

基于稳定碳同位素的苯系物来源分析方法

郑翰阳¹, 蔡卓通¹, 接昭玮¹, 张涵宇¹, 王伟¹, 胡灿², 李亚军²,
郭洪玲², 刘占芳², 朱军², 梅宏成²

(1. 中国人民公安大学侦查学院, 北京 100038; 2. 公安部鉴定中心, 北京 100038)

摘要: 苯系物因其致癌性与生态毒性, 已成为食品、药品、环境案件侦查中的重点关注对象。为实现苯系物污染来源的精确鉴定, 本研究建立了气相色谱-燃烧-同位素比值质谱(GC-C-IRMS)法测定苯系物单体稳定碳同位素比值($\delta^{13}\text{C}$)。通过系统地优化色谱升温程序、进样方式及样品浓度范围等关键实验参数, 该方法在准确度与精密度方面均能够满足稳定碳同位素分析的标准要求。应用该方法对 3 个不同来源的苯、甲苯、间二甲苯、1,2,4-三甲苯、1,2,3,5-四甲苯进行稳定碳同位素比值测定并开展来源讨论。结果表明, 5 种苯系物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 $-31.81\text{‰}\sim-30.66\text{‰}$ 、 $-27.57\text{‰}\sim-23.88\text{‰}$ 、 $-28.13\text{‰}\sim-27.04\text{‰}$ 、 $-29.11\text{‰}\sim-28.74\text{‰}$ 、 $-31.00\text{‰}\sim-30.08\text{‰}$, 依据稳定碳同位素特征分布及单因素方差分析结果, 可实现对不同来源苯系物单体的有效区分。本研究可为苯系物污染来源的精准鉴定提供方法参考。

关键词: 气相色谱-燃烧-同位素比值质谱(GC-C-IRMS); 苯系物; 稳定碳同位素; 来源分析

中图分类号: O657.63 文献标志码: A 文章编号: 1004-2997(2026)01-0100-10

DOI: 10.7538/zpxb.2025.0044

CSTR: 32365.14.zpxb.2025.0044

Source Analysis of Benzene Homologues Based on Stable Carbon Isotopes

ZHENG Han-yang¹, CAI Zhuo-tong¹, JIE Zhao-wei¹, ZHANG Han-yu¹, WANG Wei¹, HU Can²,
LI Ya-jun², GUO Hong-ling², LIU Zhan-fang², ZHU Jun², MEI Hong-cheng²

(1. Investigation College, People's Public Security University of China, Beijing 100038, China;

2. Institute of Forensic Science, Ministry of Public Security, Beijing 100038, China)

Abstract: Benzene homologues, including compounds such as benzene, toluene, and xylene, have become key pollutants of concern in food, drug, and environmental safety cases due to their significant carcinogenicity and ecotoxicity. Accurately tracing the source of these pollutants is of great significance for case handling and environmental pollution control. However, traditional component analysis methods, such as GC-MS and HPLC-MS, have limitations in traceability capabilities, and there is an urgent need to develop more discriminative technical approaches. Stable isotope ratio analysis technique exhibits unique advantages in forensic science and environmental traceability due to its ability to reflect the source and transformation processes of substances. In this study, an analytical method based on gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry (GC-C-IRMS) was established for determining the stable carbon isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$) of benzene homologues, and its applicability in the source differentiation of benzene homologues was

evaluated. This study systematically optimized the key experimental parameters in GC-C-IRMS analysis. In terms of chromatographic conditions, by comparing different initial temperatures (35 °C and 40 °C) and backflush times, the optimal temperature program was determined as follows: maintain the initial temperature at 35 °C for 2 min, then increase to 80 °C at a rate of 5 °C/min and maintain for 2 min, and finally increase to 150 °C at a rate of 10 °C/min and maintain for 2 min. In terms of the injection mode, a 10:1 split ratio was shown to ensure good peak shape and stable isotope ratios while avoiding solvent interference. The optimal injection concentration range was further determined to be 300-600 mg/L. Within this range, the standard deviation of $\delta^{13}\text{C}$ values is less than 0.20‰, meeting the requirements of high-precision determination. Method validation indicated that the intra-day and inter-day precision (SD) for the determination of $\delta^{13}\text{C}$ values of benzene homologues are all less than 0.3‰, meeting the analytical standards for stable carbon isotope determination. This study also investigated the matrix effect and selected soil and cloth pieces as typical environmental matrices for spiked recovery experiments. The results showed that the matrix has a relatively small influence on the $\delta^{13}\text{C}$ values of benzene homologues (the differences are all less than 0.3‰), indicating that this method is reliable for the analysis of actual complex samples. This method was applied to measure the carbon isotope ratios of benzene, toluene, *m*-xylene, 1,2,4-trimethylbenzene, and 1,2,3,5-tetramethylbenzene from three different sources for tracing their origins. The $\delta^{13}\text{C}$ values of the five benzene homologues are -31.81‰-30.66‰, -27.57‰-23.88‰, -28.13‰-27.04‰, -29.11‰-28.74‰, and -31.00‰-30.08‰, respectively. Based on the carbon isotope characteristics and one-way ANOVA results, effective differentiation of these benzene homologues from different sources was achieved. This study systematically establishes a GC-C-IRMS method suitable for the simultaneous determination of $\delta^{13}\text{C}$ values of multiple benzene homologues and verifies its application potential in source identification. It offers a scientific reference for identifying the sources of benzene homologue pollution.

