

表 3 大气样品的实测结果

样品点	样号	日期	测得值*				样品点	样号	日期	测得值			
			Mn	Ni	Cr	Fe				Mn	Ni	Cr	Fe
北 兴 安		1980 年					古 城						
	1	6 月 7 日	35.9	—	—	342.5		1	6 月 16 -17 日	20.8	—	—	337.9
	2	6 月 8 日	52.2	—	—	634.4		2	6 月 18 日	30.5	—	—	407.1
	3	6 月 11 日	54.2	4	—	107.1		3	6 月 19 日	20.2	—	—	102.9
	4	6 月 13—14 日	44.0	3	—	100.2		4	6 月 20 日	31.9	—	—	571.4

* 含量为取样量 100m³ 内的微克数

硝酸液(以下同绘制校准曲线(2)),方法回收率及样品测定结果见表 2 和表 3。

四、结果与讨论

两种方法所绘制的校准曲线非常靠近,它们——Mn、Ni、Cr、Fe 的相关系数与回归系数分别

为 0.995、0.0032、0.995、0.0018、0.994、0.0132、0.994、0.043 在制作校准曲线时,将各元素配成混合液或将标准液滴在滤膜上均可。

承蒙段风瑞副研究员对本文提供了宝贵意见,特此致谢。

薄层扫描法测定大气飘尘中苯并[a]芘

赵炳成 张 玥

(中国医学科学院卫生研究所)

应用快速法提取样品和薄层扫描技术比洗脱斑点法测定苯并[a]芘(简称 BaP)简易、安全。此法 3 小时可分析 6 个提取样品,方法回收率 95% 以上,最低可检量为 1 毫微克 BaP。

实 验

1. 仪器和试剂

MPF-4 型荧光分光光度计(附有薄层扫描装置)或 CS-910 型双光束薄层扫描仪。其它仪器和试剂与斑点洗脱荧光法相同。

2. 操作步骤

(1) 真空升华法或粘附法提取样品 用直径 13 毫米的打孔器在飘尘样品上打孔取样,将样品放在粘有聚四氟乙烯片(与样品面积相同)的玻璃板上,再将醋酸纤维素薄层板(每块 20×20 厘米玻璃板用 4 克醋酸纤维素,12 毫升乙醇混匀涂制)放在样品上(薄层与样品接触)两边用夹子固定,放入有乙醚的层析缸内,展开剂上升 5 厘米,取出风干,如此进行 4 次,飘尘上的多环芳烃被乙醚洗提至薄层板上,呈一棕色条带。

(2) 薄层分离 用毛细管将升华提取的样品液全部或一部分在板上作点状点样,斑点小于 4 毫米,同时点 BaP 标准液作为对照。将板放入层析缸中进行展开(展开剂为甲醇:乙醚:水 4:4:1),展至 15 厘米处取出薄层板于紫外灯下,用针划出标准斑点和相对位置的样品斑点。

(3) 薄层扫描测定 将样品板放在有薄层扫描的附件中,选择激发波长 368nm,发射波长 400、405 和 410nm 进行扫描(或将板放在薄层扫描仪中,选择激发波长 368nm,发射波长 450nm)以荧光强度积分值进行计算 BaP 含量。

(4) 计算 按基线法列下式算出定量相对荧光强度和样品中的 BaP(微克)

相对荧光强度

$$F = F_{405} - \left(\frac{F_{400} + F_{410}}{2} \right) \quad (1)$$

BaP 含量(微克/100 米³)

$$= \frac{F_{\text{样品}} \cdot M \cdot R \cdot S \cdot 100}{F_{\text{标准}} \cdot V} \quad (2)$$

$F_{\text{样品}}$ 是样品斑点扫描积分值; $F_{\text{标准}}$ 是标准斑点

表 1 斑点面积对扫描定量的影响

BaP 量 (微克)	点样形状	斑点面积 (毫米 ²)	样品数	平均值 (荧光强度)	标 准 差		相对偏差 (%)
					荧光强度	BaP (微克)	
0.5	圆点	7	6	130.20	4.46	0.016	3.74
0.5	长条	40	6	420.28	95.50	0.114	22.72
0.5	圆点	7	6	130.50	8.73	0.033	6.69
0.5	长条	30	6	215.72	50.54	0.117	23.43
0.5	圆点	7	30	132.56	12.40	0.047	9.35

