

说明到达光电倍增管能量的大小直接影响扣背景的效果。这是因为样品原子化的一刹那间,若是样品产生强烈的背景吸收,如背景消光为 1.7,那么到达光电倍增管的能量还不到吸收前的 2%,相当于空心阴极灯的能量衰减了五十余倍。仪器记录噪声将是原子化前的五十倍左右。可是这种噪声的升高产生在背景吸收发生的一瞬间,只要背景吸收完毕,就一切恢复正常,因而在记录仪上产生小于 0.1 消光度的随机峰,峰大小与能量成反比关系(图略)。

增加空心阴极灯的能量,减少 Rochon 棱镜,单色仪等光路上的损失,降低电子线路及机械上的噪声,将会提高仪器扣除背景的能力,增加某些元素测试的线性范围,降低检测限。现以 Rochon 棱镜的改进说明之。

按 ZM-1 型机使用的石墨管计算,光源成象于石墨管的中心,光束不应被石墨管遮挡,那么图 2 中透镜 L_2 的口径应为 24 毫米左右,而 ZM-1 型机使用的 Rochon 棱镜为 30 毫米左右,因此 O, E 光最小分开角度为 1.9° 时,其口径为 8×12 毫米, L_2 的通光

口径只能用到 15 毫米左右。若将棱镜长度增至 50 毫米,直角棱镜的大锐角改为 76° ,通光口径可以变成 12.466×16.466 毫米²,此时 L_2 的通光口径增大到 20.653 毫米左右。把光的损失计算在内,其能量增加为

$$\frac{12.466 \times 16.466}{8212} \times 0.98^2 = 2.054$$

0.98^2 为加长部分的吸收,即能量增加一倍。

影响仪器扣背景能力的另一重要因素是电子学系统性能限制,其中检波器的非线性,对数变换精度不够以及运算放大器的失调等会严重损失仪器扣背景的能力,因此元件的筛选,仔细地调整是很重要的。

图 2 中,把透镜 L_2 换成表面镀铝的轮胎面反射镜组,既可消除象散,又可解决由于波长差造成的象位移,也使调整更方便。这样,单色仪折叠到石墨炉之后,使整个仪器更为紧凑。

参 考 文 献

[1] 环境化学研究所,原子光谱分析, 2, 34(1981).
 [2] Hideaki Kaizumi et al., *Spectrochem.*, 48(8), 1178(1976).

用可变波长紫外检测器定量分析液相色谱未分离峰中的多环芳烃异构体

金 祖 亮

(中国科学院环境化学研究所)

用高效液相色谱分析环境样品中的多环芳烃类污染物时,若不采用梯度淋洗技术,则四环的苯并(a)蒽-蒎,五环的苯并(e)芘-芘等两对异构体不能得到满意的分离^[1,2],由于多环芳烃异构体之间的毒性差异^[3],有必要对未分离的异构体进行分别定量分析。

对未分离色谱峰的定量分析方法有不少报道^[4-6]。B. S. Das 等^[1]用荧光检定器,

在不同激发和发射波长下测定未分离峰的峰高,分别定量测定了两对未分离色谱峰中的苯并(a)蒽-蒎和苯并(e)芘-芘四个化合物。本文采用可变波长紫外检测器在分析了两对化合物的紫外光谱特点之后,选择合适的波长,分别测定上述两对异构体的未分离色谱峰峰面积,通过一个简单关系式计算,对每一化合物进行定量。并对北京某些地区的大气

飘尘样品作了分析，方法能满足常规测定要求。

一、主要试剂和仪器

1. 试剂 多环芳烃标样均为进口分装，未经纯化。甲醇，分析纯，北京化工厂，使用前重蒸馏。

2. 仪器 岛津 LC-3A 高效液相色谱仪，SPD-1 可变波长紫外-可见光检测器。氙灯波长范围 190—350 毫微米，钨灯波长范围为 350—750 毫微米。样品池容积 8 微升。C-RIA 数据处理器。色谱柱为 Zorbax-ODS 4.6 毫米 × 250 毫米，颗粒度 6 微米，美国 Du Pont 公司产品。

