的样品,满足 GC-IRMS 检出限是高 精度、准确分析单体碳同位素比值的前提。本文优化了一种程序升温汽化进样(PTV)方法,通过对 PTV 进 样模式及进样口参数进行优化调整,提高目标物谱峰强度,进而提高 GC-IRMS 碳同位素分析的灵敏度。 实验对比研究了恒温不分流、PTV 不分流和溶剂分流进样模式,并对 PTV 进样口参数包括进样口压力梯度、 传输温度和时间、蒸发温度和时间、进样口不分流时间进行了对比优化,以选出最优的 PAHs 单体碳同位素 分析条件。结果表明:在 PTV 不分流进样、进样口压力 40psi—60psi—70psi 梯度升高、传输温度 320℃、传输 时间 1.0min、蒸发温度 55℃、蒸发时间 2.5min、不分流时间 1.5min 条件下,PAHs 的单体碳同位素结果最 优。增加预柱可以提高峰强,尤其 5 环 PAHs 的峰强度提高达 50%~100%。单体碳同位素分析精度(1σ)在 0.5%o以内,系统性碳同位素分馏可以采用双标法校正。优化后的 PTV-GC-IRMS 方法可以实现低含量 PAHs 单体碳同位素的高精度、准确分析,扩大了同位素溯源在环境研究中的适用性。

关键词: 气相色谱-同位素比值质谱法; 多环芳烃; 单体碳同位素; 程序升温汽化; 溯源

要点:

(1) 优化后的 PTV-GC-IRMS 分析方法对 PAHs 单体碳同位素比值分析精度(10)在 0.5‰以内。

(2) 利用预柱改善了 PAHs 的谱峰拖尾现象,5 环 PAHs 的峰强提高达 50%~100%。

(3) 建议 GC-IRMS 进行 PAHs 单体碳同位素分析时采用双标法,可以校正 GC 的系统性碳同位素分馏。 中图分类号: 0657.63 文献标识码: A

多环芳烃(PAHs)的分子组成特征(如环数分 布、同分异构体比值)与其来源相关^[1-6],但 PAHs 多数为半挥发性有机物,受环境介质、光氧化、生物 降解及迁移过程的影响,其分布模式或相对浓度会 发生改变。PAHs 的单体碳同位素比值在迁移转化 过程中基本保持稳定,可作为溯源指标^[7]。

单体碳同位素比值分析技术已经逐渐被应用于 大气颗粒物^[8-11]、表土^[12-14]、沉积物^[14-19]等不同环 境样品中的 PAHs 溯源。同位素比值质谱(IRMS) 单体碳同位素分析结果受绝对进样量影响^[20-22],实 现精确分析则需要石英毛细色谱柱内的每个化合物 至少含有 1nmol 的碳^[23],谱峰强度达到 200mV 以 上^[24]。因此,PAHs 单体碳同位素分析各单体的绝 对进样量需要达到 10ng 以上,比气相色谱分析所需 进样量至少要高一个数量级。IRMS 分析灵敏度相 对较低,有必要优化进样口模式及参数,提高目标物

收稿日期: 2022-05-30; 修回日期: 2022-07-10; 接受日期: 2022-08-20

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(41302141);中国地质科学院基本科研业务经费项目(CSJ-2021-09X)

第一作者:谢曼曼,博士,助理研究员,从事生物标志化合物同位素研究。E-mail: xiemm827@163.com。

通信作者:孙青,博士,研究员,地球化学专业。E-mail: sunqing1616@ yahoo. com。

谱峰强度,以实现低 PAHs 含量的环境样品的高精 度、准确分析。随着气相色谱-同位素比值质谱 (GC-IRMS)在环境监测和溯源等方面应用需求的 增加,多种进样口系统被开发,其中分流/不分流和 冷柱头进样口的样品容量低,一般进样量不超过 2µL^[25-28]。程序升温汽化(PTV)可以增加进样量, 提高目标物谱峰强度,还有助于消除分流/不分流热 进样模式中会出现的进样针内高沸点目标物歧视、 衬管内大体积蒸汽云等。PTV 技术结合气相色谱-质谱或液相色谱-质谱已成功应用于 PAHs^[25,29-34]、 农药残留[35-41]及其他空气中的有机污染物[42-43]的 定量半定量分析。PAHs 单体碳同位素分析中应用 PTV 进样技术的报道则比较少,且多结合大体积进 样装置,如 Mikolajczuk 等^[24]利用大体积(进样量为 100µL) PTV 进样技术将 6 种 PAHs 包括蒽、荧蒽、 芘、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘的单体 碳同位素分析检出限降至 0.07~0.3µg/mL; Blessing 等^[23]利用液氮冷却装置进一步降低了 PTV 的初始温度,进样量在150µL时2~5环的PAHs(包 括挥发性较强的萘或苊)的单体碳同位素检出限低 至 0.04~0.1µg/mL。大体积进样装置价格相对昂 贵,因此针对正常进样量(≤5µL),优化建立高精 度、准确的单体碳同位素分析 PTV 进样方法很有 必要。

与传统分流/不分流进样口相比, PTV 进样口 的影响参数更多。本文对比了 PTV 进样口的 3 种 进样模式(恒温不分流进样、PTV 不分流进样和 PTV 溶剂分流), 对进样口多个参数(压力梯度、传 输温度和时间、蒸发温度和时间、不分流时间)进行 了优化,并对比了增加预柱对目标物峰形的影响。 优化后的 PTV-GC-IRMS 方法的准确度利用较为成 熟的 EA-IRMS 方法进行验证, 尝试对 GC 的系统性 同位素分馏进行校正。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

