

环境 POP_s 监测分析方法

郭掌珍 张 渊 编著



中国农业科学技术出版社

环境POP_s 监测分析方法

郭掌珍 张 渊 编著



中国农业科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

环境 POPs 监测分析方法/郭掌珍, 张 渊编著. —北京: 中国农业
科学技术出版社, 2013. 6
ISBN 978-7-5116-1277-9

I. ①环… II. ①郭…②张… III. ①有机污染物—环境监测—
分析方法—研究 IV. ①X5②X830.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 093726 号

责任编辑 张孝安
责任校对 贾晓红
出 版 者 中国农业科学技术出版社
北京市中关村南大街 12 号 邮编: 100081
电 话 (010) 82109708 (编辑室) (010) 82109704 (发行部)
(010) 82109703 (读者服务部)
传 真 (010) 82106650
网 址 [http:// www. castp. cn](http://www.castp.cn)
经 销 者 各地新华书店
印 刷 者 北京科信印刷有限公司
开 本 787mm × 1092 mm 1/ 16
印 张 12
字 数 230 千字
版 次 2013 年 6 月第 1 版 2013 年 6 月第 1 次印刷
定 价 36.00 元

前 言

环境 POPs 具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性，并通过各种环境介质（大气、水、生物体等）长距离迁移并影响野生动物甚至人类的健康和繁衍，是一类具有严重危害的天然和人工合成的有机污染物。

我国作为经济快速增长的发展中国家，正面临比发达国家更复杂的环境问题。在酸性气体排放和重金属污染等传统的环境问题尚未解决之际，POPs 污染已经成为当前需要迫切解决的环境问题。从已经公开发表的文献看，我国 POPs 污染在某些地区已相当严重。尽管国家已经禁止使用 DDT 类有机氯农药，但仍然保留 DDT 农药登记和六氯苯生产。此外，我国还从未针对副产物类 POPs，如二噁英、多氯联苯等采取过控制措施，致使一些化学品的生产和使用成为我国二噁英类的主要污染源之一。

POPs 环境监测是对环境 POPs 进行监管、评估和安全性评价的基础。近年来，尽管国内对环境 POPs 污染监测技术做了大量的研究，但还没有建立起统一、系统、规范的检测体系。因此，根据目前所面临的环境监管和监测技术问题，急需对 POPs 的调查监测开展研究。

近十年来，笔者一直致力于与环境 POPs 有关的环境化学、环境毒理学、环境监测方面的教学、科研及社会服务方面的工作。本书是在查阅大量文献的基础上，结合作者长期实践积累编写成的。错误和不足在所难免，恳请读者批评指正。

作 者

2013 年 4 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 环境 POPs 概述	1
一、POPs 概述	1
二、POPs 种类	2
三、POPs 在中国的污染现状	2
第二节 环境 POPs 分析技术	5
一、气相色谱法	5
二、高效液相色谱法	8
三、质谱分析法	10
第二章 环境有机污染物样品的采集	12
第一节 环境空气样品的采集	12
一、环境空气污染物种类	12
二、环境空气采样	13
三、废气采样	15
第二节 水样采集方法	16
一、水样类型	16
二、采样容器	19
三、水样的采集方法	20
四、采样断面和采样点的设置	21
五、采样频率和采样时间	23
六、样品的保存	23
第三节 土壤和沉积物样品采集	24
一、采样器具	24
二、土壤样品采集	25
三、沉积物样品采集	26
第四节 生物样品采集	28
一、植物样品的采集	28
二、动物样品的采集与保存	29

