

文章编号: 0254 - 5357(2011)06 - 0795 - 07

水中氯代烃单体碳同位素分析中预富集方法进展

凌 媛¹, 黄 毅¹, 尚文郁^{1,2}, 谢曼曼^{1,3}, 刘舒波^{1,2}, 孙 青^{1*}

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083;
3. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029)

摘要: 高精度准确测定氯代烃单体碳同位素对示踪污染物来源, 了解污染物的生物降解过程具有重要意义。在环境转化过程中, 有机污染物的同位素组成可能是稳定不变的, 也有可能发生改变。若污染物的同位素组成在迁移转化过程中不变, 根据其同位素组成可以示踪污染物的来源; 若同位素组成变化, 根据同位素分馏结果, 可以评价环境中有机污染物降解发生的可能性和程度。本文综述了固相微萃取、静态顶空进样、吹扫-捕集、多级串联技术等前处理方法与气相色谱-燃烧-同位素比值质谱仪(GC-C-IRMS)联用分析水中氯代烃单体碳同位素的研究进展, 比较了分析方法的优缺点。液-液萃取较少用于水中氯代烃的单体同位素分析。静态顶空进样、固相微萃取、吹扫-捕集都是无溶剂富集技术, 与 GC-C-IRMS 联用分析水中氯代烃单体同位素过程中不存在或存在小且恒定的可校正的同位素分馏, 分析精度一般优于 1‰, 没有二次污染, 降低了杂质干扰, 提高了 GC-C-IRMS 的分辨率和分析精度, 降低了检测限。从静态顶空进样、固相微萃取、吹扫-捕集, 到多级串联等技术与 GC-C-IRMS 联用分析水中氯代烃单体同位素比值, 检测限逐渐降低。目前, 吹扫-捕集-GC-C-IRMS 在分析水中氯代烃中应用最广泛, 重现性好、检测限低。针内微萃取、管内微萃取、搅动棒吸附萃取和顶空进样吸附萃取等前处理方法与 GC-C-IRMS 仪联用具有一定的应用前景。

关键词: 氯代烃; 单体碳同位素分析; 前处理; 气相色谱-燃烧-同位素比值质谱法

Review on Pre-enrichment Methods in Compound Specific Carbon Isotope Analysis of Chlorinated Hydrocarbon in Water

LING Yuan¹, HUANG Yi¹, SHANG Wen-yu^{1,2}, XIE Man-man^{1,3}, Liu Shu-bo^{1,2}, SUN Qing^{1*}

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;
2. School of the Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;
3. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: Highly accurate determination of Compound Specific Carbon Isotope Analysis (CSIA) of chlorinated hydrocarbons is of great significance in tracing the source and revealing the biodegradating progress of pollutants. The isotopic composition of organic contaminations may be stable or varied in the process of environmental transformation. We can trace the source of contaminations if the composition is stable and can evaluate the probability and degree of degradation of contaminations. This paper summarizes solid-phase microextraction, static headspace analysis, purge and trap method and compound specific isotope analyses of chlorinated hydrocarbon in water, using combinations of these pretreatment methods, Gas Chromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry (GC-C-IRMS), and compares

收稿日期: 2010 - 12 - 04; 接受日期: 2011 - 02 - 18

基金项目: 国土资源地质大调查项目(1212010816028); 国土资源部公益性项目(200911043 - 29)

作者简介: 凌媛, 硕士研究生, 地球化学专业。E-mail: lingyuan902@yahoo.cn。

通讯作者: 孙青, 研究员, 从事分析化学与地球化学研究。E-mail: sunqingemail@yahoo.com.cn。

the three methods. Compared with liquid-liquid extraction, solid-phase micro extraction, static headspace analysis, purge and trap method are all solvent-free enrichment techniques, producing no secondary pollution, less interference, and the resolution and accuracy of the analysis of GC-C-IRMS is improved. No, or little, isotopic mass fractionation occurred during the isotope analysis of chlorinated hydrocarbon in water by combining these solvent-free enrichment techniques with GC-C-IRMS, of which the precision of the analysis is less than 1‰. The detection limit decreased along with the methods of static headspace analysis, solid-phase micro extraction, purge and trap method. Purge and trap is the most popular method because of its good reproducibility and low detection limit for the compound specific isotope analysis of chlorinated hydrocarbon in Water. The combinations of in-needle microextraction, in-tube microextraction, stir bar sorptive extraction or headspace sorptive extraction with GC-C-IRMS have a bright future.