(1)GC-IRMS 分析:PTV 进样口-Trace 2000 气相色谱仪-GC/C III 接口-MAT253 质谱仪
(ThermoFisher 公司)。配备的 PTV 进样口能够实现 PTV 分流、PTV 不分流(SS)、PTV 溶剂分流
(SL)、恒温(CT)分流和恒温不分流 5 种进样模式。

工作条件为:氧化炉温度 950℃,还原炉温度 640℃;PTV 进样口,高纯氦气作为载气,流速 2.0mL/min;DB-5MS 色谱柱,柱箱程序升温条件

为:初始温度 60℃,保持 5min,以 4℃/min 升至 320℃,保持 10min。

(2) EA-IRMS 分析

FLASH1112 元素分析仪-Conflo Ⅲ接口-MAT 253 质谱仪(ThermoFisher 公司)。工作条件为: 高纯氦气为载气,Conflo-He 载气压力 100Pa,EA 内 Carrier-He 载气流速 90mL/min,氧气流速 180 mL/min;氧化还原管温度 960℃,oven 温度 50℃,注 氧时间 3s;氧化还原管填料由下至上分别为:50mm 含银氧化钴、100mm 铜、50mm 氧化铬,各填料之间 以 10mm 石英棉间隔。

1.2 材料、标准溶液和主要试剂

DB-5MS 色谱柱(30m×0.25mm×0.25µm,J&W 公司);锡杯(4mm×6mm,美国 ThermoFisher 公司)。

液体 PAHs 混合标准溶液(EPA610):包括萘、 苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、䓛、苯并(a)蒽、苯并 (k)荧蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(a)芘、茚并(1,2,3cd)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)苝(2000 µg/mL,Aldrich公司)。

固体 PAHs 单标:2,2'-二氟联苯(纯度≥98%, Aldrich 公司);三联苯(纯度≥99.5%, Aldrich 公 司);菲(纯度≥97%, ACROS 公司); 蘆(纯度 ≥97%, Accustandard 公司);苯并(g,h,i)苝(纯度 ≥98%, ACROS 公司)。

碳同位素工作标准:尿素(δ¹³C=-49.1‰);植物表 皮(δ¹³C=-9.0‰);甘氨酸(δ¹³C=-33.3‰)。

正己烷(农残级,TEDIA公司)。

氦气、二氧化碳、氧气(纯度≥99.999%,北京 市北温气体制造厂)。

1.3 实验样品

样品 a: EPA610 逐级稀释为 6μg/mL。样品 a 中含有 16 种 PAHs 组分,苯环数分布在 2~5,沸点 分布范围较广,可用于模拟环境样品。

样品 b:分别称取 5 种固体 PAHs 单标[2,2'-二 氟联苯、三联苯、菲、盘、苯并(g,h,i) 花],混合溶解 于正己烷。样品 b 各 PAHs 组分浓度均为 6μg/mL, 作为 GC-IRMS 的工作标准。

1.4 实验方法

(1)方法优化

利用样品 a 对 GC-IRMS 的 PTV 进样口的多个 参数进行优化,包括进样模式(恒温不分流、PTV 不 分流和溶剂分流),进样口压力(30、40、60、70psi), 传输温度(280℃、300℃、320℃),传输时间(0.5、

— 1061 —

0.8、1.0、1.5min),蒸发温度(40℃、45℃、50℃、55℃),蒸发时间(1.5、2.0、2.5、3.0min),进样口不分流时间(0.8、1.0、1.5min)。每次进样量为5μL,每种参数条件下均连续分析3次。

(2)方法验证

EA-IRMS 分析方法有国际标准可以监控、校 准。本文以 EA-IRMS 分析获得的 5 种 PAHs 固体 单标的碳同位素值作为工作标准(样品 b)的标准 值,以验证优化后的 PTV-GC-IRMS 方法的准确性。 5 种 PAHs 固体单标各称取 5 个,单个样品的纯碳量 控制在 60 µg 左右,用锡杯包好后利用 EA-IRMS 分 析;样品 b 利用优化后的 PTV-GC-IRMS 方法分析, 重复进样 5 次,每次进样量为 5µL;对比 PTV-GC-IRMS 和 EA-IRMS 碳同位素分析结果。

2 结果与讨论

2.1 进样模式的选择

对于低含量样品分析,进样模式通常选用恒温 不分流(CT)、PTV 不分流(SL)或 PTV 溶剂分流 (SS)。在相同进样量情况下,对比考察了 SL 模式 (进样口初始温度 45℃、蒸发温度 45℃、传输温度 320℃)和 CT 模式(进样口温度 300℃)的分析结 果。如图 1 所示,SL 模式(PTV-1 至 PTV-3)的样 品传输效率明显更高,峰强度提高数倍,且沸点越高 的 PAHs 峰强度增加越明显;CT 模式(CT-1 至 CT-3)基本无法检出沸点高于芘的 PAHs。这可能 是由于 CT 模式下样品注入衬管后会迅速汽化形成









- 图 1 不分流模式下进样口恒温(CT)与程序升温(PTV)的 PAHs 峰强度对比
- Fig. 1 Comparison of intensity of PAHs by CT and PTV splitless modes

大体积蒸汽,体积过大时部分蒸汽甚至会通过 Purge 气路逸出,造成谱峰强度降低。尤其该进样口的专 用衬管内径比传统的分流/不分流衬管小,更容易产 生大体积蒸汽云。而 PTV 冷进样模式下进样针头 插入进样口时不会被明显加热,可以减少样品在进 样针内汽化产生的高沸点目标物歧视,有利于提高 高环数 PAHs 的峰强,同时温度逐步升高不易形成 大体积蒸汽。

