

现以 $y_{Cr} = -21.55 + 6.22x_{Sc}$, $r = 0.7836$ 为例求其 95% 的置信带。此回归方程的标准估误差为:

$$S_{y_x} = \sqrt{\frac{\sum(y - \bar{y})^2 - \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{n - 2}}{\sum(x - \bar{x})^2}}$$

根据下式算得 $\bar{y}$ 的标准误列入表 6

$$S_{\bar{y}} = S_{y_x} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum(x - \bar{x})^2}}$$

再根据下式计算其 95% 的可信限(结果列入表 6)

$$\mu_{\bar{y}} = \bar{y} \pm t_{0.05} \cdot S_{\bar{y}}$$

将此结果绘成图 1, 即得 95% 的置信带。

由图 1 可见, 全部样品含铬量都落在置信带内, 故认为铬皆属背景含量。

前面所提到的几种检验背景值的方法, 目前都在应用。但是一个考虑土壤本身性质以及元素和土壤间相互关系的方法可能优于单纯依赖数学的检验方法。由于土壤是一个极复杂的自然体, 目前任何一种方法都不是

完全没有缺陷的, 必须结合实际选择运用。

参 考 文 献

- [1] Connor, J. J. et al., 美国大陆某些岩石、土壤、植物及蔬菜的地球化学背景值(王景华等译), 科学出版社, 1980 年。
- [2] 唐诵六等, 土壤学报, 17(4), 289(1980)。
- [3] 屠树德等, 仪器中子活化分析法测定广州地区土壤中各种常量与微量元素(待发表)。
- [4] 姜兆春等, 广州地区土壤中铁、锌、镉、铅、钛的 X 射线荧光法测定(待发表)。
- [5] 中国科学院土壤背景值协作组, 土壤学报, 16(4), (1979)。
- [6] Ure, A. M. et al., *Geoderma*, 22, 1(1979)。
- [7] 杨学义, 南京地区土壤背景值与母质的关系(待发表)。
- [8] Webb, J. S., Nichol, I and Thornton, I., *Proc. XXIII. Intern. Geol. Congr.*, 6, 133(1968)。
- [9] 若月利之等, 日本土壤肥科学雜誌, 49(6), (1978)。
- [10] 中国科学院南京土壤所环境保护室本底组, 南京东郊土壤中九种元素的环境背景图(待发表)。
- [11] 浅见辉男等, 日本土壤肥科学雜誌, 50(2), (1979)。
- [12] Mcneal, J. M. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1759 (1974)。
- [13] 中国科学院环境化学所 X 荧光组、中国科学院南京土壤所本底组, 广州附近污染土壤中元素背景值的估测(待发表)。
- [14] Pilotte, J. O. et al., *Water, Air and Soil Pollution*, 9(3), 363 (1978)。

色谱-质谱联用分析大气飘尘中的烷烃和多环芳烃

孙 思 恩

(中国科学院环境化学研究所)

引 言

大气飘尘中的有机污染物, 含有烃类, PAH 及其它含氮、含硫的杂环化合物, 现已确认, 某些 PAH 化合物具有致突变和(或)致癌作用, 其中苯并(a)芘, 3-甲基胆蒎的致癌作用尤为强烈, 在有其它高分子量的烃类存在情况下其致癌作用有所增加。生物实验表明, 同一种化合物的不同异构体如苯并(a)

芘和苯并(e)芘有显著不同。因此, 所采用的分析方法应该具有足够的分离本领, 并能对所分开的单个化合物进行可靠的鉴定。满足这种要求的最有效的方法是采用玻璃高效毛细管柱气相色谱-质谱联用加上数据处理系统。

本文介绍了应用这种技术对大气飘尘中的烃类及 PAH 的分析结果。包括: (1) 样品采集与处理方法; (2) 应用 MS 辅之以 GC 的

Kwat's 指数方法对色谱峰定性鉴定;(3)内标毛细管柱色谱法对十三种重要的 PAH 化合物作定量分析,并与薄层色谱法对同一样品的定量结果做了比较。

实 验 部 分

试剂 用于定量测定的 PAH 的十三种标样(见表 2)除茚并(1,2,3-Cd)芘外,都是 R.Tomingas 惠赠的(西德杜塞尔多夫大学环境卫生医学研究所),茚并(1,2,3-Cd)芘购于 Merck 公司(西德), $n\text{-C}_{10}\text{—}n\text{-C}_{32}$ 标样取自 WGA 公司(西德杜塞尔多夫),Sephadex LH-20 购于 Uppsala 公司(瑞典)。所使用的全部分试剂均为分析纯,未做进一步处理。

