

环境污染分析译文集

第八集

编辑者: 中国科学技术情报研究所

出版者: 科学技术文献出版社

印刷者: 中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

开本: $787 \times 1092^{1/16}$ 印张: 15.5 字数: 398千字

1979年10月北京第一版第一次印刷

科技新书目: 130—22

印数: 1—9,700册

统一书号: 17176·201 定价: 1.35元

目 录

概论、评论、综述

1. 化学致癌物.....	(1)
2. 有机化合物的痕量分析.....	(5)
3. 无机痕量分析中的予富集.....	(11)
4. 应用傅立叶变换红外光谱鉴定水中微量有机物质.....	(26)
5. 用计算机进行有机物的光谱鉴定.....	(32)
6. 环境分析中的最近动向.....	(36)
7. 水分析——最近的课题.....	(41)
8. 关于残留农药分析的新进展.....	(44)
9. 利用常规和静态光谱法进行动力学多波长分析.....	(51)
10. 分析痕量金属时天然水的取样和贮存.....	(53)

环境污染物的分析

11. 排放物中可能有的致癌多环芳烃和衍生物.....	(73)
12. 应用气相色谱—质谱法分析环境样品中的多环芳烃.....	(75)
13. 城市大气飘尘中的环境致突变物质.....	(83)
14. 用玻璃毛细管柱 GC 及 GC-MC-COM 系统分析大气飘尘中的多环芳烃.....	(92)
15. 用玻璃毛细管色谱法测定环境中的多环芳烃.....	(100)
16. 毛细管柱和电子捕获鉴定器系统的工作特性.....	(108)
17. 烟草烟雾中多环芳烃的分离、鉴定和定量分析.....	(110)
18. 用富集柱液相色谱法分离和测定水中多环芳烃.....	(121)
19. 用开孔聚氨基甲酸乙酯柱富集和预浓缩水中多环芳烃.....	(126)
20. 污泥中多环芳烃的气相色谱图形分析.....	(131)
21. 鲑鱼与星形比目鱼对原油中低分子量芳烃类的富集.....	(136)
22. 马耳他岛的海洋沉积物和动物体中的石油烃.....	(142)
23. 关于气体色谱法测定 TCDD 的极限.....	(150)
24. 测定痕迹亚硝胺的一种化学发光装置.....	(151)
25. 土壤中亚硝胺致癌物的气相色谱分析.....	(158)

26. 提取土壤中痕量重金属的各种方法的效果比较.....	(161)
27. 土壤中总铅的测定方法的对比研究.....	(164)
28. 污泥中重金属的快速测定方法.....	(168)
29. 气-液色谱法测定海洋底泥中的锌、铜和镍.....	(173)
30. 海水中汞、铅、镉的同时富集和测定.....	(176)
31. 用原子吸收光谱法测定海洋生物中的微量金属.....	(179)
32. 用水蒸汽蒸馏法定量测定鱼贝类中的烷基汞.....	(183)
33. 测定鱼中汞的简易燃烧蒸汽收集技术.....	(187)
34. 用紫外法测定水中的烷基苯磺酸盐.....	(192)
35. 用密封管法测定COD.....	(195)
36. 用高效液相色谱 (HPLC) 测定液体石蜡中的3,4-苯并芘	(198)
37. 用浸试剂滤纸采集大气中挥发性的砷化物.....	(200)
38. 用电化学气相色谱法检测ppm和ppb级的 H_2S	(206)

环境监测

39. 空气监测站设点准则的研究.....	(212)
40. 质量保证: 供不连续监测网用的一种系统方法.....	(218)

环境分析方法与设备的标准化

41. 标定气体及其制备方法 (第一部份)	(224)
42. 标定气体及其制备方法 (第二部份)	(230)
43. 标定气体及其制备方法 (第三部份)	(236)
44. 稀硝酸标准溶液保存方法的研究.....	(241)
45. pH平均	(243)

1. 化学致癌物

E. K. Weisburger

不断地认识特殊的化学物质的有害作用对于化学工作者来说尤其重要。一些研究表明这些化学物质比某些癌，如甲状腺癌和胰癌的正常工作危害还要大。所有的化学物质，尤其是新的未确定其安全性的化学物质应当谨慎地对待并加以重视。

虽然在很久以前就已经知道癌，但至今癌仍是一个很时髦的问题。报纸经常地提醒我们，在我们周围——在工业产品、农药、供水、食品或化妆品中都有引起癌的致癌剂。

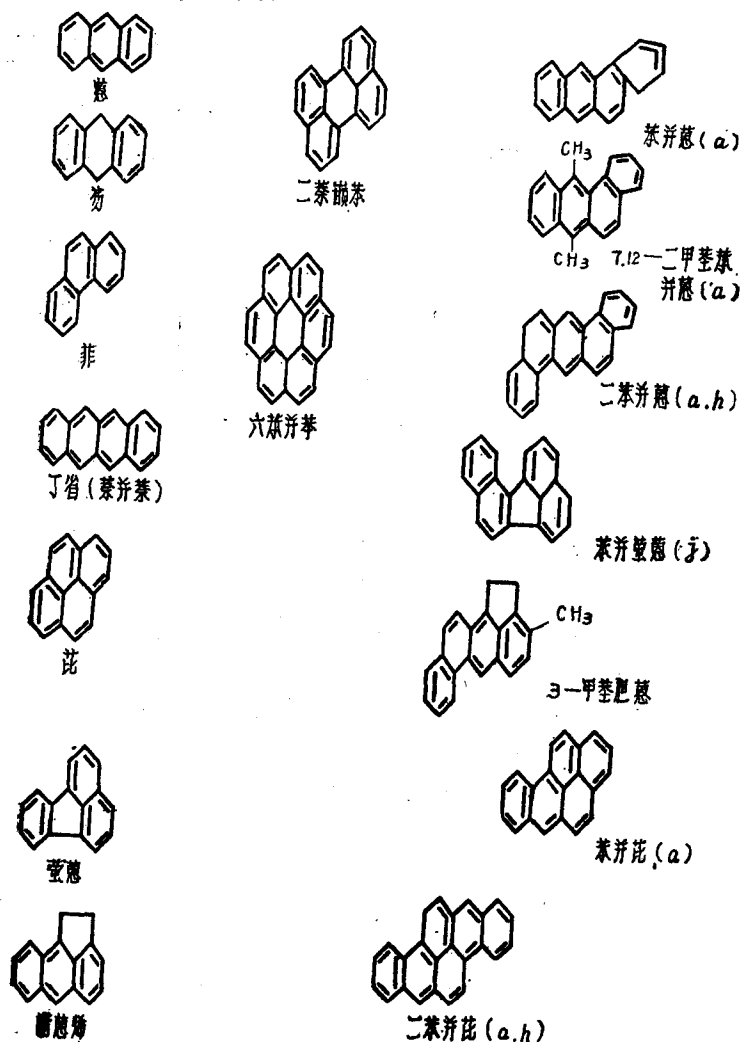
估计人类50—90%的癌是由环境中的致癌物引起的。由于人所暴露的环境各异，所以癌

