



环境分析化学

的方法及应用研究



唐杰 曾亮 陈秋颖 编著

UANJIANG FENXI HUAXUE
DE FANGFA JI YINGYONG YANJIU



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

环境分析化学

的方法及应用研究



唐 杰 曾 亮 陈秋颖 编著

HUANJING FENXI HUAXUE
DE FANGFA JI YINGYONG YANJIU



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书包括绪论、滴定分析法之酸碱滴定法、滴定分析法之配位滴定法、滴定分析法之氧化还原滴定法、滴定分析法之沉淀滴定法、原子光谱分析法之原子吸收光谱法、分子光谱分析法之紫外—可见吸收光谱法、分子光谱分析法之红外吸收光谱法、色谱分析法之气相色谱法、色谱分析法之高效液相色谱法、其他分析方法、环境样品有机污染物分析的预处理新技术等内容。有重点地讨论了环境分析化学的方法以及在环境方面的具体应用。结构上章节安排错落有致,逻辑清晰;内容上深入浅出,图文并茂,容易理解。

图书在版编目(CIP)数据

环境分析化学的方法及应用研究 / 唐杰, 曾亮, 陈秋颖编著. — 北京: 中国水利水电出版社, 2014. 12
ISBN 978-7-5170-2734-8

I. ①环… II. ①唐… ②曾… ③陈… III. ①环境分析化学—研究 IV. ①X132

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第293118号

策划编辑:杨庆川 责任编辑:陈洁 封面设计:马静静

书 名	环境分析化学的方法及应用研究
作 者	唐 杰 曾 亮 陈秋颖 编著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址:www.waterpub.com.cn E-mail:mchannel@263.net(万水) sales@waterpub.com.cn
经 售	电话:(010)68367658(发行部)、82562819(万水) 北京科水图书销售中心(零售) 电话:(010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京鑫海胜蓝数码科技有限公司
印 刷	三河市天润建兴印务有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 16.5印张 401千字
版 次	2015年5月第1版 2015年5月第1次印刷
印 数	0001—3000册
定 价	58.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

环境分析化学是将分析化学和基本的环境分析检测融为一体的科学。近些年全球的大气、河流、海洋以及土壤等环境污染正在日益严重地破坏生态平衡并危及人类的生存与发展。在研究、调查污染源,弄清污染物种类、数量及其化学形态,探讨其毒性、降解、迁移和转化规律,预测预报其毒性危害程度,以及资源环境的破坏、管理和修复等诸多方面,现代环境分析化学正发挥着日益重要并且无可替代的作用。

由于全世界的环境问题,人们不断纵深发展环境化学,使得环境科技一体化思想不断加强,各个学科之间不断交织,环境化学要求日趋综合:一方面和相关学科密切配合,如和生物学、生态学、毒理学以及理工相结合;另一方面,化学污染物在不同层次的生态系统水平上对多介质环境化学行为的研究,以及对化学污染物复合体系、非均相体系的研究在不断扩大和深化。

本书在介绍环境分析化学的基础理论、基本知识和相关技术的基础上,重点介绍了主要化学分析和相应的常用仪器,较为系统、详细地介绍了现代样品处理技术。本书既包括传统分析化学的基本理论,也涵盖应用于环境检测的现代仪器和样品处理技术,并有机地结合分析化学的方法、技术和理论与环境应用。

全书共分为12章。第1章是绪论,介绍了环境分析化学的任务、作用、分类及发展趋势。第2~5章分别介绍了滴定分析法中的酸碱滴定、配位滴定、氧化还原滴定以及沉淀滴定四大分析法的相关理论原理及对应分析法在环境分析中的应用。第6章是原子光谱分析法之原子吸收光谱法,主要讲解了原子吸收光谱法的原理和该分析法的相关仪器,并简要介绍了该法在环境分析中的应用。第7~8章分别介绍了分子光谱分析法的紫外-可见吸收光谱法和红外吸收光谱法,同样是从原理、仪器和环境分析应用三个方面来探讨的。第9~10章对应色谱分析法的气相色谱法和高效液相色谱法,仍是基础知识原理、相关仪器和应用等内容。第11章简要介绍了质谱分析法、核磁共振波谱法以及联用技术三种新分析方法。第12章为环境样品有机污染物分析的预处理新技术,包括固相萃取、固相微萃取、液相微萃取和超临界流体萃取等技术。

全书由唐杰、曾亮、陈秋颖撰写,具体分工如下:

第1章、第3章第4节~第7节、第5章、第8章、第9章、第11章:唐杰(抚顺师范高等专科学校);

第6章、第7章、第10章:曾亮(西北民族大学);

第2章、第3章第1节~第3节、第4章、第12章:陈秋颖(沈阳师范大学)。

环境分析化学作为具有前沿性与超前性的学科,它是重点研究与环境污染相关问题的方法学,它可以为复杂环境污染问题的研究提供解决问题的新的科学思路和实验方法。同样它也有很多问题、理论需要进一步探索研究,限于本书作者水平,可能在内容选取、表述方面或理论研究方面存在疏漏之处,敬请广大读者批评指正。

