

## 辉光放电离子源质子转移反应质谱 对水中苯的分析方法研究

李建权, 沈成银, 王鸿梅, 韩海燕, 郑培超, 徐国华, 江海河, 储焰南\*  
(中科院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室,  
中科院环境光学与技术重点实验室, 合肥 230031)

**摘要:** 报告了自行研制的质子转移反应质谱(Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry, PTR-MS)装置结合动态气体提取技术直接测量水中苯浓度的新方法。 $N_2$  连续地将水溶液中的苯提取出来, 用质子转移反应质谱测量其在液面顶空中的分压强  $P$  随时间的变化关系, 从而得到苯的亨利常数  $H$  利用亨利定律就可以给出苯在水溶液中的浓度。考察了苯在提取气体及水溶液中达到平衡需要的液面高度, 测量了 28 °C 时苯的亨利常数。以此为基础测试了水中苯的浓度, 测量结果与配制的溶液浓度相一致。PTR-MS 结合动态气体提取技术测量水中苯的浓度, 检出限为 1  $\mu\text{g/L}$ 。方法可以拓展到水中其它挥发性有机物浓度的测量。

**关键词:** 辉光放电离子源; 质子转移反应质谱; 水分析; 亨利常数; 挥发性有机物; 在线检测

**中图分类号:** O646.1   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1000-0720(2009)03-010-05

苯是一种化工原料和溶剂, 广泛应用于石油化工、油漆、农药、医药等行业, 这些行业的废水中常常存在不同浓度的苯。苯是一种致癌物质, 对人体和水生物都有不同程度的毒性。美国环保局规定在饮用水中苯的最大允许浓度为 5  $\mu\text{g/L}$ <sup>[1]</sup>。目前水中挥发性有机物的分析主要是通过水溶液直接进样<sup>[1]</sup>, 液液萃取<sup>[2]</sup>, 固相萃取<sup>[3]</sup>, 膜萃取<sup>[4]</sup>, 以及顶空技术<sup>[5-7]</sup>将有机物浓缩分离以后进行检测。由于水中苯的浓度一般都比较低, 浓缩分离过程进样量大, 耗费时间长。

质子转移反应质谱(PTR-MS)<sup>[8-11]</sup>技术以及选择离子流动管质谱技术(SIFT-MS)<sup>[12]</sup>是最近 10 年发展起来的一种测量痕量挥发性有机物的新方法, 它具有直接进样, 响应时间短, 检出限低, 绝对量

测量不需要定标等优点, 已应用于实时在线监测气相中的痕量挥发性有机物浓度<sup>[13-17]</sup>。

本文采用动态气体提取技术<sup>[18]</sup>结合自行研制的质子转移反应质谱测量水中苯的亨利常数及其浓度, 研究了提取池液面高度与提取气体中苯的分压强之间的关系, 报告了苯的亨利常数, 给出了质子转移反应质谱测量水中苯浓度的线性范围和检出限。

### 1 实验装置

实验装置如图 1 所示, 主要由提取池和质子转移反应质谱两部分组成。提取池用于提取出水中的苯, 质子转移反应质谱则用于测量提取出来的苯的分压强。

收稿日期: 2007-12-26; 修订日期: 2008-03-01

基金项目: 国家自然科学基金(20577049)、中国科学院仪器研制(Y2005015)、安徽省优秀青年科技基金(06045098)和合肥物质科学研究院院长基金项目资助

作者简介: 李建权(1976-), 男, 博士研究生; E-mail: ychu@aiofm.ac.cn.