的发生及类型在世界各地也不相同。然而，因为引起一种类型的癌的增加了的因素可以抑制另一种癌，所以一种致癌物能引起多少种癌现在无法确切地说清楚。

暴露于化学物质中与致癌有关系不是一个新问题。早在1775年一个英国的外科医生 Percivall Pott 写过一篇在烟囱清扫工中由于他们暴露于烟灰中而引起阴囊癌的论文。大部分英国的烟囱清扫工年青时就从事该职业并很少洗或不洗澡同时也很少更换他们落满烟灰的衣服。所以他们接受了大量的烟灰，烟灰中的化合物使它们患了癌症。反之在欧洲大陆人中烟囱清扫工中很少发生癌，因为在欧洲穿防护服和经常洗澡是一般的习惯。

在Pott论文以后近150年，Passey用乙醚萃取普通的烟灰，然后用这种物质涂搽老鼠。老鼠就发生了皮肤肿瘤，其中一些是恶性的，这就用实验证明了以前在人类中已被注意到的现象。更进一步的研究表明烟灰中的许多多环芳烃是产生癌的罪魁。（表I）

表 I 典型的多环芳烃
不致癌的化合物 致癌的化合物



煤焦油 十九世纪欧洲的

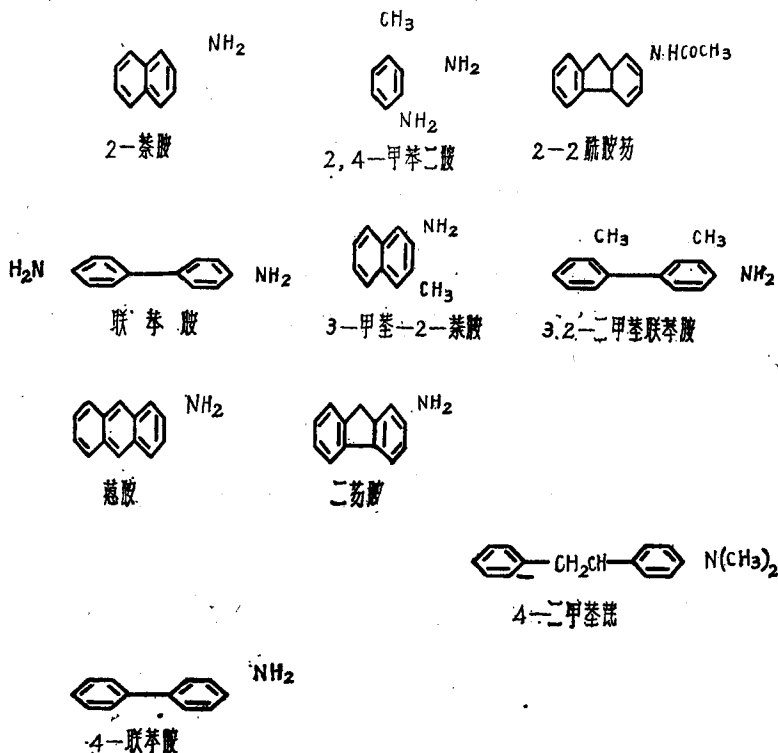
工业化引起了更多的职业癌症，职业癌症是因化学工业中用作中间体的物质引起的。例如，页岩油和煤焦油的工人得了皮癌。实际上，煤焦油的致癌性是在1815年由日本科学家用焦油涂抹兔子后引起了皮癌而被证实的。在廿世纪二十年代和三十年代Ernest Kennaway鉴定了煤焦油中的许多种多环芳烃。其中有一种已经鉴定过的致癌物就是苯并芘。

染料 十九世纪中叶，在Perkin发现苯胺染料，碱性木槿素染料之后，在德国建立了许多合成染料工厂。大约三十年以后，一个名叫Rehn的外科医生注意到有几个患膀胱瘤的病人是在染料工业中工作的。他把癌的起因归咎于苯胺；然而，以后的工作表明各种杂质尤其是2-苯胺是主要原因（表II）。

在体内而不是在体外发现这样的瘤，使十九世纪的科学家感到困惑不解。因为烟灰和煤焦油都已知可引起皮癌。再者，在实验动物中诱发体内瘤的企图没有成功。但是1938年Heuper及其同事报告了用高浓度的2-苯胺处理狗能引起膀胱瘤。对猴子——一种同人有更密切联系的动物进行同样的处理也引起了猴子的膀胱瘤。

其他致癌物 其他的化学制剂或出于纯粹的好奇心或出于暴露过的人曾受到了有害影响而在动物身上试验过。因而证实了某些偶氮染料二羟基硝胺和烷化剂是致癌的（表III）。在这些致癌物中有许多种只是在工业中用作中间体，因此在外面的很少被暴露。然而有一种化合物名乙酰胺苄（表II）可能选作农药使用。试验证明它是强致癌物，很幸运，它从未用作农药——它作为试验用致癌物已进行研究

表II 致癌的芳族胺



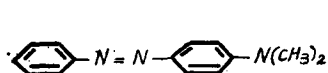
了三十多年。

在工厂中并未发现全部的环境致癌物。1960年在英格兰一种未知的病使几千只小火鸡死亡。由真菌黄曲霉（*Aspergillus flavus*）产生的毒素污染了火鸡的饲料——花生，因此是黄曲霉使火鸡致死，此外，除急性中毒作用外，一种名为黄曲毒素（aflatoxin）的物质是鼠、小鼠、鸭、彩色鲑鱼和猴子的肝癌致癌物，而且黄曲毒素可以在比任何化学合成制剂低得多的剂量下引起肿瘤。

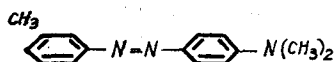
许多其他天然产生的化学物质也是致癌的，包括其他的真菌毒素如各种植物产品，例如黄樟根中的黄樟素、苏铁坚果中的苏铁素、欧洲蕨（*Pteridium aquilinum*）中的一种未知素等。在日本欧洲蕨是一种珍贵的外来食品；此外还有植物的吡咯啉生物碱例如千里光属的金黄色ragwort及某些菖蒲根，例如草本菖蒲花中的细辛脑等（结构见表IV）。

