

SEPU JISHU CONGSHU

色谱技术丛书

色谱在环境分析中的应用

蔡亚岐 牟世芬 江桂斌 等编著



化学工业出版社

环境分析化学丛书
环境分析化学丛书

色谱在环境分析中的应用

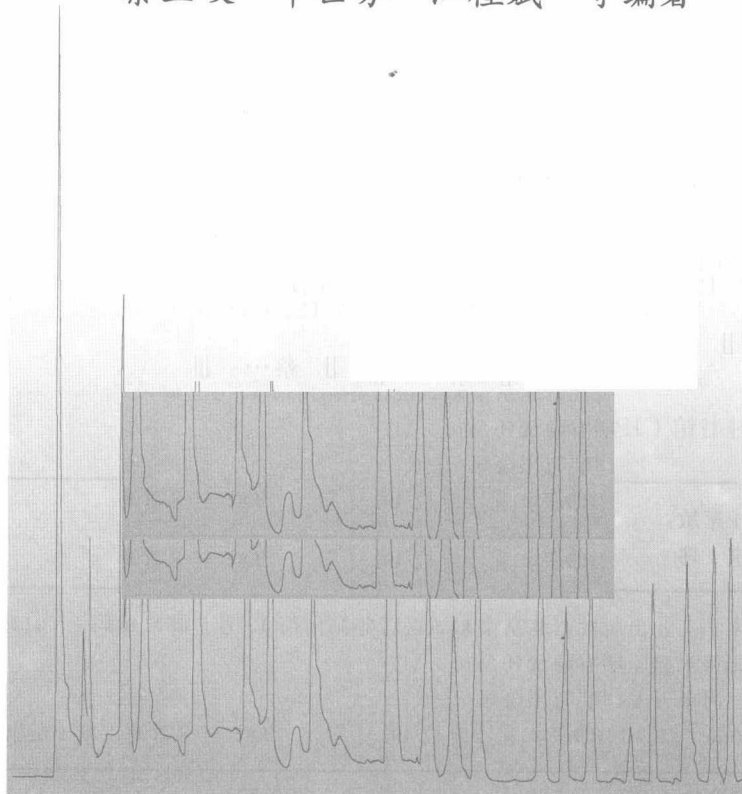
编著者：张世平、张世平、张世平、张世平

中国环境出版社

SEPU JISHU CONGSHU
色 谱 技 术 丛 书

色谱在环境分析中的应用

蔡亚岐 牟世芬 江桂斌 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书比较系统地介绍了色谱技术在各种环境污染物分析特别是持久性有机污染物分析中的应用,以求为从事环境样品分析方法研究、环境监测和其他有关人员提供参考。

全书共分为九章:第一章介绍了目前受国际组织和学术界关注的二噁英类(PCDDs/PCDFs)和多氯联苯(PCBs)的色谱分析,在第二章特意选择介绍了多溴联苯醚(PBDEs)的色谱分析方法,第三章专门介绍了多环芳烃(PAHs)化合物的分析方法,第四章专门介绍了另一类著名的持久性有机污染物有机氯农药的色谱分析方法,第五章介绍了目前关注的另外一类化合物即挥发性有机污染物(VOCs)及室内空气污染物的色谱分析方法,第六章介绍了难挥发性表面活性剂特别是全氟辛烷磺酸盐类化合物(PFOS等)的色谱分析方法,第七章和第八章分别对无机阴离子、金属和胺类的色谱分析方法作了全面介绍,最后一章对近年来颇受关注的与重要污染事件相关的污染物如硝基苯、有机锡、丙烯酰胺、甲醛、三聚氰胺等污染物的色谱分离与测定方法进行了介绍。

本书可作为相关专业及从事分析工作的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

色谱在环境分析中的应用/蔡亚岐等编著. —北京:化学工业出版社, 2009. 8
(色谱技术丛书)
ISBN 978-7-122-05419-7

I. 色… II. 蔡… III. 色谱法-应用-环境污染-分析
IV. X502

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 060283 号

责任编辑:任惠敏

文字编辑:陈 雨

责任校对:宋 玮

装帧设计:于 兵

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张21½ 字数401千字 2009年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:45.00 元

