

监测与分析

两波长定域同步荧光光谱法快速测定苯并(a)芘的研究*

姚渭溪 熊 涛** 崔文炬 徐晓白

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘要 本文提出了快速测定环境样品中强致癌物 BaP 的两波长定域同步荧光光谱法 (SFDW), 样品经有机溶剂超声提取后, 可以不经预分离而直接用于测定, 该方法操作简单、快速、灵敏, 分析一个样品的时间由原来的 1 小时缩短为几分钟。其检测限为 10^{-10} g, 定量的线性范围至少可达三个数量级, 该方法直接检测 BaP 的结果和样品经过分离后, 采用高效液相色谱法 (HPLC) 测定的结果相近, 其相对误差小于 $\pm 20\%$, 易于实现仪器化。

关键词 同步荧光光谱法, 快速测定, 苯并(a)芘, 致癌物。

苯并(a)芘 (BaP) 是一种广泛存在于环境中的强致癌物, 它是世界各国环境监测的重要指标之一^[1]。Tuan 等人根据 Lloyd 提出的同步荧光光谱的理论^[2], 不经预分离而直接检测了煤液化产物中 BaP 等几种多环芳烃 (PAHs), 但存在有杂质干扰^[3], 为了减少这些干扰, 有人则采用导数同步光谱或恒能同步光谱等方法来处理^[4-7]。本研究的两波长定域同步荧光光谱法 (SFDW), 是在同步荧光光谱的基础上, 借助计算机技术作定域处理, 提高了从复杂样品中不经预分离而直接检测 BaP 的选择性。该方法操作简单、快速灵敏、检测一个样品仅几分钟, 其检测限可达 4.5×10^{-10} g, 定量线性范围至少可达三个数量级, 该方法直接检测 BaP 结果与样品用高效液相色谱法测定的结果相近, 相对误差小于 $\pm 20\%$, 且易于实现仪器化。

一、方法原理

图 1 中 a 是 BaP 的常规荧光光谱, b 则是以恒定波长间隔 ($\Delta\lambda$) 作 BaP 的同步扫描时获得的 BaP 同步荧光光谱。由图可见, 同步荧光光谱比常规荧光光的谱峰窄、数量少, 其同步荧光光谱的强度为:

$$I(\lambda_{ex}, \lambda_{em}) = K \cdot c \cdot E_{ex}(\lambda_{ex}) \cdot E_{em}(\lambda_{em}) \quad (1)$$

$$\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{ex} = \text{常数} \quad (2)$$

$$I = K \cdot c \cdot E_{ex}(\lambda_{em} - \Delta\lambda) \cdot E_{em}(\lambda_{em}) \quad (3)$$

式中, $I(\lambda_{ex}, \lambda_{em})$: 同步荧光的强度, K : 常数 (和仪器的参数, 样品池的厚度有关), c : 待测组分的浓度, $E_{ex}(\lambda_{em} - \Delta\lambda)$: 在激发波长 ($\lambda_{em} - \Delta\lambda$) 处的同步荧光量度, $E_{em}(\lambda_{em})$: 在发射波长 λ_{em} 处的同步荧光量度, $\Delta\lambda$: 恒定波长间隔, 即发射波长和激发波长之差。

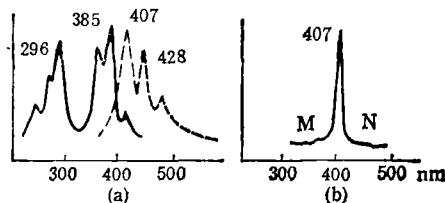


图 1 BaP 的荧光光谱 (a) 和同步荧光光谱 (b)
(a)——BaP 的激发荧光光谱 ($\lambda_{em} = 428\text{nm}$)
----BaP 的发射荧光光谱 ($\lambda_{ex} = 365\text{nm}$)
(b) BaP 同步荧光光谱 ($\Delta\lambda = 10\text{nm}$)

由此可见, 同步荧光的强度 (I) 和组分的浓度 (c) 与波长间隔 $\Delta\lambda$ 有关, 通过改变 $\Delta\lambda$ 值可提高选择性, 减少杂质的干扰。

