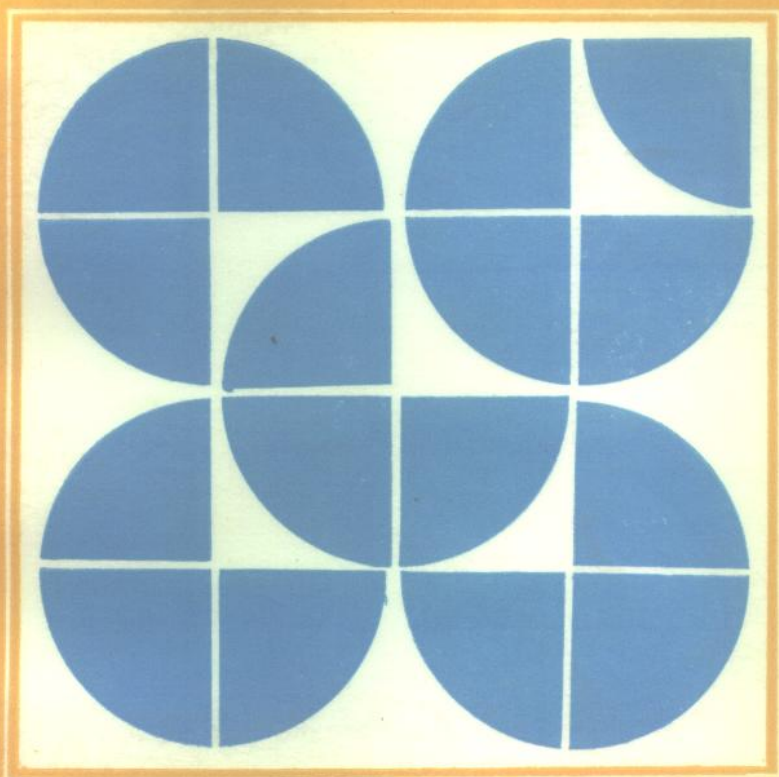




现代水质分析 检测技术

- [美] H.B. 小马克 J.S. 马特森 主编
- 佟 亮 乔志清 蔡行能 译
- 梁熙彦 校

中国建筑工业出版社

现代水质分析检测技术

[美]H.B.小马克 J.S.马特森 主编

佟亮 乔志清 蔡行能 译

梁熙彦 校

中国建筑工业出版社

本书比较全面系统地叙述了水质分析检测中的最新仪器和技术,包括质谱法、电化学法、中子活化分析、原子光谱法、X射线荧光法、发光技术、水面膜分析、生物监测、拉曼法等,介绍了每种技术的基本理论、仪器与方法、应用实例以及发展趋势。

本书可供分析化学、环境科学、给水排水、卫生防疫、轻工食品、水文地质等有关学科的科研、生产、技术管理人员以及大专院校师生参考。

本书第一章至第六章由乔志清翻译,佟亮分章校对;第七章至第十章、第十二章和第十三章由佟亮翻译;第十一章由蔡行能翻译。全书由梁熙彦总校。

Water Quality Measurement
The Modern Analytical Techniques
edited by
Harry B. Mark, Jr.
James S. Mattson
MARCEL DEKKER, INC. New York and Basel, 1981

现代水质分析检测技术
佟亮 乔志清 蔡行能 译
梁熙彦 校

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
北京市平谷县大华山印刷厂印刷

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 10¹/₂ 字数: 270千字
1988年3月第一版 1988年3月第一次印刷
印数: 1—8,870册 定价: 2.65元
ISBN 7-112-00061-0/X·2

统一书号: 15040·5372

前 言

过去几年中，研究水体分析化学的化学家越来越多，其研究重点是水体质量以及人和技术活动对天然水环境的影响。对水中痕量组分造成的生态学变化，以及对已经发现和（或）预计将会发生的大量卫生问题的由衷关切，是引起化学家这种兴趣的主要原因。十多年来，为了净化污染源，探索这些化学物质对生态学 and 卫生方面的影响，美国联邦、州及地方政府部门已经投入巨额资金。

