

高速液相色谱分析大气飘尘中的多环芳烃

钟晋贤 李洪海 张凤珠

(中国科学院环境化学研究所)

我们采用国产 SY-01 型高速液相色谱仪, 用 UV-254 检测器, 固定相采用国产 YWG-CH 键合十八烷基的微粒硅胶 (10 微米), 在没有梯度淋洗情况下分出了十一种化合物, 对北京某焦化厂等几处污染区上空的飘尘进行了初步定量分析。苯并(a)芘(BaP) 检测最低限为 10 毫微克。

实 验

一、仪器和试剂

北京分析仪器厂出的 SY-01 型高速液相色谱仪, UV-254 检测器。

甲醇、苯: 分析纯, 北京化工厂。

萘: 色谱纯, 天津试剂二厂

萤蒽、苯并(e)芘: 医科院卫生研究所提供的进口试剂。

芘: 进口分装。

蒽: BDHL. R.

菲: E. Merck.

苯并(a)芘: Koch-light Laboratories Ltd.

芘: Aldrich Chemical Co. Ltd.

二、采样

用上海产快乐牌吸尘器, 再接转子流量计, 用玻璃纤维滤纸收集颗粒物。采样地点在北京某焦化厂 1 号、4 号炉顶和焦化厂内离炼焦炉 40 米远, 距地面 6 米高的平房顶上分别取样, 流量为每小时 14 立方米, 连续取 6 个小时, 另外还在本所家属宿舍房顶上, 离取暖锅炉 30 米远的地方, 流量每小时 12 立

方米, 断续取 18.5 小时。

三、样品的预处理

采用真空升华法, 装置如图 1。

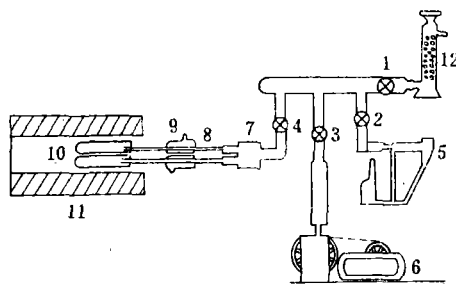


图 1 真空升华装置图

1.2.3.4——真空阀 5——麦氏真空计 6——真空
泵 7——接头 8——升华管 9——冷却水套
10——样品管 11——管式炉 12——干燥管

将收集有飘尘的玻璃纤维滤纸称量后卷成筒状, 放入样品管中, 抽真空到 10^{-3} 毫米汞柱, 管式炉加热到 300°C , 升华管用自来水冷却, 将样品管移到管式炉中, 恒定炉温 300°C , 继续抽真空 40 分钟, 使升华完全。将样品管移出管式炉, 冷却至室温。先将真空系统恢复到常压, 然后使样品管恢复到常压, 取出样品管, 用苯、甲醇洗涤升华管上粘附物, 使之溶解蒸发至干, 再定量加入甲醇溶解, 用 HPLC 分离测定。

四、高压液体色谱分析

1. 标准曲线的绘制

在万分之一分析天平上分别称取 1—3 毫克萘、联苯、菲、蒽、芘、苯并(a)蒽、萤蒽、蒽、

花、苯并(a)芘等标样,分别用少量的苯溶解,移至 25 毫升容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,用移液管吸取上面溶液 1 毫升到 10 毫升容量瓶中,2 毫升到 5 毫升容量瓶中,分别用甲醇稀释至刻度,作为三种不同浓度的标样.然后根据所选的最佳的色谱条件:柱长 20 厘米,内径 5 毫米,填充 YWG-CH(ODS);移动相为甲醇/水(75/25);流量 1.1 毫升/分,柱温 40℃. 用微量注射器取不同浓度的标样,进样两次,测其峰高,取平均值,将峰高与对应量作图得图 2.

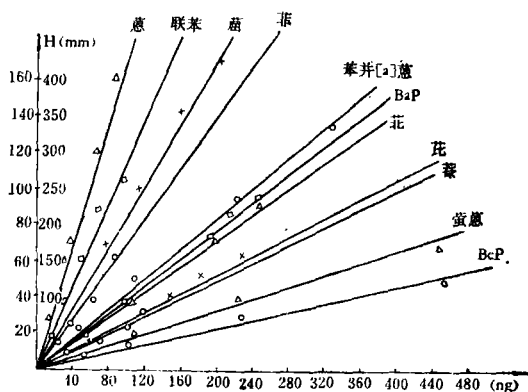


图 2 PAH 标准曲线
萘、菲纵坐标为 0—400 毫米,其余为 0—160 毫米

结果和讨论

一、真空升华最佳条件选择

以三个环的菲、四个环的芘和五个环的 BaP 为代表作升华温度对回收率影响的实验,结果见表 1. 样品量约 500 微克.

