

表 5 土壤分析结果 (ppm)

样品编号	WFD-Y3 测定结果*	日立170-70 测定结果*	中子活化测 定结果**
1	1.40±0.20	1.75±0.05	1.65±0.08
2	1.74±0.44	1.80±0.10	1.59±0.13
3	3.90±0.10	3.95±0.05	4.13±0.66
4	2.53±0.37	2.50±0.50	3.21±1.08
5	1.57±0.17	1.42±0.28	1.38±0.04
6	19.2±1.0	16.0±2.2	15.1±0.4
7	19.4±2.6	18.3±1.9	18.2±0.4
8	1.83±0.17	1.80±0.20	1.68±0.05
9	4.45±0.05	4.15±0.35	4.23±0.10
10	2.25±0.15	2.33±0.23	2.06±0.09

* 表中数据为 2—5 次测量之平均值。

** 数据取自屠树德等, 仪器中子活化法测定土壤中常量与微量元素(待发表)。

本工作得到我所 X 光荧光光谱组帮助, 桂林地区环保所鄂培须同志参加部分实验, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Osborne, A. C. et al., *Proc. Soc. Analyt. Chem.*, 9, 198 (1972).
- [2] Lu, K. L., et al., *Anal. Chim. Acta*, 106, 319 (1979).
- [3] 马怡载、张文涛、徐国珍, 分析化学, 8, 462 (1980).
- [4] Lvov, B. V., *Spectrochimica Acta*, 33B, 153 (1978).

环境样品中苯并 (k) 荧蒽的分离与鉴定

赵 振 华

(北京市环境保护科学研究所)

据过去二十年来发表的资料证明, 苯并 (k) 荧蒽 (BkF) 是大气飘尘中多环芳烃类化合物 (PAH) 的一个主要成份, 又是世界卫生组织规定的饮用水中必测的六种 PAH 之一。BkF 的重要同分异构体是苯并 (a) 芘 (BaP) 其致癌作用最强; 苯并 (b) 荧蒽 (BbF), 次之; 苯并 (c) 芘 (BeP) 与 BkF, 无致癌作用(或尚属疑问)。但由于其化学性质相近, 在分析中相互干扰, 因而对这四个化合物的分离与鉴定是 PAH 分析中的一个重要而又困难的课题。

我们对北京某焦化厂大气飘尘和水样的分析中, 对 15 种主要的 PAH 进行了鉴定, 根据样品的气相色谱图和高压液相色谱图判断, 在相当于 BkF 和 BbF 的保留时间有一个很大的色谱峰, 但由于国内目前缺乏 BkF 和 BbF 的标样, 因此, 不能作进一步的研究。我们选用国内最新合成的新型高温液晶的气相色谱-质谱联用法 (GC-MS) 和纸层析-荧光

光谱法, 对此未知的主要组份进行判定, 经确认该组份有 BkF 存在, 现将方法和结果报告如下。

仪 器 与 方 法

一、气相色谱法

1. Dexsil 300 填充柱

仪器: Perkin-Elmer 3920 B 型; 检测器: FID; 不锈钢柱: 长 4 米、内径 2 毫米, Dexsil 300/Chromsorb W (HP) 80—100 目 = 5/100 (W/W); 柱温: 初始温度 165℃, 保持 2 分钟, 程序升温 4℃/分, 最终温度 295℃; 注入温度: 350℃; 检测器温度: 350℃; 载气: N₂, 80 磅/时², 23 毫升/分; 空气: 28 磅/时², 240 毫升/分; 氢气: 14 磅/时², 31 毫升/分; 记录仪: HITACHI QD 25 型。

2. 高温液晶柱

仪器、检测器、记录仪: 同上; 玻璃柱: 长

3 米、内径 2 毫米; BPhBT:BBOBT (4:1)/Chromosorb W HP (80-100目) = 2.5/100 (W/W); 柱温: 270℃; 注入口温度: 350℃; 检测器温度: 350℃; 载气: N_2 , 30 磅/时⁴, 31.6 毫升/分; 空气: 28 磅/时², 240 毫升/分; 氢气: 14 磅/时², 31 毫升/分。