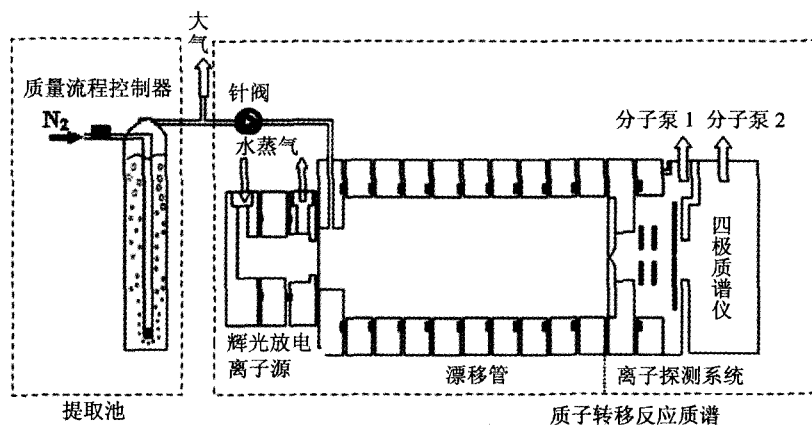


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus

### 1.1 提取池

提取池(如图 1 所示)中装满了用蒸馏水配制的苯溶液。高纯  $N_2$  (99.999%) 通过质量流量控制器(D07-15/ZM; 北京七星华创电子股份有限公司)后经烧结玻璃板上的小孔进入到水溶液中, 形成微小气泡。在小气泡上升的过程中苯从水溶液扩散进入到小气泡内, 其分压强逐渐增加, 最终与水溶液中的苯质量浓度之间达到平衡, 遵守亨利定律, 即水中苯的浓度  $\rho$  和该气泡中苯的分压强  $p$  成正比, 即  $H = \rho/p$ , 其中  $H$  是亨利常数。被  $N_2$  提取出来的苯, 一部分经过针阀控制进入质子转移反应质谱测量分压强, 其余部分排放到室外的大气中。水溶液中苯被  $N_2$  带走以后, 其浓度  $\rho$  随时间的关系为:

$$-V \frac{d\rho}{dt} = \frac{pF}{RT} = \frac{F\rho}{NRT} \quad (1)$$

其中  $V$  是液体的体积,  $F$  是通过提取池的  $N_2$  流量,  $R$  是摩尔气体常数,  $T$  是绝对温度。由式(1)以及亨利定律可知:

$$\ln\left(\frac{\rho_t}{\rho_0}\right) = \ln\left(\frac{Hp_t}{Hp_0}\right) = \ln\left(\frac{p_t}{p_0}\right) = \frac{-F}{HVRT}t \quad (2)$$

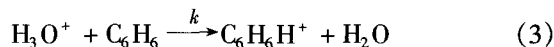
其中  $\rho_0$ 、 $p_0$  分别是测量开始时刻 ( $t = 0$ ) 水中苯的浓度和  $N_2$  中苯的分压强。在式(2)中,  $F$ ,  $V$ ,  $R$ ,  $T$  都是实验中的已知参数, 测量  $\ln(p_t/p_0)$  随时间  $t$  的变化关系, 就可以计算出亨利常数  $H$ 。

### 1.2 质子转移反应质谱装置

自行设计研制的质子转移反应质谱装置(如图 1 所示)在文献中有详细的描述<sup>[19]</sup>, 这里只简单

介绍一下装置的主要组成部分及其测量气相挥发性有机物浓度的原理。装置主要由辉光放电离子源、漂移管和离子探测系统三部分组成。辉光放电离子源用于产生反应离子  $H_3O^+$ , 漂移管是离子-分子反应区域, 用于有机物分子的离子化。漂移管末端连接差分真空腔以及离子探测系统, 质谱用于离子的识别和离子强度的探测。

辉光放电离子源由内径 2 cm 的 3 个不锈钢电极组成。水蒸气通过流量控制器进入放电腔, 在放电腔的两个电极间加 500 V 电压, 会形成辉光放电并将  $H_2O$  分子电离, 通过后续的离子-分子反应, 最终可生成稳定的  $H_3O^+$  离子。辉光放电离子源产生的  $H_3O^+$  离子经过小孔注入到漂移管, 与加入的有机物发生离子-分子反应<sup>[12]</sup>。当漂移管上游加入从水中提取出来的苯时, 将发生如下的质子转移反应:



反应速率常数  $k = 1.97 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}^{-1}$ 。漂移管中  $C_6H_6H^+$  的数密度  $[C_6H_6H^+]$  随时间  $t$  的变化关系为:

$$[C_6H_6H^+] = [H_3O^+]_0 (1 - e^{-k[C_6H_6]t}) \approx [H_3O^+]_0 [C_6H_6]kt \quad (4)$$