这些工作得到的一个重要结论是，过去关于水系中痕量组分浓度的分析数据大多是无效的。实验室之间的对比说明，不少常用的分析方法既不准确，又不精密。另外还发现，对于许多可疑的物种，就其在水系中可能存在的水平而言，没有一种方法的灵敏度能够满足分析要求。很快又出现了一个问题，即多数痕量元素和化合物（例如汞和砷的化合物）多以不同的化学形态存在，而这些化合物的毒性又取决于其化学性质。因此，即便是准确而精密的分析方法，如果它们仅能得到元素（例如汞）的浓度，仍不足以测定水样的性质和组成。分析方法必须能按各种化学物质天然存在的形态确定其浓度。因此，如果没有可靠的分析方法和分析数据可资使用，要想有效地净化水系，控制水质，确定痕量组分对卫生的有害影响，研究生态学变化与痕量组分的相关性等等，显然无从谈起。只有准确地了解水系的组成，才能着手进行上述工作，否则将是本末倒置，弊多利少，更不用说直接和间接地浪费亿万钱财了。

由于上面简单提到的分析问题的极端重要性，我们觉得，当前急需一部适用于水体分析，囊括分析化学领域中仪器与技术最

新进展的专著。本书每章介绍一种现代技术，由在这一领域内居领先地位的专家撰写，从而向读者全面介绍、深入评述各种现代技术在痕量分析中的进展与应用。分析化学家，化工和土木工程师，以及水质管理人员，均可根据各自的需要，借助书中有关基本原理的论述来判断每一种方法的用途、优点及局限性。对于这些新技术在水体分析中的具体应用，书中尽量举例予以说明，同时还指出了它们潜在的应用前景。

Harry B. Mark, Jr.

James S. Mattson

目 录

第一章	气相色谱-质谱法分析水中有机污染物	1
第二章	火花源质谱法分析天然水	23
第三章	场解吸质谱法	43
第四章	脉冲极谱法	58
第五章	溶出伏安法	87
第六章	离子选择性电极	106
第七章	中子活化分析	131
第八章	原子光谱法	157
第九章	X射线荧光和水溶液中离子的预浓缩方法	191
第十章	发光技术	217
第十一章	水面膜分析	237
第十二章	生物监测导论	265
第十三章	拉曼法	289

第一章 气相色谱-质谱法分析水中 有机污染物

J. M. McGuire 和 R. G. Webb

第一节 气相色谱-质谱联用操作

第四节 离子的形成与选择

第二节 样品制备

第五节 计算机处理数据

第三节 样品分离

第六节 谱图解析

对于制定并实施水质标准、确定水污染物的消长与影响以及拟定最佳的控制措施来说，能够鉴定具体的有机化合物是十分重要的。从表1-1可以看出，工厂排水经化学分析鉴定出来的化合物，要比排水单位根据对产品、原料和工艺的了解所预测的多一倍。这就进一步说明了化学分析工作者在环境污染控制中的重要作用。

由于需要考虑的化合物有数千种，而有机化合物在极低浓度下就会带来麻烦（例如，某些有机物即使浓度低于 $10\mu\text{g/L}$ 对水生物也是有毒的），因此，分析工作者必须选用高度特效而灵敏的鉴定技术。对于水中的有机污染物而言，目前最能满足这种要求的方法就是气相色谱-质谱法（GC-MS）。凡是能够用气相色谱法分离而不发生分解的化合物，都可以用气相色谱-质谱法^①分析。

色-质联用分析水污染的工作，最早是用于研究含有 mg/L （ppm）级物质的工业排水。近来，随着样品浓缩技术的改进，气相色谱仪与质谱仪的直接联用，以及应用计算机控制仪器并处

① 以下简称色-质联用——译注。

理数据,目前已能方便地鉴定水中只有几 $\mu\text{g/L}$ (ppb) 的物质,并且常常可以分析浓度为ppt (10^{-12}) 的物质。随着灵敏度的提高,色-质联用鉴定环境样品中组分的能力已得到显著提高。由于灵敏度的提高,色谱柱性能的改善,以及采用计算机检索谱图,今天的色-质联用系统一天鉴定的水样中的化合物,比早期的系统六个月中所能鉴定的还要多。