Key words: gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry (GC-C-IRMS); benzene homologues; stable carbon isotopes; source analysis

苯系物(BTEX)包括苯、甲苯、二甲苯等,是工业合成、化石燃料利用的典型副产物。人体长期暴露其中,会引发癌症、肝脏病变和中枢神经系统损伤等健康问题^[1]。研究表明^[2],工业发展是影响 BTEX 污染物负荷的最主要因素。近年来,我国工业废水非法排放、异地倾倒等违法案件高发频发,严重威胁生态环境安全。在环境污染案件侦查过程中,成分分析和溯源是苯系物检测的重要内容。目前,已建立的苯系物成分分析方法包括气相色谱-质谱法^[3]、红外光谱法^[4]、高效液相色谱法^[5]等。然而,在法庭科学及食品药品环境领域,针对其污染源判别的报道较少,亟需建立精准的溯源分析方法,为司法取证工作提供科学支撑。

同位素比质谱(IRMS)法是一种可提供物质地理、化学及生物来源信息的专门分析技术。由于 C、

H、O、N 和 S 等元素的同位素比值会因各种动力学和热力学因素发生局部富集或贫化,因此同位素比值的测定可用于区分化学成分完全不同的不同来源样本^[6]。该技术已在国内外法庭科学领域广泛应用。胡灿等^[7]通过测定烈性炸药三过氧化三丙酮(TATP)的C(-31.62‰~-27.50‰)、H(-144.09‰~-107.85‰)、O(30.61‰~38.02‰)稳定同位素比值,实现了不同合成原料 TATP 的准确区分;何亚等^[8]研究了阿克苏($\delta\text{D} = (-67.24 \pm 2.79)\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = (7.94 \pm 0.75)\text{‰}$)、连云港($\delta\text{D} = (-62.24 \pm 5.91)\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = (9.71 \pm 0.58)\text{‰}$)和淮安($\delta\text{D} = (-58.34 \pm 6.09)\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = (9.89 \pm 0.57)\text{‰}$)居民头发中的 H、O 稳定同位素比值,揭示了其与地理位置、饮用水的相关性;Booth 等^[9]利用 C、N、O、H 同位素分析阿拉斯加缉获大麻的地理来源与贩运模式,为大麻溯源提供了关键方法支撑;Heo 等^[10]对韩国 4 家石油公司的

40份汽油进行C、H同位素检测,筛选6种特征化合物,实现了不同公司汽油的准确归类。

近年来,国内外研究者基于稳定同位素技术的溯源分析能力,开展了BTEX污染来源的相关研究。Kawashima等^[11]利用固相微萃取-气相色谱-燃烧-同位素比质谱(SPME-GC-C-IRMS)联用技术,测定了包括苯、甲苯、二甲苯等在内的空气中挥发性有机化合物(VOCs)的稳定碳同位素比值;Li等^[12]通过热解吸-气相色谱-同位素比质谱(TD-GC-IRMS)联用技术,测定了太原市冬季采暖期间大气中BTEX的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-26.9‰~-23.9‰),并将煤炭燃烧和机动车尾气判定为该地区大气中BTEX的主要来源。在针对水体中污染物的研究中,Ponsin等^[13]将中心切割二维气相色谱仪与同位素比质谱仪相结合,测定了复杂水样中苯系物污染物的碳同位素比值;苏静等^[14]应用吹扫捕集-气相色谱-同位素比值质谱(P&T-GC-C-IRMS)联用技术,提高了水体中苯系物单体碳同位素检测的灵敏度;Nassery等^[15]对伊朗某炼油厂区域内的地下水污染源开展稳定碳同位素分析(苯:-29.2‰~-25.8‰;甲苯:-34.0‰~-21.5‰),明确了地下水中BTEX化合物主要来源于汽油、柴油等不同类型的石油产品。

迄今为止,针对不同来源苯系物样品间的稳定碳同位素组成的对比研究仍较少;同时,目前国内在食品药品环境领域的研究主要聚焦于宏观框架和机制探析层面,缺乏具体的落地实践方案^[16]。稳定碳同位素作为记录苯系物污染在不同生产、加工过程中变化情况的载体,在推测污染来源方面具有极大的潜力和广阔的应用前景。

基于此,本研究以苯、甲苯、间二甲苯、1,2,4-三甲苯和1,2,3,5-四甲苯为研究对象,建立基于GC-C-IRMS测定苯系物稳定碳同位素比值的检测方法,并探究该方法对不同来源苯系物的区分能力。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

Trace 1310型气相色谱仪:美国Thermo Fisher Scientific公司产品,通过GC IsoLink II和Conflo IV接口与MAT 253 Plus同位素比值质谱仪相连接;AI 1310型自动进样器:美国Thermo Fisher Scientific公司产品;GCMS-QP2020型气相色谱

仪:日本岛津公司产品;DB-5ms毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm):美国Agilent公司产品。

1.2 试剂与样品

丙酮(纯度 $\geq 99.7\%$):国药集团化学试剂有限公司产品;苯同位素标准物质($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = (-27.68 \pm 0.01)\%$)、甲苯同位素标准物质($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = (-25.02 \pm 0.02)\%$):均购自美国印第安纳大学生物地球化学实验室;用于实验分析的不同来源苯系物详情列于表1。

表1 苯系物样品及其来源信息
Table 1 Information of BTEX samples and their sources

化合物 Compound	来源 Source	样品编号 Sample number
苯	上海麦克林生化科技有限公司	Bz-1
	上海易恩化学技术有限公司	Bz-2
	北京沃凯生物科技有限公司	Bz-3
甲苯	赛默飞世尔科技(中国)有限公司	PhMe-1
	国药集团化学试剂有限公司	PhMe-2
	北京化工厂	PhMe-3
间二甲苯	国药集团化学试剂有限公司	<i>m</i> -Xylene-1
	北京化工厂	<i>m</i> -Xylene-2
	北京伊诺凯科技有限公司	<i>m</i> -Xylene-3
1,2,4-三甲苯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司	1,2,4-TMB-1
	北京沃凯生物科技有限公司	1,2,4-TMB-2
	梯希爱(上海)化成工业发展有限公司	1,2,4-TMB-3
1,2,3,5-四甲苯	德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司	1,2,3,5-TMB-1
	天津一方科技有限公司	1,2,3,5-TMB-2
	梯希爱(上海)化成工业发展有限公司	1,2,3,5-TMB-3

1.3 实验条件

进样体积1 μL ;载气为氦气,流速1 mL/min;进样口温度230 $^{\circ}\text{C}$;燃烧炉温度980 $^{\circ}\text{C}$ 。为确保仪器性能的稳定性,每分析5个样品后,需对苯和甲苯的同位素混合标准样品进行测定,并将测定结果与既定标准值对比分析。