版权所有 违者必究

序

《色谱技术丛书》第一版是从2000年初开始出版的。由于这是一套较全面地介绍当代色谱技术的丛书，取材新颖，内容丰富，所以从一出版就受到了读者的普遍欢迎和肯定，同时也被众多的技术培训班选作教材，致使每一分册的发行量都突破了万册。但是，随着科学技术的突飞猛进和国家经济建设的快速发展，色谱作为主要的分离分析技术，需求与应用越来越广泛，从事色谱分析工作的人员也越来越多，年轻的和刚刚从事色谱分析的人员急需普及和提高色谱分析的理论和技術。再者，色谱技术本身也在不断的发展，新技术不断出现，有必要向广大读者尽早介绍这些知识。此次，化学工业出版社与丛书主编、作者合作，适时地将这套丛书重新修订，再版面世，是对普及并推动色谱技术发展的又一贡献。

在经历了近五个年头的实践检验后，这套丛书的第二版除了对第一版原有的13个分册分别进行了修改和充实，增加了新的内容，包括新近发展的仪器、技术、方法与应用等的介绍，提高了丛书的质量；同时还进一步完善了整个丛书体系，增加了一些新的书目，特别是有关应用的书目，形成一套更完整的色谱技术丛书，以进一步满足广大读者的需求。增加的10本新的书目为：邓玉林等的《色谱手性分离技术及应用》，江桂斌、牟世芬等的《色谱在环境分析中的应用》，金熹高的《裂解气相色谱方法及应用》，廖杰、钱小红等的《色谱在生命科学中的应用》，田颂九等的《色谱在药物分析中的应用》，王绪卿、吴永宁等的《色谱在食品安全分析中的应用》，杨海鹰的《气相色谱在石油化工中的应用》，袁黎明的《制备色谱技术及应用》，于世林的《亲和色谱方法及应用》及胡净宇的《色谱在无机材料分析中的应用》。同第一版一样，这些分册的作者也都是长期在各自工作中

具有丰富经验的色谱专家。还应提出的是，此书也再次得到安捷伦科技有限公司的热情赞助。相信第二版《色谱技术丛书》会同第一版一样受到读者们的欢迎，特再为此序。

周同惠

2004 年 10 月 22 日

第一版序

色谱作为一种分离技术与方法，自本世纪初发表第一篇论文算起，已有 100 年的历史，虽然在前 30 多年间这种方法未受到应有的重视，但自 40 年代以后，逐渐得到发展，而且其势头越来越猛，从技术到理论，到各种分离模式，以及在各个科学领域内的应用，得到了突飞猛进的发展，现在已经成为分析化学学科中的一个重要分支。同时为许多重要学科的发展作出了极大的贡献。在人类进入 21 世纪之际，人们面临着在信息科学、生命科学、材料科学、环境科学等领域的快速发展的挑战，在这些领域人才的需求成为国家高度发展的至关重要的因素。而色谱技术是生命科学、材料科学、环境科学必不可少的手段和工具。根据最近的统计在全世界各类分析仪器中气相色谱仪和液相色谱仪的营销总额占 25%~30%。2000 年对各类分析仪器的需求量也以液相色谱仪最多。可以毫不夸张地说，如果没有色谱技术的应用，自然科学和生命科学能发展到今天的这个样子是很难想象的。

有关色谱的各种专著国内外已经出版了许多种，其中多是针对色谱专业人员而写的专著，而缺少一套系统的比较全面的介绍当代色谱技术的丛书，供广大的工厂企业中从事色谱分析的初中级技术人员和科研院所的科技人员，大专院校的研究生，甚至管理人员及有关领导学习参考的书籍。为此化学工业出版社提议，由北京理化分析测试学会组织编写了这套‘简明扼要，深入浅出，通俗易懂，新颖实用’的色谱技术丛书。这套书以傅若农教授为主编，汪正范教授和刘虎威副教授作副主编。为联系方便，主要请在京的专家来编写，并自 1998 年初开始运作。从方便读者学习角度出发，将色谱技术的主要内容分为 13 册。分别为：傅若农之《色谱分析概论》，刘国詮、余兆楼等之《色谱柱技术》，陈义之《毛细管电泳技术及应用》，于世林之《高效液相色谱方法及应用》，刘虎威之《气相色谱