作 者
2014年8月

目 录

前言	1
第 1 章 绪论	1
1.1 环境分析化学的任务与作用	1
1.2 环境分析方法的分类	3
1.3 环境分析化学的发展趋势	7
第 2 章 滴定分析法之酸碱滴定法	12
2.1 酸碱平衡的理论基础	12
2.2 酸碱指示剂	20
2.3 酸碱滴定法的基本原理	24
2.4 酸碱标准溶液的配制与标定	28
2.5 酸碱滴定法在环境分析中的应用	29
第 3 章 滴定分析法之配位滴定法	33
3.1 概述	33
3.2 EDTA 的性质及其配合物	33
3.3 配合物在水溶液中的配位平衡	34
3.4 配位滴定法的基本原理	39
3.5 金属指示剂	44
3.6 EDTA 标准溶液的配制与标定	48
3.7 配位滴定方式及其在环境分析中的应用	49
第 4 章 滴定分析法之氧化还原滴定法	52
4.1 氧化还原反应平衡	52
4.2 氧化还原滴定终点的确定	59
4.3 氧化还原滴定指示剂	63
4.4 常用氧化还原滴定法及其在环境分析中的应用	65
第 5 章 滴定分析法之沉淀滴定法	72
5.1 概述	72
5.2 银量法确定终点的方法	74
5.3 沉淀滴定法在环境分析中的应用	82
第 6 章 原子光谱分析法之原子吸收光谱法	90
6.1 概述	90
6.2 原子吸收光谱法的基本原理	91
6.3 原子吸收分光光度计	93
6.4 干扰及其消除方法	104

6.5	灵敏度和检出限	108
6.6	原子吸收光谱定量分析	109
6.7	原子吸收光谱法在环境分析中的应用	112
第 7 章	分子光谱分析法之紫外—可见吸收光谱法	117
7.1	概述	117
7.2	光吸收定律	124
7.3	紫外—可见分光光度计	131
7.4	紫外—可见吸收光谱法在环境分析中的应用	140
第 8 章	分子光谱分析法之红外吸收光谱法	153
8.1	概述	153
8.2	红外吸收光谱法的基本原理	154
8.3	红外吸收光谱仪	160
8.4	红外光谱定性与定量分析	163
8.5	红外吸收光谱法在环境分析中的应用	166
第 9 章	色谱分析法之气相色谱法	170
9.1	概述	170
9.2	气相色谱仪	171
9.3	气相色谱检测器	174
9.4	气相色谱固定相	181
9.5	气相色谱法在环境分析中的应用	183
第 10 章	色谱分析法之高效液相色谱法	193
10.1	概述	193
10.2	高效液相色谱分离原理与分类	194
10.3	高效液相色谱仪	201
10.4	高效液相色谱法的固定相与流动相	207
10.5	高效液相色谱法在环境分析中的应用	209
第 11 章	其他分析方法	212
11.1	质谱分析法	212
11.2	核磁共振波谱法	222
11.3	联用技术	228
第 12 章	环境样品有机污染物分析的预处理新技术	234
12.1	固相萃取	234
12.2	固相微萃取	245
12.3	液相微萃取	250
12.4	超临界流体萃取	253
参考文献		258

第 1 章 绪论

1.1 环境分析化学的任务与作用

从广义上说,我们所生存的环境是一个大环境,既包括自然环境,也包含社会(或人文)环境。本书所涉及的环境主要是针对前一种环境,即自然环境。我国自 20 世纪 70 年代末改革开放以来至今已有 30 多年,经济、科技、文化等各方面有了很大的发展,但环境污染的程度也随之严重了。如 2008 年,全国地表水污染依然严重,七大水系水质总体为中度污染,湖泊富营养化问题突出,近岸海域水质总体为轻度污染。如 28 个国控重点湖(库)中,满足Ⅱ类水质的 4 个,占 14.3%;Ⅲ类的 2 个,占 7.1%;Ⅳ类的 6 个,占 21.4%;Ⅴ类的 5 个,占 17.9%;劣Ⅴ类的 11 个,占 39.3%。太湖和滇池水质总体为劣Ⅴ类、巢湖水质总体为Ⅴ类。我们要清醒地认识到,环境保护形势依然十分严峻,面临许多困难和挑战。一是环境污染仍然较重。虽然局部环境质量有所改善,但环境污染的趋势总体上尚未得到根本扭转。二是污染减排压力有增无减。随着经济回升势头更加强劲,产能释放更加明显,污染物产生量会有增加,甚至一些已淘汰落后产能、设备和企业可能死灰复燃。三是潜在的环境问题不断显现。重金属、持久性有机污染物等长期积累的环境问题开始暴露,大城市和城市群灰霾天气等新污染问题日益凸显。突发环境事件处于高发期,一些重特大环境事件出现的频率越来越高。由此可见,保护我们当前环境的重要性和迫切性。

目前,环境科学研究是全世界瞩目的研究领域。美国出版的《化学中的机会》(Opportunities in Chemistry)一书中指出:分析化学在“推动我们弄清环境中的化学问题中起着关键作用”。由此可见环境科学离不开分析化学。

环境分析化学是一门把分析化学的理论、方法和技术与环境中化学污染物的分析、监测相结合,也是分析化学与环境化学相互渗透形成的一门交叉新学科,也可以说它是研究环境污染物质的组成、结构、状态以及含量的环境化学与分析化学的一个新分支,简称环境分析。它是运用分析化学,包括传统的分析化学,即酸碱滴定、氧化还原滴定、配位滴定、沉淀滴定、重量分析和分子分光光度法,以及现代仪器分析的现代分析化学,对环境化学污染物的种类、成分、数量和形态等进行定性、定量测定。

