

监测分析

高效液相色谱两检测器联用测定多种多环芳烃

姚 渭 溪

(中国科学院环境化学研究所)

一、前言

多环芳烃 (PAH) 是一类广泛存在于自然界而又具有致癌毒性的有机污染物, 它主要来源于木材、煤炭和石油等燃料的不完全燃烧, 目前, 它是环境监测和环境评价中一项重要的环境指标。

高效液相色谱仪 (HPLC) 是分析 PAH 的一种重要工具, 虽然一台 HPLC 具有紫外 (UVD)、荧光 (FLD)、示差 (RID) 或电化学 (ECD) 等多种检测器, 但是, 人们在测定 PAH 时习惯上只使用其中一种检测器来进行定性和定量。由于同一种检测器对各种 PAH 有不同的响应值, 响应值大的色谱峰高, 易于进行测定, 而响应值小的谱峰低, 有

的甚至低到被噪音所湮没, 这样就难于被测定出来。如果使用双检测器联用技术, 某些在第一种检测器中响应值小的 PAH, 由于它在第二种检测器中响应值大, 因此可同时地被测定出来。例如, 在 18 种 PAH 的混合标准溶液中, 使用 UVD 易测定其中 11 种 (图 1), 而使用 FLD 则易测出其他 7 种 (图 2), 当使用 UVD 和 FLD 联用技术, 则 18 种 PAH 都可同时地被测出 (图 3)。

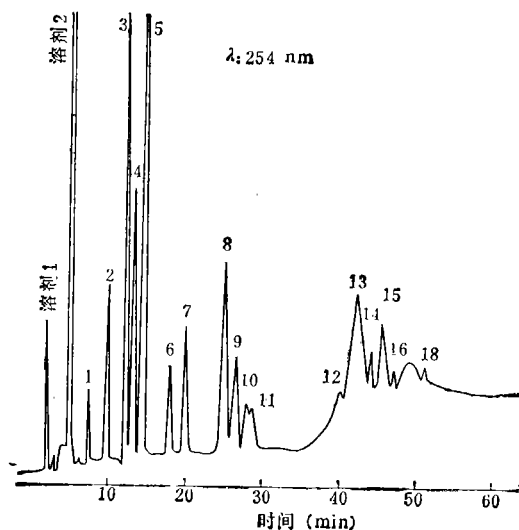


图 1 18 种 PAH 混合标准溶液 UVD 色谱图

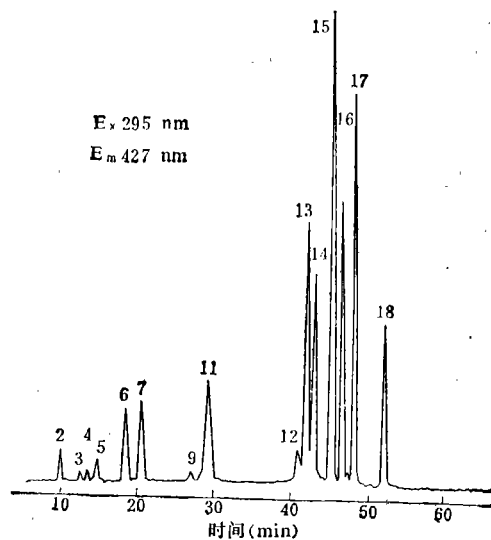


图 2 18 种 PAH 混合标准溶液 FLD 色谱图

近几年来, 国外已将此技术应用于食品^[1]、石油化工^[2]和环境保护^[3-5]等方面的色谱分析中, 本文仅对这种技术在测定燃煤锅炉烟道气中 PAH 含量进行了初步探讨, 取得了较好效果, 它具有分析效率高, 操作简便,

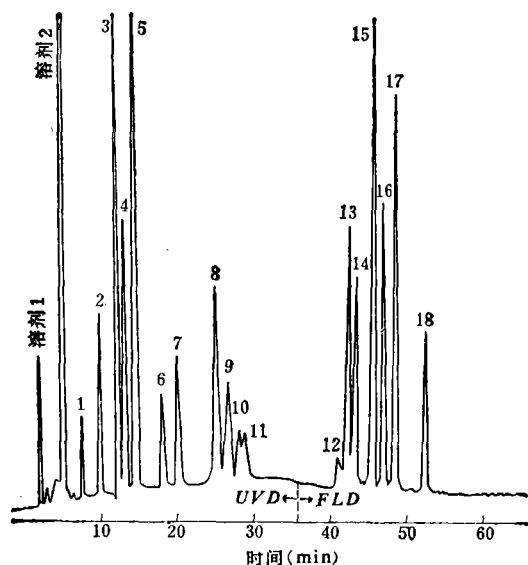


图3 18种PAH混合标准溶液的UVD和FLD联用色谱图

不需增添任何新的设备和易于自动化等优点,因而易于普及应用。

二、主要仪器和试剂

1. 采样泵 KB-120 型大气采样泵, 山东青岛崂山电子仪器研究所制。

2. 高效液相色谱仪 LC-3A 型, 日本岛津制作所, 带有 UVD-2 型紫外检测器和 RF-510LC 型荧光检测器。

3. PAH 标准样品 萘、联苯、苊、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)苊、三亚苯、蒎、苯并(a)蒽、苯并(e)芘、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(ghi)芘、3-甲基胆蒽和晕苯共18种, 除了萘、联苯和菲以外均为进口原装或分装。