我们选择 300℃,在真空度为 10^{-3} 毫米汞柱时升华 40 分钟为工作条件.

二、色谱条件的选择

1. 柱长

用内径为 5 毫米,长度为 15 厘米和 20 厘米两种柱子,内填 YWG-CH 型微粒硅胶粒子,柱子结构参照大化所图纸,本所加工.用湿法匀浆高压 350 公斤/平方米装柱.我

表 1 华升温度对回收率的影响

升华温度℃	230	250	275	300
回收率%				
菲	~84		~92	
芘	~84	~89	~98	~98
BaP	~78	~91	~92	~100

们用菲萘混合样品制成标样,在两种柱子上分离,在溶剂和流量最佳条件下,塔板数可达到 30,000/米多,但菲萘分离度不一样,20 厘米长柱压也不超过 50 公斤/平方厘米,所以我们选用 20 厘米长的柱子.

2. 移动相

用反相分配色谱,移动相甲醇和水,调节其不同比例,在每种比例下,变化流量,固定柱温,用萘、联苯、菲、萘混合标样测量在各种条件下的保留值、柱效和萘菲的分离度,结果列于表 2,并在每一种极性条件下移动相的线速度与塔板高度作图得图 3.

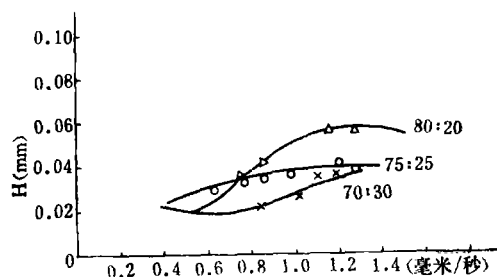


图 3 流速对柱效影响

从表 2 结果可以看出: (1) 甲醇与水的比例严重影响分离组分的保留值、柱效和分离度. 甲醇增加,保留时间减少,柱效和分离度发生变化,主要是移动相极性变化,严重影响分离因素 α . 因此配制溶剂时要准确,尽量减少系统误差; (2) 流量从小变大,保留时间减小,柱效降低,分离度降低. 由于是恒压泵,而运转时流量不恒定,这对保留值也有影响. 因此严格控制流速,使流量趋于恒定亦可做到定量,使峰高的标准百分误差不超过 8%.

表 2 移动相极性、流量变化对 PAH 保留值、柱效和分离度(萘、菲)的影响

溶剂 CH ₃ OH :H ₂ O	流量 (毫升/分)	PAH	保留值 (秒)	塔板数 (n/米)	分离度 (萘、菲)
80:20	0.77	菲	530	39600	0.65
		萘	560		
	1.0	菲	440	23600	0.62
		萘	468		
	1.1	菲	406	21616	0.54
		萘	452		
	1.35	菲	282	17315	0.64
75:25	1.49	菲	298	17200	0.3
		萘	262		
	0.78	菲	270	33000	1.1
		萘	765		
	0.88	菲	825	30000	1.16
		萘	625		
	0.96	菲	672	29000	1.13
		萘	616		
70:30	1.0	菲	666	28250	1.07
		萘	600		
	1.48	菲	643	26500	1.33
		萘	368		
	1.0	菲	395	46563	1.5
		萘	985		
	1.2	菲	1058	37921	1.31
		萘	890		
	1.3	菲	952	25513	1.22
		萘	682		
	1.4	菲	750	27774	
		萘	679		
		菲	732		

根据实验结果,我们选用了甲醇 75%,水 25%,流量为 1.1 毫升/分。

3. 柱温

在固定溶剂、流量的条件下,变化柱温,测量萘菲的保留值、柱效、分离度,结果见表 3,并以温度与对应塔板高作图 4。

从表 3 和图 4 的结果可以看出提高柱温

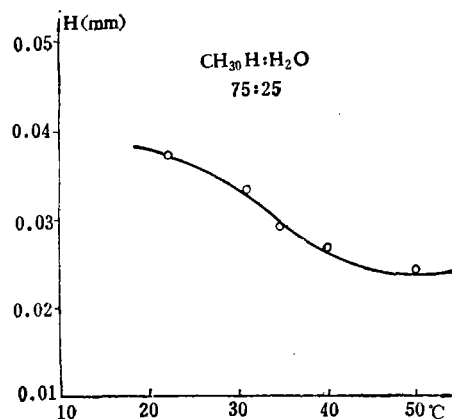


图 4 柱温对柱效影响

能缩短保留时间、增加塔板数,这是由于温度增高,溶剂粘度减少,增加了溶剂在固定相中的渗透性,所以加快了分离,但温度过高,对低沸点溶剂(如甲醇)易形成气泡析出,影响结果。