无疑会有更多的植物产品是致癌的。这种

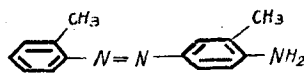
表 III 致癌的化合物氨基偶氮染料



4-(二甲氨基)偶氮苯



3-甲基-4-(二甲氨基)偶氮苯



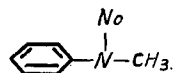
5-(1-(二甲氨基)偶氮苯)萘酚



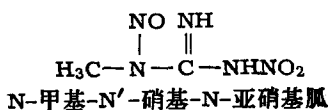
N-亚硝基二苯胺



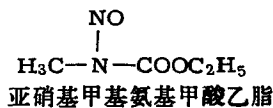
亚硝基二苯胺



甲亚硝基二苯胺

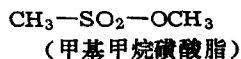
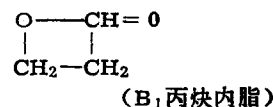
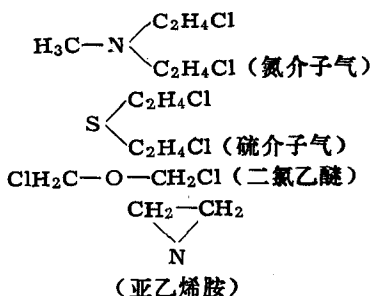


N-甲基-N'-硝基-N-亚硝基二苯胺



亚硝基二苯胺

烷化剂



线索多半来自一种类型的癌的发生比别的地方明显的高的地区性研究。例如，库拉素岛的加勒比岛上食道癌的发生比相邻的阿鲁巴高得多。在库拉素岛，常常从婴儿期起就用某些植物萃取物作为茶和內服药。

无机致癌物 含碳的有机化合物不是唯一的环境致癌物。许多种无机物，例如铍、铀、铬、镍和铅的化合物可在动物体中引起癌，一些试验指出这些元素和砷也可引起人类的癌。

天然的放射性元素，如铀、镭、钍，因为它们产生辐射，所以是致癌物。因而欧洲铀矿地区的矿工，美国的科罗拉多高原癌的发生率很高。

长期暴露于另一种无机物——石棉能产生一种罕见类型的肿瘤。使人惊奇的是石棉纤维

的形状和大小是关键而不是其化学组成。

(李清淑摘译自 Chemistry, 50, №1, 42, 1978.)

有几个单位都曾登记过化学致癌物，如国际癌症研究所 (NCI)，美国职业安全与健康管理局 (OSHA)，美国政府工业卫生学家协会 (ACGIH) 都曾登记过公认的人类化学致癌物，然而关键是这三个登记表互不相同典型地表明了化学品和癌症问题中的内在矛盾。

表 I 是这些登记表的汇总

1975年6月美国职业安全与卫生研究所 (NIOSH) 公布了一个有1500种化学品的登记表：“……根据文献记载在动物身上发现这些化学品都有可察觉的或可疑致癌反应”，这是目前最完善的一张人类可疑化学致癌物登记

表。表 II 是 NIOSH 表中的重要工业有机化学
品 (在美国其产量至少为 5000 万磅/年)。

公认的人类致癌物的定义为经流行病学鉴定
能引起人类某种癌症的化学品。

流行病学法即调查研究法是通过一部份人
的生活经历, 生活环境找出与癌症有关的环境
因素, 如污染物。

表 I 公认的人类化学致癌物 (不包括复杂
的化学混合物, 如焦油和烟草烟雾)

纯化合物	分析方法*
2-乙酰胺芴	
2-Acetylaminofluorene ⁺	暂无方法
4-氨基联苯	
4-Aminodiphenyl ⁺	LGC
联苯胺	
Benzidine (及其盐) ⁺	LGC
3-双氯乙基-2-萘胺	
bis-3-chloroethyl-2-naphthylamine	—
双氯乙基硫化物	
bis-(chloroethyl)sulfide	—
双氯甲基乙醚	GC
bis-(chloromethyl)ether ⁺	
3, 3'-二氯联苯胺	GC
3,3'-Dichlorobenzidine ⁺	
4-二甲基氨基偶氮苯	正在研究中
4-Dimethylaminoazobenzene ⁺	
乙撑亚胺	正在研究中
Ethyleneimine	
4,4'-甲基-双(2-氯胺)	
4,4'-Methylene-bis(2-chloroaniline) ⁺	—
α -萘胺	
α -Naphthylamine ⁺	LGC
β -萘胺	
β -Naphthylamine ⁺	LGC
羰基镍	
Nickel carbonyl	—
4-硝基联苯	
4-Nitrobiphenyl ⁺	正在研究中
正-亚硝基二甲胺	
N-Nitrosodimethylamine ⁺	正在研究中
甲基氯甲基乙醚	
Methyl chloromethyl ether ⁺	GC
β -丙内酯	
β -Propiolactone	暂无方法
化合物	

石棉
Asbestos⁺ 相位反差显微镜
含砷化合物
Arsenicals
铬酸盐
Chromates
雌性激素化合物
Estrogenic compounds
+——OSHA 统管致癌物
*分析方法: 见 Env. Sci. & Techn., 12,
№5, 505, 1978.

表 II 重要的工业有机化学品 (公认的
或可疑的人类致癌物)

苯
Benzene
氯苯
Benzyl chloride
四氯化碳
Carbon tetrachloride
氯仿
Chloroform
P-二氯苯
p-Dichlorobenzene
乙醇 (合成)
Ethyl alcol (synthetic)
乙 (撑) 二醇
Ethylene glycol
甲醛
Formaldehyde
六甲基四胺
Hexamethylenetetramine
马来酐 (顺式丁烯二酐)
Maleic anhydride
酚
Phenol
羧甲基纤维素钠
Sodium carboxymethylcellulose
四乙烯铅
Tetraethyl lead
2,4-胺基甲苯
Tolune 2,4-diamine
三氯乙烯
Trichloroethylene
氯乙烯
Vinyl chloride
(吴蔚天摘译自 Chem. Eng., 85, №10, 86, 1978.)

2. 有机化合物的痕量分析

Klaus Beyermann

摘 要

通过对文献的简要统计综述, 论证了有机痕量分析的利害关系与重要性。将有机痕量分析的困难与无机痕量分析的复杂性进行了比较。存在着许多额外的问题。对这些问题的解决需要大量邻近领域的知识, 有机痕量分析可被当作分析化学的一个独立的不断发展着的分支, 且与相邻各学科之间有着许多方面的联系。

引言

有机痕量分析是在很低的浓度下定性鉴别和定量测定各种有机组份。在很多情况下样品是天然产物。痕量测定对工业样品是不太重要的。

与无机物的痕量分析相比较, 对于有机化合物痕量分析方面的注意是不够的。例如, 在本文中约有总数的三分之一的文章涉及到有机物质的测定。仅有十分之一的论文专门讨论有机痕量分析。这就同有机物质至少比无机物质多一千倍这一事实很不相称。

引起这一矛盾有两个可能的原因。一是对有机化合物的微量和痕量分析缺乏兴趣。另外是难度非常大, 为获得结果比无机分析要麻烦得多。

本文的目的在于证明:

(a) 有机分析有着巨大的作用,

(b) 这一领域比无机痕量分析有着更大的困难。

有机痕量分析的作用

为证明这一点展望一下分析化学的出版物可能是有用的。1976年的分析文摘大约有10,000篇文章。

表1指出, 已发表的关于有机化合物分析的论文是于无机化合物或离子方面的文章的两倍。约有五分之一的分析出版物涉及到痕量分析问题。

表1 分析化学出版物的分布
(据分析文摘计算, 1976)