二、GC-MS 法

仪器用 LKB2091 型, 担体与固定液同高温液晶柱法, 玻璃柱长 2 米, 内径 2 毫米, 载气(氦气)流速为 30 毫升/分, 柱温为 280℃, 分离器温度是 290℃, 离子源温度 290℃, 电离电压 70 离子伏, 将浓缩好的样品 1-4 微升注入 GC-MS, 对所鉴定的总离子流色谱峰进行质谱扫描。

三、纸层析-荧光光谱法

浓缩好的样品萃取液用柱层析法^[1]收集 3-7 环的 PAH, 经浓缩后用纸层析法分离, 自制乙酰化层析滤纸, 展开剂用乙醇: 甲苯: 水(17:4:4), 于暗室中展开后剪下不同 Rf 值的层析点, 以甲醇洗提, 用 RF-502 自记荧光分光光度计测定, 相应于苯并(k) 荧蒽层析点的 Rf 值为 0.2, 测定此层析点的激发光谱时, 发射光波专用 286 毫微米; 测定发射光谱时, 激发光波长用 410 毫微米, 两种光谱都用校正光谱扫描。

四、采样

空气样品用 CyQ-06 型高容量飘尘采样器, 流量为每小时 60 立方米, 飘尘用超细玻璃纤维滤膜收集(有效面积 25 × 20 厘米), 采样点在焦化厂焦炉作业区, 采得的样品用环己烷在索氏提取器内于沸水浴中连续萃取 12 小时, 用旋转真空浓缩器浓缩定容。

水样采自焦油车间的冷却水, 采样后立即用中速滤纸过滤, 每升水样用 100 毫升环己烷萃取二次(每次用 50 毫升), 共萃取 20 升水样, 合并萃取液用旋转真空浓缩器浓缩至 20 毫升。

五、试剂

BaP、BeP 等 PAH 标样为 Aldrich 公司产品

所用有机溶剂均为分析纯级, 北京化工厂出品, 用前经重蒸。

结果与讨论

我们用 Dexsil 300 填充柱气相色谱法对飘尘样品和水样的萃取浓缩液进行了良好的分离, 结果如图 1 和图 2 所示, 气样和水样的主要成份基本上相同, 它们是蒽、蒽、菲、荧蒽、芘、苯并(b) 蒽、苯并(a) 蒽、蒽、蒽、BaP、BeP、芘、二苯并蒽、茚并(1, 2, 3-cd) 芘和苯并(ghi) 芘等, 这些组份用标样对照以不同 GC 条件加以确证, 由图 1 和图 2 可以看出: 在 BaP + BeP 组份出现之前有一个很大的色谱峰, 由于我们没有标样无法直接定性, 但根据其相对保留时间, 对照 Lao 等

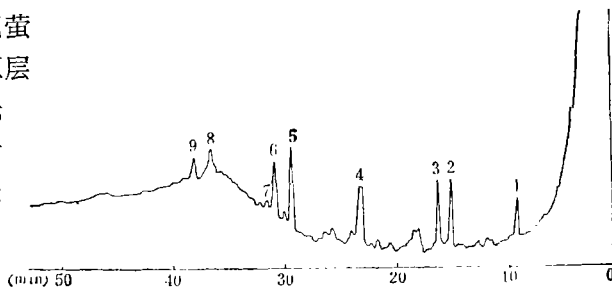


图 1 水样环己烷萃取液的气相色谱图

1. 菲+蒽 2. 荧蒽 3. 芘 4. 苯并(a) 蒽+蒽 5. 未知峰
6. BaP + BeP 7. 芘 8. 茚并芘+二苯并蒽 9. 苯并(ghi) 芘

的工作^[2], 这一色谱峰可能是苯并荧蒽类。有报道在实际样品的测定中发现的苯并荧蒽, 大多为 BkF^[2], 有报道^[4]主要是 BbF, 有报道^[5,6] 两者都有。因此对我国实际样品中这一主要组份加以确证是有意义的。

用 Dexsil 300 气相色谱法对蒽与菲、蒽与苯并(a) 蒽、BaP 与 BeP 均无法区分, 即使使用高效毛细管柱^[4-6], 或高压液相色谱法^[7]