1.4 苯系物溶液配制

以丙酮为溶剂,配制一系列苯、甲苯同位素标准物质的同位素混合标准溶液。另选取苯(Bz-1)、甲苯(PhMe-1)、间二甲苯(*m*-xylene-1)、1,2,4-三甲苯(1,2,4-TMB-1)及1,2,3,5-四甲苯

(1,2,3,5-TMB-1)配制苯系物混合标准溶液,其质量浓度分别为100、200、300、400、500、600 mg/L,置于2.5 mL棕色玻璃样品瓶中保存。

1.5 基质样品前处理

为评估基质对苯系物稳定碳同位素比值测定的影响,本研究选取泥土、布片作为基质进行干扰实验。称取0.5 g泥土(或4 cm²布片),向其中加入200 μ L 10 000 mg/L苯系物混合标准溶液和5 mL丙酮。将混合样品置于振荡仪上振荡,随后在超声波水浴中超声提取15 min,然后将悬浊液以5 000 r/min离心2 min,收集上清液过有机滤膜后,于4 $^{\circ}$ C避光保存,待测。

2 结果与讨论

2.1 GC-C-IRMS分析方法的建立

2.1.1 升温程序优化 为获得最优的色谱分析条件,本研究在分流比10:1的进样条件下,分别考察了初始温度35 $^{\circ}$ C和40 $^{\circ}$ C对测定结果的影响。后续升温程序设置为:初始温度保持2 min,以5 $^{\circ}$ C/min升至80 $^{\circ}$ C,保持2 min;再以10 $^{\circ}$ C/min升至150 $^{\circ}$ C,保持2 min。苯、甲苯同位素标准物质混合溶液的碳同位素比值测定色谱峰位情况列于表2。

表2 初始温度35、40 $^{\circ}$ C的色谱峰位情况

Table 2 Chromatographic peak positions at initial temperatures of 35 $^{\circ}$ C and 40 $^{\circ}$ C

初始温度 Initial temperature/ $^{\circ}$ C	反冲洗 Backflush/ s	出现信号时间 Signal appearance time/s	苯出峰时间 Peak time of benzene/s
40	300	348	未见峰
	250	298	302
	220	268	溶剂峰超载
35	280	324	327
	250	292	324

反冲洗(Backflush)是指在某一时段内从反应炉后方持续通入连续流氦气,以避免大量溶剂或非待测物质造成反应管内氧含量消耗和质谱仪超载。反冲洗关闭后,经色谱分离的物质进入反应管和质谱仪,直至出现响应信号,该过程耗时约45 s。由于苯为最先出峰,故以苯的出峰时间为基准确定合适的初始温度。由表2可知,初始温度从40 $^{\circ}$ C降至35 $^{\circ}$ C,可增大溶剂丙酮和苯

的保留时间差异,逐步缩短反冲洗时间至250 s后,苯在324 s时完整出峰,与出现信号时间存在充足的时间间隔,同时溶剂被有效排出反应管,实现基线分离。因此,最佳的程序升温条件为:初始温度35 $^{\circ}$ C,保持2 min;以5 $^{\circ}$ C/min升至80 $^{\circ}$ C,保持2 min;最后以10 $^{\circ}$ C/min升至150 $^{\circ}$ C,保持2 min。

2.1.2 进样方式选择 在2.1.1节优化的条件下,分别考察了不分流、分流比5:1及分流比10:1三种进样方式对苯系物混合样品分离效果和同位素比值测定的影响。以苯系物混合标准溶液为测定对象,不同进样方式的同位素谱图示于图1。在分流进样的色谱图中,保留时间290~380 s位置出现明显的分叉峰,其原因可能是不分流进样导致溶剂进样量过大,造成溶剂色谱峰的出峰结束时间延迟,与本应实现基线分离的苯色谱峰重合,因此不分流进样条件下无法准确测定苯系物混合样品中苯的碳同位素比值。在分流比5:1进样的谱图中,苯色谱峰出峰前仍存在一定的溶剂峰干扰。在分流比10:1进样的谱图中,苯色谱峰的峰形良好,保留时间为325 s,且谱图中各目标物色谱峰均实现了良好的基线分离,无溶剂峰干扰,可获得准确可靠的同位素比值测定结果。

为探究分流方式是否会导致碳同位素分馏,进而对测定结果产生影响,本研究对比了分流比10:1与不分流2种进样方式下,400 mg/L甲苯、间二甲苯、1,2,4-三甲苯和1,2,3,5-四甲苯的碳同位素比值,重复测定5次,结果列于表3。2种进样方式的碳同位素比值相差较小,4种苯系物的碳同位素均值差值为0.01‰~0.12‰,低于0.20‰,在仪器允许的误差范围内,表明分流进样方式不会导致碳同位素分馏。

2.1.3 进样浓度优化 在GC-C-IRMS分析中,确定适宜的进样浓度范围是确保测定结果重现性和准确性的基础。进样浓度满足精确同位素比值测定的浓度要求时, $\delta^{13}\text{C}$ 值的测定精度可达0.1‰^[17]。本研究采用苯、甲苯同位素标准物质,确定苯、甲苯同位素比值精确测定的浓度范围。为消除系统误差,标准品与样品采用相同的分析流程^[18]。按照2.1.1及2.1.2节优化的实验条件,将苯、甲苯同位素标准物质的混合标准溶液按浓度由低至高依次进样分析。