方法及应用》，云自厚、张晓彤之《液相色谱检测方法》，吴烈钧之《气相色谱检测方法》，汪正范之《色谱定性与定量》，汪正范等之《色谱联用技术》，牟世芬、刘克纳之《离子色谱方法及应用》，何丽一之《平面色谱方法及应用》，王立之《色谱分析样品处理》，吴方迪之《色谱仪器维护与故障排除》。这些编著者多是我国目前在教学与科研第一线为色谱科学努力奋进的中青年专家，在书中都反映了色谱领域的基本知识、基本方法和他们自己的宝贵经验以及有关领域的最新成果。这套丛书将给初学色谱的年轻科技工作者提供较完整的学习参考书，也为大中专学生提供一套有用的教学参考书。还应该提出的是，由于得到了安捷伦科技有限（原中国惠普）公司的赞助，这套书的出版才能顺利进行。值此书即将付梓之际，特书此以为序。

周同惠

1999年9月9日

前 言

环境分析化学的发展依赖于科学技术的进步。在过去的几十年中，色谱技术以其强大的分离能力、灵敏的检测能力和准确的测定结果极大地推动了环境分析化学的发展，受到广大环境分析工作者的青睐，也为多数环境检测标准方法所采用。本书比较系统地介绍了色谱技术在各种环境污染物分析，特别是持久性有机污染物分析中的应用，以求为从事环境样品分析方法研究、环境监测和其他有关人员提供参考。

全书共分为九章。第一章介绍了目前受国际组织和学术界关注的二噁英类 (PCDDs/ PCDFs) 和多氯联苯 (PCBs) 的色谱分析，由张庆华研究员撰写。为了使读者及时了解一些近年来国际学术界最为关注的持久性污染物的分析方法，在第二章特意选择介绍了多溴联苯醚 (PBDEs) 的色谱分析方法，该章由王亚韡博士和刘汉霞博士撰写。第三章专门介绍了多环芳烃 (PAHs) 化合物的分析方法，由蔡亚岐研究员撰写。第四章专门介绍了另一类著名的持久性有机污染物——有机氯农药的色谱分析方法，由杨瑞强博士撰写。第五章介绍了目前关注的另外一类化合物——挥发性有机污染物 (VOCs) 及室内空气污染物的色谱分析方法，由北京科技大学刘杰民教授撰写。第六章介绍了难挥发性表面活性剂特别是全氟辛烷磺酸盐类化合物 (PFOS 等) 的色谱分析方法，由蔡亚岐研究员和廖春阳博士撰写。第七章和第八章分别对无机阴离子、金属和胺类的色谱分析方法做了全面介绍，由牟世芬研究员撰写。为了提高本书的参考价值，最后一章对近年来颇受关注的与重要污染事件相关的污染物如硝基苯、有机锡、丙烯酰胺、甲醛、三聚氰胺等污染物的色谱分离与测定方法进行了介绍，该章由史建波博士撰写。

本书涉及的若干研究内容得到国家科技部 973 项目、863 项目和国家自然科学基金委员会重大基金项目的支持，在此表示感谢！

书中资料特别是多数色谱图来自作者的科研实践；环境化学与生态毒理学国家重点实验室相关课题组的研究工作为本书的成稿提供了基础。

本书是应丛书主编傅若农先生的邀请，在化学工业出版社的大力支持下完成的。傅先生在几十年的科研生涯中，为我国色谱技术的发展做出了重要贡献。加入傅先生领导编撰的《色谱技术丛书》行列，作者深感责任重大，唯有竭尽全力，以不辜负傅先生和广大读者厚望。但是由于作者本身学识水平所限，书中存在的纰漏、不足甚至错误之处，敬请专家和读者指正，作者在此表示诚挚谢意。