领 域	本领域的出版物 (百分数)	涉及痕量分析的 出版物(百分数)
有机化学	57	9
无机化学	31	9
分析技术	12	1
总 数	100	19

表2 有机分析化学出版物中
不同样品所占百分数

分析的物料类型	出版物(百分数)	属痕量分析的出 版物(百分数)
生化样品类	20	4
工业有机化学药品	13	1
空气、水	8	1
药 物	7	1
食 品	6	1
农业样品类	3	1
有机物质	57	9

在有机化合物的痕量分析方面发表了和无机痕量分析同样数目的论文。

有机化学的57%的出版物可根据其分析的物料再进一步分类, 如表2所示。

从表2可知, 有机痕量分析在生命科学和生态学方面具有重要的作用。在全部分析化学

出版物中约有五分之一的主题是分析食品和农产品样品。对这些与人类各个成员直接有关的样品进行分析变得愈来愈重要一点可由下列事实加以说明,即分析化学这一分支方面的文献正在不断地增多。

显然有机化合物的痕量分析,在那些近来成为公众所集中关心的领域如“环境保护”和“食品的纯洁性”以及生物化学等方面起着相当重要的作用。

有机痕量分析中的难点

有机痕量分析是重要的,但相对来说却只有少量的出版物,其可能的原因也许是有机痕量分析比无机痕量分析甚至更为复杂和困难,后者本身已经是够困难的了。本文的目的就是考查一下这个问题,并略加阐述——主要是借助于与无机痕量分析相比较。

进行有机痕量分析所面临的第一个困难是实际上没有可利用的分离流程图,而在无机痕量分析中则可利用能分析全部离子的分离流程图。

这种缺乏系统方法的情况在选用课本时也是很明显的。实际上没有手册或补充论述。另一方面,这个领域是在不断地发展;与无机化学相反,新的化合物在不断地产生出来。兴趣可能会突然集中在以前是意义不大的物质上,如多氯联苯类。这些化合物的毒性只是近来才被认识的,必须检测它们在空气中的含量。有机痕量化学课题的多变性就是缺乏手册的原因之一。

另一个不同于无机化学之点也应及时提出。即有时——主要在生物化学方面——产生一定效应的化合物的化学本质是不知道的。需要研究出一个方法来分离和测定这个化合物。与无机化合物的情况正相反,在有机化学中可以想象到的物质的数目实际上是无限的。

采样和样品贮存中的难点

这些困难可用测定空气中杀虫剂的含量说明。已经周知,杀虫剂在散布后,它们既会通过化学转化也会通过物理过程主要是挥发作用而随着时间的消失。这样可挥发的杀虫剂就具有

相当高的蒸汽压。另一个在无机化合物的痕量分析中也未曾遇到过的问题是样品在贮藏中易于分解、氧化、以及由酶促(enzymatic)或细菌引起转化。例如在血样贮存中这一干扰将引起严重的问题。

虽然在文献资料〔8—11〕中不幸会有些矛盾之处,例如它们证明,血清样品即使在3℃贮存,胆红素和胆甾醇的浓度也会在两天之内起变化。全血样品的磷酸盐和氨的含量之所以急剧增高是因为有机化合物随着这些产物的形成而分解了,且伴随有母体有机化合物浓度的下降。

全血或血清样品中的酶活性也受到样品贮存方式的影响。当样品保持在0℃时,乳酸脱氢酶和磷酸酶的活性在两天之内下降了。对于曾经做过无机化合物的痕量分析人员来说,由于某些酶的特性会感到面貌全非。这些酶在硫酸铵水溶液中经冰冻和解冻将丧失其活性〔12〕。

这一不稳定性引起了临床实验室的许多组织问题,这些实验室必须化验非常大量的样品。为避免细菌性的分解而作出的努力是将样品贮存于-23℃或冰冻干燥,或添加化学稳定剂。但这些措施并不是完全毫无问题的,因为这些添加剂能干扰分析。最安全的方法是尽量快地做完样品。

当定标的标准物必须长期保持恒定的浓度或活性时,样品的稳定性问题就格外地严重。

消化方法

消化的方法在无机化合物的分析中比在有机痕量分析中具有更大的作用。特别是破坏性消化法在后面这一领域中极少有任何兴趣,除非是用某些典型的“无机”原子的手段来测定有机分子。对当今常用的杀虫剂〔13〕的调查表明,其中约有40%含氯或其他卤素,35%是有机磷酸酯。因此在杀虫剂分离及湿法灰化后用测磷或卤素的办法来分析这类杀虫剂乃是合理的〔14〕。

在解析细胞组织以释出特定的组分,或为了得到指定的细胞部分或细胞颗粒(Particle)

部分时,样品的制备是非常重要的。所用方法的范围可从免疫学方法到在一定的比重溶液中离心,超离心和完整细胞的电泳等。

去除主要组分和蛋白质以获得痕量的低分子量物质也是充满着问题的一个步骤。例如由于痕量组分的吸留作用或在沉淀蛋白质上的吸附作用会引起结果偏低,然而氨基酸从蛋白质上的迁移也可导致结果偏高(在氨基酸分析中)。

分离方法

在有机化合物的痕量分析中最关键的步骤是选择合适的分离方法。所有具有巨大兴趣的测试材料(血液、组织、食品、尿以及显然是均匀的体系象空气和水那样“简单”的材料)都是复杂的,并且是由大量的主要组分和次要组分所组成。在绝大多数情况下分离工作是不可避免的。

关于9000种药物对临床分析结果的影响的一篇“初步”报告(长达250页以上)(15)表明,“血液系统”在任何意义上都不能当作是恒定的基质。因此为了精确起见,痕量的目标组分应该用不受样品组成影响的方法从这一多变的系统中较好地分离出来。这样的方法有时是难以找到的,而且在有机痕量分析中新分离方法的出现往往是不多的。

因此近来发展的一个趋向是应用“直接的”方法,它无须任何分离。其优点是明显的。但因为来源于生物学的或环境的样品无法期望其基质组成是恒定的,如象合金或矿物分析那样,可以想要使这些方法标准化是困难的。分离的方法似乎更为可靠。确实它们也更被经常地采用一就象文献所指出的(见表4)。

因此可预期在空气中会有一定的杀虫剂含量。似乎某些杀虫剂将被保留在灰尘颗粒上,但由于蒸汽压高,所以在气相中将存在适当的游离组分。这对于在 ng/m^3 范围内的测定工作增加了困难。因为当采用冷凝作用来减低蒸汽压时将导致气溶胶的形成,而不能进行定量测定。“定量”冷凝时,冷却气体样品的温度愈低,气溶胶的颗粒就愈小,结果是产率减少。

