

表 2 一些多环芳烃标样的添加回收率

化 合 物	添加量 (μg)	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	回收率
BP	0.8	0.20	56 \pm 5
FA	0.77	0.29	88.4 \pm 2
Py	0.35	3.4	106 \pm 5
BaA	0.30	0.5	78 \pm 6
BkF	0.01	0.3	89.5 \pm 10
Bap	0.20	0.33	76 \pm 4

样测定值之差与样品添加值的比值为样品添

加回收率。一些具有代表性的标样回收率数据列于表 2。由表中数据可见，低环化合物如联苯的回收率较低，可能在浓缩过程中有损失，而环数较多的化合物其回收率就高一些。

参 考 文 献

- [1] 姚渭溪, 环境科学, 7(3), 77(1986).
 [2] 姚渭溪等, 环境化学, 2(2), 22(1983).

应用反相高效液体色谱分析水中多环芳烃

戴树桂 黄国兰 何平人

(南开大学环境科学系)

许多多环芳烃(PAHs)及其衍生物具有致癌性。由于它们在结构和物理、化学性质上相似,并以痕量水平存在于环境中,分析起来十分困难。至今已有不少分析技术被采用^[1],最有效的分析手段是色谱法,其中反相高效液体色谱法(reversed-phase HPLC)最有前途,应用广泛^[2-3]。

应用反相高效液体色谱法分析 PAHs, 外国报道多用荧光检测器。由于紫外检测器是高效液体色谱仪的常备检测器,便于推广。若紫外检测器的波长是可变的,则可用 PAHs 的特征吸收进行测定,以达到最大灵敏度和消除干扰的效果。

本文采用微粒键合相及可变波长紫外检测器分析了 10 种 PAHs 和苯的标准混合物,同时测定了煤气制造过程循环水中某些 PAHs 的含量。

实 验 部 分

1. 仪器

色谱仪 日本岛津 LC-4A 型

检测器 可变波长微型紫外检测器

色谱柱 (1)进口柱——0.46 cm \times 25 cm 不锈钢柱, μ BONDAPAK-C₁₈ (10 μ m) 为填料。(2)国产柱——0.46 cm \times 25 cm 不锈钢柱,填料为 YWG-C₁₈(10 μ m), 湿法填装。

2. 试剂与标样

PAHs 标样是从美国进口,其余均为分析纯试剂;有机溶剂使用前重蒸;三次蒸馏水。称取一定量标样溶解在二氯甲烷中,用无水甲醇稀释为标准试样。

3. 试样的制备

取循环水 2000 ml, 用 30 ml 苯萃取, 合并苯层, 浓缩至 1.0 ml。用薄层层析法净化, 后用 7 ml 二氯甲烷超声萃取, 将萃取液浓缩至 1.0 ml, 待测定。

结 果 与 讨 论

1. 重现性

用两种柱对标准试样作梯度分离, 重现性很好。用进口柱在一个月內重测定保留时间的相对标准偏差 < 1.5%; 用国产柱在一

周内重复测定保留时间的相对标准偏差 < 2.0%。

2. 流动相组成的改变对 K' 和理论板高的效应

$\log K'$ 对 $\text{CH}_3\text{OH}\%$ 作图, 得一直线(相关系数 $r = 0.999$) 随甲醇含量升高, $\log K'$ 线性下降, 保留时间缩短。甲醇增加 10%, $\log K'$ 相应地减少 80%。 $\log K'$ 对移动相组成的依赖关系可能是由于化合物的溶剂化程度不同之故。从图 1 看出, 水的含量 < 25% 时, 柱效趋于恒定; 水的含量 > 25% 后, 柱效显著地提高。但水的量不宜过高, 以免保留时间过长, 峰形变坏。因此, 移动相的选择是提高柱效的重要因素。

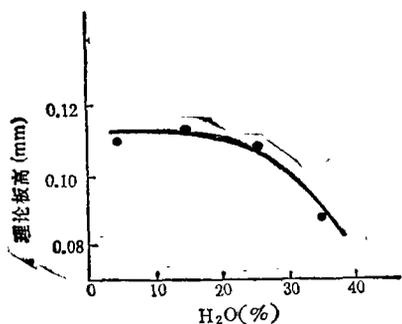


图 1 理论板高- $\text{H}_2\text{O}\%$ 的关系图
标准试样: 苯并(a)芘色谱柱: 进口柱 流动相: $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}(85:15)$ 流速: 1.0 ml/min 检测器: uv-254nm 柱温: 28°C

3. 温度效应

$\log K'$ 对温度倒数 ($\frac{1}{T}$) 作图也得一直线 ($r = 0.999$)。结果表明柱温升高, $\log K'$ 减少 80%。