Key words: chlorinated hydrocarbon; compound specific carbon isotope analysis (CSIA); pretreatment; gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry (GC-C-IRMS)

随着饮用水氯气消毒和工业氯代溶剂的使用,氯代烃污染已经进入地下水和地表水^[1],引起了严重的环境污染,严重威胁公众健康和环境。因此了解这些物质在环境中的迁移转化,发展有效的污染控制方法和地下水环境的修复是当务之急^[2]。高精度准确测定氯代烃单体碳同位素对示踪污染物来源、了解污染物的生物降解过程具有重要意义。水中挥发性的氯代烃等有机物单体碳同位素分析流程是水样中氯代烃经前处理高效富集后,导入气相色谱-同位素比值质谱仪,经气相色谱分离后,进入装有催化剂的氧化炉,在高温下被氧化成二氧化碳,进入同位素比值质谱仪进行同位素比值的测定。环境介质中的目标化合物通常都是微量或痕量级别,而气相色谱-燃烧-同位素比值质谱仪(GC-C-IRMS)的分析灵敏度低,精确分析单体碳同位素的比值要求进样量为1 nmol的碳,有效富集且最大程度地避免预处理过程中可能带来的不稳定的同位素分馏效应是单体同位素分析数据准确可信的重要保证。

本文综述了水中氯代烃单体碳同位素分析中常见的富集方法,包括固相微萃取、静态顶空进样、吹扫-捕集和多级串联技术的研究进展,探讨了预富集方法对水中氯代烃单体碳同位素分析的影响,阐述不同方法的优缺点,探讨了未来的研究方向。

1 固相微萃取与气相色谱-燃烧-同位素比值质谱联用

固相微萃取(SPME)集采样、萃取、浓缩、进样于一体,操作简单。将萃取头浸入样品溶液或顶空气体中,搅拌样品一段时间,待目标化合物在石英玻璃纤维上涂渍的固定相中吸附平衡后,取出萃取头,将萃取浓缩出的物质转入气相色谱仪,热解吸涂层上吸附的物

质,完成提取、分离、浓缩分析的全过程^[3]。固相微萃取非常适合萃取半挥发性和挥发性的极性化合物^[4-5],速度快、耗时少、不使用有机溶剂,没有二次污染,而且可以在野外直接萃取水中污染物。固相微萃取是富集水中挥发性氯代烃的常用方法。

对于同位素分析,固相微萃取过程中是否发生明显的同位素分馏,以及如果发生分馏,分馏是否稳定是同位素数据能否准确测定的重要条件。

固相微萃取过程中可能存在水相与顶空气相之间的同位素分馏、气相与纤维涂层之间的同位素分馏。Hunkeler等^[6]认为水相与顶空气相之间、气相与纤维涂层之间存在同位素分馏;但同位素分馏程度相似,方向相反,水相与顶空气相之间的同位素分馏效应被气相与纤维涂层之间的分馏所补偿,因此固相微萃取-GC-C-IRMS分析水中氯代烃碳同位素比值与纯液相中的碳同位素比值相吻合,不产生明显的表观同位素分馏,同位素比值无需校正。Dayan等^[7]的研究也证实固相微萃取-GC-C-IRMS分析四氯乙烯、三氯乙烯、反-二氯乙烯的同位素比值时不发生表观的分馏。但是,Palau等发现顶空进样-固相微萃取测定反-二氯乙烯、氯甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与纯相目标化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间存在恒定的、可校正的同位素分馏^[13];但由于顶空进样固相微萃取具有很好的重现性,分馏可以被校正^[4]。

固相微萃取-GC-C-IRMS联用分析水中氯代烃单体碳同位素的分析精度为0.07‰~0.7‰,检测限约几十 $\mu\text{g/L}$ ~1000 $\mu\text{g/L}$ ^[3,6]。固相微萃取的方式、涂层材料的选择,盐度和顶空进样体积等的优化是降低分析检测限的有效方法。