第三章 环境中 POPs 分析的样品前处理技术	32
第一节 样品处理前的准备	32
一、玻璃器皿和仪器设备的清洁	33
二、溶剂的纯化	34
第二节 萃取方法概述	38
一、液—液萃取	38
二、固—液萃取	43
第三节 固相萃取	45
一、固相萃取 (SPE) 概述	45
二、固相萃取的步骤	46
三、SPE 固定相	47
四、固相萃取方法的建立	48
第四节 微波萃取	54
一、微波萃取技术原理	55
二、微波萃取的特点	55
三、微波萃取方法的建立	56
四、微波液相萃取和气相萃取	57
五、微波萃取的应用	60
第五节 超声提取	60
一、提取原理	61
二、超声提取方法建立	61
三、超声提取装置	63
四、超声提取在环境 POPs 分析中的应用	65
第六节 超临界流体萃取	66
一、超临界流体萃取原理	66
二、超临界流体及其性质	67
三、超临界流体萃取剂	70
四、超临界流体萃取的影响因素	70
五、超临界流体萃取设备及过程	72
六、超临界流体萃取在环境有机物分析中的应用	73
第七节 其他萃取技术	73
一、快速溶剂提取	74
二、膜萃取	76
三、固相微量萃取技术	77
四、液—液萃取新技术	78

五、分子印迹技术 (MIT)	80
六、浊点萃取	81
七、环境有机物分析样品提取方法进展	82
第八节 样品净化方法	83
一、样品净化方法概述	83
二、弗罗里硅土柱净化	85
三、硅胶柱净化方法	91
四、硫的净化	93
五、硫酸、高锰酸钾净化	95
六、凝胶渗透净化	97
第四章 土壤有机氯农药分析方法	100
第一节 填充柱气相色谱法	100
一、方法概述	100
二、仪器和设备	100
三、试剂	100
四、步骤	101
五、质量控制	104
第二节 毛细管气相色谱法	106
一、方法概述	106
二、干扰	108
三、仪器和耗材	109
四、试剂	110
五、操作程序	112
六、质量控制	128
第三节 质量控制案例	129
一、试验环境条件及试剂材料	129
二、样品保存及前处理过程质量控制	129
三、仪器的调整	130
四、方法确认	131
五、分析过程质量控制	133
第五章 多氯联苯的测定	136
第一节 气相色谱法	136
一、方法适用范围	136

环境 POPs 监测分析方法 |—————

二、方法概述	137
三、干扰	137
四、仪器和耗材	138
五、试剂	139
六、样品处理与分析	141
七、质量控制	146
第二节 多氯联苯质量控制案例	147
一、试验环境条件及试剂材料	147
二、样品保存及前处理过程质量控制	147
三、仪器的调整	148
四、方法确认	149
五、分析过程质量控制	152
 第六章 其余 POPs 的检测分析方法	 156
第一节 多溴联苯醚 (PBDEs)	156
一、仪器	156
二、试剂与耗材	157
三、步骤	157
第二节 二噁英类化合物	158
一、方法概述	159
二、仪器	159
三、试剂	163
四、样品采集、保存和处理	164
五、质量控制	164
 第七章 实验室质量控制	 166
一、样品采集与流转	166
二、样品保存	166
三、样品制备	167
四、内部质量控制	167
五、外部质量控制	174
 参考文献	 175

第一章

绪论

第一节 环境 POPs 概述

自 1962 年 Rachel Carson 《寂静的春天》(Silent Spring) 一书正式出版,人们才开始意识到持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, 以下简称 POPs), 例如, 农药 DDT 等可引起鸟类和其他动物种群数量减少; 并可能对环境造成严重污染及对生物体造成极大危害。1966 年, 斯德哥尔摩大学确认多氯联苯(PCBs) 在白尾海雕体内的富集现象; 1968 年, 日本发生的米糠油事件导致上千人中毒; 1972 年, 美国密苏里小镇二噁英造成大量鸟类和动物死亡, 致使十几年后该镇 2 万多居民被迫迁移; 1976 年, 意大利伊克摩萨化工公司发生二噁英泄漏, 导致附近城镇家禽大量死亡, 700 多人被迫搬迁; 1979 年, 中国台湾省发生因食用受多氯联苯污染的米糠油而导致上千人中毒的事件; 1999 年, 德国、法国、比利时、荷兰相继发生因动物饲料被二噁英污染, 导致发生畜禽类产品及乳制品含高浓度二噁英的食品安全事件。鉴于 POPs 对环境和人类的严重危害, 从 1998 年以来, 世界各国政府举行了一系列的谈判和协商, 并于 2001 年 5 月签署了《关于持久性有机污染物(POPs) 斯德哥尔摩公约》以下简称《公约》, 从而拉开了人类向 POPs 宣战的序幕^[1-2]。