柱温由 28°C 升至 52°C 时, 理论板高下降 39%, 柱效增加 1.6 倍(见图 2)。由此可见, 要获得最佳柱效能, 柱温要比室温高。此外, 改变柱温可以调节保留时间。

4. 校正保留时间与克分子体积的关系

实验结果表明校正保留时间与克分子体积之间呈良好的线性关系(见图 3)。克分子体积是分子结构的重要参数之一, 可用密度

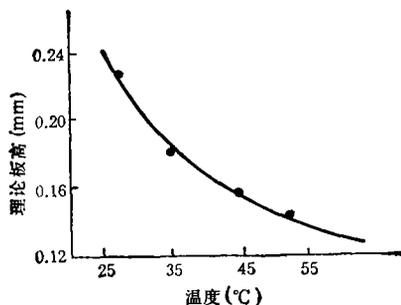


图 2 理论板高-温度的关系图
标准试样: 苯并(a)芘色谱柱: 进口柱 流动相: $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}(85:15)$ 流速: 1.0 ml/min 检测器: uv-254 nm

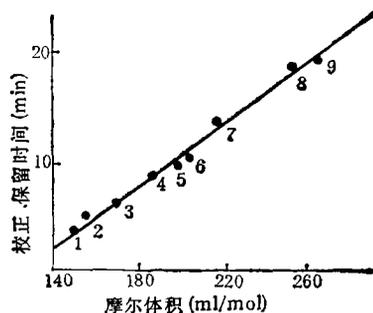


图 3 校正保留体积与克分子体积的关系
1. 萘 2. 联苯 3. 甲基苯 4. 蒽 5. 蒾 6. 菲 7. 芘 8. 蒽 9. 苯并(a)芘
色谱柱: 进口柱 梯度: 淋洗: 30% $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 至 85% $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$, 4.6%/min 流速: 1.0 ml/min 检测器: uv-254 nm 柱温: 28°C

或 Lebas 方法^[4]计算。当缺乏标样时可根据未知化合物的校正保留时间, 由图查出相应的克分子体积, 从而对未知化合物作出定性鉴定。

5. 最佳分离条件的选择

由实验得出, 进行梯度淋洗才能达到最佳分离。梯度淋洗的条件是: 30% $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 至 85% $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$, 4.6%/min; 流速 1.0 ml/min。在梯度淋洗条件下, 用进口柱可将混合标样中 11 个组份完全分离; 国产柱, 除 4、5 峰外, 其余的峰均可得到满意的分离, 见图 4。

6. 定性分析

用保留时间和加入标样增加峰高的办

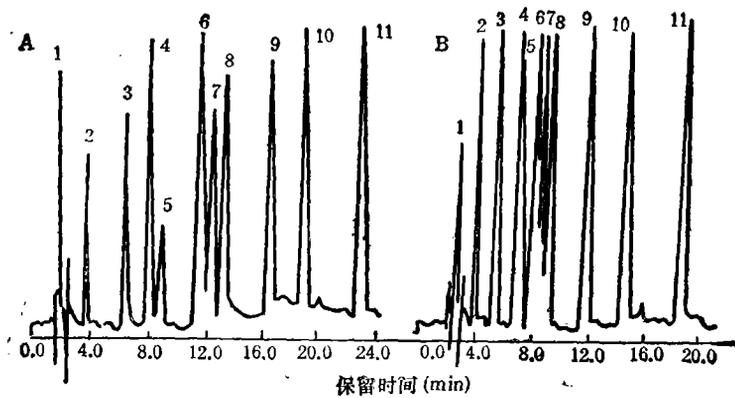


图 4 混合标准样的色谱图

1.羟基萘 2.苯 3.萘 4.联苯 5.甲基萘 6.芘 7.菲 8.蒽 9.蒾 10.蒽
11.苯并(a)蒾 A. 进口柱 B. 国产柱 其它色谱条件同图 3

表 1 峰高比定性

化合物	波 长 (nm)	不同波长下峰高的比值		化合物	波 长 (nm)	不同波长下峰高的比值	
		标 样	水 样			标 样	水 样
羟基萘	290/254	1.100	1.000	蒾	290/254	0.230	0.270
萘	290/254	1.000	1.100	苯并(a)蒾	380/254	0.600	0.630
联苯	290/254	0.530	0.460	甲基萘	267/254	0.520	0.530
芘	290/254	0.320	0.250	菲	267/254	0.250	0.270
蒽	340/254	1.400	1.300	蒽	340/254	0.048	0.046

表 2 标样加入法测定回收率(%)