即使在 ng 级的量也能给出高产率的一个方法是使含有杀虫剂的空气通过涂渍了聚乙二醇的金属丝网(1)。非极性的物质可高效地溶于聚乙二醇,这已由 C^{14} 标记的杀虫剂所证实。然后进行气相色谱测定。结果示于表3。

表3 空气样品中杀虫剂的气态和气溶胶两部分之间的差异

采样地点	p,p'-DDT 含量(ng/m^3)		林丹含量 (ng/m^3)	
	气溶胶 部分	气态 部分	气溶胶 部分	气态 部分
Mainz大学	2	191	0	7
Mainz大学	13	550	0	26
Neustadt	0	0	22	17
Schauinsland	1	61	0.3	2

已经发现某些样品的DDT含量高达 $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 这一数值与Stanley(2)在美国所采的空气样品的数值相符。Stanley报告的林丹含量和我们所发现的具有同一数量级。美国作者们使用的采样系统可保证定量地采集到全部杀虫剂。在文献中可找到的一般含量的“空气”中杀虫剂的测定方法是使空气通过过滤器,所以只能采集到气溶胶部分。这一部分通常只占空气中整个杀虫剂含量的一小部分。这些例子虽已有4年的历史,但仍可用作表明采样中所遇到的某些困难。

在临床全血样品分析方面,经常发现依采样点不同而有差异,因为多种物质的浓度在静脉血液中和动脉血液中是不同的(3)。因此,在这种类型的分析中,采样条件,包括取样点在內必须很精确地予以指定。

在贮存含有有机痕量组分的样品时所产生的问题与无机化合物的痕量分析是一样的,即在贮存容器壁上有吸附。例如水样中的杀虫剂在很短的时间之后即吸附在聚乙烯容器的壁上了(4)。曾报导过胆甾醇在聚丙烯移液管尖端上的损失(5)。这样的管尖在临床实验室是广泛使用的。奎宁在 ng/ml 水平时必须用荧光分光光度计来测定,实际上它在几秒钟内即能全部吸附在玻璃比色杯的壁上,即使是0.1N生

物硫酸溶液也会如此〔6〕。为了避免这种性质的损失,建议事先将仪器壁用待测定痕量组分的适当稀溶液予以饱和处理。容器的表面积应保持尽量地小以减少吸附作用的影响。变换一下溶剂或测试溶液的组成在某些情况下也是有帮助的。

有机痕量分析比无机痕量分析有利的一个方面是:仅有很少的沾污问题,因为测定的化合物通常不是实验室环境,试剂或玻璃器皿等中的固有组份。尽管如此,但仍必须测定空白值。在有机痕量分析中必须应用的非专一性的测定方法可能具有非常异乎寻常的效应。在用气相色谱测定血液中的茶叶硷时,曾发现数值偏高是由于用来封闭样品管的橡胶塞有某种挥发性物质〔7〕。

除了少数高度专一的酶学方法不需要对测定的组分进行任何分离外(在表4中它占4%),常常在有机痕量分析过程中至少要有一次分

表4 其中叙述了分离步骤的有机痕量分析出版物的百分数(据分析文摘1976)

分离步骤的数目	出版物百分数
不需分离	4
必须有一次分离	32
两步联合的分离	49
需超过两步分离的方法	15

离。约有全部出版物的一半描述了两步联合的分离方法;通常是有一次预分离或“净化”的步骤,即在此分离中使目标化合物与其它化合物一起形成一个“组(群)”和一次最终分离。这时是使目标化合物从同组(群)的其它有干扰的组分中分离出来。

按照Bock的图式〔16〕分离方法可划分为两组(群)。分离作用可根据物质在不混溶的两相之间的不同分配或在一个相中的迁移率的差异来完成。文献资料(见表5)指出,仅有第一种类型的分离方法用到了有机痕量分析中。

表5 谈到特殊分离方法的有机痕量分析出版物的百分数

分离方法	出版物百分数
液-液分配	33
气相色谱	29
薄层色谱	18
其他类型的色谱法(包括6%高压液体色谱和3%离子交换色谱)	16
混杂的	4

液-液分配显然具有重大意义。因操作简单且经常是快速的,而且分离步骤的物理化学原理对于萃取化合物的浓度在多个数量级范围内仍保持正确有效。有两种很重要的分离可以相当简单地完成:

- (a) 从非极性物质中分离出极性物质,
- (b) 根据pH将极性物质分成酸性、硷性和中性物质。

这一分离图式是相当古老的,但却已成功地用于药物分离。它是许多现代方法的基础。

除液-液分配外,其次是不同类型的色谱方法,这也是重要的。它们经常是将分离过程和测定方法相结合的。因而难以对之分类。

来源于生化的痕量物质在分离中的严重问题是这些物质中的多数是亲水的。因此对于这些物质真正可以考虑的分离方法仅是以水作为系统中基本组分的方法。

虽然已提出了许多分离方法,但经常需要改进。例如乳化的形成对在其他情况下非常成功的液-液分配法却提出了严重的问题。从而难以使这类分离方法自动化。

将Bock提出的两种分离原理联合起来可得到一种改进方法。早在40年前就发明了一种称为“透析法”的方法,这是液-液分配和渗析的一种结合。透析法是利用对于一种溶质是半渗透的膜以分开两种不混溶的液相〔17〕。

我们建议用硅酮橡胶膜〔18〕。当以适合的有机溶剂处理时它们具有能溶胀的有趣特性。溶胀的膜对于高分子量化合物形成了障碍。如果溶胀剂是一个非极性液体如甲苯或己烷,则

极性物质就不溶于膜，这样膜对于这些化合物就变成不能穿透的。也可能将这些液-液分配分离应用于其它体系即能在其中无需振荡就能形成泡沫或乳状液的。萃取程序的自动化是没有问题的。有毒的或放射性溶液的遥控是可能的。去蛋白操作并非必需，只要透析的物质不与蛋白质结合即可。另一方面，蛋白质结合作用可用这一方法检测。此外，当需要萃取的化合物在一种溶剂中有良好的溶解度时，此痕量组分即易于从稀溶液中浓缩到该溶剂中。因为两种液相是由溶胀的膜所隔开，因此甚至可能使用两种互相混合的溶剂。溶胀膜内的扩散过程增加了分离方法的专一性，如表 6 所示。

表 6 巴比土酸盐从水溶液中 (pH8) 通过用溶剂2溶胀的硅酮橡胶膜迁移到溶剂3中的产率

溶 剂 2	溶 剂 3	巴比妥	迁移率%	戊巴比妥
			苯巴比妥	
CHCl ₃	甲醇	47	54	87
CHCl ₃	丙醇-2	37	43	80
乙醚	丙酮	57	63	87
CCl ₄	甲醇	0	6	41
n-庚烷	甲醇	0	0	17
CH ₂ Cl ₂	甲醇	5	18	89