固相微萃取的方式有直接萃取和顶空进样萃取。依据氯代烃在水相和气相的理论分配系数,

Hunkeler^[6]等认为直接固相微萃取的灵敏度比顶空进样固相微萃取高,而且需要的样品体积小;但是Hunkeler没有考虑水、杂质等在萃取头上发生的竞争吸附可能导致直接固相微萃取的灵敏度比顶空进样固相微萃取低。Palau对比研究了直接固相萃取和顶空微萃取两种方式的分析效果,表明直接固相微萃取的灵敏度比顶空微萃取低^[3]。对于组成较为复杂的天然水样中挥发性和半挥发性成分的单体碳同位素分析,最好采用顶空进样萃取,消除静态水层对萃取的影响而使被测物分散能力大大提高,减少萃取时间;避免将水蒸汽带入色谱柱和同位素质谱仪,延长柱使用寿命^[8];不与样品基体直接接触,减少基体干扰,降低非目标化合物对目标化合物的色谱分辨率的影响^[6],提高同位素分析的准确度和精密度。

水中氯代烃单体碳同位素分析中,微萃取头采用的涂层材料有聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[6]和聚二甲基硅氧烷-羧乙基(PDMS-CAR)^[3,9]。Hunkeler等^[6]采用聚二甲基硅氧烷涂层的萃取纤维直接萃取17 mL水中的9种化合物(氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷),萃取时间20 min,与GC-C-IRMS联用测定单体碳同位素比值,精度在0.07‰~0.31‰。除了二氯甲烷,其他化合物的检测限都低于10 µg/mL^[6]。Palau使用一种经过改进的涂层,即聚二甲基硅氧烷-羧乙基涂层的萃取纤维顶空进样提取富集水中的氯代烃,提高了水中氯代烃单体碳同位素分析的灵敏度,获得了重现性结果:氯代烃单体碳同位素分析精度为0.5‰~0.7‰,水中氯乙烯类(1,1-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯)单体碳同位素的检测限为10~20 µg/L,氯甲烷类(二氯甲烷、氯仿和四氯化碳)的检测限为50~125 µg/L^[3]。改进后的萃取涂层可以降低检测限,说明萃取涂层的选择很重要,最好能够专属性萃取,即只对需要研究的有机分子具有较高的萃取富集能力,并且这些有机分子进入仪器时又能迅速解吸。

顶空进样-固相微萃取富集过程中溶液的离子强度是影响氯代烃单体碳同位素检测限的重要因素。盐的加入产生的盐析效应可以有效降低方法的检测限数倍。例如,Hunkeler等^[6]研究表明不加盐时氯代烃单体碳同位素的检测限约为1000 µg/L;加盐后,除了二氯甲烷,其他化合物的检测限都降低至1 µg/mL以下,如未加盐时三氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯的检测限分别为400 µg/L、1200 µg/L,加盐后检测限分别降

低至190 µg/L和200 µg/L。

文献[10-13]讨论了萃取方式以及是否加盐对固相微萃取-GC-C-IRMS联用分析水中氯代烃单体碳同位素的影响,但是很少涉及萃取时间、萃取温度、顶空进样体积和搅拌速率等因素对分析结果的影响以及不同浓度样品的区别。因此有必要系统优化研究萃取温度等其他条件对提取效率,以及提取过程对水中氯代烃单体同位素分析的影响。此外使用选择性更强、灵敏度更高的纤维涂层,提高水中氯代烃的提取效率,降低杂质的干扰是固相微萃取-GC-C-IRMS联用分析水中氯代烃单体同位素分析的重要研究方向。

2 顶空进样分析与气相色谱-燃烧-同位素比值质谱联用

顶空进样分析适合测定液体样品中挥发性有机物,方法简单快速,无溶剂污染^[19]。顶空进样萃取技术检测的灵敏度主要取决于被分析物在气相和液相的分配系数,平衡时被分析物向气相部分迁移越多,检测的灵敏度越高。利用顶空进样可以分析浓度在1000 µg/L左右和低于1000 µg/L的水样中有机污染物的单体碳同位素比值^[14-15]。顶空进样萃取技术分为两种:静态顶空进样和动态顶空进样。