二、实 验

1. 高效液相色谱操作条件

载液 甲醇：水=85：15，流速 1.0 毫升/分，柱温 40℃，压力 80 公斤/厘米²，灵敏度 4×10^{-2} A. U.，微量注射器通过 SIL-1A 进样器不停流常压定量注样后，切换进样。

2. 样品收集和制备

大气飘尘采用玻璃纤维滤膜收集，真空升华法预处理，详细步骤见文献[7]。

3. 色谱峰的定性

色谱峰定性采用保留时间与标样值比较和在色谱峰尖停流紫外扫描谱图与标样比较定性。

三、结果和讨论

1. 选择了常见的 14 种多环芳烃化合物，在上述色谱条件下，得到的多环芳烃混合标样色谱图如图 1。由图 1 可见，苯并(a)蒽-蒽和苯并(e)芘-芘两对异构体未能分离。从各自的标样保留时间计算，得到这两对异构体的分离度仅为 0.04 和 0.14。

2. 应用色谱停流紫外扫描技术对这两对未分离的色谱峰前沿、峰顶、后沿以及它们各自标样进行紫外扫描，结果见图 2。苯并(e)

芘-芘混合色谱及单个标样紫外扫描图略。

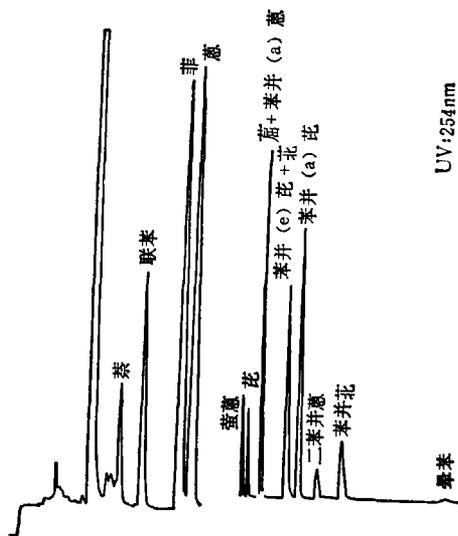


图 1 14 种多环芳烃混合标样色谱图

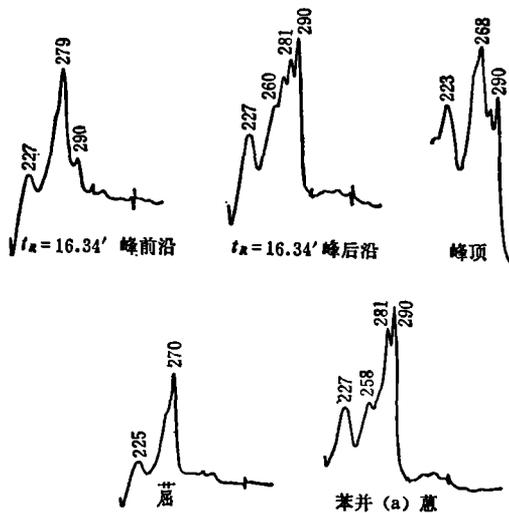


图 2 苯并(a)蒽-蒽混合峰各部位及个标样的紫外图

仔细分析所得的紫外吸收光谱，能够找出一定浓度范围内的每对异构体之间的相互关系。以苯并(a)蒽-蒽异构体为例：混合色谱峰的前沿和后沿紫外扫描大体上与蒽和苯并(a)蒽单独标样的紫外谱图吻合，而峰顶的扫描图正是两者单独紫外谱图的相加。观察它们各自的紫外图谱，发现苯并(a)蒽和蒽两者在 270 毫微米处都有较强吸收，而在 290