一、POPs 概述

POPs 又称为难降解化学污染物, 是一类具有毒性、抗生物降解性、持久性、易于在生物体内聚集和长距离迁移和沉积、对环境和人体有着严重危害的有机化学污染物质^[3]。POPs 是高毒污染物质, 可以引起生物体过敏、内分泌失调、中枢及周围神经系统损伤、生殖系统及免疫系统伤害等, 严重的可引起癌变, 甚至死亡^[4]。POPs 可在大气、水体和土壤中持续存在数年至数十年, 通过一种称为“蚱蜢作用”的过程转移到地球的绝大多数地区, 导致全球范围的污染。研究表

明,虽然 POPs 不溶于水,但极易被脂肪组织吸收而放大到原始值的上万倍,从而通过食物链富集^[5]。

二、POPs 种类

中国政府根据 2001 年 5 月签署的《公约》,POPs 可分为三大类 12 种化学物质。杀虫剂:包括艾氏剂 (Aldrin)、狄氏剂 (Dieldrin)、异狄氏剂 (Endrin)、氯丹 (Chlordane)、七氯 (Heptachlor)、灭蚁灵 (Mirex)、毒杀芬 (Toxaphene)、滴滴涕 (DDT)。杀菌剂:六氯苯 (Hexachlorobenzene) 和多氯联苯 (PCBs)。化学品的副产物:二噁英 (PCDD) 和呋喃 (PCDF)^[3,6]。

2009 年 5 月,《公约》第四次缔约方大会同意将十氯酮、五氯苯、 α -六六六、 β -六六六、林丹、六溴联苯、商用五溴二苯醚、商用八溴二苯醚、全氟辛基磺酸及其盐类及全氟辛基磺酰氟 (PFOS/PFOF) 9 种化学品列入公约。2011 年 5 月,第五次缔约方大会同意将硫丹列入公约。由此,公约控制的化学品由过去的 12 种增加到 22 种^[4,7~10]。

此外,六溴环十二烷已于 2011 年通过公约下设的 POPs 审查委员会的最后一道审查程序,于 2013 年第六次缔约方大会通过审议并增列。此外,目前还有短链氯化石蜡、五氯苯酚及其盐类和酯类、氯化萘、六氯丁二烯 4 种化学品在接受公约审查委员会审查^[11]。

三、POPs 在中国的污染现状

POPs 由于其亲脂性和抵抗生物降解性,在环境中长期残留,威胁着人类和野生动物的健康,成为公众最为关注的全球性污染物。研究表明,自然环境和生物体都不同程度地受到了 POPs 的污染^[12~15]。中国作为一个农业大国,在 20 世纪 60~80 年代生产和使用的大多数农药品种都是属 POPs 的有机氯农药,例如,氯丹、七氯、毒杀芬、滴滴涕和六氯苯等,这些农药在土地中都有相当量的残留。除此之外,我国自 1965 年开始生产 PCBs,主要包括三氯联苯和五氯联苯,到 20 世纪 80 年代初全部停产时我国生产的 PCBs 总量累计近万吨,此外,在 20 世纪 50~70 年代,我国在未被通知的情况下,曾从比利时、法国、前西德 (前联邦德国)、日本等国进口含有多氯联苯的电力电容器、动力变压器等,目前,这些设备多数已经报废,致使我国 PCBs 污染物的存有量在 2×10^4 t 左右^[16]。调查表明,在中国的许多地区所种植的谷类、苹果、茶叶、人参、中草药等粮食作物和经济作物中都检测出 POPs,甚至在人体血液和母乳中也检测到 POPs^[17~19]。