其中  $[H_3O^+]_0$  是  $H_3O^+$  离子在反应前的数密度。由于在漂移管中只有少量的挥发性有机物苯,  $[C_6H_6] \ll [H_3O^+]_0$ , 反应前后漂移管中  $H_3O^+$  离子的数密度相差很小。由等式(4)可以推出:

$$[C_6H_6] = \frac{[C_6H_6H^+]}{[H_3O^+]} \frac{1}{kt} \quad (5)$$

其中 $[H_3O^+]$ 是 $H_3O^+$ 离子在漂移管末端的数密度。离子在漂移管中的反应时间 $t$ ，可以通过实验测量，也可以通过 $H_3O^+$ 离子的迁移率以及漂移管中的电场强度<sup>[20]</sup>进行计算。只要测出离子强度 $i(H_3O^+)$ 和 $i(C_6H_6H^+)$ ，可由(5)式得到漂移管中 $[C_6H_6]$ ，从而可以计算 $C_6H_6$ 分压浓度。

因为漂移管内部的气体全部来自提取了水中苯的 $N_2$ ，因此 $C_6H_6$ 分压浓度在进入漂移管前后保持不变，这样，PTR-MS测得的 $C_6H_6$ 的分压浓度就是 $N_2$ 中苯的浓度，由此可以计算出 $C_6H_6$ 分压强。质子转移质谱不需要定标和对样品气体进行预处理，仪器的响应时间为秒量级，可以实时在线监测挥发性有机物的浓度。

离子探测系统由四极杆滤质器、电子倍增器以及离子计数系统组成。离子经四极滤质器进行质量分辨，并由电子倍增器放大，信号送入脉冲计数单元进行离子计数。质谱扫描与离子计数均由计算机控制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 液面高度的选择

利用气体提取法测量水中苯的浓度，按照亨利定律，必须保证苯扩散到 $N_2$ 气泡的分压强与水中苯的浓度达到平衡。为此我们选用烧结玻璃板以产生小气泡，通过增加气体与水溶液的接触面积来加快苯在气/液两相之间的平衡速度。同时通过增加气泡在水中的停留时间来使气/液两相达到平衡。实验发现 $N_2$ 的流量变化会影响气泡的数量，但是气泡的上升速度没有明显变化，因此只能通过增加液面的高度来增加气泡在水中的停留时间。

图 2 是表示相同浓度的苯溶液中烧结玻璃板距离液面高度与 $C_6H_6H^+$ 质谱信号之间的关系，从该图可以看出，随着液面高度的增加， $C_6H_6H^+$ 质谱信号逐渐变强，当烧结玻璃板距离液面的高度大于 4 cm 时，质谱信号达到最大值，表明气泡在上升过程中，苯在气/液两相中已经达到平衡。为了保证测量的精度，在以下的实验中烧结玻璃板距离液面高度都为 22.5 cm。

### 2.2 苯的亨利常数测量

由等式(2)可以看出，水中苯的初始浓度在测量亨利常数中不是必须的，选用任意一时间零点

即可以测量苯的亨利常数。图 3 是 $\ln(p_t/p_0)$ 与时间 $t$ 之间的关系，实验温度是 28 °C。对结果进行线性拟合，其相关度达到 99.965%。由此得出的亨利常数为 $1.36 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ ，与文献中报道中亨利常数 $1.36 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ <sup>[21]</sup>相一致。说明气体提取方法结合质子转移反应质谱能够准确测量挥发性有机物的亨利常数。

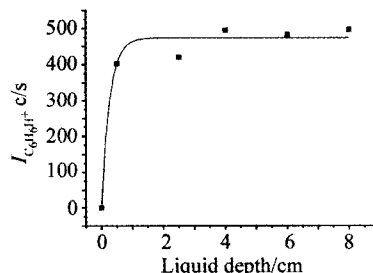


图 2 液面高度与 $C_6H_6H^+$ 信号强度的关系

Fig. 2 The intensity of  $C_6H_6H^+$  in mass spectrometry as a function of liquid depth for benzene in water

