

置于液空冷阱中,冷却富集样品再加热解吸,气相色谱进样。色谱图上出现 42 个色谱峰,数十次实验结果表明,重现性较好。

解吸温度取 180—200℃,低于此温度解吸不完全。解吸时,富集管在此温度保持 30 分钟,即可定量解吸。

二、气相色谱分析 试验了 5% SE-52/上试 201 担体(60—80 目),10% 角鲨烷/上试 201 担体(60—80 目),10% 甲基乙烯基硅橡胶/上试 201 硅烷化担体(60—80 目),10%

阿匹松 L/上试 201 硅烷化担体(60—80 目)等固定相,其中以 3 米×4 毫米(内径)玻璃柱 10% 阿匹松 L/上试 201 硅烷化担体(60—80 目)为固定相较好,共分得 42 个色谱峰。

三、色谱-质谱定性 在 MAT-111 色谱-质谱仪上得色谱图如图 1 所示,测得 90 张质谱图中,初步鉴定出了 46 个化合物(表 1),主要是烷烃、烯烃和芳烃等聚异戊二烯橡胶的裂解产物。

大气飘尘中多环芳烃的气相色谱测定*

洪伟雄 杨小贝

(北京市环境保护科学研究所)

多环芳烃主要来自煤和石油等有机物的不完全燃烧,是较为广泛存在的环境污染物,也是目前人们所发现的致癌物中较强的一类^[1],随着工业的不断发展,多环芳烃的产生和积累速率不断上升^[2]。

我们采用弹性石英毛细管气相色谱成功地分离了 15 种多环芳烃混合物,其中包括菲和蒽、苯并(a)蒽和蒽、苯并(e)芘和苯并(a)芘等三对难分离异构物质对,并应用该法测定了北京市不同功能区大气飘尘中 16 种多环芳烃的含量。所测定的 16 种多环芳烃均用气相色谱/质谱联用仪(GC/MS)进行确证。

一、主要仪器

1. 气相色谱仪 日本岛津公司 GC-7AG 气相色谱仪,配有氢火焰离子化检测器和 C-RIA 型数据处理器。

2. 4510 型 GC/MS 美国 Finnigan 公司。

二、大气飘尘样品

使用大流量采样器,以 60 米³/小时的流量采集飘尘样品。共采集 8 个样品, S-01,

清洁对照区(圆明园蓬岛瑶台)冬季样品(7516 米³)。S-02, 清洁对照区夏季样品(6396 米³)。S-03, 居民区(东城区卫生防疫站院内)冬季样品(8003 米³)。S-04, 居民区夏季样品(7749 米³)。S-05, 商业区(西单十字路口)冬季样品(8165 米³)。S-06, 商业区夏季样品(8003 米³)。S-07, 工业区(石景山区卫生防疫站院内)冬季样品(9108 米³)。S-08, 工业区夏季样品(7862 米³)。

三、样品前处理

样品进行常规前处理,色谱柱为直径 3.0 厘米,长 35 厘米的玻璃柱,内装 100 克 60—80 目硅胶,装柱前硅胶用甲醇洗涤置于 150℃ 烘箱中活化 18 小时。

四、气相色谱分离与测定

色谱条件 色谱柱: 弹性石英毛细管柱,长 24 米,内径 0.21 毫米;检测器: FID;柱温: 150℃,保持 2 分钟,然后以 4℃/分速

* 本工作得到赵振华工程师指导,样品由北京市卫生防疫站协助采集,全文熠、许征帆、田德海、马丹同志参加部分试验,在此一并致谢。

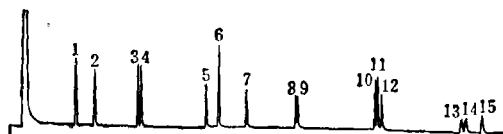


图 1 15 种多环芳烃的气相色谱分离图

1. 萘 2. 芘 3. 菲 4. 蒽 5. 荧蒽 6. 䓛 7. 苯并(b)芘 8. 苯并(a)蒽 9. 䓛 10. 苯并(e)䓛 11. 苯并(a)䓛 12. 䓛 13. 䓛并(1,2,3-cd)䓛 14. 二苯并(a,h)蒽 15. 苯并(ghi)䓛。