1.1.1 环境分析化学的任务

环境分析化学的任务是运用分析化学和环境科学的理论、方法和技术对环境中化学污染物进行分析、监测,研究环境中化学污染物在水、大气、土壤和生物体内的分布、浓度、形态、循环、反应和归宿,控制与治理环境化学污染、评价环境质量,探索环境中化学因素与人体健康与疾病等关系;并在运用过程中发展分析化学和环境科学的理论、方法和技术。具体主要表现在以下方面。

①对水、大气、土壤、固废、生物等环境介质以及人体中的化学污染物进行定性、定量分析测定,研究它们在空间的分布状况或模型;提出控制和防治污染的对策,评价防治污染措施的效果。

②对环境未知结构的化学污染物进行其结构、形式、性质和演化机理的研究。

③分析、确定化学污染源对环境造成的污染程度、污染趋势、污染途径和扩散路线,为环境化学污染的预测和预报提供理论依据。

④探索污染物的迁移转化,相互反应,转化机制,状态结构的变化和污染效应,以及最终归宿等规律。

⑤研究和发展对样品中微量、超微量的污染物进行快速、灵敏、经济、简易和绿色环保的样品前处理技术。

⑥研究和发展高灵敏、快速、适用性好的分析环境中化学污染物的新方法、新技术和新仪器。

⑦结合地方病、职业病、心血管病、癌症和其他污染病的调查,研究污染物作用物理系统和生物系统的规律,毒性效应,揭示污染物同基质之间相互作用的本性。

⑧修改与制订环境质量标准,检查环境质量,为加强环境管理提供测试手段和科学数据。

1.1.2 环境分析化学的作用

环境分析化学是环境科学和环境保护的重要基础。人们为了认识、评价、改造和控制环境,必须了解引起环境质量变化的原因,这就要对环境(包括原生环境和次生环境)的各组成部分,特别是对某些危害大的污染物的性质、来源、含量及其分布状态,进行细致的监测和分析。环境分析化学研究的领域非常宽广,对象相当复杂,包括大气、水体、土壤、底泥、矿物、废渣以及植物、动物、食品、人体组织等。环境分析化学所测定的污染元素或化合物的含量很低,特别是在环境、野生动植物和人体组织中的含量极微,其绝对含量往往在 $10^{-6} \sim 10^{-12} \text{g}$ 水平。

环境分析化学已渗透到整个环境科学的各个领域,起着侦察兵的作用。例如 20 世纪 50 年代日本发生的公害病——痛痛病和水俣病,曾惊动了全世界。为了寻找痛痛病的病因,经历了 11 年之久。后来环境分析化学工作者用光谱检查出病区的河水含有铅、镉、砷等有害元素,继而用元素追踪的手段,分析病区的土壤和粮食,发现铅、镉等含量偏高,以后又进一步对痛痛病患者的尸骨进行光谱定量分析,发现骨灰中的锌、铅、镉含量高得惊人。为了确定致病因子,又以锌、铅、镉分别掺入饲料喂养动物,在动物身上进行元素追踪分析,配合病理解剖,证实了镉对骨质的严重危害性,揭开了痛痛病的病因之谜。与此类似,日本渔民的水俣病是汞污染引起的这一事实,也是通过对元素的追踪分析确定的。如今,已知癌症发病率同环境污染有关,但其病因有待环境分析工作者与其他科学工作者密切协作,共同解决。

此外,污染物的生物效应是当前环境化学研究领域里十分活跃的研究课题,它综合运用化学、生物、医学三方面的理论和方法,研究化学污染物造成的生物效应,如致畸、致突变、致癌的生物化学机理,化学物质的结构与毒性的相关性,多种污染物毒性的协同和拮抗作用的化学机理,污染物食物链作用的生物化学过程等。随着分析技术和分子生物学的发展,环境污染的生物化学研究取得很大进展,环境分析化学与环境生物学、环境医学相互交叉渗透,成为当前生命科学的一个重要组成部分。

1.2 环境分析方法的分类

早期对环境中的化学污染物的分析测定方法与技术主要是依据传统的化学分析。随着现代分析化学各个领域的理论和技术的发展,各种分析仪器的产生和迅速发展,计算机技术的日新月异发展以及分子生物学技术的发展,现在的环境分析方法主要包括化学分析法、仪器分析法、生物指示分析法和分子生物学技术等。

1.2.1 化学分析法

化学分析法常用于环境中已知结构化学成分的定性和定量分析,它是以特定的化学反应及计量关系为基础的分析方法,主要有重量分析和容量(滴定)分析法。此类方法准确度较高,所需设备简单,适用于环境中常量化学污染组分的分析测定;其缺点是灵敏度较低、选择性较差。

1. 重量法

重量法常用于水中硫酸盐、二氧化硅、残渣、矿化度、悬浮物、油脂,土壤与底质样品的含水量和空气中硫酸盐化速率、总悬浮颗粒物、飘尘和沥青烟等,烟气中含湿量、颗粒物的分析测定。随着称量工具的改进,重量分析法得到进一步发展。例如,近几年用压电晶体的微量测重法测定大气飘尘和空气中的汞蒸气等。