采样和样品制备 大气飘尘收集在玻璃纤维滤膜 No. 9 上(西德 Schleider 和 Schiell 公司),膜面积 78.5 平方厘米,采样器型号 BAT-1 型,采样速度 13 立方米/小时。在杜塞尔多夫城内,24 小时收集飘尘量为 22.5 毫克(86 微克/立方米空气,1979 年 10 月 31 日)。真空升华是在玻璃烧瓶(100 ml)内进行的。温度控制在 200℃,延续 90 分钟,升华物被冷却在冷凝管壁上,用 10 毫升苯洗涤下来,在 35°—40℃ 水浴内用回旋蒸发器把样品浓缩至 1 毫升。之后,往浓缩样中加 0.5 毫升异丙醇,将混合物进一步浓缩至 0.2—0.3 毫升。重复三次,使异丙醇完全取代苯,最终得到的浓缩样品约 0.2—0.3 毫升,用于柱色谱预分离。

柱色谱 参照 Wilk^[1] 的方法,在 Sephadex LH-20 柱上将样品预分离成几个馏分。层析柱是按下述方法制备的:用异丙醇将 Sephadex LH-20 和成匀浆,放置一夜,使之膨胀。之后,将匀浆一次灌入 20×1 厘米的玻璃柱内,放置 24 小时后,柱子即可供使用。将浓缩样品 0.2—0.3 毫升注入柱上端,用异丙醇淋洗,淋洗速率为 1 毫升/10 分钟,经 11 小时晕苯可以流出来。馏分收集在 Retriever III model 328 型收集器中(美国 ISCO 仪器

制造公司),每个馏分中所含化合物类用 ISCO UA-5 型检测器确定。将含有烷烃和 PAH 的馏分用 GC 和 GC-MS 测定,其余馏分弃掉。

毛细管柱气相色谱 将经 Sephadex LH-20 柱色谱分离收集下来的含烷烃及三环以上的 PAH 馏分浓缩至 0.1 ml(根据薄层色谱鉴定结果)。色谱仪是改型的 Becker 417A 型。这台仪器备有双毛细管柱和分别用于每根柱子的火焰离子化鉴定器(FID)和氮磷(NP)鉴定器。玻璃毛细管柱为 15 米×0.3 毫米内径,壁涂 OV-101 或 OV-1 固定相。实验条件如下:鉴定器温度 270℃,进样口温度 270℃,柱温度为 80°—250℃,4℃/分程序升温(对 OV-1 柱,120℃—250℃,4℃/分),在 250℃ 保持 30 分钟。载气为 N_2 4 毫升/分;空气 330 毫升/分,氢气 30 毫升/分;尾吹气 6 毫升/分。应用微型计算机 GC-Computing System 1. (Spectre physics) 处理数据(保留时间及峰面积)。

色谱-质谱联用(GC-MS) 所使用的仪器是 Varian Aerograph 1700 型气相色谱仪与 Varian MAT CH-7A 组合离子源的单聚焦质谱仪联用。色谱仪通过白金毛细管开口分流式接质谱仪的离子源。载气用 He,其它条件同前,质谱操作条件如下:电子轰击能量为 70 eV,发射电流为 1000 μ A,离子源压力 10^{-6} 托,扫描范围 30—400 分辨率约 800 (10% 谷定义)。应用 SS-100 数据系统采集和处理数据。

结 果 和 讨 论

为了得到好的结果,分析组分复杂的环境样品,需用柱色谱或其它方法把样品预分成几个主要含有某类化合物的馏分,而后应用 GC-MS 对于这些馏分分段所出现的较强的色谱峰做定性鉴定。根据质谱结果,鉴定出 $n\text{C}_{17}\text{—}n\text{C}_{31}$ 正构烷烃,并用正构烷烃标样核对。