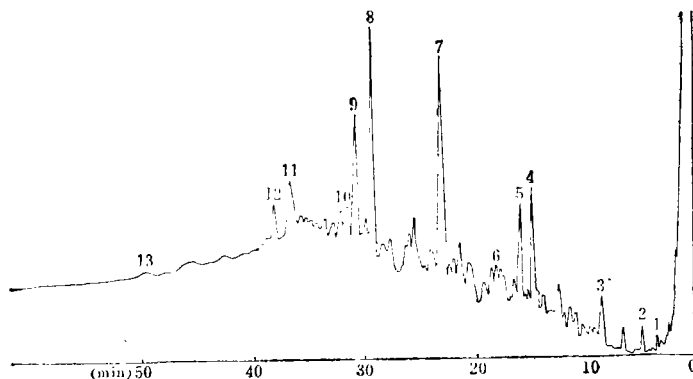


图 2 飘尘样品的气相色谱图

1. 蒽 2. 芴 3. 菲+蒎 4. 萤蒎 5. 芘 6. 苯并(b)芴 7. 苯并(a)蒎+蒎 8. 未知峰 9. BaP + BeP
10. 芘 11. 茚并芘 12. 苯并(g,h,i)芘 13. 羧苯

都没有满意的结果。Janini 等用高温液晶固定相做了大量工作^[8], 对 PAH 标样进行了良好的分离。我们用中国科学院煤炭化学研究所新近研究成功的高温液晶 BPhBT 与 BBoBT 混合担体, 对 PAH 的同分异构体做气相色谱分析, 进行了成功的分离。图 3 是对

PAH 标样的分析结果, 由图中可以看出, 苯并(a)蒎与蒎, BaP 与 BeP 都得到了完全的分离。图 4 是用此法对飘尘样品的分析结果, 对原来用 Dexsil 300 无法区分的上述异构体都进行了很好的分离, 在 BeP 前的未知色谱峰仍表现为一个主峰, 说明它可能是一个化合物*。在此基础上, 我们与质谱联用, 对此未知峰以及前面的苯并(a)蒎和 BeP 后面的

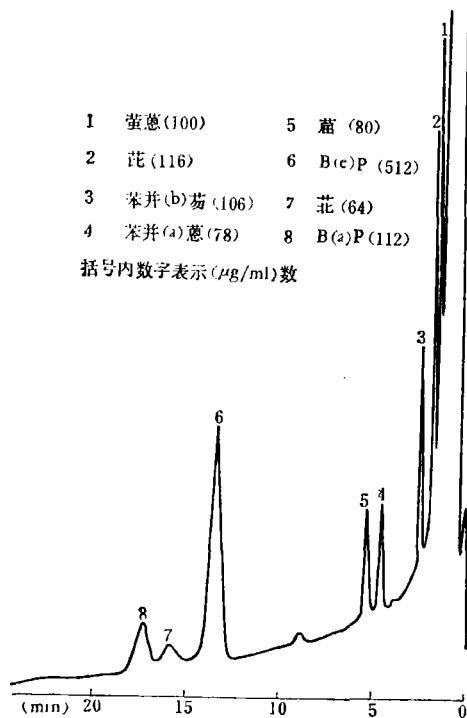


图 3 标准 PAH 的色谱图

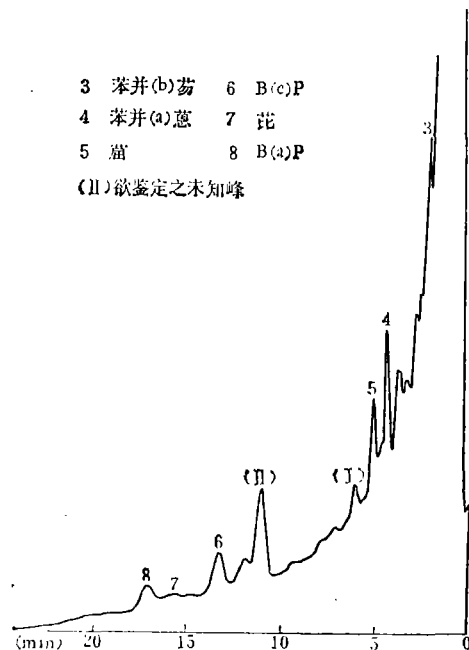


图 4 飘尘样品的色谱图

* 我们最近用毛细管色谱-质谱的方法证明, 样品中除 BkF 外尚有 BbF, 说明所用的高温液晶不能将 BkF 与 BbF 分离。

进行质谱扫描,结果证明苯并(a)蒽和 BeP 的质谱图均与它们的标准质谱图相符,而此未知峰的质谱图与 BkF 的标准质谱图相符,结果见图 5。但由于 BkF 与 BbF 的质谱图差异不大,故尚难判定它是苯并萤蒽中的那一种异构体,只能确定为苯并萤蒽类化合物。