这些实验揭示了三种巴比土酸盐在分子结构上的细小差别的影响，它们除了在 5 位上有一个基团外，其他结构都是相同的。

与此相似，50ng的DDT可从一升水中萃取到少数几毫升的甲苯中，收率为85%。其它杀虫剂可直接从菠菜在水中的匀浆中萃取出来；匀浆中加有放射性标记化合物。甚至可以在进行液-液分配最困难的两种样品——啤酒和牛奶中操作。

表 6 的数据只是有机化合物痕量分析中非常普通的一个例子，其收率通常小于无机痕量分析。然而若使用同位素稀释法则常常可以非常有效地辨认和算出样品的丢失。

在与无机痕量分析比较时此处还遇到了另

外的困难。经常可以用中子活化法制备一种无机的放射性同位素。在有机痕量分析中则要求用完整的分子作为示踪物。在核反应器中直接照射的活化法几乎总是引起Szilard-Chalmers反应而破坏被照射的化合物。标记化合物的制备就必须采用变化甚微的典型的有机合成法。幸而可以买到已经用C¹⁴或H³标记的许多有机化合物品种。虽然如此，仍必须控制这些物质的化学纯度，因为放射性化合物将发生衰变和分解。

为了改善分离效率，有时建议制备痕量组分的衍生物，例如在超微量制备气相色谱的领域内。然而在此也经常遇到问题，因为微克或亚微克数量的有机物质与大量过量试剂的反应是和有机化学制备中常用的大致是化学计量的试剂反应是不同的。在某些衍生物的生成反应中，水的干扰影响是特别引人注目的，如果痕量组分的量甚至比微量容器（微克级数量的）中所吸附的水膜还少的话，则将严重影响制备方法。

测定方法

在测定有机痕量组分的方法方面，除了遇到在无机组分的痕量分析中有关的问题之外还有更严重的问题。

在有机物质的分析中只有当使用稳定的测定方法时才能经常得到有意义的结果。元素分析在痕量或微量的范围内充其量只能给出一些暗示。因此，一些对于无机化合物的痕量分析和放射性化学的活化分析极度有效的手段却对有机化合物的痕量分析几乎毫无用处。

特定异构体的测定又是一个问题，这在无机化合物的痕量分析中是相当少见的。

测定有机化合物的方法可分为两类：

(a) 直接用物理的（例如红外，紫外，核磁共振质谱仪），化学的或生物学的方法测定分子的特性；

(b) 间接地指示特殊化合物的存在（例如它在色谱系统中的移动度，以及用非特异的方法如火焰离子化法）。

文献记录表明其状况类似于分离方法。虽

曾提出过很多方法, 但广泛使用的仅有很少几种方法 (见表 7)。

表 7 关于有机痕量分析测定方法的出版物百分数 (据1976年分析文摘计算)

方 法	出版物百分数	文献指出的灵敏度
气相色谱法	30	pg
紫外分光光度法	20	ng
荧光分光光度法	19	ng
气相色谱+质谱法	14	ng
薄层扫描法	9	ng
放射免疫试验	5	pg
电化学方法	3	ng

气相色谱法的灵敏度极高, 使用十分广泛。可惜它们属于非特异性的间接方法。为弥补这一缺点, 将气相色谱与其他方法——常为分子特异的方法如质谱仪——联用正变得愈来愈重要, 并被广泛采用。其余很多有用的联用法在两本教科书中均有记载 (19、20)。

不巧, 大部分现代的仪器分析法 (21) 所具有的检出限均在微克范围内, 明显的例外是质谱法。这些方法对于高灵敏度的痕量分析是无用的 (1976年的全部分析化学出版物中只有 0.1% 提出了用核磁共振谱法作为有机痕量分析手段之一)。

在高度改进了的特定方法的协助之下, 一些分子特异性的测定方法 (紫外, 红外和核磁共振谱法) 皆可用于亚微克数量级的研究。利用电子装备常可提高灵敏度 10—100 倍 (22)。

应该指出, 大多数分子特异性的仪器分析方法的基本困难在于它们都需要较纯的物质。这样, 预分离在总的分析计划中就具有了相当的重要性。在痕量组分被分离出之后 (以最小可能的损失), 它必需用微量技术定量地转移到仪器中去。

酶促方法 (enzymatic process) 和免疫学技术有极高的灵敏度, 在多数情况下也有出色的特异性。后者中的放射性免疫试验法是当

前快速, 特异地测定大批样品中有机痕量化合物的唯一具有实用价值的方法 (23)。方法基于的原理是被测定的物质必须当作抗原, 使之与特异的抗体起反应。当作“试剂”加入的这一抗体在数量上应低于分析的化学计算量。小量的被分析物质是以放射性标记化合物的形式加入样品中。样品中原有的抗原和加进的抗原竞争性地与低于化学计算量的抗体进行反应。如果样品中原有抗原的量很大, 则相应地将有少量的标记抗原与抗体结合, 于是在分离了抗原-抗体复合物之后的活性就是样品中抗原浓度的量度。

此方法有赖于放射性标记的抗原和抗体是否容易获得, 并且必须事先核实抗体是特异地和化学计量地与抗体发生反应的。必须排除各种浓度的其他血浆组分的干扰。

此方法的有效性可由测定血液中的地谷新和毛地黄毒素而得到证明。约有 10—20% 的超过 60 岁的人们需要这一类型的强心剂。由于其治疗量范围非常窄, 所以很希望知道它们在病人血液中的浓度。例如地谷新在血清中的浓度为 1 ng/ml 时可得到良好的治疗效果, 但浓度在 2—3 ng/ml 时即出现毒性效应。如此低浓度的测定到目前为止一直要用非常复杂的分析方法, 但当前已由放射免疫试验法提供了新的可能性 (24)。

结论

有机化合物的痕量分析是一个有吸引力的领域, 并有着巨大的普遍意义。除无机化合物的痕量分析中所遇到的困难之外, 这一领域的研究人员还经常面临着大量的其它问题。这些问题的解决需要邻近领域的大量知识, 所以认为痕量有机化合物分析化学是与其它学科相联系的独立学科乃是毋庸置疑的。

(许征帆译自 Pure and Appl. Chem., 50, 87—95, 1978. 赵振华校)