2. 容量(滴定)法

容量(滴定)法的特点是操作简便、迅速、结果准确、费用低,在环境监测中得到较多的应用。例如测定水中的酸碱度、化学需氧量、生化需氧量、凯氏氮、高锰酸盐指数、溶解氧、挥发性酚、总氮、硫化物、氰化物、氯化物、二氧化碳、钡、总铬、总硬度等。

1.2.2 仪器分析法

仪器分析法是以物质的物理或物理化学性质为基础,采用各种不同仪器进行分析测定的方法。这类方法是利用能直接或间接地表征物质的各种特性(如物理的、化学的、生理性质等),通过探头或传感器、放大器、分析转化器等转变成人可直接感受的已认识的关于物质成分、含量、分布或结构等信息的分析方法。也就是说,仪器分析法是利用各种学科的基本原理,采用电学、光学、精密仪器制造、真空、计算机等先进技术探知物质化学特性的分析方法。仪器分析法除了可用于定性和定量分析外,还可用于结构、价态、状态分析,微区和薄层分析,微量及超痕量分析等。

仪器分析法与化学分析法比较,它具有以下主要特点。

①灵敏度高,检出限低,如样品用量由化学分析法的毫升、毫克级降低到仪器分析的微升、微克级,甚至更低,适合于微量、痕量和超痕量成分的测定。

②选择性好,很多的仪器分析方法可以通过选择或调整测定的条件,使共存的组分测定时相互间不产生干扰。

③操作简便,分析速度快,容易实现自动化。所以它是环境分析化学发展的方向。根据分

析原理和仪器的不同,它包括光谱分析法、色谱分析法、质谱分析法、电化学分析法、放射分析法、流动注射分析法、联用分析法以及其他仪器分析法等几大类。

1. 光谱分析法

利用光谱学的原理和实验方法以确定物质的结构和化学成分的分析方法称为光谱分析法。光谱分析法主要是用于环境样品中重金属的分析测定。根据电磁辐射的本质,光谱分析法可分为分子光谱法和原子光谱法。

(1)分子光谱法

分子光谱法主要包括可见紫外和红外吸收光谱分析以及分子荧光,分子磷光,化学发光等发射光谱分析方法。

(2)原子光谱法

原子光谱法主要包括原子吸收光谱,等离子体原子发射光谱,原子荧光,X 荧光射线等方法。

2. 色谱分析法

色谱分析法是基于混合物各组分在体系中两相的物理化学性能差异(如吸附、分配差异等)而进行分离和分析的方法,国际公认俄国人 M. C. 茨维特为色谱法的创始人。色谱法的特点是:分离效率高,可分离性质十分相近的物质,可将含有上百种组分的复杂混合物进行分离;分离速度快,几分钟到几十分钟就能完成一次复杂物质的分离操作;灵敏度高,能检测含量在 10^{-12} g 以下的物质;可进行大规模的纯物质制备。在环境分析化学中色谱分析法主要用于分析测定有机污染物,主要有以下几种。

(1)气相色谱(Gas Chromatography,GC)法

气相色谱法是在以适当的固定相做成的柱管内,利用气体(载气)作为流动相,使试样(气体、液体或固体)在气体状态下展开,在色谱柱内分离后,各种成分先后进入检测器,用记录仪记录色谱谱图。

(2)高效液相色谱(High Performance Liquid Chromatography,HPLC)法

高效液相色谱也叫高压(high pressure)液相色谱、高速(high speed)液相色谱、高分离度(high resolution)液相色谱等,它的流动相是液体,是在经典液相色谱法的基础上,于 20 世纪 60 年代后期引入了气相色谱理论而迅速发展起来的。它与经典液相色谱法的区别是填料颗粒小而均匀,小颗粒具有高柱效,但会引起高阻力,需用高压输送流动相,故又称高压液相色谱。又因分析速度快而称为高速液相色谱。

(3)薄层色谱(Thin Layer Chromatography,TLC)法

薄层色谱法系将适宜的固定相涂布于玻璃板、塑料或铝基片上,成一均匀薄层。待点样、展开后,根据比移值(R_f)与适宜的对照物按同法所得的色谱图的比移值做对比,用以进行污染物质的鉴别。

(4)离子色谱(Ion Chromatography,IC)法

狭义地讲,离子色谱法是基于离子性化合物与固定相表面离子性功能基团之间的电荷相互作用实现离子性物质分离和分析的色谱方法;广义地讲,是基于被测物的可离解性(离子性)进行分离的液相色谱方法。在环境分析中,它的最多应用是不经分离测定水样中多种阴离子。

(5)毛细管电泳(Capillary Electrophoresis, CE)色谱法

该法是以高压电场为驱动力,以电解质为电泳介质,以毛细管为分离通道,样品组分依据淌度和分配行为的差异而实现分离的色谱方法。

(6)毛细管电色谱(Capillary Electrochromatography, CEC)法

该法结合了毛细管电泳的高柱效和高效液相色谱的高选择性,是以电渗流(或电渗流结合高压输液泵)为流动相驱动力的微柱色谱法。

3. 质谱分析法

质谱分析法是用电场和磁场将运动的离子(带电荷的原子、分子或分子碎片)按它们的质荷比分离后进行检测的方法。测出了离子的准确质量,就可以确定离子的化合物组成。由于有机样品、无机样品和同位素样品等具有不同形态、性质和不同的分析要求,所以,所用的电离装置、质量分析装置和检测装置有所不同。但是不管是哪种类型的质谱仪,其基本组成是相同的,都包括离子源、质量分析器、检测器和真空系统。

