

环境样品分析

新方法及其应用

杨 坪 钱 蜀 等◎著



科学出版社

环境样品分析新方法及其应用

杨 坪 钱 蜀 等 著

科 学 出 版 社

北 京

前 言

我国经济的快速发展,积累了大量的环境污染问题。识别环境问题,搞清楚环境质量的现状,是我国环境监测工作面临的一项主要任务。目前,我国经济正处于重化工阶段,污染事故和各种环境突发事件发生频繁,说清楚潜在的环境风险,有效开展环境污染事故应急监测、污染纠纷调查监测和仲裁监测,是当前我国环境监测中的一项重要任务。环境问题,尤其是温室气体排放,酸雨、POPs 迁移,臭氧层破坏等问题,引起世界各国的高度关注,并制定了一系列的国际公约。履约性环境监测是现在和今后我国环境监测的另一个重点,作为环境监测技术工作者,我们倍感压力。

压力来自两个方面,一是巨大的工作压力。近些年来,环境监测在监测领域、范围、对象、项目、频次等各方面都成倍的增加,监测工作量上百倍的增加。二是巨大技术挑战和压力。我国的环境监测起步于 20 世纪 70 年代末,环境监测的技术路线和技术方法一方面借鉴欧美发达国家,并在引用转化过程中进行了一定的适用性修改和简化;另一方面是立足国内现状,引用和借鉴了国内其他相关行业的技术标准,形成了数以百计的标准分析方法,发表了多个版本的环境监测“蓝皮书”,形成了以国家标准、行业标准和“蓝皮书”组成的、具有中国特色的环境监测技术体系。但随着分析测试技术的进步及人们对环境问题认识的加深,从目前的角度来看,现有的环境监测技术体系和技术方法存在着许多不足之处,难以真正满足当前和今后一段时期环境监测工作的需要。如何面对需要和现实的巨大落差,是每一个环境监测工作者所需要思考的问题。撰写本书既是我们对近几年监测技术工作的总结和梳理,也是对现有环境监测技术体系的思考,更是对现代分析测试技术在环境监测中应用的一些探索。本书内容主要来源于三个方面的工作:①对饮用水源地水质的全分析监测;②参加全国土壤污染状况调查,对土壤中有机污染物、重金属及其有效态的监测;③近几年所开展的环境事件应急监测。

从 2005 年开始,我们开展了饮用水源地《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)109 项指标的全分析。在监测过程中,我们对 GB 3838—2002 所列分析方法进行了全面的梳理,发现存在大量问题。从整体上看,所列分析方法系统性不强,大量 VOCs 和 SVOCs 项目单个分析未能进行整合;所列分析方法技术落后,即挥发性卤代烃、有机氯农药、甲基汞等全部 60 个采

用气相色谱法分析的项目,仍使用填充柱气相色谱技术,完全与现在的气相色谱技术和设备的实际情况脱节。六价铬、水合肼、四乙基铅等 13 个项目的分析方法为分光光度法,其选择性不强、灵敏度不高、操作复杂,易受干扰而出现假阳性的定性风险或导致定量的不准确。为此,我们结合现代最新分析测试技术,整合建立了基于吹扫捕集-气相色谱-质谱联用或与三重四极杆质谱联用测定水质中 VOCs 的分析方法,分析项目包括挥发性卤代烃、苯系物、吡啶、松节油、氯苯、二氯苯、丙烯腈等;整合建立了基于液液萃取和固相萃取-气相色谱-质谱联用或与三重四极杆质谱联用测定水质中 SVOCs 的分析方法,分析项目包括三氯苯、四氯苯、六氯苯、硝基苯类、硝基氯苯类、有机氯农药、有机磷农药、多氯联苯单体等;整合建立了基于电感耦合等离子体发射光谱技术的重金属分析方法,分析项目包括钛、钼、钴、镍、硼、钡、钒、铁、锰、锌;整合建立了基于电感耦合等离子体质谱技术的重金属分析方法,分析项目包括铍、镉、铊、铬、镉、铅、铜。