两波长定域同步荧光光谱法 (SFDW) 则是根据上述原理, 同时基于 BaP 的同步光谱峰是个近似对称的特征峰, 峰顶点的波长 $\lambda_{em} =$

* 国家“七五”科技攻关课题

** 现在江西省化学工业研究所工作。

收稿日期: 1991 年 5 月 16 日

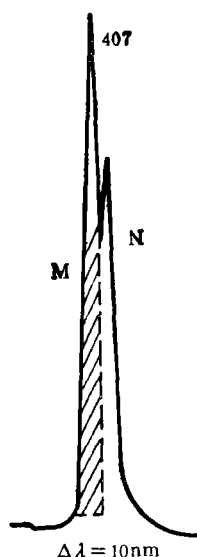


图2 样品中 BaP 的波长定域同步荧光光谱
($\Delta\lambda = 10\text{nm}$)

407nm (当 $\Delta\lambda = 10\text{nm}$, 见图 1b), 其峰开始和结束的两个拐点(图中M和N)的波长也是个特征值,通过微机的定域处理,即在这两点的波长值之间对样品的特征峰求峰高(或峰面积),就可以消除大部分杂质的干扰,即图2中虚线面积被消除,提高了从复杂样品中不经预分离而直接检测 BaP 的选择性,由外标法测出样品中 BaP 的含量。

二、仪器和试剂

1. 荧光分光光度计

美国 Perkin-Elmer 公司 LS-5 型,脉冲氙灯光源为 9.8 瓦,可作恒波长间隔的同步扫描。

2. 微机

IBM-PC 型计算机或日本岛津公司 CR-1A 型数据处理机。

3. 高效液相色谱仪

日本岛津公司 LC-3A 型。

4. 标准试剂

BaP 为英国 Kock Light 制品,其他多环芳烃标准样品也来自进口原装或分装。

5. 溶剂

苯、二氯甲烷、甲醇均为北京化工厂分析纯

产品,经重蒸后使用。

三、分析步骤和结果

1. 分析步骤

(1) 以 $\Delta\lambda = 10\text{nm}$ 作同步扫描,测已知浓度 BaP 的标准溶液的同步荧光光谱峰,由此峰确定M和N两点的波长数值(例如图1中M点波长 $\lambda_{em} = 398\text{nm}$, N点波长 $\lambda_{em} = 416\text{nm}$),设定时间程序,由该程序来控制峰面积或峰高的积分,从M点开始到N点结束,而在其他时间内不进行积分。然后由 IBM-PC 或 CR-1A 自动计算出校正因子来。

(2) 将被测样品溶液注入荧光液池。

(3) 在和测定 BaP 标准溶液相同的测试条件下扫描,则得出两波长定域同步荧光光谱的强度,由此自动计算得未知样品中 BaP 的含量。

2. 测定结果

用 SFDW 法分别测定了蜂窝煤炉燃煤时烟道气(图3),以及大气飘尘和煤飞灰等环境样品中 BaP 的含量,并和 HPLC 法的测定值进行对照,结果见表1。

表1 SFDW 和 HPLC 测定环境样品中 BaP 结果的比较

样 品		SFDW	HPLC	相对误差(%)
煤 炉 烟 道 气 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	42.6	57.0	-25.2
	点 2	15.3	13.7	11.7
	3	53.1	38.9	36.5 ± 18.6
	火 4	48.9	56.9	-14.1
	5	35.5	34.6	2.6
	1	0.0555	0.0418	32.4
	燃 2	0.0197	0.0170	15.9
	3	0.0490	0.0461	6.3 $\pm 16.3 \pm 18.7$
	烧 4	0.0147	0.0152	-3.3
	5	0.0405	0.0328	23.5
封 火 (μg)	1	0.201	0.218	-7.8
	2	0.0591	0.0486	21.6
	3	0.0337	0.0240	40.4 ± 21.8
	4	0.155	0.132	17.4
大气飘尘 (μg)		0.439	0.386	13.7
煤 飞 灰 (μg)		0.179	0.191	-6.7