静态顶空进样适合于具有高亨利指数、水性较强的氯代烃的分析^[14,16]。Hunkeler等认为静态平衡中能观察到同位素分馏,特别是氯甲烷类,碳同位素效应发生在化合物与水分子的反应过程;但是Lollar^[24]在静态顶空进样分析中未观察到氯代烃发生明显的同位素分馏^[9,16]。静态顶空进样主要的缺点是由于目标分析物中空气-水相分配比低,导致灵敏度低^[5],分析时必须进行大体积的气体进样。以峰强为200 mV计算GC-C-IRMS的检测限,静态顶空进样-IRMS分析100 mL水中三氯乙烯的单体碳同位素,方法检测限为400 µg/L^[6,16]。利用低温缓慢冷冻结晶顶空进样法,可将静态顶空进样法分析水样中有机污染物的单体碳同位素的检测限降低大约1个数量级。尽管在低温条件下,目标化合物具有低的蒸汽压,但是由于冻出效应,溶解于水中的物质逐渐被排入顶空体积,冷冻获得的顶空气中有有机化合物浓度比25℃时获得的顶空气中浓度高。加入少量盐或加入0.3~1 g/L低盐度的盐水,可以产生盐析效应,进一步降低检测限。缓慢冷冻结晶顶空进样法是一种增加挥发性有机物单体碳同位素分析灵敏度的有效方法,尤其适用于与水溶

液既具有高的亲合性,又具有低的亨利常数和高挥发性的有机化合物。与常规静态顶空进样法相同,缓慢冷冻结晶顶空进样法的分析精度和准确度均在仪器分析的误差范围内。但冷冻法操作比较麻烦,不适宜于水中有机污染物浓度的定量分析,不适宜于低挥发性物质的单体碳同位素分析^[17]。

动态顶空进样法又称吹扫-捕集法(Purge and Trap, P&T),常用来萃取、浓缩痕量的挥发性有机物^[18],用惰性气体连续吹扫水样或固体样品,挥发性物质随气体转入到装有固定相的捕集管中。加热捕集管的同时用气体反吹捕集管,挥发性物质进入检测系统。吹扫-捕集方法不使用溶剂,操作简单,对样品的需求量小,富集效率较高,萃取效率可达80%,容易实现在线检测,被推荐为美国环保署(EPA)环境水样分析的标准样品前处理方法。吹扫-捕集方法与GC-C-IRMS联用是目前最常见的测定水中氯代烃单体碳同位素比值的方法^[5,9,19-20]。吹扫-捕集和样品迁移过程对挥发性有机污染物一般不会产生明显的同位素分馏^[5,9],Zwark观察到水中反二氯甲烷有大约0.7‰的分馏^[9],Jochman观察到水中氯代烃存在-1.48‰的偏差^[5],吹扫-捕集富集目标化合物产生的小而稳定的同位素分馏是可以校正的^[9]。不同研究者利用吹扫-捕集与GC-C-IRMS联用测定有机氯溶剂的碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的分析精度优于0.9‰^[5,9,21]。

吹扫-捕集方法与GC-C-IRMS联用分析水中氯代烃单体碳同位素比值,方法检测限在0.1~100 $\mu\text{g/L}$ ^[9,21-22]。Kuhn等^[21]分析顺-二氯乙烯和氯乙烯的检测限分别是40 $\mu\text{g/L}$ 和10 $\mu\text{g/L}$ 。Song^[22]等使用吹扫-捕集与GC-MS联用测定0.5~15 mL水中三氯乙烯,检测限达到5 $\mu\text{g/L}$ 。Zwark等^[9]分析20 mL水中三氯乙烯的检测限是1.4 $\mu\text{g/L}$ 。Jochman等改造常规的商用P&T设施,使样品的吹扫体积从20 mL增加到100 mL,降低了氯代烃单体碳同位素的检测限(0.07~27 $\mu\text{g/L}$)。例如,三氯乙烯的检测限为0.07 $\mu\text{g/L}$,比固相微萃取-GC-C-IRMS降低了约2个数量级,并且吹扫的样品体积越大,检测限越低^[5]。

在吹扫-捕集技术与GC-C-IRMS联用的方法中,虽然研究者优化了吹扫时间和流量、样品传输时间、解析时间、进样温度等条件,改造常规的商用P&T设施,增加了分析样品体积;但吹扫温度、吹扫气的流速以及吹扫时间、捕集阱填料、解析温度及时间等条件的优化和这些因素对同位素精度和准确度的影响,有待进一步发展。