参 考 文 献

1. K. Beyermann and W. Eckrich, Z. Anal. Chem., 265, 4 (1973).

2. C. W. Stanley, J. E. Barney, M. R. Helton and A. R. Yobs, *Environmental Science Technology*, 5, 430 (1971).
3. R. Richterich, *Klinische Chemie*, p. 69, Akad. Verlag., Frankfurt (1965).
4. L. Weil and K. -E. Quentin, *Gas-, Wasserfach, Ausg. Wasser-Abwasser*, 111, 26 (1970).
5. N. Salpadoru, *Lab. Pract.*, 25, 221 (1976).
6. S. Udenfriend, *Fluorescence Assay in Biology and Medicine*, p. 101, Academic Press, New York (1962).
7. F. Chrzanowski, *J. Pharm. Sci.*, 65, 735 (1976).
8. S. S. Wilson, R. A. Guilan and V. E. Hocker, *Clin. Chem.*, 18, 1498 (1972).
9. R. L. Kascht and V. A. Nelson, *Clin. Chem.*, 19, 559 (1973).
10. H. Hofmeister and B. Junge, *Z. Klin. Chem. Klin. Biochem.*, 8, 613 (1970).
11. O. Mühlfellner, G. Mühlfellner, P. Zöfel and H. Kaffarnik, *Z. Klin. Chem. Klin. Biochem.*, 10, 37 (1972).
12. H. U. Bergmeyer, *Methoden der enzymatischen Analyse*, Verlag Chemie, Weinheim (1970).
13. A. Stolman, *Prog. Chem. Toxicol.*, 4, 179 (1969).
14. F. Ehrenberger and S. Gorbach, *Methoden der organischen Elementar- und Spurenanalyse*, p. 390, Verlag Chemie, Weinheim (1973).
15. D. S. Young, D. W. Thomas, R. B. Friedman and L. C. Pestamer, *Clin. Chem.*, 18, 1041 (1972).
16. R. Bock, *Methoden der Analytischen Chemie*, Vol. 1, p. 5, Verlag Chemie, Weinheim (1974).
17. H. Britzinger and H. Beier, *Kolloid-Z.*, 79, 324 (1937).
18. W. Albrecht and K. Beyermann, *Z. Anal. Chem.*, in press.
19. L. S. Ettre and W. H. McFadden, *Ancillary Techniques in Gas Chromatography*, Wiley-Interscience, New York (1969).
20. D. A. Leathard and B. C. Shurlock, *Identification Techniques in Gas Chromatography*, Wiley-Interscience, New York (1970).
21. E. Fahr, *Z. Anal. Chem.*, 281, 1 (1976).
22. K. Beyermann and J. Dietz, *Z. Anal. Chem.*, 268, 197 (1974).
23. J. Laudon and A. C. Moffat, *Analyst*, 101, 225 (1976).
24. G. Bodem and H. J. Gilfrich, *Klin. Wochenschr.*, 51, 57 (1973).

3. 无机痕量分析中的予富集

Yu. A. Zolotov

摘 要

痕量分析中的予富集方法能降低测定下限, 简化代表性样品的处理过程, 便利校正, 减少对各种不同标准参考样品的需要, 而且通常在分析有毒、有放射性和贵金属时还能将母体分离。本文叙述了予富集方法的类型以及有关的定量性评价。讨论了主要的予富集方法: 溶剂萃取, 吸着、沉淀与共沉淀、蒸发、灰化、直接结晶、电化学方法、熔融法、部分溶解母体等等。文中对各种方法进行了比较。合理地将富集方法和测定方法相结合是很重要的。在这些情况下, 要全面考虑欲测元素的数目、富集物的性质、包括富集以及测定在内的总误差等。例举了几个结合的比较好的例子: 溶剂萃取—光谱化学分析, 溶剂萃取—原子吸收及其它等。文中也涉及了超纯物质和天然水予富集方法的特点。

当样品中痕量元素的含量低于分析方法测定下限时, 则要采用予富集的方法。富集常常包括母体的分离, 有时并涉及某些干扰组分的分离。富集后, 痕量元素的浓度比原来增高。这是广泛采用富集方法的主要原因。有时痕量元素在样品中分布不均匀, 样品取量必须很大, 直接分析较难, 在这种情况下富集也是必要的。一个典型的例子就是用熔融法从大量样品中富集 Au 及其他贵金属。富集方法使浓缩物能富集在相同的母体上, 如在光谱化学分析中富集的碳粉上, 这样就简化了各种标准参考物质的制备。

尽管目前改进了用于直接分析的高灵敏度的仪器分析方法, 然而富集在痕量分析中的重要性并未减低, 特别是由于富集方法和测定方法有了新的结合, 所以反而增加了它的重要性。

另一方面, 予富集的过程延长了分析时间, 并使分析手续复杂化了, 还可能使被测元素丢失或沾污, 为此有时还需要特定的工作程序、高纯试剂、特殊的材料和专门的实验室等等, 这是不足之处。

根据要求, 痕量元素可以进行选择富集或分组富集, 有时采用分离母体或分离痕量元素

的方法。与多元素测定技术结合时 (如光谱化学分析法), 除去母体是合理的; 如果母体含有几种元素而成为复杂化合物 (地质和生物材料样品), 则最好分离痕量元素。然而, 常常较有利的是换一种母体, 以利于测定和简化校正。有一些捕集剂适用于各种测定方法, 例如碳粉可用于发射光谱法或无火焰原子吸收法。

有三个定量的特性可用于说明予富集过程: 回收率、富集系数和分离系数, 其含义见表 1。

有关于富集的综合见参考文献^[1-8], 予富集的方法。

有各种不同的方法。按所用分离方法的性质, 可先分为化学方法和物理方法 (表 2), 然后可再按分离方法中相的数目和性质进行分类; 还可以根据各种物质在不相混溶的两相之间的分配情况进行分类。因为其中一相可以富集痕量元素 (见表 8)。此外还有在单相中进行分离的方法, 如电渗法, 扩散法。国际纯粹和应用化学协会微量化学技术及痕量分析委员会根据许多国家的 188 个实验室在测定化学试剂中的杂质时的使用情况, 比较了各种分离和富集方法。在 188 个实验室中, 溶剂萃取、离子交换、络合沉淀、蒸馏和升华、电介法等常常分别在 79、21、18、8、5 个实验室里应用, 故有必要对这些方法作较详细的介绍。

表 1 予富集的一些主要术语

回收率 (R)	$R = \frac{Q_T}{Q_0^T}$: Q_T 及 Q_0^T 分别为痕量元素在富集物中及样品中的含量, 通常以百分数表示。
富集系数 (K)	$K = \left(\frac{Q_T}{Q_M} \right) / \left(\frac{Q_0^T}{Q_0^M} \right)$ Q_0^M 及 Q_M 分别为富集前及富集后母体的含量。当 $R=100\%$ 时, 则 $K = \frac{Q_0^M}{Q_M}$
分离系数 (S)	$S = \left(\frac{Q_M}{Q_T} \right) / \left(\frac{Q_0^M}{Q_0^T} \right) = \frac{1}{K}$

表 2 予富集的化学方法和物理方法

化学及物理化学方法	物理方法
溶剂萃取法	蒸发法 (蒸馏、升华法)
吸附法	直接结晶法
沉淀、共沉淀法	区域熔融法
灰化及其它化学分介样品法	
部分母体溶介法	
电化学法	

