



同济大学本科教材出版基金资助

环境现代仪器分析实验

主编 陈皓 李明利 刘海玲 肖乾芬



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书为环境仪器分析实验指导用书,全书共7章。前3章重点介绍了仪器分析实验基础,内容包括仪器分析在环境样品分析中的应用、实验室常识、分析方法的选择及分析方法评价指标。后4章为实验部分,共29个实验。实验内容涵盖环境样品无机组分分析、有机组分分析、结构和性质表征及微生物鉴定技术4个部分,每一部分都对样品采集、保存、预处理及仪器分析技术进行了详细介绍,可操作性强。每一个实验都针对仪器原理、仪器结构、实验步骤、数据分析及处理、问题与讨论、注意事项等进行了完整的表述,便于师生在实验课及科研实验中使用或参考。本书还在附录中汇总了生态环境部发布的环境监测技术规范中基于仪器分析技术的相关标准,以便查询。

本书内容符合社会发展对环境监测技术提升的要求,适应专业发展对学生培养的需求,既可作为本科生和研究生的实验课程教材,也可作为学生在本科毕业论文及研究生学位论文研究中实验方法的指导用书,可供环境科学、环境工程、给水排水、环境化学、环境管理、环境监测、环境分析化学、安全环境、海洋环境化学、资源与环境等专业师生使用或参考。

图书在版编目(CIP)数据

环境现代仪器分析实验/陈皓等主编. —上海:
同济大学出版社,2020.8
ISBN 978-7-5608-9226-9

I.①环… II.①陈… III.①环境监测—仪器分析—
实验 IV.①X830.2—33

中国版本图书馆CIP数据核字(2020)第059643号

环境现代仪器分析实验

主编 陈 皓 李明利 刘海玲 肖乾芬

责任编辑 张 莉 助理编辑 任学敏 责任校对 徐春莲 封面设计 陈益平

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn
(地址:上海市四平路1239号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

排 版 南京月叶图文制作有限公司

印 刷 江苏凤凰数码印务有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 12

字 数 300 000

版 次 2020年8月第1版 2020年8月第1次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-9226-9

定 价 38.00元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

前 言

随着人们对环境保护认识的深入,用于环境物质进行定性及定量分析的现代仪器也倍受关注。为满足日益提高的环境管理需要,生态环境部发布了一系列基于仪器分析技术的分析测试方法规范,在原来基础上新增了逾百项标准方法,其中涉及水、土壤、大气、固体废物等不同监测类别。相比传统方法,仪器分析技术具有选择性强、灵敏度高、自动化程度高、测试结果稳定等特点,是环境监测的重要手段。环境监测方法的更新换代对监测技术人才提出了更高的要求,亟须掌握环境领域相关知识又具备仪器分析技能的人才,开设相应实验课程可满足相关专业高等教育培养目标的要求。

为了更好地帮助学生掌握环境样品的先进监测技术,编者特编写了《环境现代仪器分析实验》。教材十分注意环境学科特色,从结构体系、内容统筹、实验设计等多方面将仪器分析技术与环境学科紧密融合。本书内容紧扣环境类专业特点,针对环境样品的多元性和复杂性,根据分析对象及样品基体的不同分别介绍相应的预处理方法和分析方法,分析项目均涉及环境监测重点及环境管理的关注热点,学生、教师和其他相关人员都可以参考本书实验内容完成相应样品的分析。

全书共7章,前3章重点介绍了仪器分析实验基础,内容包括仪器分析在环境样品分析中的应用、实验室常识、分析方法的选择及分析方法评价指标。后4章为实验部分,共有29个实验。实验内容涵盖环境样品无机组分分析、有机组分分析、结构和性质表征及微生物鉴定技术4个部分,每一部分都对样品采集、保存、预处理及仪器分析技术进行了详细介绍,可操作性强。每个实验的教学项目都针对仪器原理、仪器结构、实验步骤、数据分析及处理、问题与讨论、注意事项等进行了完整的介绍,便于师生在实验课程及科研实验中使用或参考。本书还在附录中汇总了生态环境部发布的环境监测技术规范中基于仪器分析技术的相关标准,以便查询。参与本书编写的人员(按姓氏拼音排序)有陈皓(第1章、第2章、第3章、第4章)、付小花(第7章)、李明利(第5章)、刘海玲(第6章)、孙雅洁(第4章、第6章)、王虹(第7章)、肖乾芬(第5章)、张华(第4章、第5章)、周磊(第5章、第6章)。陈皓、徐雅倩对附录中的监测方法进行了整理。陈皓对全书进行了审核与定稿,李明利、刘海玲、肖乾芬、杨超对全部书稿进行了文字校对和形式统稿。