3 多级串联技术与气相色谱-燃烧-同位素比值质谱仪联用

与固相微萃取、吹扫-捕集等单一步骤的前处理技术相比,冷阱技术、真空萃取技术与固相微萃取、吹扫-捕集等前处理技术串联有效地降低了水中氯代烃单体碳同位素分析的检测限。刘国卿等^[23]使用固相微萃取,多次进样冷冻富集样品,检测限降低了一个数量级,三氯乙烯、四氯乙烯的检测限从几百 $\mu\text{g/L}$ 降至几十 $\mu\text{g/L}$ 。Morrill将动态顶空进样提取系统与冷阱串联,测定了含40g NaCl的80 mL水中氯乙烯碳同位素,顶空进样瓶160 mL,提取时间8~12 min,可以精确测定50~75 $\mu\text{g/L}$ 的三氯乙烯和顺1,2-二氯乙烯的单体碳同位素组成,检测限为38 $\mu\text{g/L}$,实际应用中更易挥发的四氯乙烯和氯乙烯的检测限可以低至十几 $\mu\text{g/L}$ ^[24]。

Amaral等^[25]使用离线真空萃取与吹扫-捕集-GC-C-IRMS联用,测定挥发性化合物单体碳同位素比值。离线真空萃取是在真空条件下机械振荡脱气和冷阱捕集将氯代烃预浓缩在不锈钢冷阱内,然后将浓缩阱与商用的吹扫-捕集-GC-C-IRMS体系相连,分析小于1000 mL水中的痕量四氯乙烯、三氯乙烯、二氯乙烯等单体碳同位素,真空萃取水中0.2~5 $\mu\text{g/L}$ 反-二氯乙烯、顺-二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯的提取效率是80%~130%,检测限为0.18~0.27 $\mu\text{g/L}$ 。

Auer等^[26]对吹扫-捕集系统进行了改进,与GC-C-IRMS联用分析挥发性氯代烃,提高了分析灵敏度,降低了检测限。改进后的吹扫-捕集系统采用动态进样,增加了吹扫样品的体积;利用超声雾化系统增加气液界面面积,加速目标化合物在气液相间的平衡;样品容器中吹扫气体方向由下至上,有利于增加吹扫气体的流量,提高吹扫气的表面积;通过预热样品和提高吹扫容器的温度有效的提高吹扫-捕集效率。此外,采用了双冷阱捕集技术,有效降低分析检出限^[26-27]。Auer等^[26]采用的双冷阱捕集技术,一级冷阱采用了TENAX GR填料作为吸附剂,适合大体积样品中有机物捕集,与改进后的吹扫系统进行匹配;采用二级冷阱,使样品的峰形更窄、锐,克服释放后和进入色谱时流量不匹配的问题,因而在待分析物进入色谱系统时可以采用无分流进样。Auer等对改进后的吹扫-捕集系统主要分析条件进行优化,包括动态进样的流速、解吸温度、流量和时间,在优化的条件下,大多数挥发性氯代烃的回收率大于90%,24种卤代烃单体碳同位素分馏是恒定的、再现的,在0.5 ng C~5 ng C

水平时,分馏小于1‰,但当样品量增高时,碳同位素分馏增加,介于1‰到3‰之间。Auer等^[26]改进后的吹扫-捕集系统的吹扫效率是Beneteau等^[28]研制的吹扫-捕集系统的两倍。吹扫-捕集系统与GC-C-IRMS联机中采用双冷阱捕集技术是提高挥发性氯代烃分析精度、降低检出限的关键技术。

冷阱技术、真空萃取技术与固相微萃取、吹扫-捕集等前处理技术联用,不会导致明显的同位素分馏,检测限低,可满足水中痕量挥发有机污染物单体碳同位素分析的要求。

4 讨论与展望

液-液萃取作为一种经典的前处理技术,易于操作,回收率高;但是因其获取的样品基质是液体,由于溶剂的影响,导致GC-IRMS仪器的分辨率较低,此外萃取时使用大量有机溶剂,耗时长,痕量物质萃取效果差,杂质含量高,增加了对色谱仪进样口和色谱柱的污染,干扰有机化合物的分离^[29],在测定碳同位素比值时,由于色谱分离的同位素效应,¹³CO₂的信号一般比¹²CO₂的信号早150 ms,增加了待测物受共流出杂质影响的几率,导致积分时信息丢失,峰积分不完整,增加单体碳同位素分析的难度^[30],所以液-液萃取在水中氯代烃的单体同位素分析中比较少见。

