

环境污染分析译文集

第九集

知识
船
PDF

环境污染分析译文集

第九集 一九八〇年十月

编辑：中国科学院环境化学研究所
情报资料研究室
(北京934信箱)

印刷：中国科学院环境化学研究所
北京市密云县工业局印刷厂

工本费：1.82元

目 录

一、综述、评述

1、化学分析和环境质量.....	(1)
2、环境分析中的有机标记化合物.....	(9)
3、液相色谱的痕量富集和化学衍生化在环境分析中的问题和潜力.....	(16)
4、气相色谱检测器在大气微量有机物测定中的应用.....	(24)
5、质谱在环境分析中的应用.....	(31)
6、用质谱仪直接分析混合物.....	(40)
7、化学电离——一个重要性迅速增长的质谱分析方法.....	(47)
8、大气分析中的色—质谱法.....	(71)
9、溶液化学发光分析方法的近代发展.....	(91)
10、水质污染测定中存在的问题.....	(98)
11、浓度对气液色谱分析中的内标法的影响.....	(105)

二、新技术、新方法

12、高性能液相相关色谱——一种改进酚分析检测极限的技术.....	(115)
13、用比较滞留指数的方法鉴定复杂混合物的成分.....	(125)
14、用毛细管气相色谱的滞留指数法鉴定PCB的组分.....	(135)
15、用分子保留指数鉴别气相色谱中的固定相.....	(142)
16、应用碱—陶瓷小球对氮和磷的热离子检测.....	(148)
17、应用离子动能质谱法测定未知化合物的结构.....	(157)
18、用饱和光学非谐振发射光谱法检测单个原子.....	(165)
19、用负离子化学电离/质量分析离子动能谱直接分析混合物.....	(172)

三、有机污染物的分析方法

20、负离子等离子体色谱中硝基甲苯化合物的离子化.....	(174)
21、用高压液相色谱—热能分析器分析N—亚硝基类化合物.....	(188)
22、用高压液相色谱和气相色谱—质谱仪测定聚氯乙烯尘中的多环芳烃.....	(198)
23、用直接进样的高压液相色谱法测定天然水中的痕量四氯乙烯.....	(205)
24、用电化学法和紫外检测的高压液相色谱法测定卤代苯胺 及有关化合物.....	(209)
25、用电化学气相色谱法测ppm和ppb级 H_2S	(216)
26、关于直接注入水样分析饮用水中氯仿方法的评价.....	(224)
27、人体血清中某些有机磷杀虫剂的测定方法.....	(230)
28、人乳中有机氯农药的气相色谱测定法.....	(235)
29、从水中回收亚硝胺.....	(239)
30、在存在氯化汞(II)的情况下，自动测定水中ppb级的氨、硝酸盐加亚 硝酸盐、以及磷酸盐.....	(244)
31、空气中 SO_2 和 NO_2 的光化学反应产物—亚硝基硫酸 ($NOHSO_4$) 的 分离和鉴定.....	(252)

四、无机污染物的分析方法

32、水中痕量硫酸根的分光光度测定法.....	(262)
33、用气相色谱法 (ECD) 测定水中溶解氧.....	(268)
34、测定经氯处理过的海水中剩余氧化剂时的误差.....	(272)
35、用原子发射光谱测定环境中的锑、锆和甲基锆化合物.....	(274)
36、不经预先分离、用阳极溶出伏安法直接分析水果汁中的铅.....	(286)
37、沉积物中汞的自动测定.....	(297)
38、X射线衍射法定量测定整体样品中的石棉和石英.....	(304)

1、化学分析和环境质量

H. Egan

这个演讲会是协会于1931年由 Birmingham 举行的第50次年会后的委员会举办的。每年规定有两次演讲会：向协会的区域性会议作讲演。协会前主席 Lord Kearton 在 74年 7月 Brussel 会议上的致词中曾表白协会是“一个以工业化学为兰本的学会”⁽¹⁾。目前协会正在计划1981年的第100次年会。为接受协会为这次纪念演讲会的邀请，我希望选择一个对研究者和工业化学家有着同样广泛和直接兴趣的适时的课题，这就是“化学分析和环境质量”。

在讨论环境质量之前，我们必须先弄清楚什么是“环境”。按照字典的讲法“环境”，简而言之，就是“周围事物”。今天我们用这个词，常常是指“自然周围事物”，亦即“每日生活中的自然事物”；在这里或多或少的考虑到了今天大多数人的每日生活是基于工业包括工业化的农业而不是基于农村工作这一现实。在英国，皇家环境污染委员会曾把注意力集中到所谓的“外部环境”，这是指一般户外的而不是当地的和室内的环境，委员会到今天一共发表了四篇报告，最近的一篇是去年12月出版的⁽²⁾。

Korte⁽³⁾认为“环境质量”是能够“明显地”用物理的或化学的术语加以描述的那一部分环境。最近 SCOPE 工作组对环境质量的定义是“客观上能感觉到的，并能用其组成表示的环境状态；或者是主观上能感觉到的并能用美学和价值等环境属性表示的环境状态”⁽³⁵⁾。“环境”和“健康”是两个密切相关的概念：也就是环境和一般的生活标准。因此环境质量和环境卫生都属价值范畴 (Cost—benefit Situation)；像许多这类的范畴 (Situation) 一样，也会引起政治纠纷。

无需对这些问题再做进一步的讨论就可以直接看出“化学分析和环境质量”是一个复杂的且不易完成的课题。一个简单的办法是观察化学分析在测定和评价环境质量方面的应用。不过这不是分析化学家一个人的事；他需要和生态学家以及其它人共同配合。但是分析工作者至少要能够争取做到提供评价环境质量所需要的各种因素的基础数据。他可以测定排入（或出现在）大气，水系或陆地环境中的时常为痕量水平的物质。同时主要的是他可以经常地对个别环境因素的趋势（及其重要性）或这些因素间可能的相互作用提出敏感的意见来。