江桂斌

2009年1月26日

目 录

第一章 二噁英和多氯联苯的色谱分析	1
第一节 二噁英和多氯联苯简介	1
一、二噁英简介	1
二、多氯联苯简介	3
第二节 气相色谱法在二噁英分析中的应用	5
一、高分辨气相色谱-高分辨质谱联用法在二噁英分析中的应用	5
二、高分辨气相色谱-低分辨质谱联用法在二噁英分析中的应用	11
第三节 气相色谱法在多氯联苯分析中的应用	13
一、GC-ECD 和 GC-MS 法在多氯联苯分析中的应用	13
二、高分辨色谱-高分辨质谱联用在多氯联苯分析中的应用	13
第四节 液相色谱法在二噁英和多氯联苯分析中的应用	18
第五节 凝胶渗透色谱法在二噁英和多氯联苯分析中的应用	20
第六节 应用示例	23
一、样品采集	23
二、试剂与材料	23
三、样品分析	26
四、浓度与分布特征	26
参考文献	30
第二章 多溴联苯醚的色谱分析	33
第一节 多溴联苯醚概述	33
一、PBDEs 的结构特性、应用及毒性	33
二、PBDEs 的污染来源、污染水平和污染变化趋势	36
三、控制举措	37
第二节 多溴联苯醚色谱分析前处理技术	38
一、样品的预处理和提取	38
二、样品的纯化	39
三、样品前处理方法实例	39
四、多溴联苯醚、多氯联苯和二噁英同时检测的前处理方法	41
第三节 色谱法在多溴联苯醚分析中的应用	46
一、气相色谱法	46
二、高效液相色谱法	50

三、多溴联苯醚色谱分析应用实例——高分辨气质联用法	52
第四节 环境样品中多溴联苯醚分析实例	59
一、生物样品的测定	59
二、高分辨气相色谱-高分辨质谱测定活性污泥中多溴联苯醚	61
参考文献	65
第三章 多环芳烃的色谱分析	70
第一节 多环芳烃的来源、环境污染状况和危害	70
第二节 多环芳烃的样品采集和保存	73
一、空气多环芳烃样品的采集和保存	73
二、多环芳烃水样的采集和保存	74
第三节 多环芳烃色谱分析方法	75
一、气相色谱法	76
二、液相色谱法	78
三、薄层色谱法	80
四、毛细管电泳和电色谱法	80
第四节 多环芳烃环境样品的前处理技术	82
一、多环芳烃环境水样的前处理技术	82
二、多环芳烃环境固体样品的前处理技术	89
第五节 应用示例	96
一、饮用水和土壤提取液中多环芳烃的液液萃取-液相色谱分析	96
二、天然水样中 16 种多环芳烃的固相萃取-液相色谱分析	98
三、大气颗粒物中的多环芳烃的超声提取-液相色谱分析	99
四、土壤样品中的多环芳烃的加速溶剂提取-气相色谱-质谱分析	101
参考文献	102
第四章 有机氯农药的色谱分析	107
第一节 有机氯农药概述	107
一、有机氯农药的类型与用途	107
二、有机氯农药的基本性质和生物学影响	110
三、有机氯农药的生产与使用	111
第二节 有机氯农药分析样品前处理技术	113
一、萃取	113
二、净化	115
第三节 有机氯农药色谱分析方法	118
一、色谱分离	118
二、检测	119
三、复杂有机氯农药混合物色谱分析	121
四、有机氯农药的手性分析	124