加入标样 (ng)	萘	菲	蒽	芘	蒾	蒽	苯并(a)蒾
50.0	95.99±0.14	94.11±0.12	95.00±0.05	94.00±0.06	89.93±0.06	90.80±0.39	87.00±0.02
100.0	95.96±0.10	99.73±0.30	98.00±0.06	96.12±0.15	93.01±0.05	93.94±0.03	91.07±0.10
150.0	98.07±0.12	99.93±0.23	99.89±0.10	95.03±0.04	96.03±0.09	92.96±0.18	93.07±0.14

表 3 煤气发生系统中循环水内某些 PAH 的含量

化 合 物	浓 度 ppb	化 合 物	浓 度 ppb
萘	386.0	蒾	145.0
芘	122.0	蒽	29.0
菲	67.5	苯并(a)蒾	14.5
蒽	21.3		

法,对试样中的化合物定性,再用两个不同波长的峰高之比值加以确证。采用这种定性方法证明煤气发生系统中循环水内含有羟基萘、萘、联苯,甲基萘,芘,菲,蒽,蒾,蒽,苯并(a)蒾等 10 种化合物,见表 1。

7. 定量分析

首先在最佳分离条件下,用混合标样作标准工作曲线,各工作曲线的相关系数 (r) 均为 0.998,回收率达 87—99%(见表 2)。同时测定了蒾、芘、蒽、苯并(a)蒾四种 PAH 的最小检出量;它们分别是 1.0×10^{-10} g, 6.2×10^{-10} g, 6.1×10^{-10} g, 4.1×10^{-10} g。

其次在同样的色谱条件下对煤气发生系统中循环水内某些 PAH 进行定量分析,这些 PAH 包括致癌的苯并(a)蒾,它们的含量达 10—400ppb,见表 3。

结 束 语

采用反相高效液体色谱与可变波长微型紫外检测器测定 PAH, 灵敏度高, 选择性强, 重现性好, 而且便于推广; 作为环境有机污染物中优先监测的 PAH (例如苯并(a)芘) 的常规测定方法是很有前途的。

本文采用了两种微粒柱, 除了对联苯和甲基萘两个化合物外, 它们的分离效能相同。因此, 在监测环境中致癌性强的 PAH 时, 可以用国产 YWG-C₁₈ 柱代替进口的 μ BOND-APAK-C₁₈ 柱。

通过试验, 我们发现 PAH 的校正保留时间与克分子体积之间存在良好的线性关系。此种关系对 PAH 的定性鉴定提供一种简便直观的方法。

参 考 文 献

- [1] Sorrel, P.K. and Reding, R. P., *J. Chromatogr.*, **185**, 655(1979).
- [2] Lankmayr, E. P. and Muller, K., *J. Chromatogr.*, **170**, 139(1977).
- [3] Boden, H., *J. Chromatogr. Sci.* **14**, 391(1976).
- [4] Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K., *The Properties of Gas and Liquids* p.70, 3rd Ed. McGraw-Hill, New York(1977).

有机磷农药多残留检测方法及其应用*

张 乔 李 伟 格

(中国农业科学院分析测试中心)

李 泽 官 王 守 海

(安徽省农业科学院作物所)

和 有 杰

(河北农业大学植保系)

早在五十年代我国就大量应用有机磷农药来防治作物的虫害。近年来, 由于六六六、滴滴涕等有机氯农药的禁用, 使有机磷杀虫剂在品种、用量、防治面积和应用范围上都有大幅度的增加。因此, 在生态环境, 农畜产品和食品中, 往往同时存在着多种有机磷农药的残留物。为适应环境监测、商品检验以及食品卫生检验等分析工作的需要, 研究不同类型或同类型不同品种农药的多残留分析方法是势在必行的。

本文报道了一个包括敌敌畏、甲拌磷、甲胺磷、乐果、甲基对硫磷、杀螟硫磷, 对硫磷和乙硫磷在内的 8 种有机磷农药多残留气相色谱分析法。在水、土壤、大米和苹果的试验中, 其添加回收率和变异系数均符合农药残留分析方法的要求。和国外同类方法相比, 具有简单、快速、色谱峰分离较好的优点。

1985 年, 我们用此分析方法对安徽淮南

几个专区的 300 个大米样品进行有机磷农药残留水平的调查, 进一步证明了方法是准确可靠、方便易行的。

一、分 析 方 法

1. 仪器设备

GC-5A 气相色谱仪, 带 FPD 检测器农药残留分析用设备和实验室常用玻璃仪器

2. 试剂和农药标准品

敌敌畏	标准品	含量 99%
甲拌磷	标准品	含量 98%
甲胺磷	标准品	含量 98%
乐 果	标准品	含量 99%
甲基对硫磷	标准品	含量 99%
杀螟硫磷	标准品	含量 99%
对硫磷	标准品	含量 99%

* 中国农业科学院分析测试中心的赵小阳同志参加了部分工作, 在此表示感谢。