(一) POPs 在大气颗粒物中的状况

在大气中 POPs 或者以气体的形式存在,或者吸附在悬浮颗粒物上,发生扩散和迁移,导致 POPs 的全球性污染。农村和城市空气中 POPs 的污染状况不同,汽油和柴油引擎汽车的尾气颗粒物中都存在 POPs。在中国,对 47 个环保重点城市中的 7 套生活垃圾焚烧处置设施的调查监测表明^[6],北京、深圳和重庆 3 城市中,有 4 套设施超标(超标率 57.1%,超标范围 0.3~99 倍),排气中的二噁英类浓度分别为 $3.5 \sim 19\text{ngTEQ/m}^3$ (北京市), $4.3 \sim 11.3\text{ngTEQ/m}^3$ (深圳市), 100ngTEQ/m^3 (重庆市)。台湾省南部农村大气 PCBs 浓度为 2.50ng/m^3 ,台湾省南部城市大气 PCBs 浓度为 4.51ng/m^3 ,台湾省南部工业区大气 PCBs 浓度为 5.91ng/m^3 。1992 年初,对沈阳市空气调查分析发现 PCBs 含量在 $74.4 \sim 131\text{ng/m}^3$ 。此值为瑞典、美国和日本报道最高值的 2~10 倍。1999 年,浙江省温台地区(PCBs 典型污染区)大气及其颗粒物中 PCBs 总浓度分别在 $191 \sim 641\text{ng/m}^3$ 和 $191 \sim 373\text{ng/m}^3$,并且主要是氯原子数为 2~4 的 PCBs。该地区的大气中 PCBs 的含量高于美国典型的大潮地区 PCBs 污染状况,接近于日本 PCBs 生产厂区附近的大气质量。2001 年,深圳市空气中 PCBs 的平均值是 $453.19 \pm 35.12\text{ng/m}^3$,气相含量是颗粒相的 2.20~2.59 倍。以上地区,大气中 POPs 污染已相当严重。

(二) POPs 在土壤和沉积物中的污染状况

土壤是植物和一些生物的营养来源,土壤中的 POPs 无疑会导致 POPs 在食物链上的迁移和富集^[20]。中国农业土壤在禁用 DDT 和六六六 20 年后,一些地区最高残留量仍在 1mg/kg 以上^[21~22]。1988 年调查的中国土壤有机氯农药的残留状况,呈现南方>中原>北方空间格局,南北差距较为显著,平均残留水平南方相当于北方的 3.3 倍。南方和中原地区菜地中残留量均高于农田,南方尤为突出。测定台湾地区土壤中六六六和 DDT 的含量分别为 14mg/kg 和 20mg/kg 。龚钟明等对天津市郊污灌区农田土壤的检测,有机氯农药的检出率均为 100%,其中污水灌溉菜地的污染状况最为严重,六六六残留量达 $404\mu\text{g/kg}$,DDT 达 $270\mu\text{g/kg}$,普遍高于其他地块,表现出污水灌溉的显著影响,无污水灌溉的旱地污染较轻。据报道,在多年使用六六六的浙江省义乌市某种植区内,在一个由低丘陵地、村庄、农田组成的约 5km^2 的生态环境中,仅发现一只麻雀;在使用多年六六六的甘蔗地 1m^2 的耕作层土壤中,只发现 3 条蚯蚓,而在邻近未施用六六六的对照地中有 30 多条。