4. 电化学分析法

电化学分析法是建立在物质在溶液中的电化学性质基础上的一类仪器分析方法,是由德国化学家 C. 温克勒尔在 19 世纪首先引入分析领域的,仪器分析法始于 1922 年捷克化学家 J. 海洛夫斯基建立极谱法。通常将试液作为化学电池的一个组成部分,根据该电池的某种电参数(如电阻、电导、电位、电流、电量或电流—电压曲线等)与被测物质的浓度之间存在一定的关系而进行测定。电化学分析法概括起来一般可以分为三大类。

①第一类是通过试液的浓度在特定实验条件下与化学电池某一电参数之间的关系求得分析结果的方法,这是电化学分析法的主要类型,主要包括电导分析法、库仑分析法、电位法、溶出伏安法、离子选择电极法和极谱法等。

②第二类是利用电参数的变化来指示容量分析终点的方法。这类方法仍然以容量分析为基础,根据所用标准溶液的浓度和消耗的体积求出分析结果。这类方法根据所测定的电参数不同而分为电导滴定法、电位滴定法和电流滴定法。

③第三类是电重量法,或称电解分析法。这类方法将直流电流通过试液,使被测组分在电极上还原沉积析出与共存组分分离,然后对电极上的析出物进行重量分析以求出被测组分的含量。

5. 放射分析法

早在 1913 年,德国的 G. 赫维西和 E. A. 潘内特(Paneth)就将镭 D(210pb)作为分析手段用于测定铅盐的溶解度。目前已有许多同位素可供应用。放射分析法分为三类:同位素稀释分析法、中子活化分析法和同位素衍生物分析法。

6. 流动注射分析法

流动注射分析是由丹麦技术大学的 J. Ruzicka 和 E. H. Hansen 于 1975 年提出的新概念,即在热力学非平衡条件下,在液流中重现地处理试样或试剂区带的定量流动分析技术。流动注射分析法在常规体积样品预处理的自动化、微型化和在线化方面引起了革命性的变化,不仅极大地提高了整个分析过程的效率、可靠性和分析速度,减少了样品的污染,也降低了样品及试剂的消耗和废液产量。更重要的是使某些难以或无法实现的手工操作成为可能且十分有

效。它具有灵敏度高,选择性强,操作简便快速,可以进行多组分分析,容易实现连续自动分析等优点。化学分析与仪器分析的作用是相辅相成的,在常量范围内,化学分析应用较普遍,在痕量分析中则使用仪器分析。

7. 联用分析法

近年来在环境污染分析中,由于样品的复杂性测量难度大,已由分析痕量的污染成分向价态分析、形态分析和向微区表面分析方向发展,在宏观方面向连续自动分析和遥感方向发展,应用单一仪器或方法已很难解决这些复杂的分析问题。在环境污染分析中应用最多的联用分析法是气相色谱—质谱(GC—MS)和液相色谱—质谱(LC—MS)联用,还常采用火花源质谱—电子计算机联用、气相色谱—微波等离子体发射光谱联用、色谱—红外光谱联用,色谱—原子吸收光谱联用,以及质谱—离子显微镜组合而成的直接成像的分析仪。

8. 其他仪器分析法

其他仪器分析法主要有激光拉曼光谱、质谱、核磁共振、顺磁共振、X射线衍射法、旋光光谱与圆二色谱、电子能谱、莫斯包尔谱等,它们主要是应用于化学污染物的物理化学状态或结构,称为状态或结构分析。

1.2.3 生物指示分析法

生物指示分析法是根据生物(植物、动物、微生物或细菌)对环境中化学污染物所产生的各种不同程度的反应或症状来反映或判断环境质量或污染情况的最直接的一种方法。如对二氧化碳敏感的花卉有紫菀、秋海棠、美人蕉、矢车菊、彩叶草、非洲菊、三色堇、万寿菊、牵牛花、百日草等,在二氧化碳超标环境下,这些植物会发生急性症状,即叶片呈暗绿色水渍状斑点,干后呈现灰白色,叶脉间有不定形斑点,褪绿、黄化。生物指示分析法的特点如下。

①能反映长期的污染效果。理化分析只能代表取样期间的污染情况,而生活于一定区域内的生物,却可以将长期的污染状况反映出来。

②能得到常规的理化分析所难以检测的外源性化学物质对生物物种的影响或生物调控过程的细微变化。

③对那些剂量小、长期作用产生的慢性毒性效应,用理化方法很难进行测定,而它却可以做到。

④在环境中,生物接触的污染物不止一种,而几种污染物混合起来,有可能发生协同作用,使危害程度加剧,生物指示分析能较好地反映出环境污染对生物产生的综合效应。

⑤某种情况下灵敏度较高。一些低浓度甚至是痕量的污染物进入环境后,在能直接检测或人类直接感受到以前,生物即可迅速做出反应,显示出可见症状,因此,可以在早期发现污染,及时预报。