排放单位报告的化合物与环保局
从工业排水中鉴定的化合物对比

表 1-1

报告的产品或原料	鉴定到的化合物
丙烯、乙烯、丁二烯、丁烷、辛烷、乙二醇、环氧乙烷、聚乙二醇、氨、原料气、乙烷、炼厂气、 C_2 炼厂气流、 C_3 炼厂气流、丙烷、临氢重整气、铂重整气	所有的二甲苯①、异丙苯、邻乙基甲苯、双丙酮醇、2-丁氧基乙醇、茚①、正十五烷、3-甲基茚、正十六烷、萘①、苯甲醇、乙萘、2,6-二甲萘①、甲酚异构体、二氢萘、茚、3,3-二苯基丙醇、1,5-环辛二烯、苯乙烯①、邻甲基苯乙烯①、茚满①、 β -甲基苯乙烯、二甲基呋喃异构体、1-甲基茚①、乙酰苯、 α -萘品醇、两种甲基萘异构体①、 α -苯乙醇、苯酚①、甲乙萘、萘、甲基萘异构体、两种邻苯二甲酸二酯

① 用标准确认的鉴定结果。

色-质联用在水污染分析中得到广泛应用,其中一个原因是它能够出色地完成两项工作。其一是它能调查和鉴定水中许多有机物,并具有适当的灵敏度,其它方法不能与之匹敌。其二是通过使用单离子监测(single-ion monitoring)一类的专用技术,能够发现极痕量的具体化合物。

美国环境保护局色-质联用实验室中的水污染分析工作,大多是对工业排水中的有机物做一般调查,但近来工作重点已转向饮用水中有机物的调查。此外,色-质联用还用于分析水的异味和恶臭问题;确证残余农药;鉴定挥发性有机物,例如氯仿、氯乙烯和溴仿;分析污泥和填坑淋溶液;在重要建设项目开工前进行

基础研究，以及分析水和死鱼组织样品。

质谱法在水污染研究中的应用始于1966年，当时阿瑟斯(Athens)联邦水污染控制局(即现在的环保局)实验室的J. Teasley对引起查尔斯顿(Charleston)湾死鱼的农药衍生物做了鉴定。次年，实验室购置了一台色-质联用仪器，专门用于分析水样。从此，每年都有更多的实验室(国内的和国外的)陆续开始用色-质联用法分析污染物。仅就美国环境保护局而言，现在就有50台色-质联用仪器。

同样，随着这种研究工作的开展，每年鉴定的化合物数目也成比例增加。近来还开展了一些国际合作项目，以便列出在空气、水和生物中鉴定出的全部化合物的完整表格，每种化合物都将给出浓度、地理位置、出现频率以及毒性方面的数据，并可用计算机进行检索。

1971~1973年，在美国东南部对不同的工业排水做过调查，用色-质联用法鉴定的典型化合物(发现3~5次)例举如下：

二氢卟、脱氢枞酸、氧芴、十二烷、2-乙基-1-己醇、1-甲基萘、萘、邻硝基甲苯、棕榈酸、五氯苯酚、十五烷、苯酚、 α -萜品醇、十三烷、十一烷。

各种水中常见的物质有：含26个碳以下的直链烃、芳烃、卤仿和氯化溶剂、邻苯二甲酸酯增塑剂、氯化醚、酚、农药以及各种酯肪酸。

第一节 气相色谱-质谱联用操作

可以把气相色谱仪看成是质谱仪的特殊进样装置。在最常用的操作方式中，化合物进入质谱仪后即暴露于电子束。这种高能电子束从中性分子中驱出一个或多个电子，留下一个带电的且往往是不稳定的分子离子，分子离子通常碎裂成较低原子量的带电碎片。尔后，质谱仪用电的或磁的方式扫描或“过滤”所有的离子，使这些离子按适当分离的簇到达检测器。这些簇由原子质量-