扫描积分值; M 是标准斑点的含量(微克); R 是提取液总量和点样量的比值; V 是标准状态下的采气体积(米³); S 是采样面积与提取样品面积的比值。

它斑点分开, 经薄层扫描后的斑点谱峰可分离到基线。斑点洗脱后与标准 BaP 的激发光谱和发射光谱

表 2 两种方法测定实例结果的比较

编号	城市大气飘尘样品 BaP (微克)			农村室内烟尘样品 BaP (微克)	
	扫描法 (CS-910) A	扫描法 (MPP-4) B	洗脱 法 C	扫描法 (CS-910) D	洗脱 法 E
1	0.02	0.01	0.02	1.51	1.81
2	0.07	0.05	0.06	0.18	0.18
3	0.23	0.22	0.17	0.13	0.13
4	0.17	0.08	0.16	1.98	1.98
5	0.37	0.37	0.38	1.31	1.20
6	0.30	0.30	0.24	1.53	1.49
7	0.69	0.62	0.47	0.33	0.32
8	0.09	0.20	0.08	0.43	0.40
9	0.04	0.06	0.11	2.51	2.88
10	0.24	0.21	0.18	0.65	0.62
11	0.06	0.05	0.07	0.05	0.05
12	0.23	0.24	0.20	0.05	0.08
13	0.04	0.10	0.07	1.89	1.80
14	0.05	0.13	0.10	1.94	2.22
15	0.25	0.25	0.24	1.47	1.48
16				0.85	0.66
平均	0.19	0.19	0.17	1.05	1.08

(下转第55页)

结果与讨论

1. 斑点面积对扫描定量的影响

一组板点样呈圆点, 一组板点样呈长条(1 厘米), 每个点含 0.5 微克 BaP, 经展开后进行薄层扫描定量, 结果见表 1。

表 1 结果表明点样形状不同, 斑点展开面积不同, 扫描结果有明显差异。圆点样平均值很接近, 精密密度为 0.016—0.047 微克(当 BaP 含量为 0.5 微克时), 相对偏差为 <9.35%, 条状点样精密密度较差, 相对偏差为 23% 左右。条状点样长度不同, 结果也不同。因此定量测定时应注意点样形状和面积。

2. 两种方法提取效果的比较

在一张带有飘尘的滤纸上, 用打孔器切割相同面积的样品, 每个样品上滴加 0.4 微克 BaP 标准液, 用升华法和粘附法各提取 6 个样品, 进行全过程回收实验并进行比较, 结果表明升华法的平均回收率为 99.90%, 精密密度为 3.87, 相对偏差为 3.87%。粘附法平均回收率为 95%, 相对偏差为 12.52%, 精密密度为 11.89, 稳定性不如升华洗脱法, 但此法简易、快速。

薄层分离效果: 薄层分离样品的 BaP 斑点与其

LH-I 型大气飘尘多级单孔冲击式采样器科研成果鉴定会在京召开

中国科学院环境化学研究所和力学研究所联合研制的 LH-I 型大气飘尘多级单孔冲击式采样器科研成果鉴定会于 1982 年 12 月 1—2 日在北京召开。邀请京内、外 13 个有关单位、30 多名代表参加了鉴定。鉴定小组一致认为, 该采样器的研制在国内首

次为大气飘尘不同粒度的分割提出了可靠的理论依据和计算公式, 填补了我国采样器设计理论上的一项空白。同时对采样器的标定方法和装置给予充分地肯定。该标定法可以定量地反映出采样器每一级的性能, 便于各类采样器互相比较。(本刊讯)

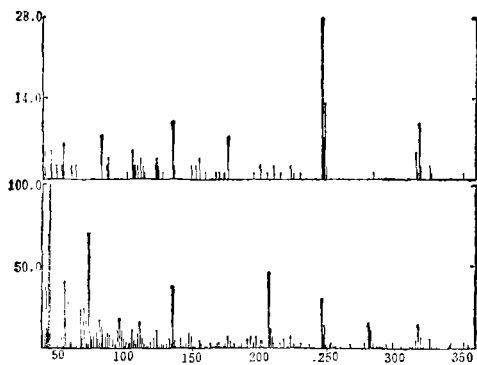


图5 2465 质谱(下)与自动扣除本底的谱(上)