从具体的项目来看,甲醛的测定采用 GB 3838—2002 规定的乙酰丙酮分光光度法和 4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂分光光度法,这两种方法均易受样品的浑浊程度、颜色等因素的影响,使监测结果不准确。乙醛和丙烯醛的测定采用 GB 3838—2002 规定的气相色谱法,但该方法采用直接进样的方式,其检测灵敏度达不到 GB 3838—2002 规定的标准限值的要求,为此我们建立了 2,4-二硝基苯肼衍生化液相色谱法,测定水质中甲醛、乙醛和丙烯醛灵敏度大大提高。丙烯酰胺具有极好的水溶性,其 GB 3838—2002 的标准限值非常低,可采用液相色谱-三重四极杆质谱联用技术直接进样分析,但对仪器灵敏度的要求较高。丙烯酰胺的测定采用 GB 3838—2002 规定的溴化衍生-液液萃取-气相色谱法。为解决仅凭保留时间定性而存在假阳性风险的问题,我们建立了溴化衍生-液液萃取-气相色谱-三重四极杆串联质谱联用法。四乙基铅的测定采用 GB 3838—2002 规定的双硫腙比色法,其基本原理是由三氯甲烷萃取水中的四乙基铅,再通过溴化将四乙基铅转化为无机铅,最后测定无机铅。在整个分析过程中没有考虑四乙基铅萃取和溴化转化为无机铅的转化效率的问题。我们在对这一分析过程进行研究后,惊讶地发现四乙基铅溴化转化为无机铅的转化效率极低。因此,我们完全抛弃了这一技术路线,建立了基于吹扫捕集-气相色谱-质谱联用的分析方法,其灵敏度、回收率均很高,彻底解决了水中四乙基铅的定性、定量分析。甲基汞的测定采用 GB 3838—2002 规定的前处理过程复杂,操作繁琐。该方法将 6L 水样以巯基棉二次富集,浓缩到 0.4ml,而且我们在实验中发现,该方法存在色谱条件不稳定、线性关系不

好、可操作性差及对操作人员和分析系统要求很高的问题,很难用于实际的监测分析之中。为此,我们建立了液相色谱-原子荧光法分析烷基汞,在富集 330 倍的情况下,方法的检出限可达 0.3 ng/L ,满足 GB 3838—2002 的要求。2,4-二氯酚和2,4,6-三氯酚、五氯酚的测定采用 GB 3838—2002 规定的方法是萃取衍生化-气相色谱-电子捕获检测法,该方法具有较高的灵敏度,但分析过程复杂,且依然存在假阳性的定性风险。由于氯酚类物质的极性很强,使用现行的 SVOCs 的分析方法(液液萃取-气相色谱-质谱联用法)灵敏度较低、峰形较差,影响定量的准确性。为此,我们建立了固相萃取-液相色谱-三重四极杆串联质谱联用法分析氯酚类,其方法简便、定性能力强、灵敏度高。苯胺和联苯胺的测定采用 GB 3838—2002 规定的酸性萃取-气相色谱-质谱联用法和液相色谱法,其最大的缺点在于方法的灵敏度低,而且还存在假阳性的定性风险。为此,我们建立了液相色谱-三重四极杆串联质谱联用法分析苯胺(直接进样)和联苯胺(由于标准限值很低,需固相萃取浓缩),从根本上解决了上述问题,联苯胺的方法检出限可达 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mg/L}$ 。水合肼的测定采用 GB 3838—2002 规定的对二甲氨基苯甲醛直接分光光度法,该方法实际上是对肼类化合物的测定方法,甲基肼、偏二甲基肼等肼类物质均会干扰水合肼的测定,同时水的颜色和浑浊也会影响测定。为此,我们借鉴《空气和废气监测分析方法》(第四版)中肼和偏二甲基肼的气相色谱法,建立了水中水合肼的糠醛衍生化-液液萃取-气相色谱质谱联用法,解决了水合肼分析的定性、定量问题,该方法检出限可达 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$ 。苦味酸的测定采用 GB 3838—2002 规定的衍生化-液液萃取-气相色谱法,其操作过程复杂、灵敏度低,以苯为溶剂,并且存在假阳性的风险。为此,我们建立了直接进样-液相色谱-三重四极杆质谱联用法分析水中的苦味酸,灵敏度极高,方法检出限可达 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$,操作过程简单,从根本上排除假阳性的问题。松节油的测定采用 GB 3838—2002 规定的液液萃取-气相色谱-FID 的方法,其存在以下问题:①使用二硫化碳萃取,而二硫化碳的不纯严重影响分析的定性和定量;②松节油非单一纯物质,采用气相色谱法,仅保留时间定性,存在假阳性和定量上的风险。松节油实际上是 α -蒎烯和 β -蒎烯的混合物,挥发性较强,为此我们将这两种物质的分析整合到 VOCs 的分析中,采用吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法测定 α -蒎烯和 β -蒎烯的含量,将此两项相加,即得松节油的含量。丁基黄原酸的测定采用 GB 3838—2002 规定的分光光度法,当水样有颜色或浑浊时存在假阳性误检出和定量的问题。为此,我们建立了直接进样-液相色谱-三重四极杆串联质谱联用法,该方法简单易行、灵敏度高。微囊藻毒素的测定采用