电荷比相同的所有离子，如质量43的所有单电荷离子，质量44的所有单电荷离子等组成。检测器测量各簇离子产生的电流，并将信号送给适当的记录和存贮装置，在现代质谱仪中则为计算机。计算机可按指令操作绘图机或阴极射线管，并显示质谱扫描谱图，如图1-1所示。X轴表示质量-电荷比 (m/e) 数值，而不是质量数值。这两个数值通常是相同的，但某些分子形成双电荷离子，给出的 m/e 信号为其实际质量的一半。谱图中最强的质量峰称为“基峰”，其幅度任意设定为100。所有其余的碎片峰均以基峰为准进行归一化，其强度按相对于基峰的百分比标绘。这种表示数据的方法有助于直接对比用不同质谱仪得到的同一化合物的谱图。由于这种可比性，加之绝大多数有机化合物都有其独特的碎裂方式（因而有独特的谱图），因而质谱法是一种强有力的定性手段。

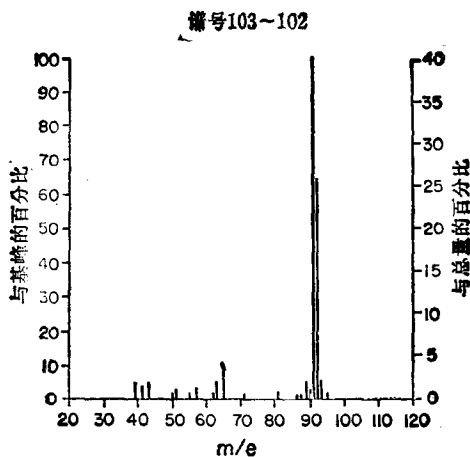


图 1-1 甲苯质谱的典型棒状图表示法

在色-质联用中，质谱仪一般由计算机控制，每1~5s测定并贮存一完整的质谱。随着仪器的运行，连续地绘出每次扫描所产生的总离子流，得到的色谱图与任何其它气相色谱检测器类似。

运行结束时，绘出重建的气相色谱图（图1-2）。图中，运行中观测到的最大总离子流定值为100，其它值按比例绘出。X轴为观测到每个电流的谱号。图1-1所示谱图表示图1-2中103号谱图与102号基线谱图的差异。

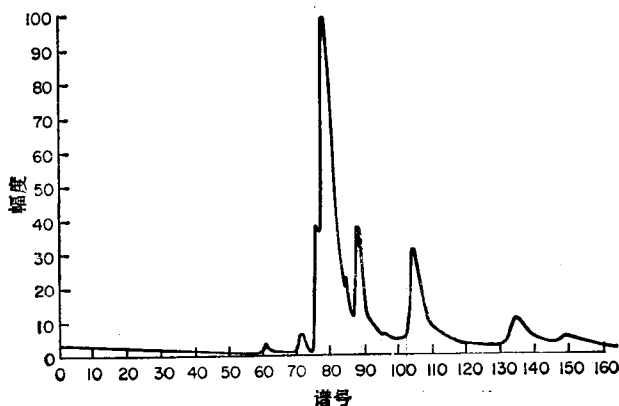


图 1-2 重建气相色谱图

第二节 样 品 制 备

必须从环境中取得样品并加以处理，使之适用于气相色谱法，因而也适用于色-质联用法，才能用色-质联用进行鉴定。

少数情况下不需要样品制备程序。如果样品中含有一种或多种浓度为ppm级的组分，有时可以直接注入1~2 μ L水样。

但在大多数情况下，需要用某种形式的萃取或吸附方法，从水中分离并富集有机物。三种最常用的方法是溶剂萃取、固体（收集体）吸附以及新近提出的挥发性有机物分析法（VOA）。每一种方法都有其局限性，每月的技术文献中都有关于取样方法和装置改进与评论方面的报导。

挥发性有机物分析技术的应用主要是由Bellar和Lichtenberg提出的，它特别适用于发现饮用水中普遍存在的氯仿、溴仿和其它含氯、溴的物质。由于水处理装置采用氯化消毒，饮用水中可能一直存在着痕量的这种物质。过去没有检测到这些物质是因为常用萃取方法中使用的溶剂（通常就是氯仿）在气相色谱分析中会掩盖这些物质的色谱峰。