环境化学是一个新的成长中的课题；实际上现在已有一份有关环境化学的专门刊物列入化学协会的一系列新的专门性定期刊物中了⁽⁴¹⁾。生物学以及有关资料之间的界限有必要互相渗透；Friedlander 已经评述过这个领域⁽⁴⁾。现在对我来说已经没有必要赘述环境问题的重要性了。这个问题对国家和国际都有着同样的兴趣；我的实验室，它在许多事物方面以一定的形式反映了英国政府的利益，对环境问题有着很大的兴趣。

目前分析化学是一门学科，属环境中心问题之一。“污染”（Pollution）和夹杂（Contamination）是两个相关的词，具有主观属性。污染物曾被定义为在错误的时间以错误的数量在错误的地点存在的东西。时间、地点、数量都有了。例如，从时间上说，曾证明11到13世纪的波兰人骨骼中的铅比现在的人多得多，而第三世纪的人骨骼中的铅就低的多（这可能是当地居民没有铅的接触）⁽³⁶⁾。分析化学可能是最重要的工具，当与毒理学相结合时将给我们提供环境问题中有关安全方面的主要科学论据。同时分析化学也是探讨环境问题中的许多精神（舒适、神怡）方面问题的中心手段。——实际上，在安全和安全感方面没有明显的界限，科学见解和社会分析也都溶汇在一起了。这正是目前的情况，在这些方面正趋向于围绕争论点深入辩论，它的直接意义已接近暴露——这就是有时为分析工作者所考虑的鉴定极限问题。

虽然从这些方面已能看出环境质量课题的复杂性，但还有另外一个因素需要考虑进去，这就是环境的广度。它可以占据人类的全部思想。环境至少是对于微生物培养和宇航员有着同样的重要性，原因是二者都有可能暴露于宇宙线幅射之中。更实际一点讲（老实说，谁能在这个阶段知道什么是“实际”？），一方面是局部环境问题，例如与我们生活的或与我们日复一日的在其中正常工作的房间相关联的问题；另一方面可以是城市规模的或乡村范围的，区域性的，全国性的甚至是全球性的环境问题。特别方便的是把这类环境问题划分为大气、水和陆地三个方面：实际上分析工作本身就自然而然的导致了这个结果。但是仍然必须记住这些方面不是孤立的，而时常是密切相关的。

几乎每一种物质都可成为污染物。为了判断某一特定化合物的污染状况需要考虑的因素有：毒性、分散性、生物降解能力、活性、持久性、生物富集作用以及一个不易定义的性质天然性“naturalness”，环境质量属价值范畴；污染或夹杂是一个舆论问题。局部污染问题可以通过不同方法表现出来，例如钢铁工厂或鱼粉工厂出来的烟尘，或由于大量使用洗涤剂在河道中出现的泡沫。其它局部污染的例子可能不这么明显，例如加工厂附近土壤中的高铝含量或从核试验规划的某一阶段中扩散出来的放射性；这些只能通过审慎的监测或调查工作才能显示出来。

“监测”和“调查”之间的区别是很有意思的。国际科学联合委员会（ICSU）全球环境监测工作组在1973年给联合国人类环境会议的报告中说已出版了一个基础方面的包括适于监测的环境参数在内的综合性报告⁽⁵⁾。其中“监测”是指描述环境状况及其变化的测定和观察；在英国，我们对监测的概念是倾向于“调查”。在英国，“监测”有广义和狭义的双重意义。广义的用法意味着在一定的时间间隔内重复测定污染浓度从而了解其变化。狭义的用法是与标准的，法定的或其它的水平相比较的污染水平测定，以期判断一个调节或控制系统的效能。环境署环境污染中心于1974年出版了一个报告，讨论了英国在这方面的内容和监测的广度⁽⁶⁾。

大 气 环 境

世界卫生组织的专家委员会于1972年出版了一个题目为城市污染与空气质量的报告⁽³⁷⁾。特别注意了SO₂，飘尘，CO，光化学氧化剂（包括臭氧和过氧酰基硝酸盐）和

NO₂。对其中某些化合物的水平可以提出一些探索性建议供长远目标考虑。空气质量是第146次 ISO 技术会议审议的一个题目，就象分析的所有其它内容一样，取样是首先要考虑的：在环境的化学考查方面这更是特别重要。取样的时间间隔与观测对象中成问题的污染物的有害作用有关。一般宁愿采用动态的而不是静态的方法；主要问题是在什么间隔内取样。有时需要大的取样量——几个立方米。在非局部(non-local)情况下，常常需要在较低的检定极限下工作。对某些特殊工业危害已有许多成熟的现场试验方法；这些方法可用来指示接近阈值时的暴露水平⁽¹⁾。这是根据美国政府工业会议规定的500种气体8小时工作日的允许暴露水平（有些是上限值）进行的，英国劳工部曾重新出版了其中不少的详细内容⁽⁸⁾。

对于有限的，局部的（象工业）情况，SO₂的阈值如按体积计算为5 ppm。不过英国国家空气污染调查局曾遇到过阈值为0.005 ppm水平的情况⁽³⁶⁾。测定是基于把SO₂吸收在稀的过氧化氢溶液中，然后再确定其酸度；如果需要的话可以采用更准确的方法。可以测定总的硫酸盐含量；对于短时间间隔样品可采用灵敏的四氯汞盐(tetrachloromercurate)方法。用紫外线吸收法的手提式电—光学设备可用于SO₂的评价，至少可用于局部的工业情况。飘尘是用标准的收集量筒(deposit gauge)收集的。对于可燃物，灰份，焦油和溶解的离子是单独测定的；量筒经改制后可给出关键性组份。烟雾是用反射光度计测定收集在滤纸上的印迹黑度，并用“标准烟雾当量”单位判断的。其它的标准方法可用于H₂SO₄、总硫酸盐、铵盐、NaCl、多环芳烃、痕量金属、总氟化物、H₂S、氨、NO₂、CO、O₃和CH₄等的测定。其中SO₂是迄今最重要的含硫大气污染物、其它硫化物象H₂S和CS₂也可能存在于工业大气中。气体色谱可以分离低至10⁻⁹含量的H₂S，二甲硫和二乙硫。火焰光度检定仪能半选择性的检定挥发性硫化物。它们在富氢火焰中燃烧时在波长300和423 nm之间有强的发光。