GB 3838—2002 规定的液相色谱法,紫外可见检测,以保留时间定性,灵敏度较低。为此,我们建立了固相萃取-液相色谱-三重四极杆串联质谱联用法分析微囊藻毒素,定性准确、方法灵敏、操作简单。酞酸酯的测定采用 GB 3838—2002 规定的气相色谱法和液相色谱法。液相色谱法的灵敏度不够,气相色谱法除了定性、定量方面的问题外,最大的问题来自于萃取溶剂、器皿、气体中酞酸酯的残留,其方法的改进必须从上述诸方面开始。为此,我们从各个环节出发,严格控制酞酸酯的沾污,建立了分析酞酸酯的固相萃取-气相色谱-质谱联用法。多氯联苯的测定采用 GB 3838—2002 规定的液液萃取-气相色谱-电子捕获检测法。多氯联苯的测定一直存在的问题是检测 Aroclor 混合物,还是多氯联苯单体。实际上,由于该物质的挥发和降解,在环境中 Aroclor 中各种多氯联苯单体的比例一直在发生着变化,仍然套用对 Aroclor 产品的分析方法测定环境中的多氯联苯,并试图确定 Aroclor 混合物的种类是不可能的,也是没有意义的。Aroclor 混合物或多氯联苯总量的定量也是一个有争议的问题,最科学的办法是以所有 209 种多氯联苯单体准确定量结果的加和作为多氯联苯的总量,但要实现对所有 209 种多氯联苯单体准确定量几乎不可能,现有的 Aroclor 混合物或多氯联苯总量的定量方法都是近似的,不同的定量方法的结果是不同的,所采用的混合物标准物质也不同,其定量结果也不同。另一方面,GB 3838—2002 定义的多氯联苯为 PCB1016、PCB1221、PCB1232、PCB1242、PCB1248、PCB1254、PCB1260,其表述不够准确,似乎认为这 7 种多氯联苯化合物是互不相干的,实际上它们都是 209 种多氯联苯单体的混合物,只是由于原料和生产方式的不同,其各种单体的混合比例不相同而已。当前,国际上很多国家和组织要求对具有代表性的部分多氯联苯单体进行监测和控制,比如欧盟就要求对 7 种指标性多氯联苯进行监测和控制。为此,我们将多氯联苯单体的分析与 SVOCs 的分析整合,建立了分析多氯联苯单体的液液萃取-气相色谱-三重四极杆串联质谱联用法,解决了水中多氯联苯单体的准确定性、定量分析问题。

从 2007 年开始,我们参加了全国土壤污染状况调查。为保证分析数据的准确可靠,我们对项目组汇集的分析方法进行了验证和比较,并采用多个厂家、多个编号的土壤和底质标准参考物质进行验证分析。对于土壤中有有机污染物的分析,主要来自于现有的国标方法和美国 EPA SW846 的方法。我们发现:①国标方法比较陈旧,基本上是建立在气相色谱技术(尤其是填充柱气相色谱技术)之上的,前处理的方法或简单陈旧,或过程不完整;②美国 EPA SW846 方法的对象是固体废弃物,直接应用于土壤的分析时,其灵敏度、精密

度、回收率等方法性能指标不一定能满足要求;③对同类目标化合物的分析上述两类方法分析结果往往不具有可比性;④经标准参考物质验证分析,存在定性、定量方面的问题;⑤与当今分析测试技术相比存在一定的差距。