采用挥发性有机物分析法时，要将少量（5~500mL）水样放入密闭系统，令惰性气流通过水样，再通入多孔聚合物捕集器，然后放空。从水中吹出来的挥发性有机物被聚合物吸附。捕集用的聚合物具有独特性能，它们不吸附水蒸汽。然后将捕集器放入加热的气相色谱仪进样器内，由热载气解吸有机物并将其带入气相色谱柱。

挥发性有机物分析技术能够定量测定在水中的溶解度小于2%，沸点低于150℃的 $\mu\text{g/L}$ （ppb）级物质，如许多芳烃和脂族烃，包括它们的氯、溴和碘代衍生物。挥发性有机物分析法不能定量测定低浓度且易溶于水的物质，但取用500mL或更多的样品，在吹气过程中加热，则可在分析前分离出足够的物质用于定性测定。

低分子量醇、简单酮、胺、挥发性酸、醚以及其它类似物质的另一种分离方法是蒸馏500mL水样，收集最初的25~30mL蒸馏液，重新蒸馏并收集最初的1mL，直接进样分析。

水中存在的可用气相色谱法分离的物质，大多也可以用溶剂萃取，这是分离它们的关键因素。与其它制备技术一样，萃取中的主要问题是获得有代表性的样品。湖水和河水是不均匀的，工业排水则随时变化。为了解决这种问题，某些研究人员喜欢从不同地点在不同时间分别取样，混合后再分析。另外，许多化学工作者避免过滤样品，因为胶体和悬浮颗粒物表面常常吸附着有机物。

取样体积通常为1~4L。对于1L样品中浓度在 $2\mu\text{g/L}$ 以上的化合物，经萃取浓缩后用色-质联用技术一般能得到质量良好的

谱图。分析水中浓度更低的化合物时，要求样品量更大。例如，根据浓缩前加入萃取液的内标物，处理20L城市污水样品获得的检出限为 $0.1\mu\text{g/L}$ 。但在实际应用中，由于需要大量人力和处理工作，用萃取法处理的样品量通常不大于4L。

由于样品需要运输或贮存一定时间后才进行分析，因而通常需要冷却或冷冻，以中止生物活动和防止化学变化。建议不用强酸作保护剂，因为它会使敏感的化合物，例如 geosmin 和 2-甲基异冰片（引起异味、异臭的化合物）发生降解。在取样现场往往用冰冷冻样品容器，在实验室则于 4°C 冷冻保存。

典型的分离程序是用两、三份溶剂（每份50~100mL）萃取1L水样。合并萃取液，蒸发到1mL以下做气相色谱分析。

二氯甲烷和氯仿是两种最常用的溶剂，前者的吸入毒性远低于后者，因而使用起来比较安全。其它常用溶剂有石油醚、己烷（以及含15%乙醚的己烷）、乙醚和四氯化碳。石油醚和己烷是非极性的，不能有效地萃取极性物质，例如脂肪酸和酚类。因此，有些研究人员喜欢用一种非极性溶剂进行第一次萃取，第二次再用氯仿或二氯甲烷萃取极性较强的物质。我们建议不使用乙醚（除了用于重氮甲烷甲基化时使用极少量以外），因为它易燃，过氧化物杂质有爆炸的危险，存在着添加剂。乙醚中已加入各种添加剂以防止生成过氧化物，但容器标签上一般未予注明。例如，用色-质联用法鉴定出一种过氧化物抑制剂为 2,6-二特丁基对甲酚，生产厂家后来对此给予确认。这种化合物经认定是人为产物，因为空白中也有这种物质。最后，在溶剂对比研究中发现，在萃取造纸厂排水时，乙醚的萃取效率仅为氯仿的一半。在任何情况下，所用溶剂均应尽可能纯净，建议使用农药级（在玻璃容器中重新蒸馏）溶剂。

样品的氢离子浓度（pH）对萃取有影响。在碱性溶液中，有机酸离解成盐而不能为有机溶剂所萃取。因此，含有脂肪酸（城市污水）或酚（森林径流）的样品，最好在 $\text{pH} < 3$ 时萃取，以确保最佳共价特性。同样，碱性物质应在高 pH 条件下萃取。Braus