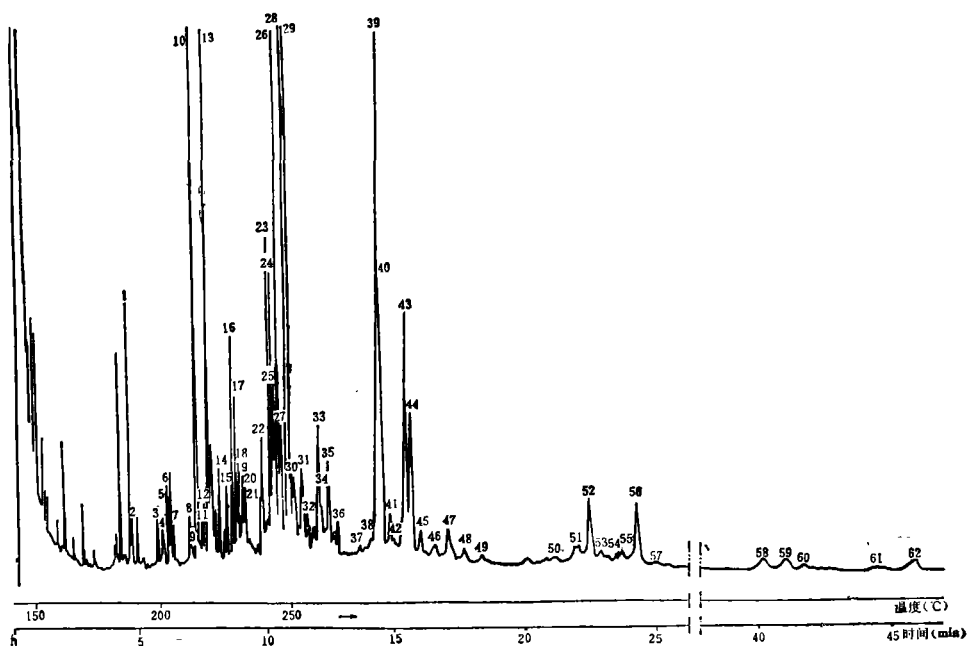


图 1 Sephadex LH-20 柱色谱的馏分 III—V(含 3 至 7 环的 PAH) 的气相色谱图

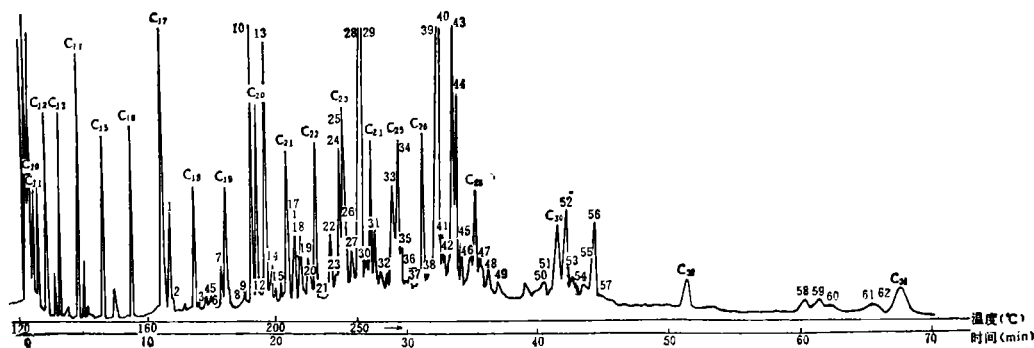


图 2 正构烷烃 $n\text{-C}_{11}$ — $n\text{-C}_{34}$ 与 Sephadex LH-20 柱色谱馏分 III—V 的共流色谱图

把 Sephadex LH-20 柱色谱的馏分(含 3 至 7 环 PAH)合在一起进行 GC 分离,所得到的色谱图示于图 1。谱图表明,应用 15 米 $\times$ 0.3 毫米内径壁涂 OV-101 的短毛细管柱,能有效地分离大气飘尘中组分复杂的 PAH 混合物。对于一些难分离的物质对,如苯并(a)芘和苯并(e)芘,菲和蒽、苯并(a)蒽和菑等,都得到了满意的分离,但对苯并(b)蒽和苯并(a)蒽未完全分开。在所选择的实验条件下,70 分钟内,分子量较高

的 PAH,如二苯并芘,晕苯都能流出来。谱图中尚有一些峰未完全分开,应用 15 米 $\times$ 0.3 毫米内径,壁涂 OV-1 固定相的毛细管柱分离同一个样品,得到了类似的效果。由 Sephadex LH-20 柱色谱所收集到的馏分段 II,不含有对环境分析有意义的三环以上的 PAH,所以未进一步分析而弃掉。

对于色谱峰的鉴定主要根据 MS 结果,并结合 Kovat's 指数,特别是区别异构体, Kovat's 指数更为重要,因为对于大多数化合

表 1 大气飘尘样品中鉴定出来的 3—7 环的 PAH:

峰号	分子量	保留时间 (分)	保留指数	化合物名称	峰号	分子量	保留时间 (分)	保留指数	化合物名称
1	178	11.76	1720	菲*	32	258	27.95	2436	?
2	178	11.96	1729	蒽*	33	242	28.95	2487	甲基苯并菲或甲基苯并蒽
3	192	14.50	1835	3-甲基菲*	34	242	29.25	2051	甲基蒽或平基苯并蒽
4	192	14.58	1839	4-甲基菲*	35	254	29.51	2515	联苯*
5	192	14.85	1850	9-甲基菲*	36	256	30.12	2546	乙基蒽或乙基苯并蒽
6	192	15.12	1861	甲基菲	37	256	30.28	2569	乙基蒽或乙基苯并蒽
7	206	15.76	1888	乙基菲或乙基蒽	38	268	31.74	2627	甲基联苯
8	204	17.47	1959	甲基-4H-环戊基 (def) 菲	39	252	32.32	2656	苯并 (b) 蒽*
9	206	17.75	1970	乙基菲或乙基蒽	40	252	32.45	2662	苯并 (K) 蒽*
10	202	18.10	1985	蒽*	41	252	32.70	2674	苯并蒽
11	206	18.32	1994	乙基菲或乙基蒽	42	268	32.90	2685	甲基联苯*
12	218	18.75	2013	乙基-4H-环戊基 (daf) 菲	43	252	33.50	2714	苯并 (e) 蒽*
13	202	19.17	2031	蒽*	44	252	33.72	2725	苯并 (a) 蒽*
14	218	19.57	2048	苯并呋喃	45	252	34.12	2745	菲*
15	216	20.26	2078	甲基蒽或甲基蒽	46	266	34.90	2784	甲基苯并蒽或甲基苯并蒽
16	216	20.60	2093	苯并 (a) 蒽*	47	266	35.55	2811	甲基苯并蒽或甲基苯并蒽
17	216	21.41	2128	苯并蒽	48	266	36.25	2835	甲基苯并蒽或甲基苯并蒽
18	216	21.70	2140	苯并蒽	49	266	36.97	2860	甲基苯并蒽或甲基苯并蒽
19	232	22.40	2171	甲基乙基-4H-环戊基 (daf) 菲	50	284	40.48	2973	二苯噻吩
20	232	22.54	2177	甲基乙基-4H-环戊基 (daf) 菲	51	276	41.40	2991	蒽并蒽
21	244	23.36	2213	甲基乙基蒽或甲基乙基蒽	52	276	42.10	3016	蒽并 (1, 2, 3-Cd) 蒽*
22	230	24.13	2251	乙基蒽或乙基蒽	53	278	42.65	3028	二苯并 (a, b) 蒽*
23	234	24.56	2271	苯并蒽噻吩	54	278	42.90	3034	二苯并 (a, c) 蒽*
24	230	24.87	2286	?	55	278	43.61	3049	苯并蒽*
25	226	25.10	2279	苯并 (ghi) 蒽或乙基蒽乙基蒽	56	276	44.25	3063	苯并 (ghi) 蒽*
26	228	25.40	2312	苯并菲*	57	276	44.85	3075	蒽蒽
27	234	25.80	2331	苯并蒽噻吩	58	302	60.10	3315	二苯并蒽或二苯并蒽
28	228	26.30	2355	苯并 (a) 蒽*	59	302	61.22	3329	二苯并蒽或二苯并蒽
29	228	26.45	2362	蒽*	60	302	62.10	3339	二苯并蒽或二苯并蒽
30	242	26.82	2380	甲基苯并菲或甲基苯并蒽	61	300	65.40	3376	萘*
31	248	27.51	2414	甲基蒽苯并噻吩	62	302	67.40	3398	二苯并蒽或二苯并蒽

* 表示用标样核对过

物的异构体来说, 它们的电子轰击源质谱图基本上是相同的。对于定量分析那些化合物的谱峰, 还要用标样进行核对。计算保留指数, 采用正构烷烃标样与 PAH 样品的共流色谱法 (Co-Chromatographing)。某些谱峰, 由于缺乏标样, 它们的异构体在 OV-101 柱上的出峰顺序, 参照文献 [2, 3], 鉴定结果表明, 飘尘中除含有未被取代的 PAH 外, 还含有大量的烷基取代的 PAH。共流色谱图示于图 2, 鉴定出来的化合物列入表 1。