溶剂萃取法

用此法可将痕量元素或母体萃取分离出来, 操作甚为简便快速。它有较高的富集效率, 此法已有专著介绍^[8]。

表3 以两相间分配为原则的痕量元素予富集方法

痕量元素富集相	母体	予浓缩方法
液相	液	痕量元素的溶剂萃取和母体的溶剂萃取分配色属
固相	液	痕量元素的吸附 痕量元素的共沉淀 痕量元素的电沉积及固定化
液相	固	母体吸附 母体沉淀 母体电沉积 用溶剂选择溶剂痕量元素 直接结晶 区域熔融
气相	液	痕量元素蒸发
液相	气	母体蒸发、湿灰化、
气相	固	痕量元素蒸发
固相	气	母体升华 经化学处理后(干灰化等)基体蒸发

在各种体系的痕量元素的萃取中,以螯合物萃取使用最多。如果母体与所使用的试剂不作用,比如在水、酸、碱、金属盐类、金属化合物的分析中,可将它们在萃取时转变成阴离子形式。8-羟基喹啉、双硫脲及二硫代氨基甲酸盐,特别是二乙基二硫代甲酸盐和吡咯烷二硫代甲酸盐(APDTC)都是进行分组富集的常用试剂。

有时在不同pH值下进行连续萃取或用混合试剂萃取以能萃取尽可能多的元素。比如测定高纯砷土金属氯化物中18种杂质元素时,就用了铜铁试剂、二乙基二硫代氨基甲酸钠和三辛基磷氧等^[10]。在pH 8—9时,全部18个元素可同时萃取。然后,萃取相在碳粉上蒸发,进行光谱测定。

还提出了一些萃取富集痕量元素的新试剂。二硝基二烷基锡,如二辛基及二癸基化合物(I)对含氧高价阴离子的萃取有独特能力,萃取磷酸盐及砷酸盐效果最好,对于萃取

硒酸盐和亚硒酸盐不太好,对一价阴离子萃取能力很小^[11,12]。有机锡萃取剂不同于已知的其它萃取剂,用此富集P、As、Se的工作已有报导,如V中P、As的萃取分光光度测定法。三苯基磷(II)已用于选择富集,原子吸收法测定痕量Au及Ag^[13-15]。1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰吡唑啉酮(苯甲酰吡唑啉酮 III)^[16]可用于一些元素的分组富集。图1是一些元素萃取的pH范围^[17]。应用此试剂的报导目前已在100篇以上,并已有综述^[16]。二苯基硫脲(IV)及六甲基苯基硫脲(V)用于萃取富集亲铜(chalcophilie)元素,特别是分离Ag和Pt族金属^[19-21]。

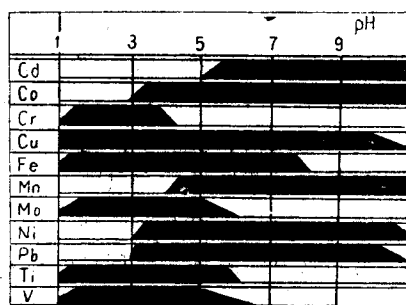


图1 用苯甲酰吡唑啉酮萃取金属络合物(有机相:氯仿加乙醇)

从水溶液母体中分离痕量元素的重要因素有不被萃取的母体组分的影响(盐析、掩蔽等)和痕量组分的浓度对分配系数的影响。这方面还有一些有意思的问题有待解决。

母体的萃取在分析实践中也很重要,有机相要有足够的容量和足够的选择性,以使痕量元素能完全留在水相内。金属螯合物在有机相中的溶介度不高,因此不适于此目的,但各种离子缔合物,配位溶剂化合物及分子化合物都很适用。萃取母体对痕量元素的行为的影响是有趣且重要的普遍性问题。有时可能不希望同时萃取痕量组分。我们对于这个问题研究了好几年,提出了若干增强或抑制有利于此富集方法的微量元素的萃取原则^[22,23]。

曾有很多萃取剂用于萃取母体,异丙基N

一乙基硫代甲酸盐 (VI) 是新试剂之一⁽²⁴⁾。此试剂是一种能与有机溶剂混溶的液体，具有高容量。萃取银非常好。自 1 M HNO₃ 中，只有 Hg、Pt、Pd 及部分 Au 同 Ag 一起被萃取，其它元素均留在水相中。用 2M 的试剂在氯仿溶液中一次萃取 Ag 可达 99.98%。此法曾用于高纯银中的 23 种杂质元素的光谱分析⁽²⁵⁾。检测极限为 0.2~50 ppm，富集系数为 50。

吸附方法

基于不同吸附机理的各种吸附方法已用于予富集。如简单吸收，离子交换络合等。离子交换法常常包括络合，所以对此特别感兴趣。虽然需要用大量的溶液，以致难以使用普通的高分子量合成离子交换剂，但很多实验室都已采用这项技术，特别是采用微型柱子。各种离子交换的分离法（包括静态的，动态的，色谱的等）均可用于予富集。微量元素或母体均可分离。如果痕量元素被吸附了，仍可将其解吸或把吸附剂灰化，不过，后者只能在用高纯吸附剂时才行。若所用吸附剂非常纯，则可用光谱化学法或其它方法直接测定⁽³¹⁻³⁴⁾。富集吸附剂是有利的。Otmakhova 等人在分析硼酐中杂质时⁽³¹⁾是将样品溶于水和甘油的混合液中，离子交换剂不吸附生成的甘油硼酸。通过微型阳离子交换柱，只有 Cu、Ni、Cr 及其它杂质被吸附，然后将离子交换剂转移到聚四氟

乙烯研钵中，加 NaCl 研磨，再用 1 滴浓 H₂SO₄ 以破坏离子交换剂，最后与乙醇研磨后用光谱测定。

金属铀中的稀土元素杂质是用两步离子交换法富集的⁽³⁴⁾。在离子交换富集中，络合形成也用于掩蔽元素，使其不被吸附或用于将感兴趣的元素转化为易于被吸附的形式。除常用的无机配位体外，许多有机螯合剂可用于此目的。比如，要在常用的阴离子交换剂上富集痕量的 Cu、Zn 及 Cd 时，就要把它们转变成 2-(3'-石基苯甲酰)-吡啶-2 吡啶酮的络合阴离子⁽³⁵⁾。富集系数为 300。

在一定条件下，痕量元素的络合物易被活性炭吸附。在水溶液中，这种吸附剂的行为与阴离子交换剂相似，如选择吸附贵金属络合阴离子。另一方面，氧化的活性炭（如经 HNO₃ 处理）是一种阳离子交换剂，能很好吸附高价阳离子。Tarkovskaya 等详细考查过氧化活性炭的吸附性质^(36,37)。活性炭亦能富集金属螯合物，如 DDTc 盐类，此法曾用于予富集痕量的亲铜金属。

目前已能制备含有各种选择及非选择反应基团的聚合树脂。下面介绍几种在 Vernadsky 研究所合成的螯合树脂。吸附剂 (I) 吸附 Pd 及 Pt，吸附剂 (II) 吸附 Cu⁽³⁸⁻⁴⁰⁾。对 Chelex 100⁽⁴¹⁾ 和 XAD⁽⁴²⁾ 等型的树脂也研究过。