由计算机自动扣除本底(图5)。在色谱操作期间,质谱反复扫描采得的所有质谱图全部扣除本底后可以重建一张扣过本底的总离子流图,使基线下降,信噪比提高,分离改善。在扣除本底的重建总离子流上作三甲萘的逆检索可以找到五个三甲萘峰,扣本底前只能检出其中的三个。

1974年 Biller 和 Biemann 提出了一种称为极值化质量色谱 (Maximizing Mass Chromatogram) 的算法^[9],它计算某一质量数范围内的全部质量色谱图,在每一保留时间留下那些在质量色谱图上具有极大值的离子,扣除此时并不出现极大值的干扰物及柱流失物的离子,重新得到了一张分辨非常好的色谱图,可应用于不完全分离色谱峰的分辨或被干扰峰或柱流失掩盖掉的小峰测定,特别适用于复杂混合物的 GC/MS 实时数据处理(见图6)。由图6可见 2346 与 2351 峰的分辨获得了很大的改善。

6. 我们应用上述计算机数据处理技术对

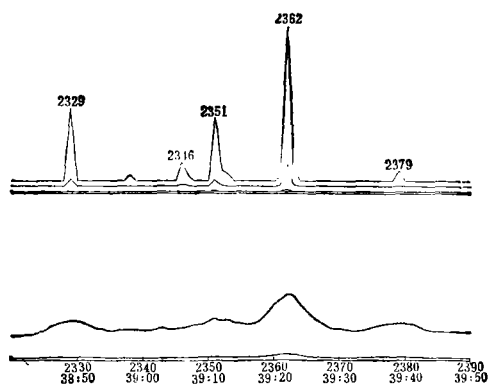


图6 Biller-Biemann 重建极值化质量色谱图(上)

北京东单表层土正己烷提取物作了毛细管 GC/MS 测定,从部分流出物中快速鉴定出二甲苯、三甲苯、三氯苯、甲基苯并噁唑、呋喃、二甲萘、氧蒎、三甲萘、蒎、甲基氧蒎、蒎、邻苯二酸酯、芘、萤蒎、DDE等30多种污染物。由于未经化学前处理,提取液中的很多干扰物造成色谱峰的分离不够理想,但数据系统还是能迅速地作出初步鉴定,若仅靠手工完成同样的任务,工作量将是非常大的。先进的计算机数据处理系统已成为当今 GC/MS 监测环境中复杂样品所必需的手段了。

参 考 文 献

- [1] Alford, A: *Biomed. Mass Spectr.*, 2, 229(1975).
- [2] Alford, A.: *Biomed. Mass Spectr.*, 4, 1(1977).
- [3] Alford, A.: *Biomed. Mass Spectr.*, 5, 259(1978).
- [4] Safe, S., Hutzinger, O.: *Mass Spectrometry of Pesticides and Pollutants*, CRC Press, Inc., 1973.
- [5] 季欧,质谱, 1, 22(1980).
- [6] 蒋可,环境科学丛刊, 2(32), (1982).
- [7] 侯旅宁,质谱, 1, 42(1980).
- [8] 王极德,环境科学丛刊, 8, 7(1981).
- [9] Biller, J. E. et al., *Analytical Letters*, 7, 515(1974).

(上接第 76 页)

谱图完全一致。

3. 两种方法测定实例结果的比较

取二个城市大气飘尘样品 15 份,宣威农村地区烟尘样品 16 份,用真空升华法提取相同面积的两份样品,分别用斑点洗脱荧光法,斑点直接扫描法(MPF-4 型和 CS-910 型薄层扫描仪)进行定量测

定。结果见表 2。

表 2 结果表明两种方法测定的平均值是一致的。经统计计算相关系数: A 与 c 法的相关系数为 0.961; b 与 c 法的相关系数为 0.939; D 与 E 法的相关系数为 0.988。相关系数均接近 1,相关性很好,说明薄层斑点直接扫描法可以代替斑点洗脱液荧光法,此法简单、快速、回收率高、安全。