本书出版得到了同济大学出版社张莉女士的大力支持,在此表示深深的谢意。

限于水平和经验,书中可能还存在疏漏之处,敬请读者指正。

编 者

2019年12月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 仪器分析在环境样品分析中的地位和作用	1
1.2 环境污染物类别及其仪器分析要求	1
1.2.1 优先控制污染物	2
1.2.2 持久性有机污染物	3
1.2.3 其他新型污染物	3
1.3 仪器分析实验内容安排	6
1.4 实验基本要求	6
1.4.1 课前预习要求	7
1.4.2 课中实验要求	7
1.4.3 课后报告要求	7
第 2 章 环境样品分析实验室常识	9
2.1 实验室安全守则及注意事项	9
2.1.1 基本安全常识	9
2.1.2 化学试剂使用常识	10
2.1.3 典型事故及紧急处理方法	10
2.2 分析实验室用水及化学试剂选择	11
2.2.1 实验用水	11
2.2.2 实验用试剂	12
2.3 实验室气体钢瓶的使用及注意事项	13

第 3 章 分析方法的选择及其评价系统	15
3.1 选择合适的分析方法	15
3.2 分析方法类型	16
3.3 基本评价指标	16
3.3.1 准确度	17
3.3.2 精密度	18
3.3.3 稳定性	19
3.4 其他重要指标	20
3.4.1 灵敏度	20
3.4.2 检出限与检测限	21
第 4 章 无机组分的定性定量分析	23
4.1 无机组分分析概述	23
4.1.1 金属元素分析及预处理技术	23
4.1.2 无机离子分析及预处理技术	27
4.2 实验内容	31
实验 4.1 火焰原子吸收光谱法测定水样中的铜	31
实验 4.2 电感耦合等离子体发射光谱法分析饮用水中常量金属元素	33
实验 4.3 电感耦合等离子体发射光谱法分析消解废水中的重金属元素	37
实验 4.4 电感耦合等离子体发射质谱法全定量分析饮用水中的痕量 金属元素(内标法)	41
实验 4.5 电感耦合等离子体发射质谱法半定量分析土壤消解液中的 重金属元素	47
实验 4.6 离子色谱法分析饮用水中常见阴离子	50
实验 4.7 离子色谱法分析地下水中的无机阳离子	53
第 5 章 有机污染物的定性定量分析	57
5.1 有机污染物测定概述	57
5.1.1 环境有机样品的采集、保存与预处理	57
5.1.2 有机污染物的仪器分析方法	62
5.1.3 数据质量保证及控制	65
5.2 实验内容	66

实验 5.1	地表水中总有机碳的测定	66
实验 5.2	气相色谱测定污泥发酵液中挥发性有机脂肪酸的含量	70
实验 5.3	气相色谱测定填埋场气中的甲烷和二氧化碳的含量	73
实验 5.4	热脱附—气相色谱—质谱联用法测定车内空气中的苯系物	77
实验 5.5	顶空—固相微萃取—气相色谱质谱联用仪测定水中的嗅味物质	80
实验 5.6	气相色谱三重四极杆质谱联用分析天然水中有机氯农药残留	82
实验 5.7	固相萃取—高效液相色谱(FLD)分析水体中的氟喹诺酮类抗生素 化合物	86
实验 5.8	液液萃取—高效液相色谱法(VWD)分析水环境中的酚类物质	91
实验 5.9	索氏提取—高效液相色谱(VWD-FLD)分析土壤中的多环芳烃	94
实验 5.10	液相色谱—质谱联用仪分析农田土壤中磺酰胺类除草剂残留	98
第 6 章	环境物质的结构和性质表征	103
6.1	环境样品表征技术概述	103
6.2	实验内容	104
实验 6.1	常见混凝剂的等电点分析	104
实验 6.2	三维荧光光谱法表征水中溶解性有机污染物	106
实验 6.3	溴化钾压片法测定固体污染物的红外光谱	109
实验 6.4	液体污染物的红外光谱测定——液膜法	113
实验 6.5	聚合物薄膜或纤维样品的红外光谱测定——衰减全反射光谱法	116
实验 6.6	电子废弃物的 X 射线衍射分析(物相鉴定)	118
实验 6.7	污泥粒度及其分布分析	121
第 7 章	环境微生物的快速鉴定与基因技术	126
7.1	环境微生物分析技术概述	126
7.1.1	不同环境介质的微生物采样及保存	126
7.1.2	微生物分析方法	128
7.2	实验内容	132
实验 7.1	多种环境介质的 DNA 提取	132
实验 7.2	PCR 扩增总 DNA 中 16S rDNA 及琼脂糖凝胶电泳	136
实验 7.3	活性污泥样品 RNA 提取和反转录 PCR	141
实验 7.4	实时荧光定量 PCR 技术测定废水生物处理中氨氧化细菌浓度	146