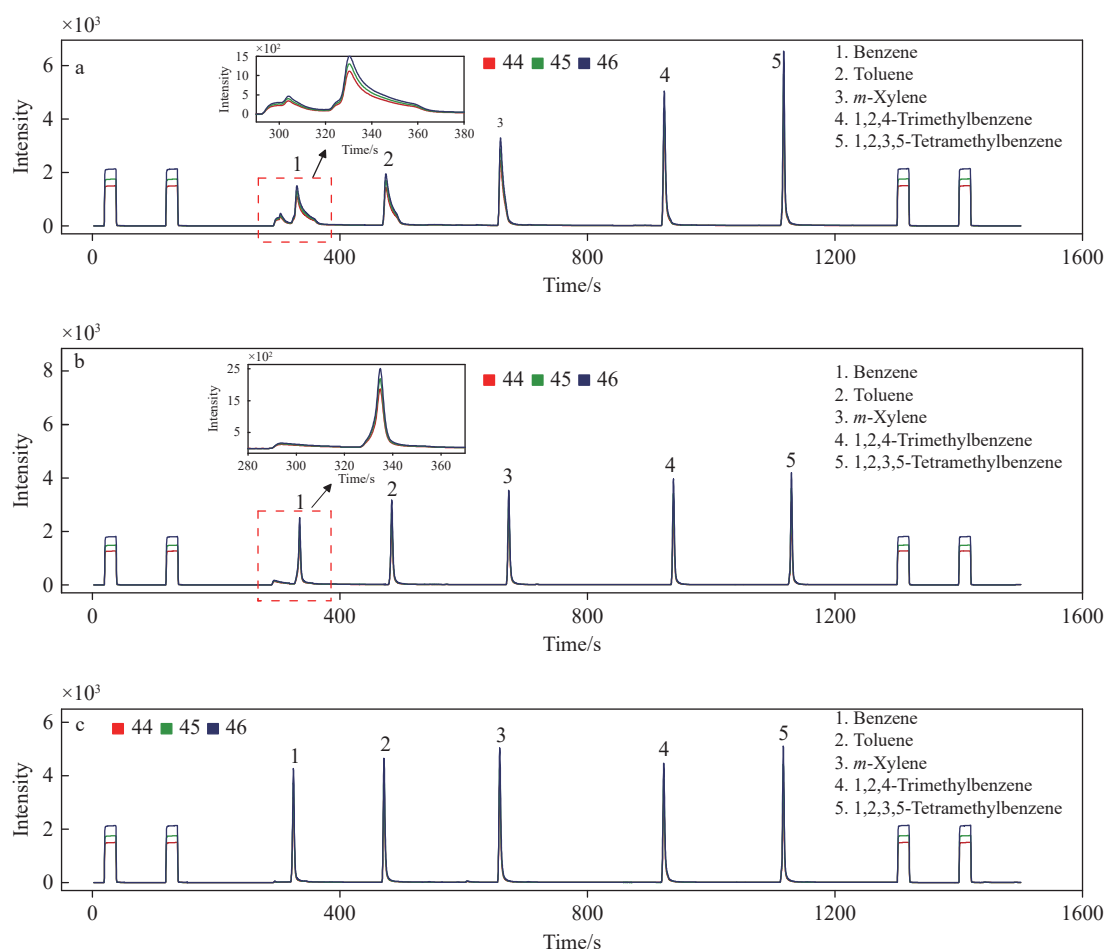


图1 不分流(a)、分流比 5:1(b)、分流比 10:1(c)的苯系物同位素谱图

Fig. 1 Isotope spectra of BTEX under splitless (a), split ratio of 5:1 (b) and split ratio of 10:1 (c)

表3 不分流和分流比 10:1 进样方式下, 苯系物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值

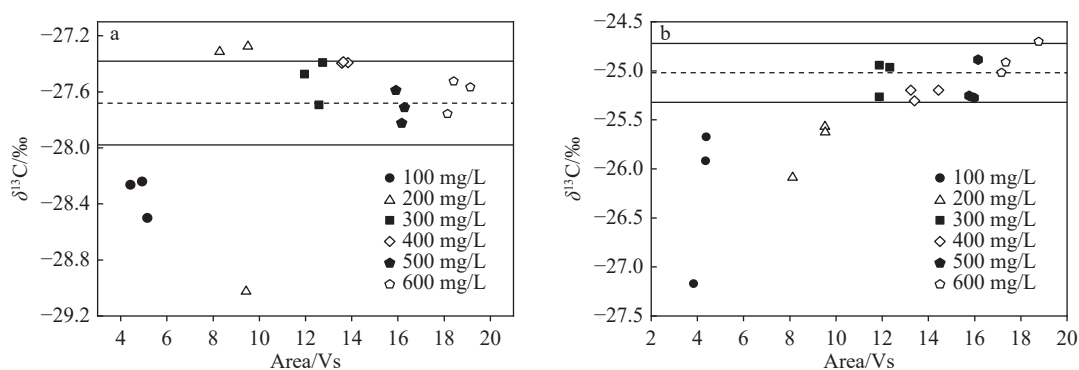
Table 3 $\delta^{13}\text{C}$ values of BTEX under splitless and split ratio of 10:1

化合物 Compound	分流比 10:1 Split ratio of 10:1		不分流 Splitless	
	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	SD/‰	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	SD/‰
甲苯	-24.14	0.10	-24.13	0.05
间二甲苯	-27.70	0.09	-27.58	0.09
1,2,4-三甲苯	-29.12	0.07	-29.00	0.08
1,2,3,5-四甲苯	-30.77	0.13	-30.74	0.16

不同浓度苯、甲苯标准物质的碳同位素比值示于图2。从图2a可以看出, 当色谱峰面积低于 10 Vs 时, $\delta^{13}\text{C}$ 值的离散程度较大 ($SD=0.69\text{‰}$), 且与苯标准物质的给定值存在明显偏差, 无法满足同位素检测的准确度和精密度要求; 当峰面积在 11~19 Vs 范围内时, $\delta^{13}\text{C}$ 值趋于稳定, 标准偏差为 0.16‰, 对应的苯浓度约为 300~600 mg/L。

从图2b可知, 甲苯标准物质的碳同位素比值在峰面积 4~10 Vs 范围内随浓度增大呈现同位素富集现象; 峰面积在 12~18 Vs 时逐渐稳定, $\delta^{13}\text{C}$ 值的标准偏差为 0.20‰, 对应的浓度范围为 300~600 mg/L。综上, 苯和甲苯同位素比值精确测定的浓度范围均为 300~600 mg/L。同时, 对不同浓度的间二甲苯、1,2,4-三甲苯和 1,2,3,5-四甲苯样品进行测定, 结果表明, 当进样浓度高于 300 mg/L 时, 这 3 种物质均能满足碳同位素比值精确检测的要求。