在非局部情况下测定而不只是在直接保证安全的条件下测定的主要理由是为了在长的时间间隔内检定发展趋势。这也是全球性讨论课题的一个方面，对于SO₂已经做过方面的说明。另外一个例子是大气中的CO₂含量是不是随时间的增长而增加。近几十年的测定表明，这个水平（在城市化或非城市化的大多数居民区一天内有局部的实质性变化）从本世纪初的290 ppm左右已增长到了今天的320 ppm左右。在1960年于遥远地区进行的精心设计的为期6年的控制性试验表明年增长率为0.7 ppm。不过，虽然平均水平有逐年增长的趋势，但一日间的或其它的变化趋势却掩盖了这个十分普遍的结论。一个中庸的说法是，大气中CO₂的水平没有随时间逐渐下降的现象，相反地而可能有上升的现象，其年增长率不会超过1 ppm。需要记住的是每年0.7 ppm的变化值仅仅是刚刚超过可使用的红外分析方法的误差限度。如果说变化的显著性判断是在6年内进行的，那么就应当首先评价气体混合物参考标准的稳定性。华盛顿国家标准局最近对正这个问题进行了一次重新估价。关于这个现象也有它的可能性，有人认为由于人类燃烧矿物燃料，CO₂将在大气中积累以致使洋面于本世纪末被CO₂饱和，并严重破坏了CaCO₃的沉积机制。Whiffeld从平衡出发证明这是完全可能的⁽⁹⁾。

这篇讲话不是针对纯粹的物性分析方法的，不过，有兴趣提一下用激光遥测和监测大气中臭氧，乙烯和其它痕量组分方面的发展。商业化的自动化连续分析仪器可用于大

多数气体和蒸汽。其中的许多都是基于红外吸收特性。氮氧化物(NO和NO₂的混合物或单独的NO)和臭氧是用化学发光检定和估值的,前者与臭氧反应给出红的或红外的发射,而后者与乙烯反应给出兰的化学发光⁽³⁸⁾。

CO是一个主要的污染物,是含碳燃料在氧含量不足以使其完全燃烧的情况下燃烧产生的。已发展了许多测定痕量CO的方法。其中最广泛使用的是红外线气体分析仪和与五氧化二碘反应后测定析出的碘量的方法。然而这些有价值的方法要受到干扰。如水分,硫醇,脂肪族碳氢化合物和乙炔等将干扰五氧化二碘方法。曾经报导过一个利用两个串联工作的色谱柱进行分离而能够估值1 ppm CO的专用气体色谱方法。用热导池检定器直接测定分离出的CO的方法还不怎么灵敏,不过当把色谱柱的流出物通过一段不长的充有高纯度镍粉末的不锈钢管使之被催化转化成甲烷以后就可用更灵敏的火焰离子化检定器了。

尽管暂时性的或纯属局部性的情况可能由于使用气溶胶而升高外,大气中持久性有机氯杀虫剂的水平是十分低的。用微量一词可以很好的了解这类水平的含义,例如在英国,第一次下大雨后,曾检出的狄氏剂浓度数量级是 $20 \sim 40 \times 10^{-13}$ ⁽¹⁰⁾。伦敦空气中的狄氏剂水平曾被Galley⁽¹¹⁾估值过,其数量级为 $2.5 \times 10^{-5} \mu\text{g/l}$;从平衡观点考虑,人呼出的狄氏剂(来自他吃的食物)要多于他从空气中吸入的狄氏剂。

空中飘浮的尘埃可以用基本上类似于陆地环境中使用的方法测定。例如用静电沉积或级联碰撞法收集到样品后用X射线衍射测定。在分析前先把尘埃从过滤介质中分离出来。一个特别重要的应用是空气中的石棉尘埃的测定,Asbestosis和mesothelioma是我们熟知的情况,这是由吸入石棉引起的。为了维护允许的工作条件,监视石棉加工工业的空气是非常重要的。石棉经常存在的三种形态为温石棉,amosite和crocidolite其中的“兰石棉”被认为是最有危害的。X射线衍射能区别这三种形式。加入已知量的硅粉做为内标,然后测定石棉和硅的特定谱线密度就可估计石棉的含量。X射线荧光分析在空气污染分析中有特殊的价值。虽然设备较之发射光谱贵,但是对几毫克的样品就能进行非破坏性的分析,将从中获得广泛的精确的组成方面的信息。它广泛用于研究工业气氛中的痕量有毒金属,例如用于冶炼,电瓶或电缆加工厂的厂区气氛中铅含量的常规测定。活化中子法也可用做多元素分析。

水生环境

皇家环境污染委员会的第一个报告就是关于英国的河流、潮水、港湾和滨海的水质⁽¹²⁾,后者在第三篇报告中也有较详细的论述⁽¹³⁾。水质也是第147次ISO技术委员会的讨论课题之一。基准就是世界卫生组织的基准^(14, 15)。水域污染物分析方法对于局部范围以及地区,国家甚至全球都同样有意义。在英国有一个水分析方法常设委员会,曾出版了一本分析手册⁽¹⁶⁾。

从某种方式来讲,考查水的环境污染物代表了最简单的分析情况,因为虽然考虑的水平极低但常常没有净化问题。与此相反,例如在考查食物或其它生物样品时,分析的第一步就是用溶剂萃取,酸处理或其它方法以去掉大量的有机物母体而不能损失欲测定的痕量