为此,我们针对土壤和植物中的有机氯农药、多氯联苯、多环芳烃和酞酸酯的提取过程进行了快速溶剂萃取、微波辅助萃取、超声波萃取、索氏提取等方式的试验比较;净化过程进行了凝胶渗透色谱、固相萃取、净化等方式的试验比较;分析过程进行了气相色谱、气相色谱-质谱联用、气相色谱-三重四极杆串联质谱、气相色谱-离子阱质谱、液相色谱、超速液相色谱等方式的试验比较。为了加快样品分析的速度、提高工作效率,我们试图采用气相色谱-三重四极杆质谱联用技术,建立同时分析有机氯农药、多氯联苯、多环芳烃和酞酸酯的快速分析方法。但在开发过程中,我们发现要保证多环芳烃和酞酸酯分析的定量性能,必须设置较高的进样口温度,但在这一温度下,某些有机氯农药会发生分解,因此我们对有机氯农药和多氯联苯、多环芳烃和酞酸酯分别建立分析方法,从而使样品分析的速度明显加快。同时,我们认识到气相色谱-三重四极杆串联质谱技术的真正优势,在于更高的灵敏度和更强的定性能力。我们比较了气相色谱、气相色谱-质谱联用、气相色谱-三重四极杆串联质谱、气相色谱-离子阱质谱与液相色谱-二极管阵列-荧光检测对多环芳烃分析定性能力的差别,发现对于某些样品,液相色谱-二极管阵列-荧光检测的定性能力强于气相色谱和气相色谱-质谱联用方法。我们发现,在酞酸酯的分析过程中,最关键的是要避免分析过程中酞酸酯的沾污,这些沾污来自各个环节,包括萃取溶剂、仪器设备的塑料部件,甚至浓缩用的氮气。为此,在建立酞酸酯的分析方法时,不能采用快速溶剂萃取和凝胶渗透色谱技术,因为这些设备都配有大量的塑料管线和部件;采用微波辅助萃取技术时,须使用玻璃萃取罐;采用固相萃取净化技术时,须使用玻璃萃取小柱;必须在气路上加捕集阱,以净化浓缩用的氮气。此外,还必须精心挑选各种厂家、不同批次的溶剂,以控制溶剂空白。

在以上研究的基础上,我们优选建立了土壤和植物中的有机氯农药、多氯联苯的快速溶剂萃取-凝胶渗透色谱-气相色谱-三重四极杆串联质谱分析方法、土壤和植物中的多环芳烃的快速溶剂萃取-凝胶渗透色谱-超速液相色谱-二极管阵列-荧光检测分析方法、土壤和植物中的酞酸酯的微波辅助萃取-固相萃取-气相色谱-质谱分析方法,并对上述方法进行严格的性能测试,同时采用多个厂家、多个编号的土壤和底质标准参考物质进行验证分析,结果表明上述方法完全满足各类土壤和农作物(无论是背景样品,还是受污染样品)分析

的要求。

近年来,我们经历了数十次环境事件应急监测、污染纠纷仲裁和调查监测,其中涉及面较广、历时时间较长、影响较大的有 2004 年的沱江特大污染事故应急监测和 2008 年的“5·12”汶川大地震次生环境灾害应急监测。环境事件应急监测、污染纠纷仲裁和调查监测在技术上极具挑战性,主要反映在其突发性、未知性和不可准备性三个方面。事件的发生在空间上和时间上具有突发性、不可预知、时间过程短的特点,因而对应急监测的反应和时效性要求高;所要面对的监测对象和项目不清,经常需要进行未知污染物的定性和定量分析;很多情况下,需要监测的污染物不属于常规监测或有标准分析方法的项目。在环境事件应急监测、污染纠纷仲裁和调查监测中,我们往往需要在极短的时间内迅速建立适用的分析方法。通过这类应急监测,可以使我们有针对性的建立更多的分析方法,积累更多监测经验。