五、有机氯残留分析的质量保证与控制 (QA/QC)	127
第四节 应用示例	129
一、海河天津段沉积物中的有机氯农药分析	129
二、GC-ECD 结合 GC-MS/MS 技术分析西藏鱼样中有机氯农药	133
参考文献	137
第五章 挥发性有机化合物的色谱分析	140
第一节 挥发性有机化合物概述	140
第二节 挥发性有机化合物样品采集、预处理方法及分析方法	142
一、样品采集和保存	142
二、样品预处理	144
三、分析方法	145
第三节 水、底泥及其它样品中挥发性有机化合物的分析测定	146
一、气相萃取	146
二、固相微萃取	147
三、膜萃取	151
四、液-液萃取	152
五、直接进样技术	153
第四节 气相色谱法在空气样品中 VOCs 分析测定中的应用	153
一、室内空气中挥发性有机化合物的分析测定	153
二、大气中挥发性有机化合物的分析测定	156
第五节 应用示例	159
一、热解析-固相微萃取-气相色谱法测定空气样品中挥发性有机化合物	159
二、二次热解析-气相色谱-质谱分析室内挥发性有机化合物	163
三、吹扫捕集-气相色谱联用测定城市河流中的挥发性硫化物	168
参考文献	170
第六章 表面活性剂污染物的色谱分析	175
第一节 表面活性剂的来源、环境污染状况和危害	175
第二节 非离子表面活性剂的色谱分析	177
一、聚氧乙烯醚非离子表面活性剂色谱分析方法	178
二、色谱分析在聚氧乙烯醚非离子表面活性剂环境样品分析中的应用	181
第三节 阴离子表面活性剂的色谱分析	187
一、阴离子表面活性剂的色谱分离	187
二、阴离子表面活性剂色谱分析的检测器	190
三、阴离子表面活性剂的水样品前处理	191
第四节 阳离子表面活性剂的色谱分析	193
一、阳离子表面活性剂的色谱分离	193
二、阳离子表面活性剂的水样品前处理	195

三、阳离子表面活性剂固体环境样品的前处理·····	196
第五节 阴离子、阳离子和非离子表面活性剂的同时色谱分析·····	197
第六节 全氟表面活性剂的色谱分析·····	198
一、全氟表面活性剂的来源、环境污染状况和危害·····	198
二、全氟表面活性剂的色谱分析·····	201
三、全氟表面活性剂样品前处理和分析应用示例·····	204
参考文献·····	211
第七章 碱金属、碱土金属、铵和有机胺的色谱分析·····	216
第一节 碱金属、碱土金属和铵的分析·····	216
一、碱金属、碱土金属和铵的同时分析·····	216
二、复杂样品中痕量铵的分析·····	218
第二节 铵的快速分析·····	225
第三节 有机胺的分析·····	228
一、概述·····	228
二、疏水性胺和多价胺的分离·····	230
三、生物胺的分析·····	233
四、芳香胺类化合物的分析·····	237
参考文献·····	239
第八章 无机阴离子的色谱分析·····	240
第一节 常见阴离子的色谱分析·····	240
第二节 饮用水中消毒副产物·····	245
一、溴酸盐(BrO_3^-)·····	245
二、卤代乙酸·····	257
第三节 高氯酸的分析·····	263
一、概述·····	263
二、离子色谱法·····	264
三、离子色谱-质谱联用技术·····	269
第四节 氮的三种无机形态·····	273
一、硝酸盐和亚硝酸盐的同时分析·····	273
二、三氮的同时分析·····	277
第五节 总氮和总磷的同时测定·····	279
第六节 多聚磷酸盐·····	280
参考文献·····	282
第九章 其它重要污染物的色谱分析·····	286
第一节 有机金属化合物形态分析·····	286
一、概述·····	286
二、分析方法·····	287

三、应用举例..... 291

第二节 丙烯酰胺 300

一、概述..... 300

二、样品前处理技术..... 302

三、分析方法..... 303

四、应用举例..... 305

第三节 甲醛 308

一、概述..... 308

二、分析方法..... 309

三、应用举例..... 310

第四节 硝基苯 312

一、概述..... 312

二、分析方法..... 312

三、应用举例..... 314

第五节 三聚氰胺 316

一、概述..... 316

二、分析方法..... 317

三、样品提取和净化方法..... 319

四、应用举例..... 319

参考文献 325

第一章 二噁英和多氯联苯的色谱分析

第一节 二噁英和多氯联苯简介

一、二噁英简介

二噁英（dioxins）是两类化学结构和毒理学性质相似的三环多氯代芳香烃类化合物的简称，包括多氯代二苯并对二噁英（polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs）和多氯代二苯并呋喃（polychlorinated dibenzofurans, PCDFs）（合称 PCDD/F）。根据取代氯原子的数目和位置不同，PCDDs 和 PCDFs 各有 8 组共 75 个和 135 个同族体（congener，亦有文献翻译为“同系物”、“同类物”、“同源物”等）。二噁英类化合物不同氯代水平的表示和相应的异构体数目如表 1-1 所示。