等人提出了一整套这类“溶解度分级”制备程序，这些程序稍复杂了些，实际操作中可能要做一些变动，每个问题都要具体对待。

样品经萃取后，溶剂中可能溶解有少量水。分析工作者可在浓缩前干燥提取液或直接浓缩溶剂。用氯仿作为萃取剂时，直接蒸发溶液对溶解有机物的回收率优于用硫酸钠或玻璃毛干燥法。必须用硫酸钠干燥时，应首先将硫酸钠加热（ 500°C ，2h），以除去杂质（多为邻苯二甲酸酯）。

浓缩有机萃取液的最佳方法是用K-D蒸发器（图1-3）蒸馏。底部和中部的烧瓶一般充入溶液至烧瓶标称容量的一半左右，投放沸石，将整个装置放在沸水浴或蒸气浴上，再放入通风柜。水面应保持恰好低于下部接口，而蒸气应能汽浴烧瓶的整个底部。通常蒸馏至浓缩管中只剩下约1mL液体，再将整个装置移开并使之冷却。随着液体从冷凝器中流出，中部烧瓶壁上的残留物即被漂洗。最终体积约为5mL。

取下刻度浓缩管并置于盛有温水（ $<70^{\circ}\text{C}$ ）的烧杯中，用清洁干燥的空气或其它气体吹过液面，使体积减少到所需量，一般为1mL。在这一最后浓缩步骤中，采用小型K-D蒸发器（图1-4）能获得较好的回收率。

有时样品需要持续采取数天，才能充分反映研究过程中发生的情况，有时则需采取极大量的样品（几百至几千升），才能达到要求的灵敏度。这些取样问题大多用碳吸附法（CAM）来解决。取样器一般为 $7 \times 45\text{cm}$ 的玻璃圆柱，填充粗细两种碳。可以安装一个前置过滤器以防悬浮固体堵塞。取样结束后（1天到几周），取出碳并干燥，通常在 40°C 恒温箱内干燥，偶而也采用冷冻干燥。然后在专用玻璃索氏提取器中用几升氯仿萃取整个样品。氯仿萃取液中含有适于气相色谱分析的大多数化合物。有时氯仿萃取后还要用乙醇萃取，并分别分析这份萃取液。碳吸附法有不少缺点，例如，没有两批碳是完全一样的，用氯仿不能完全解吸等等，但它仍是一种最常用的长期取样方法。

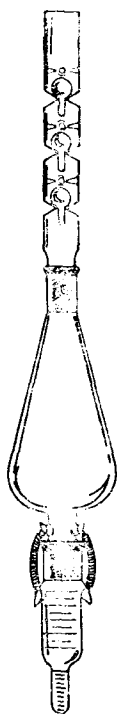


图 1-3 K-D蒸发器



图 1-4 微型Snyder柱蒸发器（小型K-D蒸发器）

已经提出了许多其它方法来取代溶剂萃取和碳吸附法。据我们的经验，冷冻浓缩和蒸气蒸馏法不如萃取法。聚氨基甲酸酯泡沫正用于直接从水中萃取多氯联苯。这类泡沫涂些气相色谱固定液（如DC-200），也可萃取有机氯农药。但我们的试验表明，这两种材料都不能有效的萃取可溶性油、酚或萘烯。有机树脂，特别是单离子XAD系列，对范围极广的物质颇为有效，但尚未普遍使用。但它们对汽油类正链烷烃、氨基酸、低分子量醇、酮及短链脂肪酸的回收率极低，不同类型树脂结合使用将能克服这些弱点。一般而言，不同批号树脂间的均一性，低本底和解吸完全等

特性使之极有可能取代碳。Grob、Mieure和Dietrich介绍了两种优良并值得推荐的方法，可以克服色-质联用取样方面的困难。

用气相色谱分析水萃取液中的农药或其它特定有机化合物时，提取液通常必须纯化以去除干扰物。应用最广泛的技术是硅胶镁 (Florisor)或硅胶柱色谱法，有时还与乙腈分配法联用。薄层色谱法、制备气相色谱法和液相色谱法很少使用。所幸，由于化合物的质谱图较其气相色谱保留时间更为确定，所以供色-质联用分析的提取液一般不需要纯化，特别是样品萃取过程中已按溶解度高低进行分离时。