⑥易于富集污染物。生物处于生态系统中,通过食物链可以把环境中的微量有毒物质予以富集,当到达该食物链末梢时,可将污染物浓度提高达数万倍。

⑦分析功能更加多样化。与理化监测相比,它更具多功能性,因为一种生物可以对多种污染物产生反应而表现出不同症状。

⑧便于综合评价。理化监测只能检测特定条件下水环境中污染的类别和含量,而生物指

示分析可以反映出多种污染物在自然条件下对生物的综合影响,从而可以更加客观、全面地评价环境。

⑨它克服了理化监测的局限性和连续取样的烦琐性。

⑩不需要烦琐的仪器保养和维修工作,因此费用较理化监测大大减少。但目前许多污染物的环境标准不统一,新的污染物不断出现,而生物指示分析的对象大多是高度复杂的生态系统,缺乏重要而又敏感的功能指标等原因,使它在实际应用中存在着许多问题。因此,不能像理化监测那样大范围地推广应用。

1.2.4 分子生物学技术法

目前应用于环境分析化学的分子生物学技术法主要有酶分析法、免疫分析法、生物传感器和生物芯片等。

酶分析法是利用酶催化反应来测定污染物含量,酶之所以被青睐,归功于酶分子高度特异性和高催化效率,使微观生物学反应过程得以放大。酶分析法包括酶试剂盒、酶联免疫、酶标基因探针、酶传感器等,在环境分析方面的应用越来越广泛,如在农药污染的监测、重金属污染的监测等方面已取得重要成果。

免疫分析的原理是基于分子识别,故具有特异性强、灵敏度高、简单、快速及价廉的特点。免疫分析法主要包括放射免疫分析、酶联免疫吸附分析、化学发光免疫分析、标记免疫分析、荧光免疫分析、电化学发光免疫分析和毛细管电泳免疫分析等方法。

生物传感器是利用生物分子探测生物反应信息的器件,换句话说,它是利用生物的或有生命物质分子的识别功能与信号转换器相结合,将生物反应所引起的化学、物理变化变换成电信号、光信号等。生物传感器是一类特殊的化学传感器,是利用生物感应元件的专一性与一个能够产生和待测物浓度成比例的信号传导器结合起来的分析装置。与其他传感器不同的是生物传感器是以生物学组件作为主要功能性元件,能够感受规定的被测量,既不是专用于生物领域的传感器(虽然生物医学也是它的应用领域之一),也不是指被测量必是生物量的传感器(尽管它也能测定生物量),而是基于它的生物敏感材料来自生物体。生物传感器的工作原理主要决定于生物敏感元件与待测物质之间的相互作用,主要有化学变化转化为电信号、将热变化转化为电信号、将光效应转化为电信号、直接产生电信号等方式。随着技术的发展,基于细胞受体和自由振荡等现象的新原理的生物传感器也不断涌现。生物传感器在环境分析中的应用非常广泛,如农药残留检测、酸雨生物传感器、生化需氧量的测定、阴离子表面活性剂的分析等。作为一种新的分析手段,生物传感器具有高选择性、高灵敏度、较好的稳定性、低成本、能在复杂的体系中进行快速在线连续监测,可以预见生物传感器将会成为最具潜力的环境分析工具之一。

1.3 环境分析化学的发展趋势

环境分析研究的领域非常宽广,对象相当复杂,包括大气、水体、土壤、底泥、矿物、废渣,以及植物、动物、食品、人体组织等。环境分析化学所测定的污染元素或化合物的含量很低,特别是在环境、野生动植物和人体组织中的含量极微,其绝对含量往往在 $10^{-6} \sim 10^{-12}$ g 水平。环

境分析因为研究对象广,污染物含量低,所以分析手段必须灵敏而准确,选择性好,速度快,自动化程度高。环境分析已由元素和组分的定性定量分析,发展到对复杂对象的组分进行价态、状态和结构分析,系统分析,微区和薄层分析。为了适应上述情况,环境分析方法与技术发展将在分析方法标准化、分析技术自动化、计算机在分析中的应用、多种方法和仪器的联合使用、激光技术、生物检测技术在分析中的应用、痕量和超痕量分析以及污染物的价态与形态分析方法研究等方面进一步发展。

1. 分析方法标准化

一个项目的测定往往有多种可供选择的分析方法,这些方法的灵敏度不同,对仪器和操作的要求不同;而且由于方法的原理不同,干扰因素也不同,甚至其结果的表示含义也不尽相同。当采用不同方法测定同一项目时就会产生结果不可比的问题,因此有必要进行分析方法标准化活动。

标准是标准化活动的结果,标准化工作是一项具有高度政策性、经济性、技术性、严密性和连续性的工作,开展这项工作必须建立严密的组织结构。由于这些机构所从事工作的特殊性,要求它们的职能和权限必须受到标准化条例的约束。

评价环境质量和环境污染防治措施的效果,制定和执行环境保护规划,加强环境管理、研究生命科学等,需要以准确可靠的分析数据作为依据。那么,建立适合我国国情的标准分析方法是十分必要的。分析方法标准化是指方法的成熟性得到公认。为实现现代分析方法标准化,通常应组织不同实验室对不同的样品进行方法验证,筛选出切实可行的环境分析方法,保证环境分析质量。