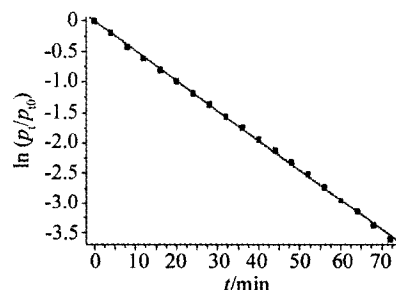


图 3  $\ln(p_t/p_0)$  随时间的变化关系

Fig. 3  $\ln(p_t/p_0)$  for benzene as dependent on time

This experiment was performed at 28 °C

### 2.3 水中苯的浓度测量方法

根据亨利定律，只要知道液体中苯的亨利常数以及液面顶空中苯的分压强，可以计算水溶液中苯的初始浓度 $C_0$ 。需要注意的是，在打开 $N_2$ 开始提取苯的瞬间，液面顶空中的苯在气/液两相之间可能未达到平衡，其分压强比平衡条件下要小， $N_2$ 提取出来的苯可能被稀释。质谱探测系统连续监测 $C_6H_6H^+$ 信号强度，经过一段时间 $t_1$ （一般为 1~2 min）， $C_6H_6H^+$ 得到最大值，随后逐渐下降。记录 $C_6H_6H^+$ 最大值时 PTR-MS 测量的苯的分压强记为 $P_0$ 。在这段时间里，提取池中的苯浓度已经

开始成指数下降。由等式(2)及亨利定律可知:

$$\rho_{t_1} = \rho_0 e^{\frac{-F}{HVRT_1}} = P_0 \times H \quad (6)$$

因此水溶液中苯的初始浓度为:

$$\rho_0 = P_0 \times H \times e^{\frac{-F}{HVRT_1}} \quad (7)$$

在上面的实验中,我们测量的水中苯的初始质量浓度为 71.9  $\mu\text{g/L}$ ,与配制的质量浓度 70.4  $\mu\text{g/L}$ 之间的相对误差仅为 2.1%。

#### 2.4 苯的浓度检出限

为了检验质子转移反应质谱结合动态气体提取技术测量水中苯的质量浓度的线性范围和测量下限,我们利用以上介绍的方法测量 70.4  $\mu\text{g/L}$ 的苯溶液在 38 mL/min 的  $\text{N}_2$  提取过程中的浓度变化。实验结果表明:70.4 ~ 1  $\mu\text{g/L}$ 之间,测量值与配置的溶液浓度之间的相对误差小于 30%。

质子转移反应质谱结合动态气体提取技术测量水中苯的浓度,其检测下限与质子转移反应质谱测量气相中苯的分压强的探测下限有关。质子转移反应质谱装置的探测下限正在进一步改进中,水中苯的探测下限有望进一步降低。

#### 3 结论

质子转移反应质谱结合动态气体提取技术也可以拓展到水中其它挥发性有机物浓度的测量。在已知亨利常数的情况下,一次测量的时间约 3 min。同时该方法还具有探测灵敏度高,仪器操作简便,绝对量测量不需要定标等优点,适用于环境水样的快速定量分析。

亨利常数随环境水样及温度不同而有差别,对于同一温度和水样,亨利常数不随浓度变化而变化。因此若待测水样中有机物的浓度比较高,利用以上描述的方法可直接测量亨利常数及其浓度;若待测水样中有机物的浓度比较低,可同时取两份待测水样,一份水样加入待测有机物,配制浓度较高的有机物水溶液,测量亨利常数;另外一份水样测量液面顶空有机物的分压强,从而得到水中有机物的浓度。