4. 锅炉 KZL-2-8 型, 中国常州锅炉厂, 额定蒸发量为 2t/h。

5. 煤品 北京混烟煤 1 号。

6. 溶剂 甲醇、苯等溶剂均为分析纯, 再经重蒸后使用。

三、采样及测定方法

1. 烟道气样品的采集 按烟尘测试技术^[6]的要求设置采样口, 烟尘样品先后经过分离收集器、吸附收集和冷凝收集所得^[7]。

2. 两检测器联用方式通常采用串联方式(图4)。

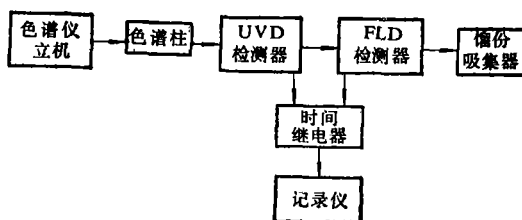


图4 两检测器联接方框图

3. 色谱条件

色谱柱 Zorbax ODS、长 25cm、内径 4.6 mm。

柱温 40℃。流动相为甲醇/水, 梯度洗脱时甲醇/水的初始阶段 80/20、最终阶段为 100% 甲醇, 梯度速率 5%/min 甲醇、初始时间 35min, 流速为 1.0ml/min。

四、结果和讨论

1. UVD 和 FLD 单独使用和联用时灵敏度比较

UVD 和 FLD 的检测灵敏度本文以检测限来表示, 由表 1 可以看出, 对于这 18 种 PAH 来说, 使用 UVD 检测器时, 11 种低环的多环芳烃(二环至四环)的检测限较小, 而使用 FLD 检测器, 则其他几种高环的多环芳烃(四环以上)的检测限较小, 即使用 UVD 和 FLD 检测 PAH 的情况正好相反, 因此, 将 UVD 和 FLD 联用时, 从低环到高环的各种多环芳烃大都具有小的检测限和较高的灵敏度, 出现较高的色谱峰(图 3), 因而各种 PAH 都易被同时测定出来, 提高了分析的灵敏度和效率。

2. 燃煤锅炉烟道气中 PAH 的测定

表 1 UVD 和 FLD 测定 PAH 的灵敏度和煤烟样品含量

谱峰序号	PAH 名称	简 名	检 测 限(pg)			锅炉烟道气 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)
			UVD	FLD	UVD-FLD 联用	
1	萘	NA	75	—	75	1.28
2	联苯	BP	40	1160	40	2.05
3	芴	FL	44	9710	44	0.04
4	菲	PH	24	2260	24	1.59
5	蒽	AN	12	1260	12	79.5
6	荧蒽	FA	124	544	124	48.1
7	芘	PY	160	964	160	12.5
8	苯并(a)芴	B(a)F	21	—	21	0.57
9	三亚苯	TR	73	1740	73	—
10	蒽	CH	120	—	120	—
11	苯并(a)蒽	B(a)A	63	—	63	3.14
12	苯并(e)芘	B(e)P	—	57	57	1.76
13	苯并(k)荧蒽	B(k)F	13	5	5	0.48
14	苯并(a)芘	B(a)P	56	13	13	0.20
15	二苯并(ah)蒽	DB(a,h)A	208	55	55	0.52
16	苯并(ghi)芘	B(ghi)P	194	52	52	0.76
17	3-甲基胆蒽	3-MA	—	7	7	—
18	晕苯	COR	784	136	136	0.61

以北京混烟煤 1 号为原料,在 KZL-2-8 型快装链条锅炉燃烧,在额定负荷的工况时,我们连续采集烟道气中样品 4 小时,将所收集的样品经过预处理后^[7],利用 UVD 和 FLD 联用进行测定,其高效液相色谱图如图 5 所