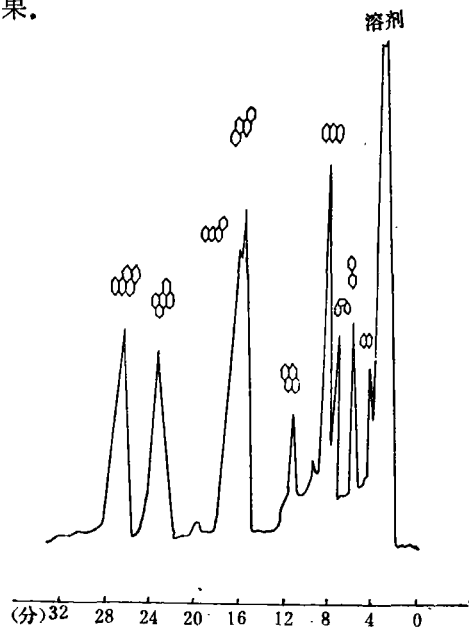


图 5 标样液体色谱图(柱温 40°C)

表 3 柱温对保留值、柱效和分离度影响

柱温 (°C)	22	31	35	40	50
保留时间(秒)(菲)	600	560	525	505	478
塔板数(菲)(米 ⁻¹)	26500	30000	34000	35800	42000
分离度(萘、菲)	1.22	1.22	1.15	1.22	1.06

表 4 大气飘尘中 PAH 含量(毫克/立方米)

PAH	萘	联苯	芘	菲	蒽	䓛	萤蒽	蒾	BeP	BaP
样品 1	820	120	885	332	135	1533	1900	598	192	164
样品 2	10.7	3.6	16.8	4.3	1.8	16.3	5.1	10.5	8.1	1.7
样品 3	1875	847	2944	4460	624.4	6958	4371	1606	2319	992
样品 4	4808	2083	4058	3738	1015	17515	19224	5607	4058	854

注: 样品 1—焦化厂炉旁, 样品 2—宿舍楼顶, 样品 3—焦化厂 1 号炉炉顶, 样品 4—焦化厂 4 号炉炉顶

三、标样和试样的色谱图: 示于图 5、6、7, 试样测量结果列于表 4。

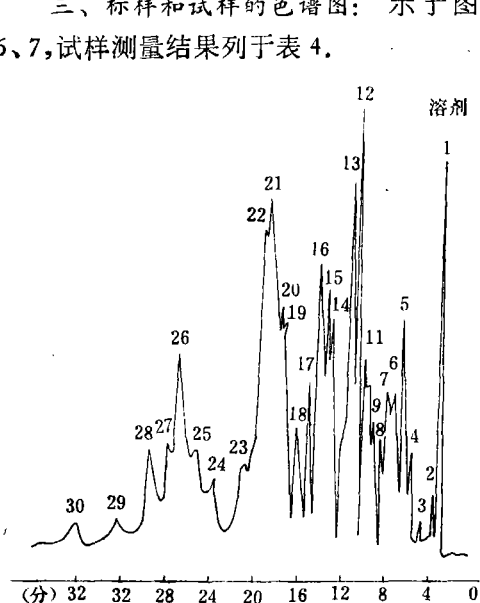


图 6 空气样品液体色谱图(焦化厂)
(色谱条件同图 5)

1—溶剂 2,3,4,5—未知物 6—萘
7,8—未知物 9—联苯 10,11—未知物
12—菲 13—蒽 14—未知物 15—萤蒽
16—䓛 17,18,19,20—未知物 21—蒾
22—苯并(a)蒽 23—未知物 24—1,2苯
并蒽 25—未知物 26—芘 27—未知物
28—BaP 29,30—未知物

从色谱图上看到,二个环的仅知道萘和联苯,三个环的有蒽、菲二个峰,这在气体色谱不易分开,而用液体色谱是可以分开的,四个环的䓛和萤蒽基本能分开,蒾和苯并(a)蒽是难分离的异构体,我们虽能分开但还不理想。五个环的有 1,2 苯并䓛, BaP 和芘,是能分开的。

四、用 SY-01 型液相色谱仪(北分厂), UV-254 单波长检测器, YWG-CH 键合相微

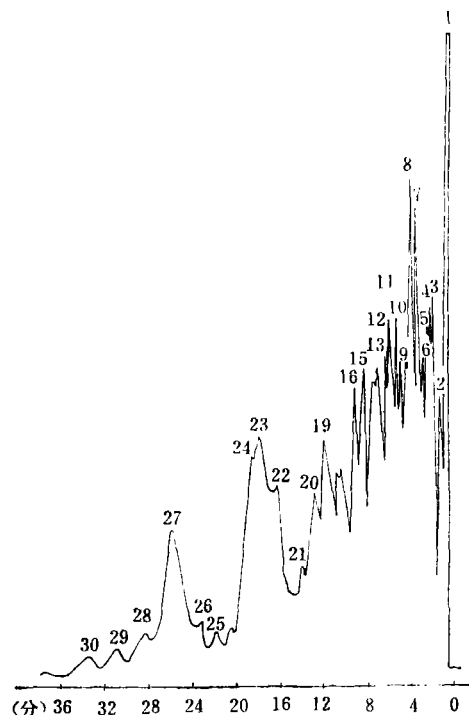


图 7 空气样品液体色谱图(宿舍区)
(色谱条件同图 5)