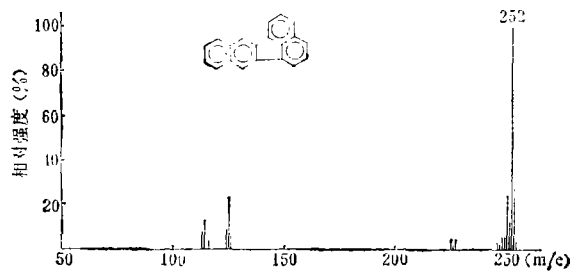


图 5 未知峰的质谱图

苯并萤蒽类异构体的荧光光谱图有显著差别,它们各有特点,因而用薄层-荧光法是分析 PAH 的另一类重要技术。然而 BkF 与 BaP 却有着极为相似的荧光激发光谱和荧光发射光谱,所以在这类分析中必须用层析法将 BkF 与 BaP 完全分离,否则这两种化合物将相互严重干扰^[9],我们所选用的纸层析法可对样品中的几个主要组份作较好的分离,特别是能很好分离 BaP 和 BkF。BkF 的 Rf 值约 0.2, BaP 的 Rf 值为 0.05。我们的实际样品用所选纸层析体系展开后, Rf 值为 0.2 层析点的荧光激发光谱和发射光谱与文献中的 BkF 标准图谱完全相同,也没有发现显著与 BbF 荧光图谱相似的层析点, Rf 值为 0.05 层析点的荧光激发光谱和发射光谱与 BaP 的标准图谱完全相同。汇集 Rf 值 0.2 层析点的甲醇提取液,浓缩后做气相色谱分析,其相对保留时间与原样品中未知峰的保留时间相同。由此确证样品的气相色谱图中 BeP 前的未知峰主要为 BkF。飘尘样品与水样的结果相似,未知峰亦含 BkF。

假设 BkF 与 BeP 的响应值相同,按下式可计算得 BkF 与其它同分异构体在我们所采飘尘样品中的含量。计算公式是:

$$\text{PAH 含量(微克/100 米}^3\text{)} = \frac{C \times V_1 \times 100}{D \times H \times F}$$

式中, C——被测样品的浓度(微克/毫升); D——样品萃取液总体积与浓缩后体积的比值; V₁——样品萃取液总体积; H——采样时间(小时); F——采样器流量。

所得结果见表 1。

表 1

PAH	飘尘中的含量 (μg/100m ³)
苯并(a)蒽	116.1
蒽	84.0
BkF	247.0
BeP	103.7
BaP	69.2

由于没有 BkF 标样,这种推算只供参考,但可看出 BkF 在样品中所占的比重是很大的,这在样品的色谱图中已给人深刻的印象,因此在用其它方法分析这类样品中的 BaP 时,必须注意 BkF 的干扰问题。

GC-MS 分析承王明耀同志提供,洪伟雄、支彦平、田德海等同志参加部分实验工作,在此致谢。

参 考 文 献

- [1] Wang, T. P. et al., Zbl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig., B157, 145(1973).
- [2] Lao, R. C. et al., Anal. Chem., 45, 908(1973).
- [3] Cautreels, W. et al., Atmos. Environ., 10, 447 (1976).
- [4] 田畑哲一等, 大气污染学会誌, 14, 11 (1979).
- [5] Björseth, A. et al., Atmos. Environ., 13, 45 (1979).
- [6] Björseth, A. et al., Sci. of the Total Environ., 13, 71(1979).
- [7] Thomas, R. S. et al., Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, 2nd International Symposium on Analysis, Chemistry and Biology, p. 9 (1978).
- [8] Janini, G. M. et al., Anal. Chem., 48, 1879 (1976).
- [9] Sawiki, E. et al., Anal. Chem., 36, 497(1964).