①

杂质。实际上经过处理后的结局常常是一个含有杂质的，简单的，清彻的水溶液；因此可以用适当的“最终”分析方法考查。对水来讲，在最有利的情况下，这实际上是分析的起点。例如，对于水样中的痕量金属，像铜、铅和锌等都可以用光谱法直接或经过简单的浓缩后分析。有时自然过程也能达到浓缩的作用。水中的持久性污染物像DDT最好是通过起积蓄作用的有机体指示物考查：尽管有净化作用，但这却使分析简单化和更有意义。对此有意义的水生有机体有鱼类，软体动物和壳体动物。

已有很多本测定水域环境质量的标准分析方法的纲要性书笈，在英国是由环境署出版的⁽¹⁶⁾。国际生物规划署出版了一辑非常用分析法。其中包括只使用简单试验设备的现场实用分析方法；一个典型的对象是一只脚已到湖边，实验室在背包中的淡水生物学家，这类方法是用“水平Ⅰ”标记的。另外一些方法是具有比较好的试验室条件，操作人员又有分析化学方面的基础知识的情况而写的（水平Ⅱ）；水平Ⅲ是针对那些在日常工作中需要增加一些设备的试验室写的⁽¹¹⁾。

最近Coleman评述了各种最新痕量金属污染物的分析技术——原子吸收，原子荧光，原子发射和质谱，中子活化分析，X射线荧光和阳极溶出电位法——的优点和局限性⁽¹⁸⁾。这种方法可以处理每毫升约1毫微克的浓度（有时还低，看是什么元素），当然这些方法不是专门用于水环境的。专一性离子电极不仅完全适用于许多无机污染物，也有可能推广应用到有机化合物，这时是采用固定的酶系统（immobilized Enzyme system），关于这些方面都已有介绍。如果在一个氨专用电极上敷上一层尿素酶，就可以对尿素有反映，还可以有其它系统以适用于蔗糖，乳酸盐和胺基酸。不过这类系统不能比它们的酶系统的选择性更强。也有许多色谱系统，包括痕量污染物用的环炉技术。

除了天然放射性外，另外三种放射源也需考虑在环境监测范围之内：核燃料加工厂排入海水的排泄物，核动力厂冷却池中的水（这可能排放到海水或河流中），以及核武器试验中扩散出的放射性。后者通过收集雨水样品后可用离子或闪烁计数器方便地检出。这里遇到的活性水平是极低的，因此特别需要注意尽量减低背景。这时需要选用专门的天然活性很低的屏蔽材料和采用不相容计数系统（anticoincidence counting system）以消除额外的响应。从某些方面来看，低水平的放射化学分析是加倍的困难，因为净化预处理过程仍旧是老的湿化学分离法，尽管借助于较新的技术，例如选择性萃取也仍然显得麻烦和耗时长。

对海洋环境质量的重视在近几十年来是加强了，特别是考虑到有碳氢化合物⁽⁴²⁾，焦油、油残留物、最近更有塑料等的存在。曾有人定量的考查过太平洋表面水中的焦油和塑料废物的分布⁽¹⁹⁾。油污主要是一个表面问题，倾向于按照天气和其它先决条件记载它的特性，曾有过估计油排放入海的数量（意外的或其它的）的打算⁽²⁰⁾，但没有广泛的使用分析方法进行直接地估值，其中的一个原因是油降解太快，不易满足这个要求。不过，对于分析污染状态的油的特性的方法在国际上有着很大的兴趣，英国的石油研究所曾出版了一本有关这方面的详细的手册⁽⁴³⁾，其中推荐了取样方法，实际考查方案，分析方法以及解释结果方面的指导性意见。

陆地环境

在考查令人发生兴趣的广泛变化着的与陆地环境面貌相关的本底 (substrate) 方面, 分析工作者已用上了他们的全部装备。有许多国际机构曾联合起来考虑陆地环境质量中单一方面的标准, 特别是粮食: 这包括国际标准化组织, 国际科学联合委员会, 国际纯化学和应用化学联合会以及政府间机构, 像粮农组织和世界卫生组织等。粮食显然是一个感兴趣的项目; 其它方面包括土壤, 野生物和各种消耗物品。真正的兴趣在于痕量分析。近年来在这方面的工作大部分是集中在协作研究课题领域中, 我曾经有机会在它处评述过⁽²¹⁾。当然, 这如同大气和水生环境的痕量分析一样; 实际上一一种最终分析方法也常常适用于这个方面。在大气分析中取样方法有着首要的意义, 而对于陆地环境分析则予净化处理是非常重要的, Widmark 曾考虑了他所谓的“示踪宇宙线” (tracer-cosmos) 概念⁽²²⁾, 认为如果能够过渡到更高的分析灵敏度, 那么从理论上讲, 痕量化合物在数目上大量增加是可能的。如果能够降低检出下限, 那么就可以对痕量污染物的分布做出各种各样的假定。一个简单的例子是如果本底纯度为99%, 同时有兴趣的痕量物质又有着均一的分子量, 例如60, 而且数量相等; 那么最简单的情况是杂质只含1%的一种其它物质。换一种情况可以是10种各有0.1%的杂质; 或者是10000种各有1 mg/kg的化合物。不过今天有很多的分析方法是针对 10^{-13} 或更低水平的杂质的; 如果所有的杂质都是以这个水平存在的话, 那么从理论上讲可以有100万种或更多种痕量化合物。当然, 还可做出别的假定, 例如, 1%的杂质可以按重量均分, 即100种 mg/kg 水平的化合物, 10万种 10^{-8} g/kg 水平的化合物, 或1000种到10000种中间水平的化合物。不过, 如果化合物的数量是在小数点水平上平均分布的话, 那么每一个水平将含有约2000种化合物。曾叙述过某些典型的污染样品可能有的很特别的分布情况。在某些情况下, 虽然各种浓度范围的化合物数目都降到了一个特定水平以下, 但从理论上讲可能存在的各种杂质的总数仍会是可观的。在皇家委员会的第二届报告中讨论过关于大地毒性废物的处置问题, 这可能是在这方面幻想出来的一个典型例子⁽²³⁾。