2.1.4 精密度 利用 GC-C-IRMS 对 400 mg/L 苯系物混合标准溶液(苯、甲苯、间二甲苯、1,2,4-三甲苯和 1,2,3,5-四甲苯)进行连续 5 日平行测定, 结果列于表4。所有被测物的日内标准偏差 ($n=3$) 与日间标准偏差 ($n=5$) 均小于 0.3‰; 各化合物 $\delta^{13}\text{C}$ 均值的最大差异均控制在 0.3‰ 以内, 能够满足碳同位素测定的精密度要求。

图2 不同浓度苯(a)、甲苯(b)碳同位素标准物质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值Fig. 2 $\delta^{13}\text{C}$ values of carbon isotope standards of benzene (a) and toluene (b) with different concentrations表4 苯系物 $\delta^{13}\text{C}$ 值的日内标准偏差和日间标准偏差Table 4 Intra-day and inter-day standard deviations of $\delta^{13}\text{C}$ values of BTEX

化合物 Compound	测定日期 Date of determination					$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$
	第1天 Day 1	第2天 Day 2	第3天 Day 3	第4天 Day 4	第5天 Day 5	
苯	-30.75±0.05	-30.89±0.02	-30.78±0.07	-30.71±0.05	-30.76±0.04	-30.78±0.08
甲苯	-24.24±0.12	-24.10±0.06	-24.21±0.10	-23.97±0.07	-24.05±0.11	-24.11±0.13
间二甲苯	-27.57±0.02	-27.78±0.08	-27.72±0.11	-27.69±0.07	-27.46±0.05	-27.64±0.13
1,2,4-三甲苯	-29.09±0.02	-28.85±0.06	-29.04±0.03	-28.98±0.05	-28.94±0.08	-28.98±0.10
1,2,3,5-四甲苯	-30.62±0.07	-30.78±0.12	-30.63±0.13	-30.92±0.11	-30.50±0.18	-30.69±0.18

注: 第1~5天数据为日内平均值±日内标准偏差; $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$ 为5日的总平均值±日间标准偏差

2.1.5 校正曲线建立 采用标准曲线法计算样品的稳定碳同位素比值。将标准物质的 $\delta^{13}\text{C}$ 测定值与真实值进行线性拟合, 获得线性校正方程, 再将苯系物样品 $\delta^{13}\text{C}$ 测定值代入方程, 计算得到其真实值。在稳定同位素研究中, 要求同位素标准参考物质应与待测样品具有相似的元素

组成和结构^[19]。本研究测定的苯系物与苯、甲苯均为同系物, 因此, 选用苯和甲苯作为标准物质, 并通过同位素标准物质建立标准曲线对样品进行校正, 符合同位素比值测定的要求。本实验测定的标准物质及标准曲线列于表5, 均具有较小的标准偏差。

表5 同位素标准参考物质及标准曲线

Table 5 Isotope standard reference materials and standard curves

稳定同位素 Stable isotope	标准参考物质 Standard reference material	测定值 Measured value/‰	参考值及不确定度 Reference value and uncertainty/‰	标准曲线 Standard curve
$\delta^{13}\text{C}$	苯(Benzene #1)	-27.31±0.06	-27.68±0.01	$y=1.0116x-0.0521$
	甲苯(Toluene #1)	-24.68±0.07	-25.02±0.02	

2.2 基质影响

在复杂体系中, 基质可能会对样品稳定同位素比值产生干扰^[20]。苯系物的来源解析涉及多种基质, 探讨基质是否会影响苯系物的稳定碳同位素比值, 是准确推断环境污染中苯系物来源的关键。本研究选择泥土和布片作为可能的干扰基质进行考察, 结果列于表6。样品性质会影响

同位素分析结果的重现性, 在碳同位素比值研究中, $\delta^{13}\text{C}$ 的标准偏差(SD)通常应小于0.3‰^[21]。泥土和布片中测定的苯系物 $\delta^{13}\text{C}$ 值相较于纯品直接进样时表现出轻微的同位素富集趋势; 其中, 苯的均值差值分别为0.17‰和0.13‰, 甲苯差值分别为0.13‰和0.19‰, 间二甲苯差值分别为0.08‰和0.18‰, 1,2,4-三甲苯差值分别为0.18‰

表6 泥土和布片基质中苯系物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值
Table 6 $\delta^{13}\text{C}$ values of BTEX in soil and fabric matrixes

基质 Matrix	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$				
	苯 Benzene	甲苯 Toluene	间二甲苯 <i>m</i> -Xylene	1,2,4-三甲苯 1,2,4-TMB	1,2,3,5-四甲苯 1,2,3,5-TMB
纯品	-30.78±0.08	-24.11±0.13	-27.64±0.13	-28.98±0.10	-30.69±0.18
泥土	-30.61±0.19	-23.98±0.01	-27.56±0.04	-28.80±0.03	-30.51±0.09
布片	-30.65±0.03	-23.92±0.04	-27.46±0.02	-28.74±0.02	-30.58±0.26

和 0.24‰, 1,2,3,5-四甲苯差值分别为 0.18‰和 0.11‰。纯品与基质样品的差值均在 0.3‰精度范围内, 表明基质引发的碳同位素分馏效应差异较小, 其影响可忽略。本方法可作为泥土和布片基质中挥发性苯系物同位素比值测定的可靠技术。

2.3 不同来源苯系物的区分

为探究碳同位素比值对不同来源苯系物的区分能力, 采用 GC-C-IRMS 法测定不同公司生产的苯系物, 其碳同位素比值分布情况示于图 3。由图 3a 可知, Bz-1 ($\delta^{13}\text{C} = (-30.78 \pm 0.08)\text{‰}$) 和 Bz-2 ($\delta^{13}\text{C} = (-30.81 \pm 0.10)\text{‰}$) 具有极相似的碳同位素比值分布, 且均值差值仅为 0.03‰, 无法区分两者的来源差异; Bz-3 ($\delta^{13}\text{C} = (-31.76 \pm 0.05)\text{‰}$) 的碳同位素比值分布与 Bz-1 和 Bz-2 存在明显差异, 均值差值达 0.95‰, 经单因素