实验 7.5 活性污泥中蛋白质的提取和双向电泳分析	155
参考文献	163
附录 仪器分析技术在环境监测方法标准中的应用	168

第 1 章 绪 论

1.1 仪器分析在环境样品分析中的地位和作用

环境监测是环境管理的基础,随着我国对环境保护事业的重视,我国的环境监测技术随之取得了较大的进步。目前,我国已形成了国家、省、市、县 4 级环境监测网络,共有专业、行业监测站 4 800 多个,已开展了环境质量监测、环境质量周报、日报、预报监测污染源监测、污染事故应急监测、污染物总量控制监测、污染源解析监测、环境污染治理工程效果监测等,需监测的污染因子达百余种。

然而随着工业化程度的提高,各种新污染事件的出现,需要监控的污染因子也在不断增多,传统的以总量来表征污染程度的综合性指标如化学需氧量、生化需氧量、溶解性总固体等指标已经不能准确描述污染情况及污染程度。将污染物分门别类,并逐一定性定量分析是现代环境问题发展对环境监测提出的新要求、新挑战。面对如此复杂的监测对象和种类众多的监测因子,先进高效的监测手段和监测技术成为迅速发展的重要工具。事实上,许多环境问题的解决越来越依靠先进的仪器设备和技术手段,这些技术手段涵盖了常量、微量和痕量污染物的常规监测,污染物形态和价态的监测,污染物结构和结合方式的监测,污染物表面和微区监测。随着相应标准及统一监测方法的建立以及环境保护对分析技术要求的提高,环境样品分析对仪器分析技术开发及应用的需求将快速增长。可以说,仪器分析的技术水平和质量直接影响着环境监测及环境管理工作与国际接轨的步伐。而掌握环境领域相关知识又具备仪器分析技能的人才将会更快适应环境保护对监测技术发展的要求。

1.2 环境污染物类别及其仪器分析要求

环境污染物是指进入环境后使环境的正常组成和性质发生直接或间接有害于人类的物质,是环境监测研究的对象。污染物按其性质的差异可划分为物理、化学和生物的污染物。化学污染物可分为无机和有机污染物;物理污染物可分为噪声、微波辐射、放射性污染物等;生物污染物又可分为病原体、变应原污染物等。其中化学污染物由于种类繁多、性质差异大,长期以来都是监测的重点。

近半个世纪以来,人们对饮用水、食品以及生活环境中微量有机和无机污染物的赋存与污染问题的关注也日益增长。这些微量及痕量物质在环境样品中的含量虽然不高,但对

健康和环境的危害却不容小觑。通常饮用水标准限定含量不得超过 1 mg/L 的物质被定义为微量或痕量有毒有害物质。下面介绍几类目前关注较多的痕量污染物。

1.2.1 优先控制污染物

优先控制污染物(Priority Pollutants)是指潜在危险性大(难降解、具有生物积累性、毒性大且可能导致致癌、致畸、致突变问题),在环境中出现频率高,高残留,应优先监测的化学污染物。对于这些污染物应制定优先监测目标,实施优先和重点监测。美国是最早开展优先监测的国家。1976年,美国国家环保局(EPA)根据当时的筛选原则、数据手册、化学品的样本以及污染物从水中检出的频率,公布了129种优先控制污染物,其中包括114种有机化合物,15种无机重金属及其化合物。之后又发布了43种空气优先控制污染物名单。