SL模式在样品注入之初分流阀处于关闭状态,随着温度升高溶剂和目标物组分逐步汽化后分别传输进入色谱柱(图 2)。SS模式在样品注



人之初分流阀为开启状态;溶剂首先汽化后大部 分经过分流气路清除,目标物则在衬管中富集; 分流阀关闭后目标物随温度升高逐步汽化并被 传输至色谱柱(图2)。

在进样口初始温度 45℃、蒸发温度 45℃、传 输温度 320℃条件下,对比 SL 和 SS 两种进样模 式下 16 种 PAHs 的峰强和单体碳同位素分析精 密度。SS 模式下萘的峰强度大幅度降低, 苊烯、 苊和芴也有不同程度地降低, 但沸点高于芴的 PAHs 的峰强度相对提高(图 3a),这可能与溶剂 和目标物的沸点有关。溶剂的沸点要求低于目 标物组分至少 150℃, 否则目标物会受到溶剂蒸 发的影响^[43]。正己烷溶剂的沸点约为 69℃, 萘、 苊烯、苊 和 芴(沸点 分 别 为 217.9℃、265℃、 279℃、294℃)分别受到不同程度的溶剂蒸发分 流的影响,而沸点更高的组分不受溶剂蒸发影响,且在溶剂分流的聚焦作用下峰强提高。SL模式下,萘、苊烯、苊的谱峰相对更宽,其他 PAHs 组分峰宽则略小或差别不大(图 3b)。可能是 SL 模式受到溶剂效应影响初始谱带展宽,而 SS 模 式下绝大部分溶剂经过分流口消除,溶剂效应影 响更小。重复分析三次,SS 模式对低沸点 PAHs (萘、苊烯、苊、芴、菲)单体碳同位素的分析精度 比 SL 略差(表 1),这可能是由于 SS 模式下低沸 点组分部分随溶剂一起蒸发、分流。

在单体碳同位素分析中,SL模式下样品传输效 率明显优于 CT模式;当目标物皆为高环数 PAHs 时,SS模式峰强更高,碳同位素分析精度不受影响 (表1);当样品组分沸程较宽或更关注低沸点组分 时,SL模式更优。



图 3 (a) PTV 溶剂分流(SS)和(b) PTV 不分流(SL)进样方式对 PAHs 峰强、峰宽的影响

Fig. 3 Effect of intensity and width of PAHs by (a) PTV solvent split and (b) PTV splitless modes

表 1	溶剂分流和不分流进样模式下	「PAHs 单体碳同位素的分析精度

Table 1 Analysis precision of δ^{13} C of PAHs by PTV solvent split and PTV splitless modes

如 八	SS 模式 δ ¹³ C (‰)			SD	SL 模式 δ ¹³ C (‰)			SD
纽尔	第1次	第2次	第3次	$(1\sigma, n=3)$	第1次	第2次	第3次	$(1\sigma, n=3)$
萘	-25.97	-25.62	-25.68	0.18	-25.46	-25.26	-25.50	0.13
苊烯	-23.06	-22.89	-22.85	0.11	-22.76	-22.59	-22.74	0.09
苊	-23.74	-23.39	-23.42	0.19	-23.35	-23.26	-23.60	0.17
芴	-27.63	-26.83	-26.73	0.49	-26.71	-26.23	-26.58	0.25
菲	-25.74	-25.10	-24.98	0.41	-25.00	-24.58	-24.62	0.23
茵	-23.74	-24.01	-23.79	0.15	-24.37	-23.55	-24.57	0.54
荧蒽	-24.97	-24.46	-23.99	0.49	-24.65	-23.89	-23.90	0.43
茈	-25.23	-25.25	-24.76	0.28	-25.27	-24.83	-25.10	0.22
苯并(a) 蒽+	-24.63	-24.46	-24.91	0. 23	-24.61	-24.29	-24.34	0.17
苯并(b)荧蒽+苯并(k)荧蒽	-26.95	-27.08	-26.96	0.07	-27.34	-26.45	-26.81	0.45
苯并(a)芘	-24.81	-24.57	-24.19	0.31	-25.25	-24.92	-24.73	0.26
茚并(1,2,3-cd)芘+二苯并(a,h)蔥	-24.51	-24.03	-23.90	0.32	-24.96	-24.61	-23.70	0.65
苯并(g,h,i) 苝	-28.36	-27.25	-27.08	0. 70	-27.80	-27.07	-27.80	0.42

2.2 PTV 进样口参数的优化

PTV 进样口的压力梯度、传输温度和时间、蒸 发时间、不分流时间等均可能影响样品的传输效率, 造成色谱目标物峰强度改变,甚至带来同位素分馏。 压力梯度、蒸发温度和不分流时间等参数对溶剂和 目标物(尤其低沸点)组分的分离度可能也产生影 响(图2)。

2.2.1 进样口压力

PTV 进样口可以实现压力梯度变化。当初始 压力为 30psi、蒸发压力 40psi 时,16 种 PAHs 的峰强 度均远低于初始压力 40psi、蒸发压力 60psi 时的峰 强度,尤其沸点较低的萘基本无法检出。这可能是 由于初始/蒸发压力小,载气流速慢,溶剂在蒸发时 间段更少被传输至色谱柱,溶剂与目标物传输过程 分离程度低导致目标物聚焦程度降低、峰强降低。 当初始压力为 40psi、蒸发压力 60psi 时,传输压力提 高(70、80、90psi)对目标物的峰强度普遍产生负面 影响。可能是由于传输压力过大导致样品蒸气堆积 在色谱柱头以致倒灌,部分从 Purge 气路排出。初 始压力 40psi、蒸发压力 60psi、传输压力 70psi 时大 多数 PAHs 峰强度最高(图 4a)。