表 2 BaP 的回收率和精密度

样品序号	BaP 添加量 $\times 10^{-9}(\text{g})$	BaP 实测值 $\times 10^{-9}(\text{g})$	回收率 (%)	平均值 (%)	标准偏差 (%)	变异系数 (%)
1	4.28	4.19	97.9	96.8	± 5.75	± 5.9
2	4.28	3.89	90.9			
3	4.28	3.74	87.4			
4	4.28	4.29	100.2			
5	4.28	4.12	96.3			
6	4.28	4.36	101.9			
7	4.28	4.40	102.8			

该方法的精密度以变异系数(相对标准偏差)表示,其值为 $\pm 5.9\%$

四、讨 论

1. 波长间隔 $\Delta\lambda$ 对检测选择性的影响

由式(1)~(3)可以看出,同步波长间隔 $\Delta\lambda$ 的数值大小,对检测 BaP 的选择性有较大的影响,通过试验选择波长间隔为 $\Delta\lambda = 10-15\text{nm}$ 。

2. 带通和溶剂的选择

激发光和发射光的带通是分别由仪器激发光侧和发射光侧的出口狭缝的大小来调节的,它的大小直接影响仪器测定的灵敏度和分辨率。为了得到较高的灵敏度和分辨率,我们选择的带通在激发光侧为 2.5nm ,发射光侧为 10nm 。

由图 1 可以看出, BaP 的标准溶液的同步荧光光谱峰是一个单一的特征峰($\Delta\lambda = 10\text{nm}$),

其峰顶的波长值 $\lambda_{em} = 407\text{nm}$, 因此我们进行波长同步扫描时,发射波长 λ_{em} 从 360nm 扫描至 450nm (即激发波长 λ_{ex} 从 350nm 扫描至 440nm) 就能完全满足测量的要求,可节省时间,同时在这个扫描波长的范围内,提取 BaP 用的三种溶剂苯、甲醇、二氯甲烷的响应值皆很低,但他们的毒性大小依次为:苯 > 二氯甲烷 > 甲醇,而他们提取 BaP 的效率大小依次为:苯 $\approx$ 二氯甲烷 > 甲醇。所以我们常采用二氯甲烷做溶剂。

3. 回收率和精密度

该方法的回收率是采用在样品中加入已知浓度的 BaP 标准样品来测定,结果如表 2 所示。

4. 方法的检测限和线性范围

以能产生二倍噪声时待测物的含量来计算,测得该方法的检测限为: $4.5 \times 10^{-10}\text{g}$ 。

采用十个不同浓度的 BaP 标准溶液进行

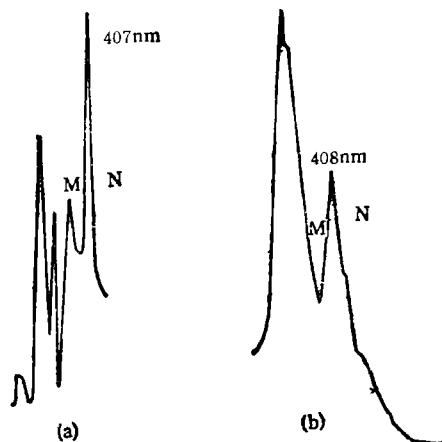


图 3 燃煤烟气样品的 SFDW 谱图
(a) PAHs 混合标样 (b) 燃煤烟气样品

表 3 SFDW 法测定 BaP 的线性范围

样品序号	浓度 (c) ($\times 10^{-10}\text{g/mL}$)	峰高 (H) (峰高单位)	$\text{Log } c$	$\text{Log } H$
1	2.14	90	-9.67	1.95
2	8.56	314	-9.08	2.50
3	21.40	757	-8.67	2.88
4	42.80	1496	-8.37	3.17
5	64.20	2307	-8.19	3.36
6	85.60	2903	-8.07	3.46
7	107.0	3502	-7.97	3.54
8	214.0	7450	-7.67	3.87
9	428.0	14863	-7.37	4.17
10	2140	74210	-6.67	5.87