方差分析 (One-Way ANOVA) 两两比较, $p < 0.001$, 表明具有统计学意义, 可推断 Bz-3 与其余两家公司的苯来源不同。由图 3b 可知, PhMe-3 ($\delta^{13}\text{C} = (-27.53 \pm 0.03)\text{‰}$) 与 PhMe-1 ($\delta^{13}\text{C} = (-24.11 \pm 0.13)\text{‰}$)、PhMe-2 ($\delta^{13}\text{C} = (-24.01 \pm 0.09)\text{‰}$) 均存在显著差异 ($p < 0.001$), 均值差值分别为 3.42‰和 3.52‰, 反映出不同的来源信息; PhMe-1 与 PhMe-2 的均值差值仅为 0.1‰, 且两者的碳同位素比值分布存在较大范围的交集, 难以判断两者的来源是否存在差异。由图 3c 可知, 3 家公司的间二甲苯碳同位素比值分布均存在显著差异, 单因素方差分析两两比较表明, $p < 0.05$, 可推断 *m*-xylene-1 ($\delta^{13}\text{C} = (-27.64 \pm 0.13)\text{‰}$)、*m*-xylene-2 ($\delta^{13}\text{C} = (-27.08 \pm 0.02)\text{‰}$)、*m*-xylene-3 ($\delta^{13}\text{C} = (-28.02 \pm 0.12)\text{‰}$) 的来源可能不

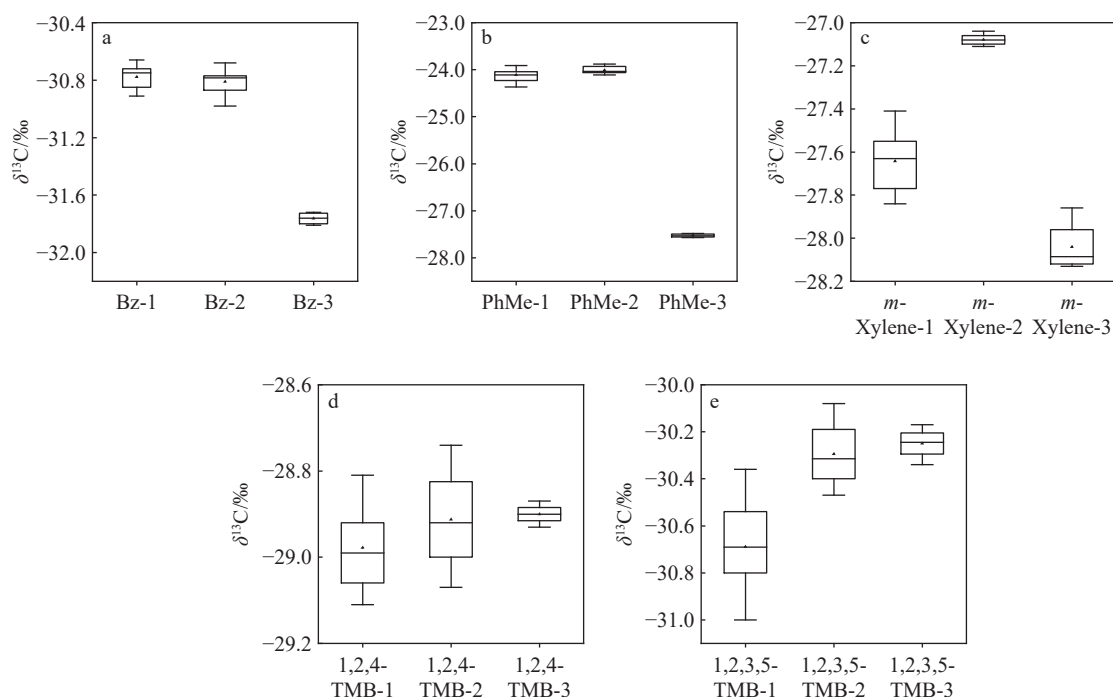


图3 不同来源苯(a)、甲苯(b)、间二甲苯(c)、1,2,4-三甲苯(d)和1,2,3,5-四甲苯(e)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布
Fig. 3 Distributions of $\delta^{13}\text{C}$ values for benzene (a), toluene (b), *m*-xylene (c), 1,2,4-trimethylbenzene (d) and 1,2,3,5-tetramethylbenzene (e) from different sources

同。由图 3d 可知, 3 家公司的 1,2,4-三甲苯均呈现相似的碳同位素比值分布 ($p > 0.05$), 无法实现对其来源的准确区分。由图 3e 可知, 1,2,3,5-TMB-1 ($\delta^{13}\text{C} = (-30.69 \pm 0.18)\%$) 与 1,2,3,5-TMB-2 ($\delta^{13}\text{C} = (-30.30 \pm 0.16)\%$) 和 1,2,3,5-TMB-3 ($\delta^{13}\text{C} = (-30.25 \pm 0.07)\%$) 的碳同位素比值分布存在显著差异 ($p < 0.05$), 表明 1,2,3,5-TMB-1 在碳同位素组成上明显区别于另外 2 个样品, 但 1,2,3,5-TMB-2 与 1,2,3,5-TMB-3 的碳同位素比值分布存在明显重叠, 未能实现有效区分。