近年来分析工作者对待这个状况的态度是发展新技术, 特别是所谓的多元检出或多元残留物方法。这是对传统的联合分析 (collaborative analysis) 概念的挑战。因为不是所有的分析工作者都能以同样的热情对待协同性的研究工作, 也不可能以同样的代价解决一个课题。主要的争论点是究竟有多大需要和愿望使一个分析方法标准化, 这就是说尽可能详细地规定各个步骤使分析工作者没有个人的自由余地; 或者是一个分析工作者能在什么范围内充当一个裁判者, 也就是说在什么范围内他可以用他自己的判断决定那一个方法 (或做什么改变) 最适合于某一个具体情况。过去25年在分析器械化方面的发展, 使仪器分析技术在很大程度上取代了曾经推导出协同研究概念的老的湿法分析, 这就愈来愈多的限制了分析工作者手中的自由。在分析化学中发展和推广使用了多元色谱检出法, 特别是在有了气液色谱法以后更要求我们重新评价协同研究的方面。所有这些都支持了这样一种见解, 即一个标准方法不再只是专门留做仲裁目的使用了, 而是可以提供给不同能力的分析工作者选用, 以获得足以代表真值的结果⁽²⁴⁾。

在大气、水和陆地环境分析中,在商业上广泛发展了自动化分析设备,这些设备包括一系列的基于纯物理的或电化学原理进行的测量。例如与红外吸收和折射指数有关的性质。采用湿化学分析法以达到机械化和自动化的目的曾经是一个特别感兴趣的方面,这是一个由临床生物学家领先的领域,而且也是一个目前与健康和环境相关的特别感兴趣的领域。有一个例子是估值血液中的痕量铅;另一个例子是估值空气污染调查中的 SO_2 。重要的是这类自动化方法的化学基础不但适用而且总的来说很可靠,这曾用适当设计的采用标准参考物质的回收试验验证过。铅是目前一个重要的环境问题,它是天然的和通过人类的活动进入环境的。即使是针对人类也很难评价铅做为污染物的重要性。FAO—WHO联合专家委员会在1972年推荐了一个每人每周对铅的最大允许吸入量的暂时规定,其值为3 mg,婴儿待定⁽²⁵⁾。生物学估值不是也不可能是精确的。如果说要评价环境状况(或个别诊断),那么还会增加多少困难呢?处理这些样品时的困难,原子吸收光谱中来自其它元素基体的干扰以及其它特征等都会带来误差。原子吸收光谱在什么时候都是在接近其检定极限的情况下使用的。此外,另一限制是样品的大小,例如小孩的血就变得特别重要。Cernik⁽²⁶⁾曾讨论过小样品问题。当100ml样品中的铅含量为20 μg 和25 μg 时,其差异就需要考虑,就需要判断吸收是不是增加了,因为它代表着1 ml样品中的铅有0.05 μg 的差异。这个数量正好在原子吸收光谱范围内,这时的样品需用滤纸冲孔盘法测定以避免误差,否则如果把所有的血都取在微量滴管中,那么将可能出现不均一分散或其它困难。需要仔细地建立一条校正曲线,这样不仅避免了从其它可能存在的痕量金属来的基体效应而且也可避免对可能存在于样品中的其它物质中的铅的基态原子相(atom phase)的影响,而使样品和标准间没有差异⁽²⁷⁾。

所有这些要点都是和手工操作的分析方法有关的。在基层试验室中自动化方法遇到的问题更多。Cali在1973年估计每年从12000~15000个基层试验室报出的结果超过20亿个⁽²⁸⁾。只有从手工方法过渡到自动化方法才能取得这样大的成果。与此同时还需要特别仔细以保证重现性而不牺牲精确性。曾经有过关于某些用于环境监测方面的简单的半自动化方法的类似评论。这时,为达到分析上的简单化(也就是便宜)只能以牺牲精确性为代价⁽²⁹⁾。这都不是什么新的困难;Meinke在1971年看到了自动化和计算机控制应用方面的增长但没有相应地注意到有意义的标准化问题⁽³⁰⁾。临床生物化学是最先采用自动化分析方法的,但还不能说已经从他们导致的发展中得到了根本性的利益。目前的状况也曾促使人们大力参加国际临床化学家联合会以保证在临床生物学中感兴趣的痕量金属的方法标准化的可靠性。在这些情况下,需要特别注意方法的标准化问题和实验室间技术上的相互校核问题,这在实际上也已经这样做了。另外一个需要小心的例子是重金属的痕量分析,这是和用来判断上釉器皿是否宜于盛放家庭食品时,分析铅和镉的经验性萃取试验相关的。Halpin和Carlroll曾证明即使采用严密标准化的萃取方法,在用4%的醋酸溶液萃取镉时,太阳光仍会有突出的影响⁽³¹⁾。

有几样技术比气体色谱对分析化学更有突出的作用。有一系列的检定仪器曾被发展用来监测色谱柱的流出物,这些是热导池,气体密度天平,离子化检定器,电子俘获检定器,火焰离子化检定器和火焰光度检定器。如果适当地选用检定器,那么单一物质可被检定的数量范围将为百分之几到 10^{-3} 。在污染物的夹杂物(Contaminant)分析的

许多方面,气液色谱起了很重要的作用,其特点表明它比其它方法优越。由于广泛使用了杀虫剂以及辅助化合物像除草剂和杀菌剂等,所以有必要对残留物浓度保持严密的监视,这不仅是监视被处理的粮食和制备的食品而且还要监视鸟、动物、人体组织等,这样就使得在杀虫剂残留量的分析方面有了很大的进步。虽然气液色谱是被广泛地用于分离和分析有机化合物,但是也可用于分离金属。金属必须是络合物并且要在蒸气状态时是热稳定的;例如,在这种条件下,可以测定毫微量级的Al和Be。