表 1-1 二噁英的同族体和异构体数目及通常的表示方法

氯代原子数	多氯代二苯并对二噁英(PCDDs)		多氯代二苯并呋喃(PCDFs)	
	缩 写	异构体数	缩 写	异构体数
一氯代	MoCDD	2	MoCDF	4
二氯代	DiCDD	10	DiCDF	16
三氯代	TrCDD	14	TrCDF	28
四氯代	TCDD	22	TCDF	38
五氯代	PeCDD	14	PeCDF	28
六氯代	HxCDD	10	HxCDF	16
七氯代	HpCDD	2	HpCDF	4
八氯代	OCDD	1	OCDF	1
总 计	PCDDs	75	PCDFs	135

二噁英常态下为无色无味的晶体，具有较高的熔点和沸点，化学性质很稳定，基本不溶于水，但溶于多数有机溶剂，有很高的亲脂性。在环境中很难降解，具有很高的持久性，可以通过食物链被生物高度富集。二噁英是一类典型的持久性有机污染物（POPs）^[1,2]。迄今为止，除了研究与测试的需要，还没有任

何关于二噁英的商业应用。虽然并没有工业生产过，但是二噁英来源却十分广泛。人类生产活动，尤其是近代大工业生产，是产生二噁英的主要来源。二噁英的主要来源有城市固体废弃物和危险废弃物的焚烧；金属冶炼；旧电缆燃烧去皮回收；家庭焚烧垃圾或木材；含氯化工产品或生产工艺的副产物；氯漂白或消毒；汽车尾气等^[3~19]。自然来源如火山喷发和森林大火等自然燃烧过程，虽然可以产生微量的二噁英^[20]，但不足以对人类产生严重危害。另外一些日常生活行为也可能带来痕量的二噁英，如吸烟、干洗等^[21~23]。

二噁英的毒性一直是人们关注的焦点。2,3,7,8-TCDD(2,3,7,8-四氯代二苯并对二噁英)对雄性小豚鼠的半致死量(LD₅₀)仅为0.6μg/kg(湿重)，被认为是已知毒性最强的化合物。二噁英类化合物对人类和野生动物的负面影响包括致癌、生殖和发育异常、免疫力下降、氯痤疮、糖尿病、甲状腺功能异常、γ-谷氨酰转移酶升高和心血管疾病等^[24~28]。现在二噁英类化合物也被认定为典型内分泌干扰物(environmental endocrine disruptors, EEDs)^[29]。二噁英类化合物同族体繁多，虽然具有化学结构和毒性效应上的相似性，但由于氯代水平和氯原子取代位置的不同，二噁英类化合物同族体之间的毒性差异很大。研究发现具有2,3,7,8-位氯取代的二噁英同族体毒性远远高于其它同族体，世界卫生组织(World Health Organization, WHO)规定了17种二噁英同族体为主要研究的毒性同族体，而不同的二噁英同族体的毒性通过毒性当量因子(toxicity equivalency factor, TEF)来体现(表1-2)^[30]。由于TEF之间的差异很大，对毒性二噁英和其它同分异构体之间的充分分离成为准确评价样品毒性的关键。

表 1-2 WHO 规定的二噁英的 TEF 值 (人和哺乳动物)^[30]

同 族 体	TEF 值	同 族 体	TEF 值
PCDDs		PCDFs	
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0.1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.001	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
OCDD	0.0001	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.001
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.001
		OCDF	0.0001
其它	0	其它	0

二噁英的化学检测方法基本上都是采用气相色谱来进行分离。多种检测器都曾用来进行检测，包括ECD、FID、AED、MS和MS/MS等，与MS联用检测是最常用的方法^[31,32]。根据基质以及污染程度的不同，具体分析要求有一定的