线性范围的测定,所用浓度的上限为 2.14×10^{-7} g/mL,下限为 2.14×10^{-10} g/mL,分别求得不同浓度标样的两波长定域同步荧光光谱峰,再由其峰高对其浓度作图(取对数),可获得良好的线性关系,相关系数为0.9999(表3),测得该方法的线性范围至少可达三个数量级。

五、小 结

1. 建立的两波长定域同步荧光光谱法(SFDW),不经预分离而直接检测环境样品的提取物中BaP的含量,与目前常用的HPLC方法测定结果接近,相对误差小于 $\pm 20\%$,一个样品的一次测定由HPLC所需1小时左右时间缩短为几分钟,因此,适合现场环境监测使用。

2. 两波长定域同步荧光光谱法(SFDW)具有灵敏度高(检测限为 4.5×10^{-10} g),线性范围宽(至少三个数量级),回收率高(96.8%)等优点。

3. SFDW使用的仪器主要是同步荧光分光光度计,由于同步荧光分光光度计通常可由普通荧光光度计(目前我国标准方法中规定使用)改装而成,因此有可能以少量投资,即可推广应用。

4. 将超声提取法^[8]和SFDW联用,则可组成一个对环境样品作快速提取、直接测定的技术路线,为测定BaP的仪器化自动化提供了一种简便方案。

参 考 文 献

- 1 Gelboin H V et al. *Polycyclic Hydrocarbons and Cancer*, New York: Academic Press, 1981: 3
- 2 Lloyd J B F et al. *Nature*, 1971, 231: 64
- 3 Tuan V-D et al. *Anal. Chem. Acta*, 1981, 125: 13
- 4 Du Y-C et al. *The Research Theses Theses of The Chiba University Japan*, 1989, 14: 45
- 5 Filles L A et al. *Microchem. J.* 1978, 35: 305
- 6 Oms M T et al. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1990, 42(1-4): 1
- 7 李耀群等. 分析化学, 1989, 17(2): 1154
- 8 姚渭溪等. 环境科学, 1989, 3(1): 18-22

地下水中²²²Rn的液体闪烁测量法

姜会侠 赵永成 刘庆芬

(中国医学科学院放射医学研究所,天津 300192)

摘要 本文介绍的测量地下水中²²²Rn的液体闪烁法,具有简便、快速、灵敏、可靠等优点。该方法仅需水样10ml,制样时间不超过1min,探测限可达0.82Bq/L,能实现样品测量的自动化。它不需要特殊的测量装置,普通的商品液体闪烁计数器即可满足要求。是一种进行大规模地下水样中²²²Rn浓度调查的,较为理想的方法。

关键词 液体闪烁,氡气,²²²Rn,水。

通常,水中的氡气都是使用闪烁室法^[1]测量的。即将溶解水中的氡气直接或先经过浓缩装置处理再转移至抽成真空的闪烁室内,然后把闪烁室坐在光电倍增管上,测量 α 放射性。这一方法的探测限可达十分之几Bq/L或更低。但花费时间多,制样麻烦,对设备的要求亦较严格。本文要介绍的液体闪烁法,比较简便、快速,灵敏度亦能够满足地下水样分析的要求。该法只需10ml水,样品制备只需1min,可使

用商品液体闪烁分析仪,能实现自动换样和数据处理,非常适于大规模水样分析。

一、方法原理

氡气能溶于水中,但溶解度并不很高,0℃时为0.51,20℃时为0.25,40℃时为0.16^[2]。然而,它却极易溶解于许多有机溶剂中。例如,氡

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

neous Desulfurization and Denitrification of Wet Flue Gas. Dixin Shen (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp. 47—56

A number of processes currently undergoing development for simultaneous removal of SO_2 and NO_x are based on either the oxidation of relatively insoluble NO to more soluble NO_2 or the employment of a water-soluble ferrous-chelating compound, which can react with NO to form complexes, as catalyst to aid in the absorption of the insoluble NO. Or, NO_x in solution can be reduced by the absorbed SO_2 to form molecular N_2 , N_2O , or reduced nitrogen compounds such as $\text{NOH}(\text{SO}_3^-)_2$, NH_4SO_3^- and NH_4^+ , while SO_2 is oxidized to sulfate. The kinetics and mechanisms of the reactions involved in these processes, the formation and disappearance of reaction intermediates in the processes are discussed.