沉积物,特别是海底沉积物是水生环境中半挥发性有机物的一个主要汇集体。PCBs 在沉积物中的含量和分布受沉积物的物理化学性质,如有机质含量、

颗粒物粒径等等因素的影响。20 世纪 90 年代末,对我国东部自北向南 11 条主要河流城市区段沉积物检测结果显示,PCBs 的残留一般在 $10.5 \sim 25.5 \text{ ng/g}$ 干重之间。河流沉积物中的多氯联苯主要是四、五和六氯联苯,南北各地河流沉积物中的 PCBs 含量无明显差别。但近期一些报道表明,部分河流的某些河段的 PCBs 污染仍相当严重。黄海、东海近岸水域沉积物中 PCBs 的残留在 $0.15 \sim 24.2 \text{ ng/g}$; 官厅水库水系、长江口、渤海近岸、南海近岸沉积物中的 PCBs 的残留小于 20 ng/g 。南四湖、日照、烟台、厦门港近海表层沉积物中 PCBs 的残留总量小于 1.0 ng/g ,落在世界海洋近岸表层沉积物含量范围的低值区。大连湾、锦州湾、胶州湾沉积物中 PCBs 的残留量基本在 $0.6 \sim 33.0 \text{ ng/g}$,落在世界海洋近岸表层沉积物含量范围的中值区。一般认为,沉积物中 PCBs 的残留总量大于 10 ng/g ,证明已经产生污染;大于 50 ng/g 则认为已经达到中度到重度污染的程度。大量研究表明,沉积物中 PCBs 的残留量会随采样地点、采样时间等因素的不同有一些差异,应引起充分的关注。总体看来,近年来我国沉积物中 PCBs 的残留量基本在减小,但某些水域沉积物中 PCBs 的残留量还在增加。这主要是与这些地区的经济开发引起土壤释放和电器元件散发的 PCBs 有着直接的关系^[23]。

(三) POPs 在水体中的污染状况

POPs 在水体及沉积物中的残留及富集近年来已逐渐引起重视。研究表明,有机氯类污染物在华北地区地下水中普遍检出,孝感地区地表水中有机氯农药含量平均为 $0.485 \pm 0.068 \text{ ng/L}$;辽河中下游水体中多氯有机物浓度高于国外相应的浓度,广州河段和澳门内港水域受到 PCBs 的污染;闽江口水中多氯联苯的含量范围是 $200 \sim 2470 \text{ ng/L}$,间隙水中的含量为 $3190 \sim 10860 \text{ ng/L}$;淮河水 PCBs 总浓度为 $46.8 \sim 194.6 \text{ ng/L}$;福建九龙江口表层水中的多氯联苯浓度为 $0.36 \sim 150 \text{ ng/L}$,间隙水中的多氯联苯浓度为 $209 \sim 3869 \text{ ng/L}$ 。

(四) POPs 在农副产品及食品中的污染状况

根据 1983 年全国粮食有机氯农药的调查,在 90.9% 小麦、玉米和稻类样品中有六六六检出,超标率 74%,平均残留水平 $110 \mu\text{g/kg}$ 。1988 ~ 1989 年,根据农业部调查,稻谷中六六六残留与 20 世纪 80 年代初相比,一般降低了一个数量级之多,DDT 也大致如此。小麦中六六六含量从 $93 \sim 10780 \mu\text{g/kg}$ 下降到 $3 \sim 138 \mu\text{g/kg}$,DDT 下降更多。1991 年,对中国生产的各类食品中六六六、DDT 残留量调查表明,禁用 10 年后 DDT 在食物中的残留水平高于六六六。蛋、乳制品及植物油等脂类农产品中有机氯农药总量仍很高,水产品中残留量也高达 $57 \mu\text{g/kg}$ 。1992 年,肖白曼等对中国东北地区不同种类的食品中有机氯农药残留量

调查表明,在不同种类食品中均有一定量的有机氯残留检出,动物性食品普遍高于植物性食品。

第二节 环境 POPs 分析技术

在 POPs 的检测方面,发达国家投入了巨大的人力物力资源,经过几十年的努力,已经建立了相当完备的实验室体系。例如,美国、日本、加拿大、德国等都具备了大批符合国际标准或规范的实验室。在检测表征方面,美国 EPA 针对二噁英和多溴联苯醚颁布了 USEPA 1613、USEPA 8290、USEPA 8280、USEPA 1668、USEPA 1614 等方法。总的来讲,涉及的主要方法包括气相色谱法、液相色谱法、质谱法、气—质联用、液—质联用等。