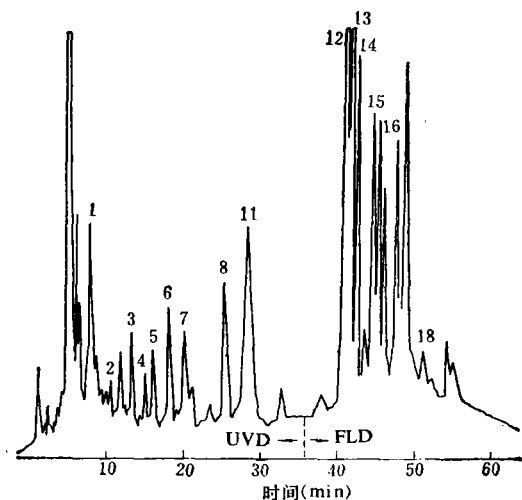


图 5 燃煤锅炉烟道气样品 UVD 和 FLD 联用测定 PAH 色谱图

示,测定的结果列在表 1 中。

3. 两检测器联用时,也应注意下列两个问题:一是两检测器串联时增加了第一个检测器的出口压力,易在此产生气泡,因此载液使用前要经过除气,并且应将池体积较小的 UVD 连在池体积大的 FLD 之前。二是样品通过第一种检测器时不能发生化学变化。

五、小结

1. 两检测器联用比单一检测器具有更高的响应值和灵敏度,适合于对复杂样品的分离鉴定。同时由于它操作简便,又不需要增添任何新设备,因此易于普及推广。

2. 该联用技术在测定煤烟道气、汽车尾气等复杂样品中的 PAH 含量有较高灵敏度和分析效率。18 种 PAH 同时测定时检测限 5—160 pg。

致谢 本工作得到了徐晓白同志的热情指导和朱妙英、董淑萍、崔文恒等同志的热情

帮助,在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Walters S. M. *The Abstracts of 5th International Symposium on Column Liquid Chromatography* pp. 11—12, New York (1984).
- [2] Thomas R. S. *Carcinogenesis Vol. 3 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*, Paven Press Books Ltd. pp. 9—19, New York (1978).
- [3] 岛津製作所第一科学计测事业部,“HPLC 环境测定特集”, Shimadzu LC—NO. 5,株式会社岛津製作所, pp. 4—8(1981).
- [4] Waters Technical Bulletin, *Polyaromatic Hydrocarbons Analysis*, Waters Associates 34 Maple St/Milford Mass 01757, No. 7 (1982).
- [5] Sorrell R. K., *J. Chromatography* 185 p.p. 655—670 (1979).
- [6] 中国医学科学院卫生所,烟气测试技术,人民卫生出版社,(1982).
- [7] 姚渭溪等,环境化学,2,22(1983).

二氧化锰棉柱富集水中痕量铅——石墨炉原子吸收光度法测定

王 俊 汤 凤 庆

(广东省职业病防治院)

水中痕量铅的测定对环境水质监测和卫生评价有着重要的意义。为了准确地测定水中痕量铅,通常需要对水样进行预富集处理。目前报道的富集方法很多,最常见的为有机溶剂萃取法、共沉淀分离法和离子交换树脂分离法等。

最近,国外有人利用 MnO_2 能吸附溶液中各种阳离子的特性,提出用 MnO_2 富集水中痕量铅。Pb可能是通过与 $(\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 表面的羟基团起反应,形成牢固的结合力而被吸附^[1]。

本文采用脱脂棉为载体,制成 MnO_2 棉柱,吸附水中痕量Pb。以稀 H_2O_2 - HNO_3 溶液作洗脱剂^[2],用石墨炉原子吸收法测定水样中的Pb。

一、主要仪器和试剂

1. P-E4000 型原子吸收分光光度计。
2. HGA-400 型石墨炉。
3. AS-40 自动进样器。
4. Pb 元素空心阴极灯。
5. PHS-2 型酸度计。

6. 0.5% MnO_2 悬浮液,用分析纯 MnO_2 过筛,取 140—180 目,称 0.5g 加去离子水至 100ml。

7. 洗脱剂, 80ml 去离子水,加 1ml 超纯 HNO_3 , 5 ml 30% H_2O_2 (分析纯),加水至 100ml。

8. 铅标准溶液 称取光谱纯金属铅 1.000 g,用 10ml 浓 HNO_3 溶解,置于 1000ml 容量瓶,加去离子水至刻度。此为 1mgPb/ml 贮备液。用时以 0.2% HNO_3 逐级稀至 1 $\mu\text{gPb/ml}$ 标准应用液。

二、操作步骤

取一小团脱脂棉用玻棒装进滴定管 (50 ml) 底部,松紧适宜,约 3cm 高。充分摇匀 0.5% MnO_2 悬浮液,加 5ml 于棉柱内,去水,用少量去离子水把管壁上 MnO_2 冲进棉柱内,制成 MnO_2 棉柱。取水样 500ml (pH5—6) 于分液漏斗(视 Pb 含量而定),以 40—80ml/min 流速通过 MnO_2 棉柱进行富集,液面保持超过棉柱。

富集后,用 20ml 洗脱剂分三次洗脱柱上