2. 分析技术自动化

随着科学技术和自动化技术的发展,环境分析化学逐渐由经典的化学分析过渡到仪器分析,由手工操作过渡到连续自动化的操作。20 世纪 70 年代以来,已出现每小时可连续测定数十个试样的自动分析仪器,并已正式定为标准分析方法。目前经常使用的有比色分析、离子选择性电极、X 射线荧光光谱、原子吸收光谱、极谱、气相色谱、液相色谱、流动注射分析等自动分析方法及相应的仪器。特别是流动注射分析法,分析速度可达每小时 200 多个试样,试剂和试样的消耗量少,仪器的结构简单,比较容易普及,是近年来发展较快的方法之一。应用电子计算机,可实现分析仪器自动化和样品的连续测定。

3. 计算机在分析中的应用

在环境分析化学中应用电子计算机,极大地提高了分析能力和研究水平。在现代化的分析实验室中,很多分析仪器已采用计算机控制操作程序、处理数据和显示分析结果,并对各种图形进行解释。如配备有计算机的 γ -能谱仪可同时测定几百个样品中多种元素;利用傅里叶变换在计算机上进行计算,既可提高分析的灵敏度和准确度,又可使核磁共振仪能测得碳 13 信号,使有机骨架结构的测定有了可能,为从分子水平研究环境污染物引起的生态学和生理机制的有关问题开拓了前景。

4. 多种方法和仪器的联合使用

多种方法和仪器的联合使用可以有效地发挥各种技术的特长,解决一些复杂的难题。原子吸收法的灵敏度和选择性好,但样品一般需进行预处理。气相色谱和液相色谱有良好的分

离能力,但有的项目灵敏度不高。把原子吸收和气相色谱联用,就变成一种新的有效分析技术——气相色谱—原子吸收光谱(GC—AAS)联用仪。国外多用它研究 Hg、Pb、Cd、As、Sb、Sn 的甲基化,检测灵敏度约 0.1 ng,GC—AAS 及类似的液相色谱—原子吸收光谱(LC—AAS)联用仪均是解决水化学中金属络合物分析及毒理学研究的重要工具。GC—MS 联用仪可检测复杂有机混合物,测定分子量和化学结构。再与计算机联用可加速数据处理,快速测定有机化合物,其分析精度高,能对谱图进行自动检索,已用于工厂废气和排水的监测。气—质联用能同时鉴定工厂排污中 200 种以上的污染物。目前,国内不少城市已用它分析饮水和水源中的有机物。另外如气相色谱—傅里叶变换(GC—FTIR)、电感耦合等离子体—质谱联用(ICP—MS)、微波等离子体—质谱联用(MIP—MS)、电感耦合等离子体—发射光谱(ICP—AES)、液相色谱—质谱(LC—MS)等,甚至三台仪器联用,如液相色谱—液相色谱—质谱(LC—LC—MS)、液相色谱—液相色谱—原子吸收光谱(LC—LC—AAS)等。在这些大型仪器中,除 GC—MS 和 ICP—AES 已在我国用于环境监测,其他仪器还没有相应的标准或统一的监测分析方法。而在发达国家,这类仪器监测分析方法的研究开发以及应用发展较快。因为此类仪器尚不能国产化,所以在我国环境监测分析中的普及和应用尚待时日。

5. 生物检测技术

生物检测技术用于环境分析诞生于 20 世纪初,其机理及应用研究,经历了一个从生物个体水平到细胞、基因和分子水平逐步深化的发展过程。20 世纪 90 年代,细胞生物学和分子生物学研究领域的迅速发展,加上信息科学技术的突飞猛进,使生物检测技术在环境分析方面迈进了一个新的发展时期。在水污染方面的生物检测方法主要有生物指数法、种类多样性指数法、微生物群落监测方法、生物毒性试验、生物残毒测定和生态毒理学方法等;另外使用不同种类的水生生物在水环境污染监测上的应用主要有藻类、原生生物、底栖生物、鱼类和两栖动物等。生物检测是未来环境监测的一种重要方法,将在宏观、微观领域为人类提供大量连续、综合的环境信息。

生物试验指导的分离分析是有机污染分析的重要发展方向之一。目前环境样品中的致癌、致畸变、致突变成分是人们关心的对象,由于医学还不能完全控制和治愈严重威胁人类生命的癌症,而流行病学研究又指出,人类 70%~90% 的癌症是由于环境中化学致癌物所引起的,短期生物试验的发展(如 Ames 试验)提供了在短期内初步评价研究对象三致特性的可能,且费用低廉,灵敏度高,选择性好,结合化合分离和鉴定,就有可能从复杂的环境试样中有效地筛选出活性组分,获得新的结果,环境中潜在致癌物硝基多环芳烃的发现即是一例。较近的研究表明大气飘尘中不但存在硝基多环芳烃,而且还有羟基硝基多环芳烃,后者的致突变性有时比前者还高。在其他研究中也得到相应的结果,这些结果促进了环境污染化学的研究。生物指导的化学分析是生物学科与分析技术结合的产物,它将在环境科学研究中发挥更大的作用,提供更多的结果。