Key Words desulfurization, denitrification, ferrous chelating reagents

The Application of Delphi Rule in the Study of Strategic Countermeasures in Provincial and District Environmental Programme and Analysis of Its Outcome. Cao Lei (Provincial Bureau of Environment Protection of Gansu): *Chin. J. Environ. Sci.* 13(2), 1992, pp.56—59

A draft programme for the provincial environmental protection of Gansu was formulated by using the Delphi Rule. Nearly one hundred experts and environment management officials were involved in the programme drafting process in which eleven categories of problems, including environmental problems in the province, the relative weights of the constituting factors of the macroscopic territorial environmental problems, the focal points of environmental protection strategy, the feasibility and weight of effectiveness of environmental protection control approaches, the relative importance of strategic countermeasures and steps of the environmental programme, and the proportion and direction of investment in environmental protection etc. in the next 5, 10 and 30 years, were integrately evaluated and predicted. More than 2000 fundamental data were obtained during the process. The data underwent statistical treatment and computer aided auxiliary judgement and a series of principal conclusions concerning the state of probability distribution were thus obtained. This provides the scientific basis for the strategic decision making process of Gansu provincial environmental programme.

Key Words: Delphi Rule, environmental programme, environmental protection.

Progress and Outlook on Removing Heavy Metals from Waste Water by Ferrite Process. Ding Ming, Zeng Huanxing (Department of Materials Science and Engineering, The University of Science and Technology of China): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.59—67

Theoretical researches on the mechanism and condition of the formation of ferrite sediments, development and practical application of technological process and present situation of comprehensive utilization of ferrite sediments in recent years were reviewed. It was indicated that carrying out profound studies on formation mechanism of ferrites and composition, structure and property of ferrite sediments will promote the application of the process in treatment of heavy metal containing waste water.

Key Words: ferrite, waste water treatment, heavy metals.

Estimation of Losses Caused by Water Pollution in the Taihu Area of Jiangsu Province. Ge Jiqi (Nanjing Agricultural University): *Chin. J. Environ. Sci.* 13(2), 1992, pp.68—72

This paper reports the methods and results of the estimation of economical losses by water pollution in the Taihu area of Jiangsu province. The losses totaled 1008 million yuan during the period from 1985 to 1988 which accounted for 3.12 percent of average GNP.

Key Words: water pollution losses, Taihu area of Jiangsu.

Rapid Determination of Benzo (a) Pyrene with Synchronous Fluorimetric Scanning in Defined Range of Dual-Wavelengths. Wei Xi Yao, Tao Xiong, Wenxian Cui, Xiaobai Xu (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.73—76

A rapid method for the determination of BaP using the synchronous fluorescence spectroscopic scanning in defined range of dualwavelengths (SFDW) was developed. No pre-separation for the samples under analysis is needed. The method proved to be simple, rapid and sensitive. The minimum detection limit of BaP is about 5×10^{-10} g and the linear range is over three orders of magnitude. The average relative deviation is less than $\pm 20\%$. The results obtained with this method are comparable with those obtained with high performance liquid chromatography (HPLC).

Key Words: synchronous fluorimetry, Benzo (a) pyrene, Carcinogens.

Measurement of ^{222}Rn in Groundwater by Liquid Scintillation Method. Jiang Huixia, Zhao Yongcheng, Liu Qingfen (Institute of Radiation Medicine, Chinese Academy of Medical Sciences): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.76—79

A liquid scintillation counting method for determining ^{222}Rn in groundwater is described in this paper. the method proved to be simple, rapid, sensitive and reliable. Only 10 mL of water sample is needed for the analysis. Sample preparation can be finished in less than one minute. the detection limit is about 0.82 BqL^{-1} . Sample counting can be done automatically. A commercial liquid scintillation counting system is effective enough for the procedure. It proved to be an ideal method for conducting large-scale survey on ^{222}Rn le-