率升至 270℃; 汽化(检测室)温度: 340℃; 载气: H_2 , $\bar{U}$ 33.8cm/秒; 尾吹 H_2 : 34 毫升/分; 空气: 500 毫升/分; 分流比: 1:80; 放大器灵敏度: 10×16 ; 记录器量程: 1 毫伏; 记录纸速: 5 毫米/分; 样品量: 5 微升。按上述条件, 色谱分离结果见图 1。

定量分析前, 先配制每种物质浓度为 100—200 微克/毫升的标准溶液。每次取 5 微升, 连续三次色谱测定, 所得结果自动记入 C-RIA 数据处理器, 由计算机算出定量校正因子并存入贮存器中。待分析样品用单点外标法模式定量分析, 连续注入样品两次, 数据处理器自动给出定量结果, 浓度为微克/毫升。求出两次结果的平均值, 再用下式计算样品中各组分的浓度, 以毫微克/米³表示。

$$C_G (\text{毫微克/米}^3) = \frac{C_L \times V_L}{V_G} \times 1000$$

C_G ——大气中被测物浓度

C_L ——最后浓缩到 1.0 毫升, 样品被测浓度微克/毫升

V_L ——前处理样品浓缩后定容体积, 这里为 1.0 毫升

V_G ——大气飘尘样品的体积, 米³

五、结果和讨论

1. 定量分析结果

对北京市不同功能区 8 个大气飘尘样品中 16 种多环芳烃分析结果见图 2、表 1。

16 种多环芳烃均用 GC/MS 确证, 所得质谱图通过质谱检索系统鉴定, 苯并(b)荧蒽、苯并(j/k)荧蒽和晕苯因缺乏标样, 在定量时分别借用苯并(e)䓛和苯并(ghi)䓛定量校正因子。

2. 前处理过程的总回收率

将大气飘尘样品滤膜分成等大二份, 一份加入多环芳烃标样, 另一份做空白, 经常规前处理, 连续 5 次测定回收率, 除非(72%), 蒽(73%), 其他均在 80% 以上。

3. 定量重复性和检测限

使用 GC-7AG 气相色谱仪的阻力管分流装置, 分流比稳定, 在严格控制操作条件和熟练掌握进样技术的前提下, 对标准样品和环境样品定量重复性都较好, 变异系数一般

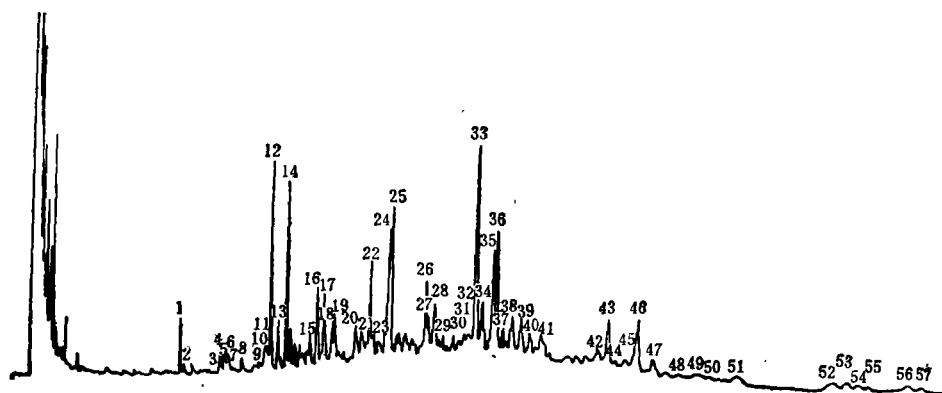


图 2 大气飘尘中多环芳烃组分气相色谱图

1. 菲 2. 蒽 12. 荧蒽 14. 䓛 17. 苯并(b)芘 24. 苯并(a)蒽 25. 䓛 33. 苯并(b)荧蒽 34. 苯并(j/k)荧蒽 35. 苯并(e)䓛 36. 苯并(a)䓛 37. 䓛 43. 䓛并(1,2,3-cd)䓛 44. 二苯并(a,h)蒽 46. 苯并(ghi)䓛 56. 晕苯