静态顶空进样、固相微萃取和吹扫-捕集等无溶剂富集进样技术与GC-C-IRMS联用,耗时少,没有二次污染,降低了杂质干扰,提高了GC-C-IRMS的分辨率,提高了分析精度和富集能力,降低了方法的检测限^[9]。无溶剂富集技术与GC-C-IRMS联用分析水中氯代烃单体同位素过程中不存在或存在小且恒定的、可校正的同位素分馏^[3,6-7,22]。吹扫-捕集萃取引起的同位素分馏比固相微萃取小,重现性比固相微萃取好,分析精度一般优于1‰。不同研究者对同位素是否发生分馏的观察结果存在差别,与分析的方法、条件和目标化合物的物理化学性质有关。

吹扫-捕集技术分析水中氯代烃单体同位素的检测限在 $0. x \sim x \mu\text{g/L}$ ^[9,21-22],固相微萃取-GC-C-IRMS分析水中氯代烃单体同位素的检测限在 $10 \sim 1000 \mu\text{g/L}$ ^[3,6],静态顶空进样分析检测限在 $1000 \mu\text{g/L}$ 附近或更高^[6]。冷阱技术、真空萃取等技术与固相微萃取或吹扫-捕集联用,应用多级预浓缩的方法,将进一步降低氯代烃单体同位素分析的检测限。从静态顶空进样、固相微萃取、吹扫-捕集,到多级串联等

技术与GC-C-IRMS联用分析水中氯代烃单体同位素比值,检测限逐渐降低。固相微萃取和顶空进样技术与GC-C-IRMS联用分析水中氯代烃单体同位素,通过增加采样体积和加入盐,都是降低方法检测限的有效方法。

各种富集技术的改进和发展,不断降低了分析的检测限,但是还存在许多问题。例如,与水中氯代烃含量定量分析方法研究相比,单体同位素分析中很少研究顶空体积、温度、平衡萃取时间等一系列条件的优化对方法的检测限、精密度和准确度的影响,因此这方面的工作有待于加强。固相微萃取与GC-C-IRMS联用测定水中氯代烃单体碳同位素仅仅局限于极性化合物,而且由于熔融石英的易碎性而导致涂层的机械损坏^[5]。吹扫-捕集方法不适合萃取浓度较大的半挥发性有机物,易形成泡沫,吹扫管易堵,使仪器超载,而且装置价格较高,分析成本较高^[4]。用吹扫-捕集测试水样时,会吹出水蒸气,影响吸附剂的吸附效率,从而不利于气相色谱的分离。

近年来发展起来的针内微萃取和管内微萃取克服了固相微萃取中相关的缺陷,如纤维的易碎性,涂层材料的短寿命、价格昂贵和较低的吸附能力^[31];与气相色谱联用,解决了固相微萃取中潜在的不稳定性问题,降低了方法的检测限,实现了在线分析^[13]。搅动棒吸附萃取是另一种新的固相微萃取方法,由于搅拌棒上涂层固定相的体积为固相微萃取纤维的50倍以上,因此可进一步降低固相微萃取方法的检测限,回收率和重现性更好,是一种适合于环境中挥发性及半挥发性有机物痕量分析的高强度富集的样品制备方法^[5]。由于搅动棒吸附萃取过程中存在一些人为的步骤,如移除搅动棒、漂洗和干燥,可能会导致误差^[32]。在搅动棒吸附萃取的基础上发展的顶空吸附萃取,是将涂层涂到搅动棒上,将搅动棒置于样品上方,萃取后脱附进入气相色谱分析^[33],回收率高,检测限低,精度好。虽然针内微萃取、管内微萃取、搅拌吸附萃取、顶空吸附萃取的回收率高,检测限低,但目前还没有与GC-C-IRMS联用的相关报道。这些新的富集技术与GC-C-IRMS联用以及自动化技术的应用,必将建立更方便、快捷、准确的方法,进一步降低水中氯代烃单体同位素分析的检测限,提高检测准确度和精密度,拓展其在环境污染物氯代烃研究中的应用。