2005 年在广安西溪河死鱼事件应急监测中,我们通过公安部门了解到毒性物质可能是甲氰菊酯,便立即多方收集分析方法的资料,最终通过 INTERNET 查到一个基于气相色谱的分析方法。我们立即在此基础上,建立了一个基于气相色谱-选择离子检测质谱的方法,定量检测死鱼水域甲氰菊酯的浓度。2006 年在九寨沟县白水江翻车事件应急监测中,我们在得知翻车化学品为甲苯二异氰酸酯后,立即根据现有的气相色谱法,参考美国 EPA8270 建立的一个基于气相色谱-选择离子检测质谱方法测定甲苯二异氰酸酯两个异构体及四种水解产物的方法,检测出事故下游江段甲苯二异氰酸酯最高浓度为 0.25mg/L,二氨基甲苯浓度为 1.2 μ g/L。在 2008 年的汶川大地震应急监测中,为判断岷江和沱江上游污染源红矾钠的泄漏情况,我们开展了水中六价铬的监测。采用 GB 3838—2002 规定的二苯碳酰二肼分光光度法(GB 7467—87)测定六价铬时,发现岷江上游映秀及紫坪铺水样中均有 Cr^{6+} 检出,检出的范围在 5.8~24 μ g/L 之间,而岷江、沱江总 Cr 的水环境背景值在 0.08~2.54 μ g/L 之间。为此,我们一方面采用 ICP/MS 复核水样中的总铬,发现总 Cr 的水平基本处于岷江、沱江总 Cr 的水环境背景值的范围;另一方面,我们立即结合美国 EPA 标准和 Dionex 的方法,建立了基于离子色谱-二苯碳酰二肼柱后衍生化-可见光检测六价铬的分析方法,方法的检出限可达 10ng/L。对灾区水样进行分析后,发现 Cr^{6+} 的浓度在 0.1~0.8 μ g/L 之间,处于天然水体中 Cr^{6+} 的正常水平。在地震环境应急监测期间,当地领导和群众担心灾区人畜尸体的腐烂会导致水体的污染,影响下游饮用水源。部分专家提出以尸胺、腐胺作为特征污染物,用于指示人畜尸体的腐烂对水体的污染情况。为此,有关

部门要求我们开展尸胺、腐胺的监测,但水中尸胺、腐胺的分析国内尚缺乏标准方法,国际上也没有现成的标准。专家提供了一些方法,包括液相色谱、毛细管电泳的方法都是针对体液(尿液、血液)的,检出限约为 1mg/L 。显然,这些方法无法直接应用于水中尸胺、腐胺的分析。为此,我们建立了水中腐胺的高效液相色谱-三重四极杆串联质谱分析方法,水样经微孔滤膜过滤后直接进样分析。根据监测结果,我们发现来自法国的某矿泉水中腐胺浓度最高为 $6.77\mu\text{g/L}$,实验室制得 milipore 超纯水腐胺浓度最低,自来水样和国产“娃哈哈”纯净水中腐胺浓度相当,来自灾区的水样中腐胺浓度不等,最高达到 $4.18\mu\text{g/L}$,低的未检出,总体水平与环境自然水体接近。由此得出结论,地震灾区环境水样中腐胺浓度在正常范围值之中,饮用水源没有受到腐烂人畜尸体的影响。

通过近几年上述监测工作的开展,我们针对实际监测工作中所遇到的问题开展研究,并结合当今先进分析测试技术,开发了一些适用的分析方法,力图为进一步建立、完善以及满足工作需要的环境监测技术体系和技术方法添砖添瓦,也希望对广大环境监测工作者有所借鉴,这就是本书撰写的宗旨。

作者

2010年8月

目 录

上篇 基础知识

第一章 绪论	3
1.1 环境问题和环境样品	3
1.2 环境污染物	4
1.3 现代环境样品分析的特点	6
1.4 现代环境样品分析的发展	7
1.5 现代环境样品分析方法简介.....	10
第二章 环境样品的采集、制备	15
2.1 水样的采集与保存技术.....	15
2.2 气样的采集与保存技术.....	17
2.3 固体样品的采集、保存与制备	23
2.4 生物样品的采集、保存与制备	24
第三章 环境样品预处理技术	28
3.1 液液萃取.....	29
3.2 固相萃取.....	29
3.3 固相微萃取.....	31
3.4 索氏提取.....	33
3.5 超临界流体萃取.....	33
3.6 微波辅助萃取.....	35
3.7 超声波萃取.....	36
3.8 加速溶剂萃取.....	37
3.9 衍生化技术.....	38
3.10 样品净化技术	42
3.11 顶空技术	46
3.12 吹扫捕集技术	49
3.13 热解吸技术	50
3.14 冷阱预浓缩技术	53
3.15 金属元素分析前处理技术	54
参考文献	59
第四章 质量保证和质量控制	62
4.1 质量保证和质量控制(QA/QC)的概况	62
4.2 实验室外部质量控制的主要内容.....	63