一、气相色谱法

气相色谱法广泛应用于环境 POPs 的检测^[24~26]。美国、日本等国有机氯农药标准分析方法很多使用 GC-ECD 或 GC-MS 方法,在分析水样里 PCBs 残留量的 EPA 525、EPA 625 标准分析方法中采用的是 GC-ECD。

气相色谱法的基本原理是利用混合物中各组分在流动相和固定相中具有不同的溶解和解析能力(指气—液色谱),或不同的吸附和脱附能力(指气—固色谱)。当两相做相对运动时,样品各组分在两相中受上述各种作用力的反复作用,从而使混合物中的组分得到分离。

气相色谱具有很高的分辨率,一根 50m 长毛细管柱的理论塔板可达 $10^5 \sim 10^6$ 个,即便一根 1~2m 长的填充柱也有相当于几千个理论塔板。因此,可以分析分离组分极其复杂的混合物,并具有高选择性、高灵敏度、分析速度快、应用广泛等特点,目前,已广泛应用于环境 POPs 的分离和分析过程。

(一) 气相色谱定性分析

1. 用已知物直接对照法

用已知物直接对照法对化学物定性的方法主要有以下几点。

(1) 保留时间或保留体积法 该方法是在特定的固定相和操作条件(如柱温、柱长、柱内径、载气流速等)不变时,任何一种物质都有确定的保留时间 t_R 或保留体积 v_R ,可作定性的指标,确切地说,真正表示组分特性的是校正保留时

间 t'_{R} 或校正保留体积 v'_{R} 。

测定时只要在相同的操作条件, 分别测出已知物和未知样品的保留值, 在未知样品色谱图中对应于已知物保留值的位置上, 若有峰出现, 则可判定样品可能含有此已知物组分。该方法是气相色谱分析中最常用的简便方法。

(2) 比保留体积 V_g 法 比保留体积 V_g 为 0°C 时单位质量固定液的校正保留体积。 V_g 仅是温度的函数, 与柱长、柱内径、固定液含量、流速等无关, 是比较准确的定性方法。但要准确测定出保留体积 V_g 的绝对值比较困难, 必须严格控制操作条件, 知道固定液的质量。但固定液总有流失的问题, 故比保留体积 V_g 在使用上不大方便。

(3) 相对保留值法 只要实验测出 $t'_{R(1)}$ 和 $t'_{R(2)}$, 就可方便地求出已知物和未知样品的相对保留值, 进行比较定性。

(4) 加入已知物增加峰高法。

(5) 双柱(多柱)定性法 有时几种物质在同一色谱柱上会有相同的保留值, 此时, 可用性质差别较大的双柱或多柱进行分析考察样品的纯物质保留值的变化作为定性依据。该方法在无质谱的实验室应用较广泛。

2. 保留指数法

保留指数的重现性较其他保留值数据好, 可根据所用固定相和柱温直接与文献上的数据对照, 不需要标准样品^[27]。

物质的保留指数 (I) 能够按下式计算:

$$I = 100 \frac{\lg t'_{R(i)} - \lg t'_{R(n_Z)}}{\lg t'_{R(n_{Z+1})} - \lg t'_{R(n_Z)}} + 100Z$$

式中: $t'_{R(i)}$ —组分 i 的校正保留值;

n_Z —具有 Z 碳原子数的正构烷烃;

n_{Z+1} —具有 $Z+1$ 碳原子数的正构烷烃。

组分 i 的 $t'_{R(i)}$ 值应在 $t'_{R(n_Z)}$ 和 $t'_{R(n_{Z+1})}$ 之间。

当同一物质在同一柱上的保留指数与柱温之间的关系为线性时, 可以用内插法求不同温度下的保留指数, 有利于与文献数据的对比。

3. 其他方法

除以上方法外, 色谱定性还可以采用碳数规律法、沸点规律法、化学反应定性法等定性。碳数规律法是基于在一定温度下同系物保留值的对数和分子中碳数呈线性关系。当已知某一同系物中几个物质的保留值, 便可进行线性回归, 由此计算未知物质的保留值, 最后和色谱图对照进行定性。沸点规律法是基于具有相同碳原子数的碳链异构体的保留值的对数与其沸点呈线性关系。其计算方法同碳数规律法。化学反应定性法包括柱前预处理法、柱上选择除去法和柱后流出物分