表 1 大气飘尘中多环芳烃定量测定结果

含量 m μ g/m ³ 名称	样品号 S-01	S-02	S-03	S-04	S-05	S-06	S-07	S-08
菲	5.06	0.87	14.91	1.72	10.74	2.68	8.24	1.76
蒽	0.78	0.29	2.70	0.70	0.47	0.50	1.85	0.66
萤蒽	17.32	2.96	57.21	5.92	49.00	5.84	36.62	5.53
芘	16.46	2.65	58.27	5.41	49.08	5.33	35.97	3.91
苯并(b) 芘	6.10	1.11	32.6	2.69	24.55	2.57	25.89	2.24
苯并(a) 蒽	15.13	1.80	89.62	3.72	53.01	3.74	41.67	8.59
蒽	19.36	2.26	52.81	4.28	46.44	4.39	38.41	11.66
苯并(b) 萤蒽	48.62	9.08	140.41	22.41	109.28	21.40	87.31	49.20
苯并(i/k) 萤蒽	8.92	1.84	34.33	4.40	29.85	2.96	23.45	4.55
苯并(e) 芘	23.06	4.24	81.01	12.04	63.52	10.84	46.02	25.70
苯并(a) 芘	21.39	3.80	55.44	9.84	45.80	8.49	39.07	15.91
芘	3.01	0.91	7.04	1.80	7.10	1.64	5.86	2.99
茚并(1,2,3-cd) 芘	16.62	4.77	49.53	10.03	37.72	9.98	32.76	15.63
二苯并(a,h) 蒽	1.44	0.36	4.84	0.87	2.62	1.05	1.40	2.61
苯并(ghi) 芘	23.13	4.40	56.91	13.04	48.86	12.23	37.86	19.95
晕苯	8.49	0.37	15.56	4.77	14.76	4.89	12.76	—

不超过 $\pm 10\%$,该法对 16 种多环芳烃的最低检测浓度为 0.3—0.5 微克/毫升。

六、结论

本文介绍了一种大气飘尘中多环芳烃的气相色谱测定方法,本法回收率高,重复性好,变异系数一般不超过 10%,最低检测浓度为

0.3—0.5 微克/毫升,可分析 16 种多环芳烃的含量,并可分离三对难分离异构体物质对。

参 考 文 献

- [1] 程元恺,致癌性多环芳烃,人民卫生出版社,1980年。
- [2] Bartle, K. D. et al., *Chem. Soc. Rev.* 10(1), 113 (1981).

PIXE 法分析拉萨地区大气飘尘中元素成分

复旦大学加速器实验室*

西藏自治区卫生防疫站

分析大气飘尘中的元素组成及其浓度是环境监测的重要方面,可为大气化学、环境污染等研究提供有价值的数据^[1-2]。飘尘分析的特点是取样少而样品数量多,样品中元素种类多而某些元素含量低,因而需要一种灵敏、快速、取样量少的分析方法。近十年来迅速发展的质子 X 荧光分析法(简称 PIXE 法)

就具有这些特点^[3]。它一次可分析样品中所含 $Z \geq 13$ 的全部元素,检测限为 0.1—

* 参加本工作的有复旦大学毛孝田(现在浙江省卫生防疫站)、车建美、冯忠秋、姚惠英、曾宪周、汤国魂、任炽刚、陈建新和西藏自治区卫生防疫站的忻旭峰等同志。本工作得到复旦大学物理二系加速器组、计算机组的帮助,并得到杨福家、顾元壮、江研因同志的指导,在此一并致谢。