如果气相色谱法初步试验表明，有必要纯化萃取液，可用活化过的Florisor对浓缩后的萃取液进行色谱分离。以往的技术是在石油醚中逐渐增加乙醚比例，并逐渐增加这种溶剂的用量，以便洗脱极性逐渐增强的有机物。我们喜欢用二氯甲烷作洗脱液，参见纺织厂排水中狄氏剂的分析报告。

第三节 样 品 分 离

作为另一种方法，在原萃取液按溶解度分离以后，中性组分可在硅胶柱上进一步分离。依次用异辛烷、苯和氯仿-甲醇 (1:1) 洗脱，将有机物分别分离为脂肪烃、芳香烃和含氧有机组分。

有时用薄层色谱法 (TLC) 作为色-质联用分析的预分离技术。工业和城市排水样品含有大量组分，直接用萃取液做薄层色谱通常只能得到无法辨认的条纹。少数情况下，用薄层色谱法作中间提纯是有用的，可得到同类化合物的分离带。用色-质联用鉴定农药代谢物时曾采用这种样品提纯方法。

偶尔也采用液相色谱法 (LC) 作为色-质联用的预分离工具。通常是除去液相色谱溶剂，将残余物衍生为可供色-质联用分析的挥发性组分。最近，液相色谱已直接与质谱联接构成分析系统，预计这将是一种有用的技术。

许多化合物不是挥发性的，除将它分解外无法汽化。用气相

色谱法不能直接分析这类极性化合物,例如碳水化合物、氨基酸、磺酸和核酸。另外,甾族化合物、羧酸和酚类处于游离形式时可直接用气相色谱法分析,但需要特殊的色谱柱和技术。酚类在大多数气相色谱柱上“拖尾”,甾族化合物洗脱太慢,而仅仅在最近才制成能有效分离游离长链羧酸的柱。对于所有这些类化合物,解决问题的办法是使用现有的衍生化试剂。最常用的是甲基衍生物,如羧酸的甲酯或酚类的甲醚,以及碳水化合物、甾类、酚类、胺类和羧酸的三甲硅酮(TMS)衍生物。

气相色谱法常用廉价且易于获得的玻璃和金属柱(内径为3 mm)。这些柱也适用于大多数质谱仪。分析工作者必须小心,不得注入惯用的大量溶剂(5~10 μ L),因为这会使气压增高,超过大多数质谱仪的允许限度。大多数色-质联用系统可接受的注入量为1~2 μ L。常规测定多使用填充柱。

虽然毛细管柱具有极高的峰分辨能力,但其制备繁琐、并且市售价格高昂。尽管如此,仍然越来越普遍地使用这种柱。特别是在欧洲,玻璃毛细管柱已广泛用于色-质联用,美国至少有十几个实验室使用着自制的这类柱。对于那些极为复杂的环境样品,毛细管柱已迅速成为色-质联用仪器所必不可少的部件。

许多液体固定相适用于色谱分析。最常用的两种是SE-30(非极性)和用苯二甲酸端接的Carbowax-20M(极性)。

色-质联用分析几乎总是采用程序升温气相色谱法,通常为中等升温速率(4 $^{\circ}$ C/min)。升温常常接近固定相所能承受的限度。高温可使许多柱产生大量流失。例如,当通常稳定的硅酮柱(如SE-30)过热时,会出现由二甲基硅酮产生的 m/e 73、147和221的质谱碎片。因此,程序升温时应避免升至这样的高温。

色-质联用系统一般用氮作为载气(除了第三章所讨论的化学电离技术外)。一般而言,载气流速主要取决于连接色谱柱与质谱仪的分子分离器,而不是柱本身。使用微孔玻璃或喷嘴分离器时,通过柱的流速易于达到15~20 mL/min。毛细管常用流量为1~2 mL/min,它一般无需分离器,而直接与质谱仪相连