毫微米处蒽几乎没有吸收，而苯并(a)蒽却有最强吸收，因此可以在 290 毫微米处测定苯并(a)蒽的响应而在 270 毫微米处测定两者色谱响应之和，由于在一定浓度范围内，苯并(a)蒽在 $\lambda = 290$ 毫微米和 $\lambda = 270$ 毫微米的响应值(峰面积)之比为一常数，所以可求得此浓度下苯并(a)蒽在 270 毫微米的响应，从总的响应中减去苯并(a)蒽的响应，即为该浓度下蒽的吸收响应值，同样道理，在苯并(e)芘-芘异构体对中，选择了 $\lambda = 254$ 毫微米和 $\lambda = 290$ 毫微米分别定量苯并(e)芘和芘，图略。

3. 由以上分析，可以表达为下述计算式

$$Y = M - \frac{X}{\alpha}$$

式中 Y 为蒽在 $\lambda = 270$ 毫微米处的色谱响应； M 为苯并(a)蒽和蒽在 $\lambda = 270$ 毫微米处测得的响应值； X 为苯并(a)蒽在 $\lambda = 290$ 毫微米处的响应值； α 为已知浓度范围内苯并(a)蒽在 $\lambda = 290$ 毫微米和 $\lambda = 270$ 毫微米的响应值之比，可由一定浓度范围内的苯并(a)蒽标准溶液在上述两种波长下的校正曲线的斜率之比求得。图 3 为苯并(a)蒽和苯并(e)芘在不同波长下的校正曲线，蒽和芘的校正曲线略。

由图 3 可计算出该浓度范围内苯并(a)蒽和苯并(e)芘的 α 值分别为 1.4 和 1.7。表 1 是不同柱温时的 α 值，可见柱温对 α 值的

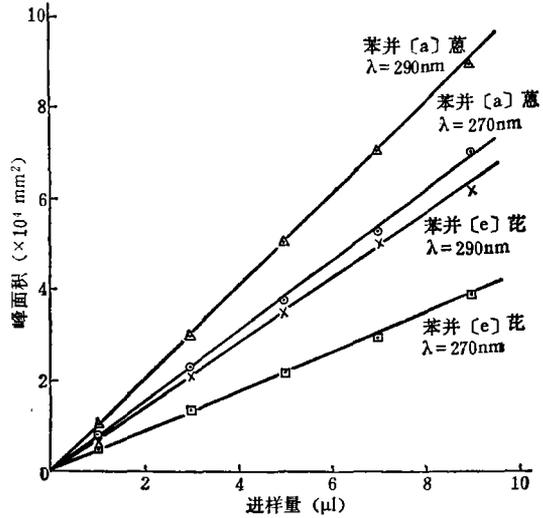


图 3 苯并(a)蒽和苯并(e)芘在不同波长下的校正曲线

表 1 不同柱温下的 α 值

柱温(°C)	21	30	40
α BaA 290/270	1.42	1.39	1.40
α BeP 290/254	1.71	1.71	1.70

影响不明显。

4. 本文对不同浓度和配比下四种化合物的混合标样实验值和实际值作了比较。

苯并(e)芘-芘的定量分析结果略。从定量试验结果得出，该方法的相对误差在所配浓度范围内不超过 $\pm 8\%$ ，蒽的 290 毫微米校正曲线没有像芘的 $\lambda = 290$ 毫微米那样与横座标重叠，会带来一定的误差，但是与苯并

表 2 苯并(a)蒽-蒽的定量分析结果

序号	进样量 (μ l)	峰面积		实际值 (ng)		实验值 (ng)		相对误差(%)	
		270nm	290nm	苯并(a)蒽	蒽	苯并(a)蒽	蒽	苯并(a)蒽	蒽
1	2	13367	17093	64.8	6.6	64.1	6.7	-1.0	1.5
2	6	39393	50674	194.4	19.8	194.4	20.1	0	1.5
3	4	26177	20683	72.0	66.0	72.4	60.0	0.6	-9.0
4	2	12594	7183	21.6	46.2	21.9	35.6	1.4	-14
5	2	14473	4534	14.4	59.4	14.0	57.8	2.8	-2.7
6	4	30398	8943	28.8	118.8	28.3	118.1	1.7	-0.6
7	10	78721	22140	72.0	297	75.8	287.1	4.2	-3.4