2.2.2 传输温度和时间

— 1064 —

样品传输温度过低不能保证样品完全汽化,可 能造成高沸点组分损失。对比传输温度 280℃、 300℃和 320℃,结果显示传输温度达到 320℃时 二苯并(a,h) 蔥和苯并(g,h,i) 花可以检出。传 输温度升高能够提高目标物(尤其高沸点组分) 的峰强,这与传统分流/不分流进样口温度提高 效果类似。

传输时间过长可能会增强溶剂效应,时间过短 目标物组分可能无法完全传输至色谱柱头,造成谱 峰强度降低、碳同位素分馏。对比 16 种 PAHs 在不 同传输时间(0.5min、0.8min、1.0min 和 1.5min)的 峰强度(图 4b)。沸点较低的 8 种 PAHs(萘~花)在 传输时间为 1.0min 时峰强度最高,单体碳同位素分 析结果最稳定(两次分析结果差值 $\Delta\delta^{13}$ C在 0.36%。 以内),萘和苊烯的峰宽展宽约 14%~18%,但单体 碳同位素分析结果未受影响;传输时间 1.5min 时沸 点较低的 8 种 PAHs 谱峰强度略降低,单体碳同位 素分析稳定性明显降低($\Delta\delta^{13}$ C分布在 0.2%。~ -1.36%。之间),这可能是传输时间增加,带来更多 干扰物,基线抬升、共流出等造成碳同位素分析稳定 性下降。沸点较高的 8 种 PAHs[苯并(a)蒽~苯并 (g,h,i)范]的峰强度在传输时间 1.5min 和 1.0min 时相差不大; 苯并(a) 芘的两次单体碳同位素分析 结果差值在传输时间 1.5min 时($\Delta\delta^{13}C = -0.41\%$) 优于 1.0min 时($\Delta\delta^{13}C = -0.83\%$), 但均在仪器分 析误差之内。期望在一个分析流程中获得 16 种 PAHs 的单体碳同位素比值或更关注低沸点 PAHs 组分时选择传输时间 1.0min 更优。

2.2.3 蒸发温度和时间

PTV 不分流模式中溶剂和溶质的传输过程不 能通过物理阀门控制分开,挥发性较强的组分可能 部分与溶剂同时汽化、传输,相对较难在色谱柱头聚 焦。调整蒸发温度和时间,可以更好地将溶剂和目 标物的传输过程分开。

不同蒸发温度(40℃、45℃、50℃、55℃)下, PAHs 峰强度普遍在 55℃时最高,仅沸点最低的萘 在 40℃时峰强最高(图 4c)。不受溶剂蒸发影响的 组分,使用较慢温度梯度或增加一定时间的恒温能 够更好地控制传输过程,有利于溶剂和目标物传输 过程分开^[44]。针对 PAHs 沸程较宽的环境样品时 选择 55℃蒸发温度。

对比不同蒸发恒温时长(1.5、2.0、2.5、 3.0min),沸点高于苯并(k)荧蒽的组分在蒸发时长 2.5min 时峰强度最高,1.5min 时略低;其他 PAHs 的谱峰强度普遍在 1.5min 时最大,2.5min 次之 (图 4d)。PAHs 单体碳同位素分析精度在蒸发时 长 2.5min 时,分析精度最优(SD<0.45‰,n=3),其 他蒸发时长(1.5、2.0、3.0min)下分析精度分别为 0.55‰、0.53‰和 0.67‰(n=3)。针对 16 种 PAHs 单体碳同位素分析选择蒸发时长 2.5min 更优。

2.2.4 进样口不分流时间

不分流时间以进样口达到传输温度为始、分流 阀打开为止,时间过长溶剂效应会增强,时间过短可 能样品不能全部传输至色谱柱而引起同位素分馏。

对比不分流时间 0.8、1.0 和 1.5min 时,萘、苊 烯的峰宽均明显受影响,萘、苊烯、苊和芴在不分流 时间 1.0min 时峰强度较高,其他组分峰强度、峰宽 变化不大。苯并(a) 蒽和_益、苯并(b) 荧蔥和苯并 (k) 荧蔥、茚并(1,2,3-cd) 芘和二苯并(a,h) 蔥的 谱峰基线不能完全分离,因此同位素分析结果差别 较大。其他 10 种 PAHs 的碳同位素分析稳定性在 不分流时间 1.5min 时(两次分析结果差值 $\Delta\delta^{13}$ C 分 布在-0.43‰~0.47‰) 明显优于 1.0min 时($\Delta\delta^{13}$ C 分 布在-0.9‰~0.99‰) 和 0.8min 时($\Delta\delta^{13}$ C 分布 在-0.67‰~1.16‰)。因此选择 1.5min 为最佳不 分流时间。

2000

1800

1600

1400

1000 Ť

800 强

600

400

200

1600

1400

1200

1000

800

600 400

200 0

苞药菲

强度(mV)

0

m V) 1200 詚 叔 蔥 书3

£≥

苯并(a)]

苯并(b)荧] 并(k)荧.