类试剂定性法等，这里不再赘述。

(二) 气相色谱定量分析

根据标准样品在色谱定量过程中的使用情况，色谱定量分析方法可以分为外标法、内标法、归一化法三大类。但对于一些特殊样品的分析，可能综合使用其中的两种或三种，形成更复杂的定量方法。

1. 外标法

当色谱操作条件严格控制不变时，在一定进样量的范围内，物质的浓度与峰高成线性关系，此时可采用外标法定量。其方法为配制不同浓度系列的已知样品，以相同的体积进样，根据所得色谱峰面积或峰高，绘制标准曲线。分析未知样品时，以与标准样品相同的体积进样，按所测得的色谱峰面积或峰高，从标准曲线上查出未知样品浓度。该法比较方便，常用于日常控制分析。分析结果的准确性主要取决于进样量的重复性和操作条件的稳定程度。对气体样品可采用六通阀进样，进样体积较大、较为准确。对液体样品，在进行液体样品痕量组分分析时也可用此法。

2. 内标法

选择适宜的物质作为预测组分的参比物，定量加到样品中，依据欲测定组分和参比物在检测器上的响应值（峰面积或峰高）之比和参比物加入量进行定量分析的方法叫内标法。使用该方法时标准物质和未知样品一次同时进样。内标法的优点在于不需要精确控制进样量，由进样量不同造成的误差不会带到结果中。缺陷在于内标物很难寻找，而且分析操作前需要较多的处理过程，操作复杂，并可能带来误差。

一个合适的内标物应满足以下要求：能够和待测样品互溶；出峰位置不和样品中的组分重叠；易于做到加入浓度与待测组分浓度接近；谱图上内标物的峰和待测组分的峰接近。

内标法的计算公式推导如下：

$$\begin{aligned} w_i &= \frac{W_i}{W} \times 100\% = \frac{W_i}{W_s} \times \frac{W_s}{W} \times 100\% \\ &= \frac{A_i g_{w_i}}{A_s g_{w_s}} \times \frac{W_s}{W} \times \% = \frac{A_i}{A_s} \times G_{wi/s} \times \frac{W_s}{W} \times 100\% \end{aligned}$$

式中： A_i ， A_s 分别为待测组分和内标物的峰面积； W_s ， W 分别为内标物和样品的质量； $G_{wi/s}$ 是待测组分对于内标物的相对质量校正因子。

3. 归一化法

归一化法有时候也被称为百分法，该方法不需要标准物质，它直接通过峰面

积或者峰高进行归一化计算从而得到待测组分的含量。归一化法兼具内标和外标两种方法的优点,不需要精确控制进样量,也不需要样品的前处理;缺点在于要求样品中所有组分都出峰,并且在检测器的响应程度相同,即各组分的绝对校正因子都相等。归一化法的计算公式如下:

$$m_i = \frac{A_i}{A_1 + A_2 + \cdots A_n} \times 100\% = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A} \times 100\%$$

当各个组分的绝对校正因子不同时,可以采用带校正因子的面积归一化法来计算。事实上,很多时候样品中各组分的绝对校正因子并不相同。为了消除检测器对不同组分响应程度的差异,通过用校正因子对不同组分峰面积进行修正后,再进行归一化计算。其计算公式如下:

$$m_i = \frac{A_i g_i}{\sum_{i=1}^n A_i g_i} \times 100\%$$

与面积归一化法的区别在于用绝对校正因子修正了每一个组分的面积,然后再进行归一化。注意,由于分子分母同时都有校正因子,因此这里也可以使用统一标准下的相对校正因子,这些数据很容易从文献得到。