表 3 北京采样点大气飘尘中苯并(a)蒽、蒽、苯并(e)芘和芘的含量

序号	采样地点	采样体积 (m ³)	浓缩后 体积 (ml)	色谱进 样量 (μl)	色谱结果 ng				大气中含量(ng/m ³)			
					BaA	Chry	Bep	Pery	BaA	Chry	Bep	Pery
10	中关村	40	50	2	126	79.2	132	689	78.8	49.5	82.5	430
12	怀柔	35	50	2	12.6	19.8	33	26	9.7	12.4	1.5	1.3
13	八达岭	61	50	4	82.4	17.0	5.5	1.6	20.3	10.6	3.4	1.0

上述四种污染物进行了测定,结果见表 3。

图 4 是表 3 中样品 10 的色谱图。

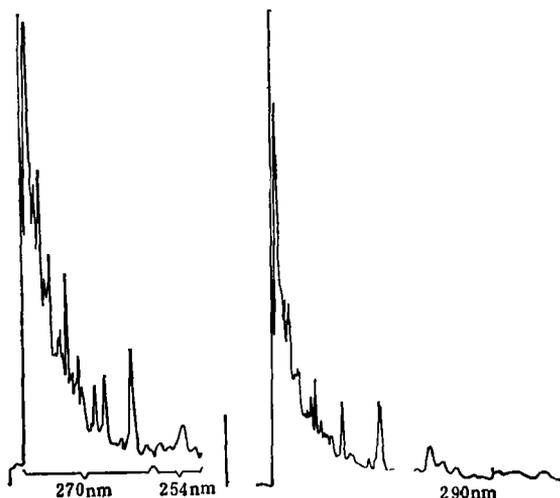


图 4 不同波长下样品色谱图

(a)蒽在 290 毫微米的校正曲线比较,所引入的误差不超过 $\pm 3\%$ 。另外,测定过程中经常变换波长,由刻度盘定位引入的误差也是造成实验误差的原因之一。

5. 大气飘尘样品举例:

用该方法对北京几个采样点飘尘样品中

四、结 论

利用可变波长紫外检测器,选择合适的波长可以对给定条件下液相色谱未能分离的两对多环芳烃异构体进行定量测定,对苯并(a)蒽-蒽用 290 和 270 毫微米,苯并(e)芘-芘用 254 毫微米和 290 毫微米,在进样量为几十到几百毫微克的范围内,相对误差小于 $\pm 8\%$ 。

参 考 文 献

- [1] Das, B. S. et al., *Anal. Chem.*, 50(7), 967 (1978).
- [2] Burchill, P. et al., *PAH Analysis. Chemistry and Biology*, p. 35, Pave Press. New York. 1978.
- [3] Katz, M. et al., *Carcinogenesis* Vol. 1, p. 419, Pave Press, New York, 1976.
- [4] Grushka, E. et al., *Anal. Chem.* 44(3): 484, (1972).
- [5] Anderson, A. H. et al., *Anal. Chem.*, 42, 434 (1970).
- [6] 黄骏雄等,化学学报, 4, 335(1981).
- [7] 钟晋贤等,环境科学, 1(1), 1(1980).

用碘离子选择电极测定地表水中硫化物

殷学锋

修先运

(山东省环境保护科学研究所) (山东大学化学系)

用硫离子选择电极测硫化物虽早有报道^[1,2],但尚存在不少问题^[2-4],在环境监测中

应用还有困难。近来 Novkirishka 报道了用碘离子电极测定废水中硫离子的方法^[5,6];中