5 参考文献

- [1] 刘永刚, 刘菲, 郑海涛, 张金炳. 顶空气相色谱法测定北京市地下水中的氯代烃[J]. 岩矿测试, 2002, 21(1): 55–58.
- [2] 胥思勤, 王焰新. 表面活性剂改性岩矿材料去除废水中氯代烃的实验研究[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2004, 29(1): 55–58.
- [3] Palau J, Soler A, Teixidor P, Aravena R. Compound-specific carbon isotope analysis of volatile organic compounds in water using solid-phase microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1163: 260–268.
- [4] Benbow T J, Frew R D, Hayman A R. Validation of a rapid and simple method for the preparation of aqueous organic compounds prior to compound specific isotope analysis[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39: 1690–1702.
- [5] Jochmann M A, Blessing M, Haderlein S B, Schmidt T C. A new approach to determine method detection limits for compound specific isotope analysis of volatile organic compounds [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2006, 2024: 3639–3648.
- [6] Hunkeler D, Aravena R. Determination of compound-specific carbon isotope ratios of chlorinated methanes, ethanes, and ethenes in aqueous samples[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34: 2839–2844.
- [7] Dayan H, Abrajano T, Spurchio N C, Winsor L. Carbon isotopic fractionation during reductive dehalogenation of chlorinated ethenes by metallic iron [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30: 755–763.
- [8] 余泽红, 贺小贤, 丁勇, 常海山. 固相微萃取在食品挥发性组分测定方面研究进展[J]. 粮食与油脂, 2010(7): 44–46.
- [9] Zwank L, Berg M, Schmidt T C, Haderlein S B. Compound-specific carbon isotope analysis of volatile organic compounds in the low-microgram per liter range [J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75: 5575–5583.
- [10] Elsner M, Zwank L, Hunkeler D, Schwarzenbach R P. A new concept linking observable stable isotope fractionation to transformation pathways of organic pollutants [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 6896–6916.
- [11] Hartenbach A E, Hofstetter T B, Tentscher P R, Canonica S, Berg M, Schwarzenbach R P. Carbon, hydrogen, and nitrogen isotope fractionation during light-induced transformations of atrazine[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42: 7751–7756.
- [12] 杨通在, 罗顺忠. 固相微萃取技术的现状与进展[J]. 环境研究与监测, 2006, 19(1): 1–7.
- [13] Globig D, Weickhardt C. Fully automated in-tube solid-phase microextraction for liquid samples coupled to gas chromatography [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 381: 656–659.
- [14] Slater G F, Dempster H S, Lollar B S, Ahad J. Headspace Analysis: A new application for isotopic characterization of dissolved organic contaminants [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33: 190–194.
- [15] 傅若农. 固相微萃取的演变和现状[J]. 化学试剂, 2008, 30(1): 13–22.
- [16] Lollar B S, Hirschorn S K, Chartrand M M G, Lacrampe-Couloume G. An approach for assessing total instrumental uncertainty in compound-specific carbon isotope analysis: Implications for environmental remediation studies [J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(9): 3469–3475.
- [17] Martin E, Georges L C, Barbara S L. Freezing to preserve groundwater samples and improve headspace quantification limits of water-soluble organic contaminants for carbon isotope analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78: 7528–7534.
- [18] Bruchet A, Legrand M F, Arpino P, Dilettato D. Recent methods for the determination of volatile and non-volatile organic compounds in natural and purified drinking water [J]. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 1991, 562(1–2): 469–480.
- [19] Dietl G P, Kelley, P H, Barrick R, Showers W. Escalation and extinction selectivity: Morphology versus isotopic reconstruction of bivalve metabolism [J]. *Evolution*, 2002, 56(2): 84–291.
- [20] Blessing M, Schmidt T C, Dinkel R, Haderlein S B. Delineation of multiple chlorinated ethene sources in an industrialized area: A forensic field study using compound-specific isotope analysis [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(8): 2701–2707.
- [21] Kuhn T K, Hamonts K, Dijk J A, Kalka H, Stichler W, Springael D, Dejonghe W, Meckenstock R U. Assessment of the Intrinsic bioremediation capacity of an Eutrophic River sediment polluted by discharging chlorinated aliphatic hydrocarbons: A compound-specific isotope approach [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43: 5263–5269.
- [22] Song D L, Conrad M E, Sorenson K S, Cohen L A. Stable carbon isotope fractionation during enhanced in situ bioremediation of trichloroethene [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 2262–2268.
- [23] 刘国卿, 张干, 黄世卿, 彭先芝, 陈鸿汉. 水体中痕量挥发性有机物单体碳同位素组成分析[J]. 色谱, 2004, 22: 439–441.
- [24] Morrill P L, Lacrampe-Couloume G, Lollar B S. Dynamic headspace: A single-step extraction for isotopic analysis of $\mu\text{g/L}$ concentrations of dissolved chlorinated ethenes [J]. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 2004, 18: 595–600.
- [25] Amaral H I F, Berg M, Brennwald M S, Hofer M, Kipfer R. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ analysis of ultra-trace amounts of volatile organic contaminants in groundwater by vacuum extraction [J].