蒸发时间

△ 1.5min-1 △ 1.5min-2 △ 1.5min-3

2.0min-1 2.0min-2

2.0min-3

蔥 蔥 苯并(a)芘 茚并(1,2,3-cd)芘 苯并(a,h)煎 苯并(g,h,i) 拢

苯并(b)荧] **苌并(k)**荧]

题

(b)

传输时间

△ 0.5min-1 ○ 1.0min-1

△ 0.5min-2 ○ 1.0min-2

◊ 0.8min-1 × 1.5min-1

0.8min-2 × 1.5min-2

,2,3-cd)芘 苯并(a,h)蒽 苯并(g,h,i)范

(d)

2.5min-1 2.5min-2 2.5min-3 3.0min-1 3.0min-2

并(a)芘

0

0

0

×

× 3.0min-3





Fig. 4 Effect of PTV injector parameters on intensity of PAHs

2.3 毛细管预柱对色谱峰形的影响

不分流进样模式下,样品汽化后的体积相对于 分析柱内载气流量太大,导致样品的初始谱带展宽, 既不利于谱峰基线分离,还会降低峰强度。在进样 口和色谱分析柱之间增加一段1~2m的无固定相涂 层的毛细管预柱可以改善峰形。对比增加预柱前 后,16种 PAHs 的谱峰拖尾得到改善,峰强度明显 增加,尤其对高环 PAHs 这种作用十分显著,苯并 (a) 芘、茚并(1,2,3-cd) 芘、二苯并(a,h) 蔥和苯并 (g,h,i) 花的峰强度提高了 50%~100%(图 5)。

2.4 分析精度和准确度

利用优化后的 PTV-GC-IRMS 方法重复 5 次分 析含 16 种 PAHs 的样品 a, 仪器条件见 1.1 节。 PTV 进样口参数设置为:不分流进样,传输温度 320℃、传输时间 1.0min、进样口压力 40-60-70psi 梯度升高、蒸发温度 55℃、蒸发时间 2.5min、进样口 不分流时间 1.5min,同时进样口加入 2m 毛细管预 柱。重复分析5次,16种 PAHs 的单体碳同位素比

值 δ^{13} C 分析精度(SD, 1σ)均在 0.5‰以内(表 2)。 其中,苯并(a) 蔥和黃、苯并(b) 荧蔥和苯并(k) 荧 蒽、茚并(1,2,3-cd) 芘和二苯并(a,h) 蔥的化合物性 质相似,保留时间相近,在色谱图上形成一个峰,因此 在碳同位素分析中只能获得混合物的碳同位素值。

荧蒽

澎 1월 柴并(a)蓖

根据 PTV-GC-IRMS 对样品 b 和 EA-IRMS 对 5种固体 PAHs 单标[菲、 蔬、 苯并(g,h,i) 花、 2-2'-二 氟联苯、三联苯]的碳同位素分析结果的差值,验证优 化后的分析方法的准确性。EA-IRMS 分析结果经过 工作标准(尿素、植物表皮和甘氨酸)校正,分析精度 在 0.05‰~0.11‰之间(n=5)。优化后的分析方法 性良好,苯并(g,h,i) 花的分析结果明显偏轻, 菲略偏 重(图 6a),这可能是进样过程带来的系统性分馏,优 化进样口参数只能尽可能减小分馏^[21]。不同化合物 的分馏程度不同,可以分别根据 GC -IRMS与EA – IRMS分析结果差值($\Delta \delta^{13} C_{FA-GC}$)



各组分别为:1—萘; 2—苊烯; 3—苊; 4—芴; 5—菲; 6—蒽; 7—荧葱; 8—芘; 9—苯并(a)蒽; 10—崫; 11—苯并(b)荧葱; 12—苯并(k)荧葱; 13—苯并(a)芘; 14—茚并(1,2,3-cd)芘; 15—二苯并(a,h)蒽; 16—苯并(g,h,i)苝。

图 5 增加预柱前后 PAHs 色谱峰

Fig. 5 Effect of pre-column on peak shape of PAHs

表 2 优化后的分析方法对 PAHs 的单体碳同位素的分析精度

Table 2 Precision of δ^{13} C of PAHs by the optimized instrument method

DALL 化合物		SD				
PARS化市物	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	$(1\sigma, n=5)$
茶	-24.43	-25.19	-24.48	-24.22	-25.17	0.45
苊烯	-22.88	-22.71	-22.27	-22.69	-23.02	0.28
苊	-23.16	-23.2	-23.23	-22.96	-22.97	0.13
芴	-26.22	-26.24	-26.12	-26.16	-26.27	0.06
菲	-24.05	-24.63	-23.72	-24.64	-24.04	0.40
	-24.58	-24.64	-24.05	-24.54	-24.46	0.24
荧蒽	-23.63	-23.91	-23.30	-23.16	-23.56	0.29
芘	-25.07	-24.86	-24.82	-24.90	-25.04	0.11
苯并(a)蒽+䓛	-24.29	-24.42	-24.19	-24.21	-23.97	0.16
苯并(b)荧蒽+苯并(k)荧蒽	-26.33	-26.62	-26.34	-26.41	-26.35	0.12
苯并(a)芘	-24.83	-25.39	-24.64	-25.06	-24.63	0.32
茚并(1,2,3-cd)芘+二苯并(a,h)蒽	-24.04	-23.85	-24.26	-23.15	-23.39	0.46
苯并(g,h,i)苝	-27.01	-27.05	-27.02	-27.10	-26.84	0.10