碳同位素比值是物质来源与加工过程的综合体现。不同厂家生产的苯系物产品可能因原料来源、加工过程等不同而存在差异。以苯为例, 其工业生产路线主要分为 4 种^[22-24]: 乙烯裂解装置在生产乙烯过程中产生的裂解汽油副产品; 炼油厂催化重整装置产生的重整生成油; 对二甲苯装置甲苯歧化或加氢脱烷基化的产物; 煤焦化过程产生的副产品。前 3 条路线制备的苯称为石油苯, 第 4 条路线制备的苯称为加氢苯。苯系物的碳同位素组成首先取决于初始原料的同位素特征。石油基原料中不同组分的稳定碳同位素比值分布于 $-20.30\% \sim -33.38\%$ ^[25-26], 煤基原料 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布于 $-27.4\% \sim -23.7\%$ ^[27], 相较于前者的分布范围有明显收窄。此外, 不同厂家采用的合成工艺也会通过反应路径差异引发显著的同位素分馏。例如, 甲苯加氢脱烷基化制苯的反应中, C—C 键的断裂存在明显的动力学同位素分馏效应^[28]; 煤焦化粗苯预处理可能会经过脱水脱渣、脱除重馏分等与石油苯生产不同的步骤^[29]。据统计^[30-31], 石油苯约占国内纯苯总产量的 80%, 主要分布于华东、东北和华南地区; 而加氢苯约占 20%, 主要分布于山东、河北、山西、河南等地。原料与产区的地域差异增加了不同厂家产品碳同位素特征存在差异的可能性。同时, 韩国、日本及泰国是我国纯苯进口的主要来源国, 各自原料和生产工艺的差异也为碳同位素比值区分提供了依据^[31]。

本研究表明, 碳同位素比值具有区分不同来源苯系物的能力。实际中, 部分苯系物存在碳同位素比值分布相似、难以准确区分的现象, 其原因可能是这些苯系物的原料来源及生产工艺存在一定的共性特征。为进一步明确其具体差异, 后续研究可结合氢同位素特征开展探讨。

3 结论

本研究建立了一种 GC-C-IRMS 技术同时测定苯、甲苯、间二甲苯、1,2,4-三甲苯及 1,2,3,5-四甲苯等 5 种苯系物碳同位素比值的方法。通过优化色谱升温程序、进样方式及样品浓度范围等关键实验参数, 确定了方法的最佳分析条件。采用该方法对不同来源苯系物样品进行 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定, 实现了部分样品的来源识别与区分, 初步验证了碳同位素特征在苯系物污染源识别与溯源中的可行性和应用潜力。本方法在准确度与精密度方面均能够满足碳同位素分析的标准要求, 具有良好的可靠性, 可为食品、药品、环境安全领域案件中苯系物污染源的精准识别与追踪, 以及类似案件的串联并案提供技术支撑。

参考文献:

- [1] FAYEMIWO O M, DARAMOLA M O, MOOTHI K. Review: BTEX compounds in water-future trends and directions for water treatment[J]. *Water SA*, 2017, 43(4): 602.
- [2] LIU A, HONG N, ZHU P, GUAN Y. Understanding benzene series (BTEX) pollutant load characteristics in the urban environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 619: 938-945.
- [3] 周涛, 韩彬, 白红妍, 陈军辉, 刘新民, 郑立, 王小如. 顶空-固相微萃取/气相色谱-质谱联用法快速分析海水中 13 种苯系物[J]. *分析测试学报*, 2014, 33(1): 1-6.
ZHOU Tao, HAN Bin, BAI Hongyan, CHEN Junhui, LIU Xinmin, ZHENG Li, WANG Xiaoru. Fast analysis of benzene series (BTEX) in seawater by headspace solid phase microextraction coupled with GC-MS[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2014, 33(1): 1-6(in Chinese).
- [4] 陈纪文, 陈满英, 陈侣平, 沈宏林, 冯艳, 黎军. 近红外光谱法测定涂料稀释剂中苯系物含量[J]. *化学研究与应用*, 2014, 26(12): 1 846-1 851.
CHEN Jiwen, CHEN Manying, CHEN Lvping, SHEN Honglin, FENG Yan, LI Jun. Determination of content of benzene homologues in paint thinner by NIRS[J]. *Chemical Research and Application*, 2014, 26(12): 1 846-1 851(in Chinese).
- [5] 朱慧颖, 张臻, 李学琪, 吴欣冉, 胡韵宜, 彭天英, 卢桂英, 林海, 卿湘东. 三维校正辅助高效液相色谱快速定量和源解析土壤中苯系物[J]. *山地农业生物学报*, 2025, 44(2): 28-37.
ZHU Huiying, ZHANG Zhen, LI Xueqi, WU Xinran, HU Yunyi, PENG Tianying, LU Guiying, LIN Hai,