- Environmental Science and Technology*, 2010, 44: 1023–1029.
- [26] Auer N R, Manzke B U, Detlef E. Development of a purge and trap continuous flow system for the stable carbon isotope analysis of volatile halogenated organic compounds in water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1131(1–2): 24–36.
- [27] Zoccolillo L, Amendola L, Cafaro C, Insogna S. Improved analysis of volatile halogenated hydrocarbons in water by purge-and-trap with gas chromatography and mass spectrometric detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1077(2): 181–187.
- [28] Beneteau K M, Aravena R, Frape S K. Isotopic characterization of chlorinated solvents-laboratory and field results[J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30: 739–753.
- [29] Lacorte S, Latorre A, Barcel D, Rigol A, Welander M T. Organic compounds in paper-mill process waters and effluents [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(10): 725–737.
- [30] Meier-Augenstein W. Stable isotope analysis of fatty acids by gas chromatography isotope ratio mass spectrometry [J]. *Analytical Chimica Acta*, 2002, 465(1–2): 63–79.
- [31] Bigham S, Medlar J, Kabir A, Shende C, Alli A, Malik A. Sol-gel capillary microextraction[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(4): 752–761.
- [32] Pettersson J, Kloskowski A, Zaniol C, Roeraade J. Automated high-capacity sorption probe for extraction of organic compounds in aqueous samples followed by gas chromatographic analysis [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1033(2): 339–347.
- [33] Bicchi C, Drigo S, Rubiolo P. Influence of fibre coating in headspace solid-phase microextraction-gas chromatographic analysis of aromatic and medicinal plants[J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 892(1–2): 469–485.

《中国无机分析化学》征稿征订启事

《中国无机分析化学》(刊号 CN11–6005/O6)是由北京矿冶研究总院主办的无机分析化学专业性学术期刊。本刊包括岩矿分析、冶金分析、材料分析、环境分析、化工分析、生物医药分析、食品分析、仪器研制、综述评论、技术交流、信息之窗等栏目。读者对象为从事无机分析化学及相关技术的广大科研人员、工程技术人员、管理人员、大专院校师生、相关公司及企事业单位。本刊也是相关图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《中国无机分析化学》将本着“读者第一、作者至上、以人为本、以质为根”的办刊理念,全方位为中国无机分析化学工作者服务,促进中国无机分析化学行业的发展!

《中国无机分析化学》在国内外公开发行,暂定为季刊,大16开,单价10.00元,全年40.00元。

- | | |
|-----------|-----------|
| ● 技术交流的平台 | ● 无机分析的阵地 |
| ● 企业联系的桥梁 | ● 同行朋友的纽带 |
| ★ 欢迎投稿 | ★ 欢迎订阅 |
| ★ 广告洽谈 | ★ 精诚合作 |

联系方式: 010–63299759(Tel) 010–63299754(Fax)

E-mail: zgwjfxhx@bgrimm.com 或 zgwjfxhx@163.com

通讯地址:北京市南四环西路188号总部基地十八区23号楼904

北京矿冶研究总院《中国无机分析化学》编辑部

邮政编码:100070

投稿网址: <http://zgwjfxhx.bgrimm.cn>

邮发代号:80–377