对 GC-IRMS 数据进行校正^[45]。基于苯型稠环芳烃 [菲、 $_{\overline{\text{m}}}$ 、苯并(g,h,i) 花] 的沸点与 $\Delta \delta^{13}$ C_{EA-GC} 有 明显的线性关系(图6b),建议利用两个沸点差

异比较大的 PAHs 标准物质[如菲和苯并(g,h,i) 范] 对 16 种 PAHs 的 GC-IRMS 单体碳 同位素分析结果校正。



a—对比 GC-IRMS 和 EA-IRMS 对 5 种 PAHs 单体碳同位素分析结果; b—GC-IRMS 和 EA-IRMS 对 5 种 PAHs 单体碳同位素分析结果 差值($\Delta \delta^{13}C_{EA-CC}$)与 PAHs 沸点的关系。

图 6 GC-IRMS 和 EA-IRMS 单体碳同位素分析结果

Fig. 6 δ^{13} C values of PAHs by GC–IRMS and EA–IRMS. a—Comparison of δ^{13} C values of 5 PAHs by GC–IRMS and EA–IRMS; b—Relationship between $\Delta \delta^{13}C_{EA-GC}$ and the boiling point of 5 PAHs

3 结论

经过优化,PTV-GC-IRMS 进样口最优参数为不 分流进样、进样口压力 40psi—60psi—70psi 梯度升 高、传输温度 320℃、传输时间 1.0min、蒸发温度 55℃、蒸发时间 2.5min、进样口不分流时间 1.5min。 进样口增加 2m 毛细管预柱能进一步改善色谱峰峰 形,5环 PAHs 峰强度最高增强 50%~100%,对 16 种 PAHs 的单体碳同位素比值分析精度(1σ)均在 0.5‰ 以内,系统性碳同位素分馏可以采用双标法校正。

优化后的方法明显提高了 PAHs 的 GC-IRMS 色谱峰强度,可以实现低含量 PAHs 的高精度分析, 通过正交实验可能实现方法的进一步优化。理论上 优化后的 PTV-GC-IRMS 方法对低含量半挥发或不 挥发有机样品(如农药残留等)同样适用,今后有必 要采用多种类型的实际样品如土壤、大气沉降等验 证该方法。

4 参考文献

- Yuan G L, Wu L J, Sun Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of the central Tibetan Plateau, China: Distribution, sources, transport and contribution in global cycling[J]. Environmental Pollution, 2015, 203: 137-144.
- [2] 黄勇,王安婷,袁国礼,等北京市表层土壤中PAHs含量特征及来源分析[J]. 岩矿测试,2022,41(1): 54-65.

Huang Y, Wang A T, Yuan G L, et al. The content characteristics and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon in topsoil of Beijing City [J]. Rock and Mineral Analysis,2022,41(1):54-65.

 [3] 谢曼曼,刘美美,王淑贤,等. 土壤中多环芳烃单体碳
 同位素分析的分离净化方法研究[J]. 岩矿测试, 2021,40(6):962-972.

> Xie M M, Liu M M, Wang S X, et al. Study on separation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils for compound-specific carbon isotope analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6):962-972.

[4] 母清林,方杰,邵君波,等.长江口及浙江近岸海域表 层沉积物中多环芳烃分布、来源与风险评价[J]. 环境科学,2015,36(3):839-846.

Mu Q L, Fang J, Shao J B, et al. Distribution, sources and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of Yangtze Estuary and Zhejiang coastal areas [J]. Environmental Science, 2015,36(3):839-846.

- [5] Wang X C, Sun S, Ma H Q, et al. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2006, 52(2):129–138.
- [6] 张明,唐访良,吴志旭,等.千岛湖表层沉积物中多环 芳烃污染特征及生态风险评价[J].中国环境科学, 2014,34(1):253-258.
 Zhang M, Tang F L, Wu Z X, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Xin'anjiang Reservoir [J]. China Environmental Science, 2014, 34(1): 253-258.
- [7] O'Malley V P, Abrajano T A, Hellou J. Stable carbon isotopic apportionment of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in St. John's Harbour, Newfoundland [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(2):634–639.
- [8] Garbarienè I, Garbaras A, Masalaite A, et al. Identifi cation of wintertime carbonaceous fine particulate matter (PM_{2.5}) sources in Kaunas, Lithuania using polycyclic aromatic hydrocarbons and stable carbon isotope analysis

 $[\ J\]$. Atmospheric Environment , 2020 , 237 : 117673.

[9] 白慧玲,刘效峰,宋翀芳.太原市采暖期 PM₁₀ 中 PAHs 的碳同位素组成及源贡献率[J].中国环境科学, 2014,34(1):7-13.

Bai H L,Liu X F,Song C F. Carbon isotope compositions and source apportionments of PAHs in PM_{10} of Taiyuan City during heating period [J]. China Environmental Science, 2014, 34(1):7–13.

- Okuda T, Kumata H, Naraoka H, et al. Origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese cities solved by compound – specific stable carbon isotopic analyses [J]. Organic Geochemistry, 2002,33(12):1737-1745.
- [11] Mikolajczuk A, Przyk E P, Geypens B, et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons extracted from air particulate matter using a temperature programmable injector coupled to GC - C - IRMS [J]. Isotopes in Environmental and Health Studies, 2010, 46(1):2-12.
- [12] 苑金鹏,钟宁宁,吴水平.土壤中多环芳烃的稳定碳 同位素特征及其对污染源示踪意义[J].环境科学学 报,2005,25(1):81-85.

Yuan J P, Zhong N N, Wu S P. Stable carbon isotopic composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and its implications for the pollutants tracing [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(1):81–85.