应用内标法定量分析, 玻璃毛细管柱色谱分离效率高, 给出的峰型对称, 对组分复杂的环境样品的分离来说, 绝大多数谱峰能分离到基线, 这为实现可靠的定量分析提供了良好的条件。特别是近年来, 由于能制备出性能重复的毛细管柱以及微型数据处理机的使用, 毛细管柱色谱进行定量已不再是问题。对于 FID 鉴定器, 对三至六环的 PAH 的响应值做了测定。结果表明, 浓度在 200 毫克/微升以下的 FID 响应值, 呈现良好的线

性关系。真空升华法, PAH 的回收率为 80—85%^[4]。对于大气飘尘中十三种重要的 PAH 的毛细管柱 GC 的定量结果列入表 2。为了进行比较, 表 2 中还列入了同一样品的薄层色谱扫描方法的定量结果。从表中可见, 对于苯并(a)蒽、苯并(b)蒽、苯并(a)芘、二苯并(ah)蒽、芘和晕苯, 数据有良好的重复性, 但对于苯并(c)芘和苯并(ghi)芘, GC 的数据显著偏低。

表 2 大气飘尘中某些 PAH 的定量分析结果

化合物名称	测 定 方 法	
	GC (毫微克/ 立方米空气)	TLC*
蒽	3.2±0.5	—
芘	3.4±0.5	—
苯并(a)蒽	3.3±0.3	—
蒾	4.5±0.6	—
苯并(b)蒽	9.2±1.3**	5.1
苯并(k)蒽		2.9
苯并(c)芘	5.7±0.5	14.1
苯并(a)芘	3.7±0.2	3.4
芘	0.67±0.1	1.3
蒽(1,2,3-Cd)芘	5.0±1.1	—
二苯并(a, h)蒽	3.7±0.7	4.47
苯并(ghi)芘	7.8±1.2	10.9
晕苯	3.3±0.1	3.5

* 三次测定平均值, 由 Voltmer (西德杜塞尔多夫, 大气与环境卫生研究所)测的。

** 两峰未完全分开。

结 论

Sephadex LH-20 柱色谱能有效地将烷烃

同 PAH 分开, 并且 PAH 按环数增加顺序而逐步流出来, 简化了进一步用 GC-MS 对未知物鉴定。15 米 × 0.3 毫米内径的壁涂 OV-101 (或 OV-1) 固定相的玻璃毛细管柱能满足大气飘尘样中 PAH 的分析要求。内标法定量分析结果表明, 这个方法是可靠的。

分析 PAH, GC 和 LC 是广为采用的方法。分离分子量较高的 PAH, LC 显然比 GC 优越。然而, 由于样品中含有大量烷基取代的 PAH 和其它杂环化合物, 而且谱峰太多 (对 LC 来说), 在现今 LC-MS 联用实际上还未成熟的情况下, 解决这种复杂的分析问题, 高效的 GC-MS 是优先选择的方法。

作者感谢杜塞尔多夫大学生理化学研究所所长 Staib 教授和 Matteisen 博士以及大气与环境卫生研究所的 Tomingas 博士和 Voltmer 对此工作的指导与帮助, 并感谢西德北莱茵州科研部的支持。

参 考 文 献

- [1] Milk, M. J. Rochlitz and H. Bende, *J. Chromatogr.*, **24**, 414 (1966).
- [2] Lee, M. L., M. Novotny and K. D. Bactile, *Anal. Chem.*, **48**, 405 (1976); **48**, 1566 (1976).
- [3] Karasek, F. W., D. W. Denney, K. W. Chan, and R. E. Clement, *Anal. Chem.*, **50**, 82 (1978).
- [4] Tomingas R., and A. Brockhaus, Staub-Reinhalung dec. Luft Nr. 12/1973. VDI-Verlag GmbH. Düsseldorf.

新书预告

《国内无机分析化学文献摘要》创刊

近年来, 国内无机分析化学文献数量增长很快。为适应四化建设, 冶金部北京矿冶研究总院决定从 1983 年起创办《国内无机分析化学文献摘要》。

第一辑为 1983 年 1—6 月的文献摘要。内容包括: 一般问题; 元素分析; 相分析与无机化合物测定; 分离方法。可供冶金、地质、机械、半导体材料、宇航、核技术、化工、建材、环保、食品工业、药物、医学、外贸等部门分析工作者及有关院校师生参考。

该刊由冶金工业出版社出版。可按新华书店《科技新书目》新书预告办理订阅手续, 也可向该编辑部订阅 (地址: 北京西直门外文兴街 1 号矿冶研究总院)。第一辑预定今年 10—11 月出版。