在紫外幅射照射下荧光发射对于检定和确定许多有机化合物是一个非常灵敏的方法。能够检定 10^{-9} 的浓度,显然是不寻常的。荧光法对于测定以极低浓度存在的污染物有着很大的价值。这方面的例子有多环芳烃,象苯并芘,苯并蒽和二苯并蒽等,它们在城市大气中,雪茄烟雾中和烟熏食品中以微量存在,另一个例子是自然代谢的霉菌毒素(natural mould metabolite),例如黄曲霉素。这些物质都是细胞毒性的(cytotoxic); Bergel还例举了许多其它例子,都是能在自然界中找到的⁽³²⁾。它们都是 10^{-13} 水平的感兴趣的痕量杂质;色谱法使分析者能够估值这种水平,甚至对复杂的生物学基体如食品中的复杂有机分子也能估值。

总体环境

我们已经分别地和主要地介绍了化学分析的几个片断以及大气、水和陆地环境的质量。在各领域中的一些被挑选出来的分析方法最近已由SCOPE出版了⁽⁴⁴⁾。在监测总体环境方面,遥控传感技术得到愈来愈多的注意。在我们经常经历的一些改革中环境分析化学常常是中心。80到100年前我们遇到的问题是有关某些夹杂元素象铅和砷;在10~20年间我们对它们给我们的切身环境的冲击有了一些了解,主要是从粮食和饮食中吸取这些金属,其数量是痕量的,20年前我们开始接触由这些夹杂物如持久性杀虫剂提出来的后来又回答不了的问题。然而这对于发展痕量分析却是一个推动力,这使得像色谱以及后来的原子吸收光谱和原子荧光光谱应运而生⁽⁴⁰⁾。这一方面显示了如何同时照顾到选择性和灵敏度,另一方面也显示了至今完全出人意料之外的大为提高的灵敏度和超高度度的专一性。现在,约20年后,我们对于这些物质的性质和分布的广度有了合理的理解。对于他们在什么程度上可以持久,在什么程度上不可以持久也有了认识;对于直接由它们引起的问题的一般性质以及我们还需要更多信息才能广泛了解的领域都有了合理的理解。

以铅为例,一篇英国的行政报告总结说,当铅在环境中达到了需要严密注视的水平的时候,一般来说它还没有显示出对人类有直接危害的迹象⁽³³⁾。不过,我们可能正处在这样一个时刻,即我们不容易忽视完全“否定”的问题,比方说“我们如何知道亚临床数量的铅是否对人不重要?”一类的问题;而是面临着需要了解在变化十分广泛的环境本底中的许多旧的以及大多数新的浓度等于或大大低于百万分之一的夹杂物的性质和分布。我完全相信在10~20年以后,像铅和CO等在人类的总体环境中的分布会有良好的远景。这个消息即使对政治也会有实际的用处。我同样想到,我们会发现当憧憬实现以后,可以再度保证我们有能力应付任何被考虑的新的和直接的问题。这时又会有

新的问题（可能还是“否定的”）要求我们回答——限于问题的性质，目前我们很难予想到。不过这时我们有点怀疑分析化学是不是还像以前那样成为新问题的中心。该时会使我们警惕。例如，分析能对致癌危害提供全面的更直接的探索吗？有没有一个简单的分析手段，使能提供暴露在痕量的亚硝胺和痕量的多环芳烃双重作用下的危险性指数？电子俘获检定器能做到这一点吗？铅是不是也能够包括在评价对象之中？

Hessagon 是这样认为的⁽³⁴⁾，即在完全天然条件下，自然是属于真菌和苍蝇的，人不过是个陪衬。自然平衡的破坏始于耕耘和采掘。环境质量基本上是相对价值（relative value）的一个判断。化学分析有着非常重要的作用，特别是对于这类判断更有着非常重要的作用。借助于确定的行动目标和切实可行的标准在强制需要分析的地方是能够用洁净的空气、纯净的水，每天的安全和夺目的食品来衡量对环境质量的控制情况的。在帮助毒理学家（以及他在生物学领域里的其它方面）改善工业城市大气质量，水的外观，农业的一般质量以及其它生产方面，化学分析曾起了中心的作用。所有这些都对环境的来龙去脉有意义。因此其目的绝不是为了使老鼠能在世界上有更舒适的生活条件。

参 考 文 献（从略）

（吴蔚天译自 Chem. Ind. Lond, 19, 4, Oct., 814—820, 1975.

朱玉琳校）

2、环境分析中的有机标记化合物

S. N. Chesler 等

摘 要

标记化合物已经广泛地应用于像临床化学这样的领域中，但把它们应用于环境分析中尚属少见，本文将讨论标记化合物的两个定义和它们在环境评价中的应用。第一个定义是标记化合物作为定量分析中的内部参比化合物，第二个定义是在定性分析中把它们作为一定类型化学污染物的指示物。

引 言

个别有机化合物或某类化合物可用作定量和定性测定环境污染的标记物。定量标记化合物是在分析操作过程中的适当时机加入样品中的化合物，以利于浓度测定，通常被选作定量分析标记化合物的是原来在样品中没有的。相反，定性标记化合物则是在样品中原来就有的并由于它的存在而使样品具有一定的性质。例如，环境样品中植烷（ $C_{20}H_{42}$ ）的存在已被用于石油污染的指示^(1,2)。

定量标记化合物

在定量分析中可用内部参比化合物(IRC)的方法(也称作内标法)说明标记物的某一个常见的有效用途。在IRC法中,开始进行分析时是把一个准确已知数量的标记化合物加到样品中。所要分析的浓度是由被分析物和IRC的相对响应值与IRC已知加入量计算得出的。被选作IRC的化合物和所要测定的化合物在化学性质和物理性质上通常要很相似,以使在分析时对被分析物的任何影响因素对IRC也有同等程度的作用,这样可减少由于挥发性的损失,表面的吸附作用或分析条件的少许改变所造成的误差。如同后面所要讨论的那样,IRC和被分析物的行为极其相似的假设并不完全确实可行,但是在微量有机分析中应用IRC法仍是最为有效的定量分析技术。