4.3 实验室内部的质量保证和质量控制	64
4.4 环境样品有机物分析质量控制	69
4.5 新方法质控指标	76
参考文献	78

中篇 环境样品的分析新方法

第五章 离子色谱分析方法	81
5.1 概述	81
5.2 水中溶解性六价铬的离子色谱-二苯碳酰二肼柱后衍生-可见光检测 分析方法	87
5.3 水中常见有机酸的离子色谱-电导检测分析方法	92
5.4 水中草甘膦的离子色谱-电导检测分析方法	96
5.5 水中溶解性碘化物与高氯酸盐的离子色谱电导检测分析方法	99
参考文献	103
第六章 液相色谱分析方法	106
6.1 概述	106
6.2 水中烷基汞的液液萃取-液相色谱-原子荧光联用分析方法	110
6.3 水中低分子量醛的 2,4-二硝基苯肼柱前衍生-液相色谱分析方法	113
6.4 环境样品中多环芳烃的超速液相色谱-二极管阵列-荧光串联检测方法	116
参考文献	125
第七章 液相色谱-质谱联用分析	127
7.1 概述	127
7.2 水中腐胺的液相色谱-三重四极杆串联质谱联用分析方法	132
7.3 水中苯胺的直接进样液相色谱-三重四极杆串联质谱联用分析方法	137
7.4 水中苦味酸的直接进样-液相色谱-三重四极杆串联质谱联用分析方法	142
7.5 水中联苯胺的固相萃取-液相色谱-三重四极杆串联质谱联用分析方法	145
7.6 水中丁基黄原酸的直接进样液相色谱-三重四极杆质谱联用分析方法	149
7.7 水中氯酚类的固相萃取-液相色谱-三重四极杆串联质谱联用分析方法	152
7.8 水中阿特拉津的液液萃取-液相色谱-三重四极杆串联质谱联用分析方法	155
7.9 水中甲萘威的固相萃取和液液萃取-液相色谱-三重四极杆串联质谱联用 分析方法	158
7.10 水中微囊藻毒素的固相萃取-液相色谱-三重四极杆串联质谱联用 分析方法	161
参考文献	164
第八章 气相色谱法	166
8.1 概述	166
8.2 水中苯系物的顶空-气相色谱分析方法	167
8.3 水中三氯乙醛的气相色谱-FID 分析方法	171