#### 参考文献

- [1] Kubinec R, Adamuscin J, Jurdakova H *et al.* J Chromatogr A, 2005, 1084(1-2): 90
- [2] Tor A. J Chromatogr A, 2006, 1125(1): 129
- [3] Ridgway Kathy, Lalljie Sam P D, Smith Roger M. J Chromatogr A, 2006, 1124(1-2): 181
- [4] Zhang Jie, Su Tao, Lee Hian Kee. J Chromatogr A, 2006, 1121(1): 10
- [5] Tolgyessy Peter, Hrivnak Jan. J Chromatogr A, 2006, 1127(1-2): 295
- [6] Zhao Ru-song, Lao Wen-jian, Xu Xiao-bai. Talanta, 2004, 62(4): 751
- [7] Tor Ali, Aydin M Emin. Anal Chim Acta, 2006, 575(1): 138
- [8] Lindinger W, Hansel A, Jordan A. Int J Mass Spectrom, 1998, 173(3): 191
- [9] Lindinger W, Hansel A, Jordan A. Chem Soc Rev, 1998, 27(5): 347
- [10] de Gouw J, C Warneke. Mass Spectrom Rev, 2007, 26(2): 223
- [11] 金顺平, 李建权, 韩海燕等. 化学进展, 2007, 19(06): 996
- [12] 王天舒, 光谱学与光谱分析, 2006, 26(4): 747
- [13] Shaw S L, Mitloehner F M, Jackson W *et al.* Environ Sci Technol, 2007, 41(4): 1310
- [14] Rogers T M, Grimsrud E R, Herndon S C *et al.* Int J Mass Spectrom. 2006, 252(1): 26
- [15] Aprea E, Biasioli F, Gasperi F *et al.* Flavour Frag J, 2006, 21(1): 53
- [16] Rinne J, Ruuskanen T M, Reissell A *et al.* Boreal Environ Res, 2005, 10(5): 425
- [17] Ruuskanen T M, Kolari P, Back J *et al.* Boreal Environ Res, 2005, 10(6): 553
- [18] Leroi J C, Masson J C, Renon H *et al.* Ind Eng Chem Proc Design Dev, 1977, 16(1): 139
- [19] 李建权, 沈成银, 王鸿梅等. 分析化学, 2008, 36: 132
- [20] Warneke C, van der Veen C, Luxembourg S *et al.* Int J Mass Spectrom, 2001, 207(3): 167
- [21] Wasik S P, W Tsang. J Phys Chem, 1970, 74: 2970

#### Study on detection of benzene in water using proton transfer reaction mass spectrometry with a glow discharge ion source

LI Jian-quan, SHEN Cheng-yin, WANG Hong-mei, HAN Hai-yan, ZHENG Pei-chao, XU Guo-hua, JIANG Hai-he and CHU Yan-nan\* (Laboratory of Environment Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Key

Laboratory of Environmental Optics & Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031), Fenxi Shiyanshi, 2009, 28(3): 10 ~ 14

**Abstract:** A new method for determination of benzene in water is presented by using a dynamic approach combined with the stripping cell directly to a proton transfer reaction mass spectrometer (PTR-MS). A flow of pure N<sub>2</sub> bubbling through a solution continuously stripped benzene in water and the partial pressure of benzene in headspace of water was measured by PTR-MS. The Henry's law constant (HLC) was investigated through recording the partial pressure of benzene dependence on time. The concentration of benzene in water was obtained by the HLC and the partial pressure of benzene in headspace of water through Henry's Law. Experiments tested the equilibrium of benzene components between gas-bubbles and water as a function of liquid depth; The HLC of benzene was measured at 28 °C. The validation of this method was demonstrated by measuring the known concentration of benzene in water. Our PTR-MS coupling the stripping cell has the limits of detection as low as 1 µg/L for benzene in water. The method described has fast response, low limit of detection and high sensitivity, and can be extended to other VOCs analysis in water.

**Keywords:** Glow discharge ion source; Proton transfer reaction mass spectrometry; Water analysis; Henry's law constant; Volatile organic compounds; On-line monitoring

## 第四届全国实验室管理科学研讨会征文通知 (第一轮)

由中国分析测试协会主办、《分析试验室》编辑部承办的“第四届全国实验室管理科学研讨会”定于 2009 年 7 月在甘肃省兰州市召开。

会议内容包括实验室管理科学、实验室认证认可、实验室比对、实验室信息管理系统(LIMS)、实验室仪器设备运行及考核、实验室技术人员培训等有关方面的学术研讨。会议将邀请有关专家做大会报告, 欢迎全国各行业的实验室管理人员及实验室科研工作人员参加会议。

会议征文请在 2009 年 5 月 31 日前通过邮局邮寄、电子邮件发送到会议筹备组(三日内收到筹备组的回复邮件方为发送成功), 并注明联系人、详细通信地址、联系电话、传真号码及 e-mail 地址。征文经专家审稿后部分录用征文可在《分析试验室》期刊上正式发表。

欲参加会议的各界人士, 也请于 2009 年 5 月 31 日前与会议筹备组联系, 以便继续为您寄发下一轮通知。

**筹备组地址:** 100088 北京新外大街 2 号《分析试验室》编辑部实验室管理会议筹备组

**电话:** 010-82241919, 82013328; **传真:** 010-82013328

**E-mail:** ana-info@263.net

**联系人:** 孙臣良 田春霞

中国分析测试协会  
2009.1.4