大多数痕量有机环境分析是用某种形式的色谱来分离和定量的,因而以下的讨论着重于评价在色谱分析中使用IRC的例子。被分析物的浓度 C_A 可由下式给出:

$$C_A = \frac{K_{IRC} \cdot C_{IRC} \cdot R_A}{R_{IRC} \cdot K_A}$$

式中 C_{IRC} 是IRC的浓度, K_{IRC} 和 K_A 是检测器的响应因子(信号/克), R_{IRC} 和 R_A 分别是测得的IRC和被分析物的检测信号。象多组份分析中所常见的那种情况,如果响应因子不能被测得时,则IRC需具有和被分析物相同的检测器响应因子。

一个理想IRC应具有以下特征

- 1) 能够生产一个可完全分辨的色谱流出图谱;
- 2) 它的流出时间(或体积、 R_t 等)和被分析物中要测定的很接近;
- 3) 它的峰高或面积和被分析物的峰高或面积的比率很接近;
- 4) 具有和被测定化合物相似的响应因子;
- 5) 原始样品中不产生此标记物;
- 6) 要和测定的分析物有相似的化学作用;
- 7) 要能与分析物中的基体达到平衡。

以上概述了对一个理想IRC的要求,但是在真实的样品分析中很难满足这些要求(只有同位素稀释实验才有可能实现),所以在选择IRC时就必须照顾各方面。即使同位素稀释物也只是某种化合物的理想IRC,因而在对复杂的混合物例如环境样品中的石油或多氯联苯类进行定量时就不太有用;同时,即使用同位素稀释实验也必须证明(或假定)IRC同样品基体已达平衡。

在同一个分析中有时需要几个IRC。如果要求同时分析两个不相同的化合物的话,可使用一组IRC来代表被测定的每一类化合物。为补偿影响分析效率的物理性质也需要组合IRC;例如,在使用顶气进样技术来测定水中的石油碳氢化合物时,任一种碳氢化合物的萃取效率都是其挥发性和水溶性两者的函数,这种作用可由表1中所给出的几种脂肪族和芳香族碳氢化合物的顶气进样法萃取回收率加以说明。由于石油碳氢化合物的测定是复杂的多组份分析,所以企图用一个IRC来模拟每一个组份不仅是不实际的,而且也是

不会令人满意的。故需选用一组有代表性的化合物，以补偿不同被分析物的萃取回收率的不同。被分析物的浓度可根据两个 IRC 的浓度由下式得出：

$$C_A = S \frac{C_{IRC_1} R_A}{R_{IRC_1}} + (1 - S) \frac{C_{IRC_2} R_A}{R_{IRC_2}}$$

$$S = \frac{T_{IRC_2} - T_A}{T_{IRC_2} - T_{IRC_1}}$$

这里 C_A , C_{IRC_1} 和 C_{IRC_2} 分别代表被分析物和分析物流出前后的两个内标化合物的浓度； R_A , R_{IRC_1} 和 R_{IRC_2} 测定是响应； T_A , T_{IRC_1} 和 T_{IRC_2} 是流出时间，体积或 R_t 值。

表 1、用顶气进样法时脂肪族和芳香族碳氢化合物在水中的回收率

化合物	自水中萃取的平均百分率	
	4 小时采样 (6)	18 小时采样 (8)
1 · 3 · 5 - 二甲基苯	8 ± 2 ^b	6 ± 1
萘	29 ± 4	52 ± 9
2 · 8 · 6 - 三甲苯	—	95 ± 5
菲	12 ± 4	92 ± 4
2 - 甲基十一烷	17 ± 5	31 ± 8
5 - 甲基十四烷	62 ± 4	84 ± 3
7 - 甲基十六烷	78 ± 8	97 ± 3
2 - 甲基十八烷	57 ± 8	94 ± 3

a、括号内为样品数

b、由平行样品平均值计算的标准差

IRC 和外标法可一起或分别在相对或绝对的基础上用于分析。这种方法已用于测定油污区域中环境样品（沉积物，水和组织）的石油含量⁽⁴⁾。污染区的样品和纯的石油样品在分别加入同一种 IRC 后用顶气进样法分别萃取。加入 IRC 是为了补偿萃取时不同的回收率。然后对环境样品和纯石油样品的分析结果进行比较，环境样品中石油的重量百分数可按下式计算：

$$\frac{\sum_{n=a}^b H_n \cdot W_c \cdot H_{cIRC}}{\sum_{n=a}^b H_{Cn} \cdot W_c \cdot H_{IRC}} \cdot 100 = \text{样品中油的百分重量}$$

上式中 H_n 代表样品色谱图中碳原子数目为 n 的正脂肪族碳氢化合物的峰高； H_{Cn} 是纯油样品色谱图中相应化合物的峰高； H_{IRC} 是样品色谱中内标化合物的峰高； H_{cIRC} 是纯油样品色谱图中相应的内标化合物的峰高； W 和 W_c 分别为样品和纯油样品的重量。IRC 和外标（纯的原油）配合使用能补偿被分析的两种基体（环境样品和原油）的萃取率间的差异，并对各种样品中的含油水平直接定量。

定性标记化合物

一般类型的复杂混合物常可利用它们在化学组成上的细微差别加以区分。用于鉴别

或区分复杂样品的特殊化合物或某类化合物就是定性标记化合物。在对石油产品和原油进行鉴定时应用定性标记化合物特别有用⁽⁵⁾；在区分来源于生物和来源于石油的碳氢化合物方面也特别有用⁽²⁾。

定性标记化合物的应用是建立在对标记化合物能够进行选择性的分析能力上⁽⁵⁾。很幸运，现在已经有几种色谱检测器能够用于选择性地检测一定种类的有机化合物；其中的某些检测器及其特性总结见表II。气相色谱技术（GC），高效液相色谱（HPLC）和质谱（MS）对了解复杂样品的组成能够提供大量的资料。