常规的环境分析有时对大批复杂试样不能及时迅速报出结果,在这方面某些生物监测方法却能起到很好的作用。免疫试验就是一个突出的例子,近几年来在环境方面的应用有很大的成就,并已在区域性环境质量评价中得到应用。免疫试验优点很多:价格便宜,灵敏度高(如 1 ng),前处理方法简便,有利于大量监测某种确定的对象,还有可能进行实时分析,因此前景诱人。从免疫分析在农药、致癌物,甚至 DNA 加合物方面试验的一些数据得知其灵敏度甚

高。此外,各种类型的生物传感器的开发与应用亦将有广阔的前途。

6. 污染物的价态与形态分析方法

在研究污染物的起源、迁移分布、相反应、转移机制、最终归宿和污染效应以及制定环境标准、确定治理措施,监测污染状况等时,仅测定元素的总量是不够的,既不能反映环境质量的真实面目,也无法确定污染物的毒性效应。因为化学污染物的存在状态和结构决定它们的性质,例如,铬的毒性与其存在价态有关,通常认为六价铬的毒性比三价铬高 100 倍,Cr(VI)有明显的致癌作用,但 Cr(III)则无致癌作用,2-萘胺比 1-萘胺的致癌性要强得多,又如同一种元素的不同化合物的生物效应和毒性相差很大。

形态分析是指分析某种元素各自的物理—化学形态,其总和构成样品的总浓度。物理形态分析包括区分金属的物理性质如溶解态、胶体和颗粒状等,而化学形态分析是指区分各种化学形态如元素、有机形态和无机形态。例如,在水体中汞可能存在的形态除元素汞外还有 HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 、 CH_3HgCl 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ 以及与复杂有机分子(腐殖酸与灰黄霉素)所形成的各种络合物。有机汞的毒性比无机汞的毒性大得多。由于计算机得到了广泛的应用,用计算机来描述水体中金属的化学形态已有很大的发展。

土壤中重金属的“五态”(可交换态、碳酸盐结合态、氧化物结合态、有机质结合态和残渣态)对土壤上生长的作物的毒性的“贡献”也是不一样的。土壤组成中的金属含量也可用电子微探针或装有能量色散系统的扫描电镜直接测定其化学形式,这可能是目前所能得到的有关金属形态最可靠的信息。

形态分析还包括同种金属不同有机化合物的分析。环境中有机化合物的研究是个较新的课题,这些化合物的发现及它们在空气、水、沉积物和生物圈内的生成、转移和归宿已作为一个新的领域来研究。同种元素不同化合物的生物效应和毒性相差甚远,例如,甲基汞的毒性大于苯基汞和乙基汞,海洋生物中的甜菜碱砷的毒性小于甲基砷和无机砷,烷基锡的毒性随烷基的链长增加而减小等。因此,必须研究同种元素不同化合物的分离与分析方法。今后探索污染物的价态和分析方法是环境分析化学发展的重要方向。

7. 痕量和超痕量分析

环境科学研究已向纵深发展,对环境分析提出的新要求之一就是常需检测含量低 $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{g}$ (痕量级)和 $10^{-9} \sim 10^{-12} \text{g}$ (超痕量级)的污染物质,以及研究制订出一套能适用于测定存在于大气、水体、土壤、生物体和食品中痕量和超痕量污染物的分析方法。例如,已测定太平洋中心空中铅的含量为 $1 \mu\text{L}/\text{m}^3$,南北极则低于 $0.5 \mu\text{L}/\text{m}^3$,南极洲冰块中的 DDT 含量为 $0.04 \mu\text{L}/\text{m}^3$,雨水中汞的平均含量为 $0.2 \mu\text{L}/\text{L}$,人体中铀的平均含量为 $1 \mu\text{L}/\text{L}$ 。这些成果的取得都是依靠痕量或超痕量分析技术来完成的。加强对新的高灵敏、选择性好而又快速的痕量和超痕量分析方法和分析技术的研究,特别是对超痕量的“三致”物质的监测分析方法的研究,将成为今后环境分析化学的研究方向之一。

富集浓缩方法的研究是痕量分析的一个重要方面。目前,虽有不少灵敏、选择性好、专一的试剂和方法,但是欲测含量接近或低于试剂的灵敏度或方法的检测限时,则需预先富集浓缩。传统常用的方法有液—液萃取、离子交换、色谱、共沉淀、离子浮升等,现代富集浓缩技术主要有超声波、微波、固相萃取、固相微萃取、液相微萃取、超临界流体萃取等技术。

8. 激光技术

激光具有单色性好、方向性强、亮度高等特点,能用于分析仪器的强光源,例如把激光热偏转光度测定装置作为液相色谱检测器,可检测 8×10^{-8} 消光值,相当于 $5 \times 10^{-13} \text{g}$ 的分析物质。又如用一台顺时针圆极化的 CO 激光器的光声光谱仪,可检测空气中低达 $8 \times 10^{-12} \text{g}$ 浓度的 SF_6 。激光光声光度计和激光热透镜光度计都是间接的吸收测量,从理论上讲,两种方法都具有测量低达 10^{-8} 消光值的能力。使用钴-钷铝石榴石脉冲激光器,脉冲宽度为 1.5ns ,脉冲能量可达 100MJ ,用它测定大气中 Cd、Pb 和 Zn,其检出限低于美国职业安全与健康局标准。同步辐射所产生的 X 射线可测得 10cm 样品中低达 $1 \mu\text{g/g}$ 的痕量元素。