8.4 水中甲醇、乙醇、丙酮的气相色谱-FID 分析方法	174
第九章 气相色谱-质谱法	178
9.1 概述	178
9.2 水中挥发性有机污染物的吹扫捕集-气相色谱-质谱联用分析方法	183
9.3 水中水合肼的糠醛衍生化-液液萃取-气相色谱-质谱联用分析方法	187
9.4 水中四乙基铅的吹扫捕集-气相色谱-质谱联用分析方法	191
9.5 水中挥发性有机污染物的便携式动态顶空-气相色谱-质谱联用分析方法	193
9.6 水中松节油的吹扫捕集-气相色谱-质谱联用分析方法	197
9.7 水中吡啶的吹扫捕集-气相色谱-质谱联用分析方法	200
9.8 大气中挥发性有机污染物的便携式气相色谱-质谱联用分析方法	203
9.9 土壤中酞酸酯的微波萃取-固相萃取净化-气相色谱-质谱联用分析方法	207
9.10 大气中挥发性有机污染物的液氮冷阱预浓缩-热解析-气相色谱-质谱联用 分析方法	215
9.11 水中甲基二异氰酸酯及其水解产物的液液萃取-气相色谱-质谱联用 分析方法	220
参考文献	226
第十章 气相色谱-多级质谱法	229
10.1 概述	229
10.2 液液萃取-气相色谱-三重四极杆串联质谱联用分析水中的半挥发性 有机污染物	233
10.3 固相萃取-气相色谱-离子阱串联质谱联用分析水中的有机氯农药	241
10.4 溴化衍生化-液液萃取-气相色谱-三重四极杆串联质谱联用分析水中的 丙烯酰胺	246
10.5 水中菊酯类农药的固相萃取-气相色谱-离子阱串联质谱联用分析方法	250
10.6 土壤中有机氯农药、多氯联苯的加速溶剂萃取-凝胶渗透色谱净化- 气相色谱-三重四极杆串联质谱联用分析方法	253
10.7 土壤中多环芳烃、酞酸酯的微波萃取-固相萃取净化-气相色谱-三重四极 杆串联质谱联用分析方法	260
10.8 土壤中菊酯类的加速溶剂萃取-凝胶渗透色谱净化-气相色谱-离子阱串联 质谱联用分析方法	266
10.9 植物中有机氯农药和多氯联苯的加速溶剂萃取-固相萃取净化-气相色谱- 三重四极杆串联质谱联用分析方法	270
参考文献	274
第十一章 重金属分析方法	275
11.1 概述	275
11.2 电感耦合等离子体发射光谱法的应用	280
11.3 电感耦合等离子体质谱法的应用	285
11.4 原子荧光光谱法的应用	290

11.5	火焰原子吸收法的应用	293
11.6	石墨炉原子吸收分析技术	297
11.7	液相色谱分离-原子荧光法测定水中砷的化合物	300
11.8	液相色谱分离-原子荧光法测定水中硒的化合物	304
11.9	液相色谱分离-原子荧光法测定水中锑的化合物	307
	参考文献	310
第十二章	现场应急监测新方法	312
12.1	概述	312
12.2	便携式气相色谱	317
12.3	傅里叶变换红外分析仪	323
12.4	发光细菌毒性分析法	327
12.5	阳极溶出分析法	329
12.6	水体污染快速测定仪	330
12.7	车载实验室	333
12.8	其他现场快速监测技术	337
	参考文献	343

下篇 应用实例

第十三章	突发性环境事件应急监测	347
13.1	突发性环境事件应急监测原则与方案	347
13.2	突发性环境污染事故应急监测布点与采样	350
13.3	农药泄漏、倾翻、使用不当导致的污染事故	354
13.4	有毒有机化学品污染事故	361
13.5	恶臭污染事故	371
13.6	无机化合物污染事故	377
13.7	灾害次生环境事件应急监测实例	381
	参考文献	391
第十四章	土壤污染状况调查中的应用实例	392
14.1	国内外土壤质量监测概况	392
14.2	土壤污染状况调查工作流程简介	394
14.3	土壤污染状况调查分析方法	396
14.4	样品分析的质量保证和质量控制	404
	参考文献	404
第十五章	饮用水源地水质监测中的应用实例	406
15.1	国内外饮用水监测概况	406
15.2	国内外饮用水源地水质标准与分析方法	407
15.3	《地表水环境质量标准》中的主要待测化合物及其标准限值	408
15.4	样品采集、保存	411
15.5	样品分析	416

上篇 基础知识

第一章 绪 论

1.1 环境问题和环境样品

1.1.1 环境问题

人类从环境中获取物质和能量,主要表现为人们开发利用各种自然资源。当这种开发活动过度,超过环境本身的调节作用和缓冲能力时,便会导致环境结构和组成的变化及生态功能的下降,对人类及其他生物的正常生存与发展造成影响和破坏,这样的问题统称为环境问题。

环境问题大致分为两类:①由自然力引起的原生环境问题,也称为第一环境问题,如火山喷发、地震、洪涝、干旱、滑坡等引起的环境问题;②由人类的生产和生活活动引起的次生环境问题,也称为第二环境问题。次生环境问题包括生态破坏、环境污染等。生态破坏是指人类活动直接作用于自然生态系统,造成其生产能力显著减少和结构显著改变,而引起的环境问题。环境污染是指人类活动的副产品和废弃物进入环境后,对生态系统产生的一系列扰乱和侵害,使环境质量恶化,并对人或其他生物的健康产生危害的现象。