利用选择性检测器对原油进行的色谱分析说明了用定性标记化合物区分不同油样之间的差别的方法。对三种原油样品（南部路易西纳油，科威特油和从一个油船漏油处收集的原油）用非特异的火焰离子检测器（FID）和硫特异性的火焰光度检测器分别进行了气相色谱分析（见图1）。所有三种样品的FID色谱图都非常相似难于确切鉴定，而FPD色谱图却显示出漏油和科威特油密切相关。这三个样品也用高效液相色谱对其中的芳香族和多核芳香化合物的选择性紫外吸收用检测器进行过分析（见图2）。HPLC的分析结果又一次证明漏油和科威特油之间的相似性。石油中也含有氮杂环化合物，它们可做氮检测器的定性标记化合物。

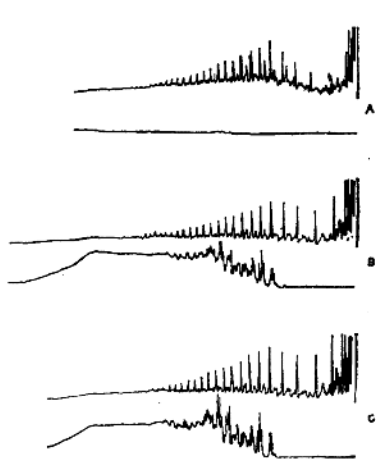


图1 三种原油的非特异性硫—特异性检测的气相色谱图

(A) 南部路易西纳油。(B) 科威特油 (C) 油船漏油。在每组样品中上面的图是火焰离子检测 (FID) 下面的图是火焰光度检测 (FPD) 色谱条件：玻璃柱，10呎×2mm (内径)。在 Chromasord WHP100/120 上涂 1%SE-30。载气30ml/min，50℃，4分钟，然后以8℃/min程序升温至350℃。

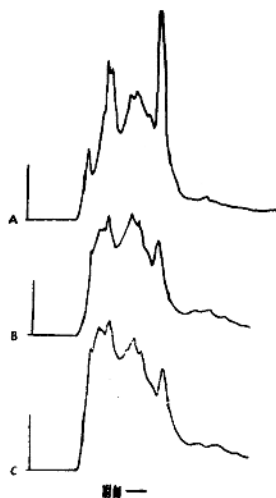


图2 三种原油用紫外吸收检测的液相色谱图

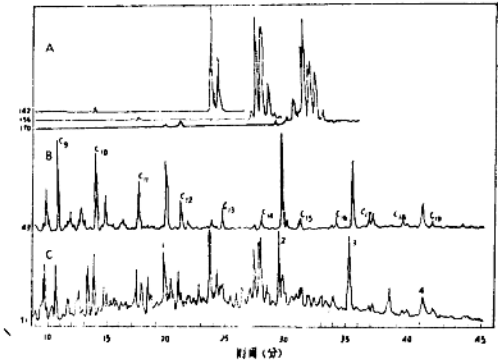
(A) 南部路易西纳油；(B) 科威特油；(C) 油船漏油；色谱条件：柱：μBondpak。流动相：正戊烷。

近来气相色谱和质谱联用(GC—MS)对鉴定复杂混合物中的有机化合物是最为有力

的技术。除了提供从GC洗脱出的每个峰的质谱图外，还可由GC—MS数据绘出质量色谱图以作补充说明。质量色谱图是由计算机得出的，用于定位在这些化合物质谱图中有特征性的 m/e 峰的特殊化合物或化合物类别。对自然渗油区附近收集的一个沉积物样品的分析说明了GC—MS在定性标记物的选择性鉴定分析方面的作用（见图3）。图3C是非特异性的总离子色谱图（生成离子的总和），因有共洗脱作用所造成的复杂性，所以这种图谱很少有定性价值。但是 m/e 43的质量色谱图（图3B）是脂肪族碳氢化合物的指示。在这种质量色谱图中显现出了正链烷的同系物，而在复杂的色谱图中它们是不能用目测法明确鉴定的。在正链烷的邻相同系物中的奇数碳原子和偶数碳原子的烷烃的浓度彼此接近相等，是来源于石油中碳氢化合物的一个指标⁽²⁾，图3A是 m/e 为142，156和170的复合质量色谱图，它们分别表示有 C_1 —， C_2 —，和 C_1 —有取代基的萘存在。烷基萘和较大的多核芳烃的烷基同系物也可作为石油的定性标记⁽⁶⁾。

表 II、选择性色谱检测器

GC 检测器	特异性	类型	对化合物的 鉴定能力	灵敏度
火焰光度	硫、磷	分光	不能	10^{-10} 克
电子捕获	卤素	离子化	不能	10^{-13} 克
碱焰	氮、磷	离子化	不能	10^{-11} 克
库仑	氮、磷、卤素	库仑	不能	10^{-13} 克
富利叶红外线变换	各种有机化合物	分光	能	10^{-9} — 10^{-6} 克
质谱	各种有机化合物	质量碎片	能	10^{-11} — 10^{-8} 克
LC检测器				
紫外	有紫外吸收 的化合物	分光	能	10^{-8} — 10^{-11} 克
萤光	萤光化合物	分光	能	10^{-8} — 10^{-12} 克
电化学	有电活性 的化合物	电位	不能	10^{-12} 克
质谱	各种有机化合物	质量碎片	能	10^{-14} 克



←图 3
漏油区沉积物样品的GC/MS分析
(A) m/e 为142, 156和170的质量色谱图；(B) m/e 为43的质量色谱图；(C) 总离子色谱图。
条件：涂以SCOT的SE—30玻璃柱 $100m \times 0.65mm$ (内径) 氦气 6 ml/min ； 80°C 4 分钟，然后以 8°C/min 程序升温至 270°C 。

图 4 是未受污染的原始环境中的一个沉积物样品的GC—MS分析结果。 m/e 43的质