1—溶剂 2,3,4,5,6,7,8,9,10—未知物
11—萘 12—未知物 13—联苯
14—未知物 15—菲 16—蒽
17—未知物 18—萤蒽 19—䓛
20,21,22—未知物 23—蒾 24—苯
并(a)蒽 25—1,2苯并䓛 26—未知物
27—芘 28—BaP 29,30—未知物

粒硅胶(ODS),在内径 0.5 厘米,长 20 厘米不锈钢柱上可以分出二十多种化合物,在没有梯度淋洗的条件下得出的结果与用 Du Pont 820 液相色谱 UV-254 检测器、25 厘米长的 ODS Zorbox (5 微米) 柱、梯度淋洗的结果相比,基本相符。

参 考 文 献

- [1] Pong, M., *Anal. Chem.*, **48**, 368(1976).
[2] Gordon, R. J., *Environ. Sci. Techn.*, **10**, 370 (1976).
[3] Cleary, G., *J. Chromatogr.*, **9**(4), (1962).
[4] Novotry, M. et al., *J. Chromatogr. Sci.*, **12**, 606(1974).
[5] Stawey, T. W. et al., *Environ. Sci. Techn.*, **11**, 829(1967).
[6] Brocco, D. et al., *J. Chromatogr.*, **49**, 66 (1969).
[7] Schmit, J. A. et al., *J. Chromatogr. Sci.*, **9**, 645(1971).
[8] Voughan, C. G. et al., *J. Chromatogr.*, **78**, 203(1973).
[9] Wheds, B. B. et al., *J. Chromatogr.*, **106**, 109 (1975).
[10] Strubert, W., *Chromatographia*, **6**, 205(1973).
[11] Kimisen, H. J., *J. Chromatogr.*, **83**, 11 (1973).
[12] Kimisen, H. J., *Anal. Chem.*, **45**, 11(1973).
[13] Jentoft, R. E. et al., *Anal. Chem.*, **40**, 1787 (1968).
[14] Korger, B. L. et al., *Anal. Chem.*, **45**, 496 (1973).
[15] Vivilechia, R., *J. Chromatogr. Sci.*, **10**, 411 (1972).
[16] Lockmuller, C. H. et al., *J. Chromatogr.*, **108**, 85(1975).
[17] 松下秀鹤, 分析化学, **25**, 263, 412(1976).

某些可降解有机污染物在河道中 自净作用的初步研究

徐 云 麟*

(北京大学地理系)

进入河流的可降解有机物按其对水质的影响方式大致可分为两类: (一)具有生物毒害的单一有机物,例如酚、氰及其它一些有毒有机物; (二)能改变河水中溶解氧状况的耗氧有机物,这就是通常以 BOD 为指标所代表的一大类有机污染物。这两类污染物的来源十分广泛,对于它们进入河流后的变化及影响、河流在不同条件下对这些污染物的容纳能力等问题,国外已有广泛的研究,国内文献大多限于一般原理介绍。

甘肃省卫生防疫站于 1970 年曾对黄河兰州河段进行了这方面的研究工作。我系部分师生曾在 1975 年对酚氰废水在无稀释排水渠中的自净作用进行了研究。最近三年来结合黄河水源保护工作,选择了黄河某段进行这方面的观测研究。研究河段是在一个以石油化工生产为主的城市下游,该城市的污水直接排入黄河干流。黄河是一条世界著名

的多泥沙河流,从上游城市排放污染物特点结合黄河多泥沙性质进行研究,这项工作既有实际意义,也有一定的理论意义。

根据该城市特点我们选择酚、BOD 和油类物质进行研究。目前,油类污染物的研究正在进行之中。这里仅以酚和 BOD 的研究为例,总结可降解有机物在河流中的自净作用和研究方法。

一、研究河段情况及断面设置

我们研究的对象为该城市下游长约 90 公里的河段,该河段的流量在洪水期约为 1500 立方米/秒,枯水期约 500 立方米/秒,坡降为 2‰ 左右,流速 2—4 米/秒,夏季水温为 20℃,冬季水温可降至 2℃ 左右。

* 本文所引用的数据由黄河水源保护办公室、北京大学、甘肃省环保监测站、黄委兰州水文总站、甘肃省水文总站共同协作完成。