环境问题是随着人类社会和经济的发展而发展的。近代环境问题始于工业革命。这一阶段的环境问题与工业和城市同步发展。先是由于人口和工业密集,燃煤和燃油量剧增,发达国家城市饱受空气污染之苦,后来又出现日益严重的水污染和垃圾污染,工业废气、汽车尾气更是加剧了污染的程度,酿成了不少震惊世界的公害事件。20 世纪 80 年代又发生了一些突发性公害事故,如印度博帕尔毒气泄漏和苏联切尔诺贝利核泄漏等。

当代环境问题被公认是从英国科学家 1985 年发现南极上空出现“臭氧洞”开始的。这一阶段环境问题的特征是全球范围内出现了不利于人类生存和发展的征兆。目前,这些征兆集中在酸雨、臭氧层破坏和全球变暖三大全球性大气环境问题上。环境问题是整个地球在遭到人类掠夺性开发后发生的系统性病变,严重削弱了自然环境对人类社会生存发展的支撑能力,已经危及全人类的生存和发展。在现阶段,环境污染问题是环境问题最突出、最集中的表现。

1.1.2 环境样品

环境样品种类繁多,主要包括气体、液体、固体和生物样品等几大类。气体样品包括环境空气、室内空气、废气等;液体样品主要包括各种水体,如海水、河水、矿泉水、地下水、自来水、工业废水、生活污水、降水等以及饮料、酒类、奶类、酱油、醋、汽油、洗涤剂、食用油等;固体样品主要包括土壤、固体废物、沉积物和农作物等,以及与人类活动有关的食物及废弃物,如食品、污泥、灰尘、废旧材料等;生物样品包括广泛的陆生及水生动植物,其中和人体有关的液体样品包括各种体液,如汗液、血液、尿液、胆汁、胃液等,固体样品包括肌

肉、骨骼、头发、指甲及各种组织和器官等。

1.2 环境污染物

1.2.1 环境污染物的来源

环境污染物按污染类型可分为大气污染物、水体污染物、土壤污染物和生物污染物等；按污染物的形态可分为气体污染物、液体污染物和固体污染物等；按污染物的性质可分为化学污染物、物理污染物和生物污染物等；按污染物产生的原因可分为生产污染物、生活污染物和卫生保健机构污染物。生产污染物主要考虑工业污染、交通污染、农村面源污染等。生活污染物主要来源于洗涤、粪便污水等。大多数污染物是以散逸至大气、排泄至水体或在土壤表面堆积和填埋的方式进入环境的。

按污染物扩散方式，污染源一般有三种：①点（污染）源，即污染物集中排放，如工厂烟囱或污水排放口；②线（污染）源，即污染物连续移动地排放，如行驶中的汽车尾气排放；③面（污染）源，即污染物分散排放，如农田径流和灌溉排水、降雨对大气的淋洗等。

按污染源的存在形式，可分为固定源和移动源；按污染物排放的时间，污染源可分为连续源、间断源和瞬时源。

1.2.2 环境污染物的性质

1. 自然性

生活在自然环境中的人类与自然界有着十分密切的内在联系。研究表明，人体血液中含有 60 多种元素，其含量与地壳中的丰度极相似，因此人类不能孤立地分析环境污染问题。区别污染物的自然或人工属性，有助于估计其对人体的潜在危害。

2. 毒性

环境污染物大多具有毒性，有的具有“三致”（致畸、致癌、致突变）作用。决定毒性强弱的主要因素是污染物的性质、含量、形态和污染物共存时的相互作用。

3. 扩散性

扩散性是指污染物进入环境后，随水和空气流动被稀释扩散的速度大小和迁移规律。在不同的空间位置，污染物的浓度和强度分布随时间的变化而不同。因此，环境污染物浓度范围极宽，从污染源到环境质量，本底值浓度可在千分之几至千亿分之几，甚至更低。

4. 活性和持久性

活性和持久性是指污染物在环境中的稳定程度和危害的持续时间，例如硫化氢易被氧化成二氧化硫而很快从空气中消逝，水体底泥中的汞 10~100 年才变成甲基汞等。活性高的污染物，在环境中易转化成毒性更强的污染物。