[13] 焦杏春,王广,叶传永,等.应用单体碳同位素分析技术探析农田土壤中多环芳烃的植物降解过程[J].
 岩矿测试,2014,33(6):863-870.

Jiao X C, Wang G, Ye C Y, et al. Study on the phytodegradation of PAHs from farmland soil using compound-specific isotope analysis technique [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(6):863-870.

- [14] Kim M, Kennicutt IIII M C, Qian Y. Molecular and stable carbon isotopic characterization of PAH contaminants at McMurdo Station, Antarctica [J]. Marine Pollution Bulletin, 2006, 52(12): 1585-1590.
- [15] 陆燕,王小云,曹建平. 沉积物中 16 种多环芳烃单体 碳同位素 GC-C-IRMS 测定[J]. 石油实验地质, 2018,40(4):532-537.

Lu Y, Wang X Y, Cao J P. Compound-specific carbon stable isotope analysis of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments by gas chromatography – combustion-isotope ratio mass spectrometry (GC-C-IRMS) [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2018, 40 (4):532-537.

[16] Yan B, Abrajano T A, Bopp R F, et al. Combined applica -tion of δ^{13} C and molecular ratios in sediment cores for PAH source apportionment in the New York/New Jersey harbor complex [J]. Organic Geochemistry, 2006, 37 (6):674-687.

- [17] Lu Y, Li D, Wang X, et al. Assessment and implication of PAHs and compound-specific δ¹³C compositions in a dated marine sediment core from Daya Bay, China [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19(8):4527.
- [18] McRae C, Snape C, Sun C, et al. Use of compound specific stable isotope analysis to source anthropogenic natural gas-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a lagoon sediment [J]. Environmental Science & Technology,2000,34(22):4684-4686.
- [19] 李琪,李钜源,窦月芹,等. 淮河中下游沉积物 PAHs 的稳定碳同位素源解析[J]. 环境科学研究,2012,25(6):672-677.
 Li Q, Li J Y, Dou Y Q, et al. Compound-specific stable carbon isotopic analysis on origins of PAHs in sediments from the middle and lower reaches of the Huaihe River
 [J]. Research of Environmental Sciences, 2012,25(6): 672-677.
- [20] Hall J A, Barth J A C, Kalin R M. Routine analysis by high precision gas chromatography/mass selective detector/isotope ratio mass spectrometry to 0. 1 parts per Mil[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1999,13(13):1231-1236.
- [21] Schmitt J, Glaser B, Zech W. Amount-dependent isotopic fractionation during compound-specific isotope analysis
 [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2003, 17(9):970-977.
- [22] Glaser B, Amelung W. Determination of ¹³C natural abund -ance of amino acid enantiomers in soil: Methodological considerations and first results [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2002, 16 (9): 891-898.
- [23] Blessing M, Jochmann M A, Haderlein S B, et al. Optimi – zation of a large – volume injection method for compound – specific isotope analysis of polycyclic aromatic compounds at trace concentrations [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2015, 29 (24): 2349–2360.
- [24] Mikolajczuk A, Geypens B, Berglund M, et al. Use of a temperature – programmable injector coupled to gas chromatography – combustion – isotope ratio mass spectrometry for compound – specific carbon isotopic analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Rapid Communication of Mass Spectrometry, 2009, 23 (16): 2421–2427.
- [25] Qiao Y, Lyu G, Song C, et al. Optimization of programmed

-1068 -

temperature vaporization injection for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel combustion process[J]. Energies, 2019, 12(24):4791.

- [26] Maricq M M. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A reviews [J]. Journal of Aerosol Science, 2007, 38(11):1079-1118.
- [27] Poster D L, Schantz M M, Sander L C, et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: A critical review of gas chromatographic (GC) methods [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 386(4):859-881.
- [28] Zwank L, Berg M, Schmidt T C, et al. Compound-specific carbon isotope analysis of volatile organic compounds in the low - microgram per liter range [J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(20):5575-5583.
- [29] de Souza C V, Corrêa S M. Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions in diesel exhaust using gas chromatographymass spectrometry with programmed temperature vaporization and large volume injection[J]. Atmospheric Environment, 2015, 103;222-230.
- [30] Pavón J L P, del Nogal Sónchez M, Laespada M E F, et al. Determination of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in gasoline using programmed temperature vaporization-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A,2008,1202(2):196-202.
- [31] Bruno P, Caselli M, de Gennaro G, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter collected with low volume samplers [J]. Talanta, 2007, 72(4):1357-1361.
- [32] Crimmins B S, Baker J E. Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter[J]. Atmospheric Environment, 2006,40(35):6764-6779.
- [33] Drabova L, Pulkrabova J, Kalachova K, et al. Rapid deter -mination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tea using two - dimensional gas chromatography coupled with time of flight mass spectrometry [J]. Talanta, 2012, 100:207-216.
- [34] Yusà V, Quintas G, Pardo O, et al. Determination of PAHs in airborne particles by accelerated solvent extraction and large-volume injection-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Talanta, 2006, 69(4):807-815.
- [35] 钟志铭,黄子敬,符靖雯. QuEChERS 结合 PTV-GC-MS/MS 测定食用菌中多种农药残留[J]. 分析试验 室,2016,35(6):648-653.

Zhong Z M, Huang Z J, Fu J W. Determination of pesticide residues in edible mushrooms by QuEChERS-PTV – gas chromatography – triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(6):648-653.