- QING Xiangdong. Three-dimensional calibration combined with high performance liquid chromatography for rapid quantification and traceability of monoaromatic hydrocarbons (MACHs) in soil[J]. *Journal of Mountain Agriculture and Biology*, 2025, 44(2): 28-37(in Chinese).
- [6] MUCCIO Z, JACKSON G P. Isotope ratio mass spectrometry[J]. *Analyst*, 2009, 134(2): 213-222.
- [7] 胡灿, 解伟亚, 黄阳, 梅宏成, 郭洪玲, 李亚军, 郑继利, 邓显贺, 朱军. 三过氧化三丙酮的稳定同位素比值特征研究[J]. *质谱学报*, 2023, 44(5): 706-713.
- HU Can, XIE Weiya, HUANG Yang, MEI Hongcheng, GUO Hongling, LI Yajun, ZHENG Jili, DENG Xianhe, ZHU Jun. Analysis of stable isotope ratios of triacetone triperoxide[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2023, 44(5): 706-713(in Chinese).
- [8] 何亚, 刘昌景, 梅宏成, 朱军, 王继芬, 高天奇, 何欣龙, 胡灿, 郭洪玲, 王萍, 姜晓佳, 权养科, 王桂强. 阿克苏、连云港和淮安城市居民头发中氢、氧稳定同位素比值差异研究[J]. *质谱学报*, 2019, 40(6): 575-583.
- HE Ya, LIU Changjing, MEI Hongcheng, ZHU Jun, WANG Jifen, GAO Tianqi, HE Xinlong, HU Can, GUO Hongling, WANG Ping, JIANG Xiaojia, QUAN Yangke, WANG Guiqiang. Study on the difference of hydrogen and oxygen stable isotope ratios of Aksu, Lianyungang and Huai'an urban residents' hair[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2019, 40(6): 575-583(in Chinese).
- [9] BOOTH A L, WOOLLER M J, HOWE T, HAUBENSTOCK N. Tracing geographic and temporal trafficking patterns for marijuana in Alaska using stable isotopes (C, N, O and H)[J]. *Forensic Science International*, 2010, 202(1/2/3): 45-53.
- [10] HEO S Y, SHIN W J, LEE S W, BONG Y S, LEE K S. Using stable isotope analysis to discriminate gasoline on the basis of its origin[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2012, 26(5): 517-522.
- [11] KAWASHIMA H. Stable carbon isotope ratio of volatile organic compounds in air using solid-phase microextraction coupled with chromatography, combustion, and isotope ratio mass spectrometry[J]. *Chromatographia*, 2022, 85(10): 871-881.
- [12] LI Y, YAN Y, HU D, LI Z, HAO A, LI R, WANG C, XU Y, CAO J, LIU Z, PENG L. Source apportionment of atmospheric volatile aromatic compounds (BTEX) by stable carbon isotope analysis: a case study during heating period in Taiyuan, northern China[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 225: 117-369.
- [13] PONSIN V, BUSCHECK T E, HUNKELER D. Heart-cutting two-dimensional gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry analysis of monoaromatic hydrocarbons in complex groundwater and gas-phase samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1 492: 117-128.
- [14] 苏静, 尹希杰, 丁达, 漆艳. 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[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(5): 634-640.
- SU Jing, YIN Xijie, DING Da, QI Yan. Determination on compound specific carbon isotopes of trace benzenes in water by purge and trap/gas chromatography combustion-isotope ratio mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2023, 42(5): 634-640(in Chinese).
- [15] NASSERY H R, SHAHSAVARI A A, VOGT C, KÜMMEL S, KUNTZE K, KHODAEI K, NIKPEYMAN Y, RICHNOW H H. Source differentiation of BTEX compounds in groundwater contaminated due to refinery activities[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 366: 121-893.
- [16] 张金海, 朱旭东, 郑义. 我国国家安全治理研究述评[J]. *情报杂志*, 2020, 39(10): 6-12.
- ZHANG Jinhai, ZHU Xudong, ZHENG Yi. Review of China's national security governance research[J]. *Journal of Intelligence*, 2020, 39(10): 6-12(in Chinese).
- [17] SESSIONS A L. Isotope-ratio detection for gas chromatography[J]. *Journal of Separation Science*, 2006, 29(12): 1 946-1 961.
- [18] WERNER R A, BRAND W A. Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2001, 15(7): 501-519.
- [19] ROBERTS P, FERNANDES R, CRAIG O E, LARSEN T, LUCQUIN A, SWIFT J, ZECH J. Calling all archaeologists: guidelines for terminology, methodology, data handling, and reporting when undertaking and reviewing stable isotope applications in archaeology[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2018, 32(5): 361-372.
- [20] LEVITT N P. Sample matrix effects on measured carbon and oxygen isotope ratios during continuous-flow isotope-ratio mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2014, 28(21): 2 259-2 274.
- [21] CARTER J F, BARWICK V J. Good practice guide for isotope ratio mass spectrometry[J]. FIRMS Network, 2011, 48.
- [22] 王震环. 纯苯市场持续向好[J]. *中国石油石化*,

- 2016(11): 41-44.
- WANG Zhenhuan. Pure benzene market continues to improve[J]. *China Petrochem*, 2016(11): 41-44(in Chinese).
- [23] 王革, 王楚厦, 于春梅. 我国纯苯市场产能井喷式扩张存隐忧[J]. *化学工业*, 2010, 28(6): 28-31, 36.
- WANG Ge, WANG Chuxia, YU Chunmei. Excess production output in China benzene market and its problems concerned[J]. *Chemical Industry*, 2010, 28(6): 28-31, 36 (in Chinese).
- [24] 詹碧华. 焦化苯精制生产工艺改造[J]. *山东化工*, 2024, 53(7): 182-184, 190.
- ZHAN Bihua. Renovation of coking benzene refining production process[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2024, 53(7): 182-184, 190(in Chinese).
- [25] VIETH A, WILKES H. Deciphering biodegradation effects on light hydrocarbons in crude oils using their stable carbon isotopic composition: a case study from the Gullfaks oil field, offshore Norway[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(3): 651-665.
- [26] CHENG P, XIAO X, GAI H, LI T, ZHANG Y, HUANG B, WILKINS R W T. Characteristics and origin of carbon isotopes of *n*-alkanes in crude oils from the western Pearl River Mouth Basin, South China Sea[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 67: 217-229.
- [27] SUTO N, KAWASHIMA H. Global mapping of carbon isotope ratios in coal[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 167: 12-19.
- [28] 刘耘. 非传统稳定同位素分馏理论及计算[J]. *地学前缘*, 2015, 22(5): 1-28.
- LIU Yun. Theory and computational methods of non-traditional stable isotope fractionation[J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 1-28(in Chinese).
- [29] 杨卫娟, 周君. 浅析粗苯预处理技术[J]. *化工管理*, 2017(15): 142-143.
- YANG Weijuan, ZHOU Jun. Analysis on pretreatment technology of crude benzene[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2017(15): 142-143(in Chinese).
- [30] 李涛. 炼化企业纯苯产业发展现状及分析[J]. *炼油与化工*, 2024, 35(6): 24-27.
- LI Tao. Development status and analysis of pure benzene industry in refining and chemical enterprises[J]. *Refining and Chemical Industry*, 2024, 35(6): 24-27(in Chinese).
- [31] 禹华. 国内纯苯生产及其下游产业链发展现状[J]. *合成纤维工业*, 2017, 40(4): 45-49.
- YU Hua. Development situation of pure benzene production and down-stream industrial chain in China[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2017, 40(4): 45-49(in Chinese).

(收稿日期: 2025-04-19; 修回日期: 2025-09-04)