当样品中不出峰的部分的总量 X 通过其他方法已经被测定时,可以采用部分归一化来测定剩余组分。计算公式如下:

$$m_i = \frac{G_i A_i}{\sum_{i=1}^n G \times A} \times (100 - X)\%$$

4. 标准加入法

在无法找到合适的组分作为内标物时,可以采用标准加入法。在分析溶液类型的样品时,如果无法找到空白溶剂,也可以采用标准加入法。标准加入法需要除了和内标法一样进行一份添加样品的处理和分析外,还需要对原始样品进行分析,并根据两次分析结果计算得到待测组分含量。和内标法一样,标准加入法对进样量并不敏感,不同之处在于至少需要两次进样。

除此之外,还有相对校正因子法、内标标准曲线法、转化法和冷冻搜集法等。

二、高效液相色谱法

作为色谱分析法的一个分支,高效液相色谱法是 20 世纪 60 年代末期,在经典液相色谱法和气相色谱法的基础上,发展起来的新型分离分析技术。从分析原

理上讲,高效液相色谱法和经典液相(柱)色谱法没有本质的差别,但由于它采用了新型高压输液泵、高灵敏度检测器和高效微粒固定相,而使经典的液相色谱法焕发出新的活力。经过近 30 年的发展,现在高效液相色谱法在分析速度、分离效能、检测灵敏度和操作自动化方面,都达到了和气相色谱法相媲美的程度,并保持了经典液相色谱样品适用范围广、分离速度快,分离时间短等优点。至今,高效液相色谱法已在环境监测、生物工程、石油化工等领域获得广泛的应用。

高效液相色谱法与气相色谱法有许多相似之处。气相色谱法具有选择性高、分离效率高、灵敏度高,分析速度快的特点,但它仅适于分析蒸气压低、沸点低的样品,而不适用于分析高沸点有机物、高分子和热稳定性差的化合物以及生物活性物质,因而使其应用受到限制。在全部有机化合物中仅有 20% 的样品适用于气相色谱分析。高效液相色谱法恰恰可弥补气相色谱法的不足之处,可对 80% 的有机化合物进行分离和分析,此两种方法的比较如表 1-1 所示。

表 1-1 高效液相色谱与气相色谱的比较

项目	高效液相色谱 (HPLC)	气相色谱 (GC)
流动相	流动相为液体。流动相除用来携带样品在柱中运动外,还参与样品组分在两相间的分配 流动相压力高,通常为几兆到几十兆帕	流动相为气体。在气相色谱中,流动相仅用做携带样品在柱中向前运动,与样品组分几乎没有作用 流动相压力通常为 0.1~0.5MPa
色谱柱	色谱柱较短,一般为 15~50cm,常为直管	色谱柱较长,毛细管色谱柱一般由十几米到几十米不等,甚至可长达数百米
检测器	选择性检测器: UVD、DAD、FD、ECh; 通用检测器: ELSD、RID	选择性检测器: ECD、FPD、NPD; 通用检测器: TCD、FID
应用范围	既可分析分子量小,易挥发的样品,又可分析分子量大,蒸气压很低的样品,还可直接分析离子化合物	可分析低分子量,低沸点有机化合物; 永久性气体; 配合程序升温可分析高沸点有机化合物; 配合裂解技术可分析高聚物
仪器	结构复杂,价格相对昂贵	结构简单,较便宜

注: UVD——紫外吸收检测器; DAD——二极管阵列检测器; FLD——荧光检测器; ECh——电化学检测器; RID——折光指数检测器; ELSD——蒸发光散射检测器; TCD——热导检测器; FID——火焰离子化检测器; ECD——电子捕获检测器; FPD——火焰光度检测器; NPD——氮磷检测器

HPLC 分离原理与气相色谱相近,其定性、定量方法也与气相色谱相同。HPLC 在环境监测领域中的应用较广泛。在国内已经应用于分析飘尘、柴油机排出物、柴油机烟尘等介质中的多环芳烃 (PAHs), 废水中 PCBs, 土壤中 PCBs 和有机氯农药 (OCPs) 等检测分析。