- [36] García-Rodríguez D, Carro-Díaz A M, Lorenzo-Ferreira R A, et al. Determination of pesticides in seaweeds by pressurized liquid extraction and programmed temperature vaporization – based large volume injection – gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(17):2940-2949.
- [37] 张弛,宋莹,潘家荣,等. 气相色谱-质谱大体积进样 法测定果汁中 90 种农药残留[J]. 分析化学,2015, 43(8):1154-1161.

Zhang C, Song Y, Pan J R, et al. Determination of 90 pesticide residues in fruit juices using QuEChERS cleanup and programmable temperature vaporizer-based large volume injection by gas chromatography – mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(8):1154–1161.

[38] 袁河,赵振宇,吴建霞,等.程序升温汽化-气相色谱-三重四极杆串联质谱法(PTV-GC-MS/MS)同时测 定小麦中的 109 种农药残留[J].酿酒科技,2016 (6):120-128.

> Yuan H, Zhao Z Y, Wu J X, et al. Simultaneous determination of 109 pesticide residues in wheat by PTV - GC - MS/MS [J]. Liquor - making Science & Technology,2016(6):120-128.

- [39] 黄子敬,陈孟君,符靖雯,等. PTV-GC-MS/MS及UPLC-MS/MS测定水产品中多种农兽药残留[J]. 化学研究与应用,2018,30(8):1376-1387.
 Huang Z J, Chen M J, Fu W J, et al. Multiresidue determination of pesticide and veterinary drugs in aquatic products by PTV-GC-MS/MS and UPLC-MS/MS[J]. Chemical Research and Application, 2018, 30 (8):1376-1387.
- [40] 楼小华,高川川,朱文静,等. PTV-GC-MS/MS 同时测定烟 草中 202 种农药残留[J].烟草科技, 2013(8): 45-57.

Lou X H, Gao C C, Zhu W J, et al. Simultaneous determination of 202 pesticide residues in tobacco by PTV – gas chromatography – tandem mass spectrometry [J]. Tobacco Chemistry, 2013(8):45–57.

- [41] Júnior E F, Caldas E D. Simultaneous determination of drugs and pesticides in postmortem blood using dispersive solid – phase extraction and large volume injection – programmed temperature vaporization – gas chromatography – mass spectrometry [J]. Forensic Science International, 2018, 290: 318–326.
- [42] Dugheri S, Mucci N, Pompilio I, et al. Determination of airborne formaldehyde and ten other carbonyl pollutants

using programmed temperature vaporization – large volume injection – gas chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography,2018,36(12):1311-1322.

[43] Dugheri S, Marrubini G, Speltini A, et al. Fully automated determination of trimellitic anhydride in saturated polyester resins using programmed temperature vaporization-large volume injection-gas chromatography previous aqueous derivatization with triethyloxonium tetrafluoroborate [J]. Chromatographia, 2020, 83 (5): 601-613.

- [44] Combs M, Noe O. Use of a PTV injector to achieve inverse - large volume injection: Injection of volatile analytes in a semi - volatile solvent [J]. Journal of Separation Science, 2001, 24(4):291-296.
- [45] Zech M, Glaser B. Improved compound specific δ^{13} C analysis of n alkanes for application in palaeo environmental studies [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2008, 22(2):135–142.

Analysis of Compound-specific Carbon Isotopic Composition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by PTV-GC-IRMS

XIE Manman¹, LIU Meimei¹, LING Yuan², SUN Qing^{1*}

- (1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;
- 2. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The precision of δ^{13} C of 16 PAHs determined by the optimized PTV-GC-IRMS is within 0.5%.
- (2) Pre-columns reduce the peak width and increase the peak intensity. The intensity of 5 cyclic PAHs is increased by 50%-100%.
- (3) The fractionation within the PTV-GC-IRMS system can be corrected by two PAH references.



ABSTRACT

BACKGROUND: The carbon isotope ratio of PAHs is stable in the migration and transformation, which is an important traceability index and can be analyzed by gas chromatography – isotope ratio mass spectrometry (GC–IRMS). For samples with low PAH content, meeting the detection limit of GC–IRMS is the premise for high –precision and accurate analysis of the carbon isotope ratio.

OBJECTIVES: To establish a PTV injection method with stronger intensity of PAHs, thereby improving the sensitivity of GC-IRMS carbon isotope analysis.

METHODS: Parameters of the programmed temperature vaporization (PTV) injector were optimized, including injection mode (constant temperature splitless, PTV splitless and solvent split), pressure process, sample transfer temperature and time, evaporation temperature and time, and splitless time.

RESULTS: The optimized parameters were PTV splitless, transfer temperature of 320° C, transfer time of 1.0min, injection pressure operating in a gradient of 40—60—70psi, evaporation temperature of 55° C, evaporation time of 2.5min, and splitless time of 1.5min. Pre-columns reduced the peak width and increased the peak intensity, especially high boiling point PAHs as benzo(a) pyrene, indeno(1,2,3-cd) pyrene, dibenzo(a,h) anthracene and benzo(g,h,i) perylene increased by 50%-100%. The precision of δ^{13} C of 16 PAHs determined by the optimized PTV-GC-IRMS were within 0.5‰. The fractionation within the system can be corrected by two PAH references. **CONCLUSIONS**: The optimized PTV-GC-IRMS can adjust the precision and accuracy of compound-specific carbon isotope analysis of PAHs at low concentrations, and expand the applicability of isotope tracing in environmental studies.

KEY WORDS: gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry; polycyclic aromatic hydrocarbons; compound -specific carbon isotope; programmed temperature vaporization; traceability