我国在环境优先控制污染物的筛选方面也做了大量的工作,反映我国环境特征的污染物“黑名单”见表1-1。这份“黑名单”共包含14大类68种优先控制的污染物。其中有机物12类58种,包括10种卤代烃类,6种苯系物,4种氯代苯类,1种多氯联苯,6种酚类,6种硝基苯类,4种苯胺类,7种多环芳烃类,3种酞酸酯类,8种农药,1种丙烯腈和2种亚硝胺类。其余10种优先控制污染物为氰化物和重金属及其化合物。要对这些化合物进行定量分析,必须借助先进的仪器分析技术。目前最常用的有气相色谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱法、液相色谱-质谱法、电感耦合等离子体发射光谱(质谱)法等。

表 1-1 我国环境优先控制污染物名单

序号	类别	具体污染物名称
1	挥发性卤代烃类	二氯甲烷;三氯甲烷;四氯化碳;1,2-二氯乙烷;1,1,1-三氯乙烷;1,1,2-三氯乙烷;1,1,2,2-四氯乙烷;三氯乙烷;四氯乙烯;三溴甲烷
2	苯系物	苯;甲苯;乙苯;邻二甲苯;间二甲苯;对二甲苯
3	氯代苯类	氯苯;邻二氯苯;对二氯苯;六氯苯
4	多氯联苯	多氯联苯
5	酚类	苯酚;间甲酚;2,4-二氯酚;2,4,6-三氯酚;五氯酚;对硝基苯酚
6	硝基苯类	硝基苯;对硝基甲苯;2,4-二硝基甲苯;三硝基甲苯;对硝基氯苯;2,4-二硝基氯苯
7	苯胺类	苯胺;二硝基苯胺;对硝基苯胺;2,6-二氯-1-硝基苯胺
8	多环芳烃类	萘;荧蒹;苯并[b]荧蒹;苯并[k]荧蒹;苯并[a]芘;茚并[1,2,3-c,d]芘;苯并[g,h,i]芘
9	酞酸酯类	酞酸二甲酯;酞酸二丁酯;酞酸二辛酯
10	农药	六六六;滴滴涕;敌敌畏;乐果;对硫磷;甲基对硫磷;除草醚;敌百虫
11	丙烯腈	丙烯腈
12	亚硝胺类	N-亚硝基二丙胺;N-亚硝基二正丙胺
13	氰化物	氰化物
14	重金属及其化合物	砷及其化合物;铍及其化合物;镉及其化合物;铬及其化合物;铜及其化合物;铅及其化合物;汞及其化合物;镍及其化合物;铊及其化合物

1.2.2 持久性有机污染物

持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs)是指在环境中难降解、高脂溶性、可以在食物链中富集放大,能够通过各种传输途径进行全球迁移的一类半挥发性且毒性极大的污染物。由于其污染的严重性和复杂性远超常规污染物,最近数十年成为环境科学研究的热点并成为国家关注的焦点。2001年5月签署的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称公约),标志着人类正式启动了向有机污染物宣战的进程。公约规定的12种POPs——艾氏剂、氯丹、滴滴涕、狄氏剂、异狄氏剂和七氯、六氯苯、多氯联苯、灭蚁灵、毒杀芬、多氯代二苯并-对-二噁英、多氯代二苯并呋喃,被称为“肮脏的一打”(dirty dozen),受到了各缔约国的严格控制与削减。2009年5月在瑞士日内瓦举行的缔约方大会第四届会议决定将全氟辛基磺酸及其盐类、全氟辛基磺酰氟、商用五溴联苯醚、商用八溴联苯醚、开蓬、林丹、五氯苯、 α -六六六、 β -六六六和六溴联苯等9种新增化学物质列入公约附件A、B或C的受控范围。目前正在审查的化学品包括短链氯化石蜡(Short Chain Chlorinated Paraffins, SCCP)、硫丹(Endosulfan)及六溴环十二烷(Hexabromocyclododecane, HBCD)。对于POPs,样品经处理后,大多采用液相色谱-质谱联用(Liquid Chromatograph-Mass Spectrometer, LC-MS)进行分析。

1.2.3 其他新型污染物

随着人们对环境污染问题认识的加深,一些新型环境污染问题进入了环境科研部门和管理部门的视野。这些污染物主要指目前确已存在,但尚无环保法律法规予以规定或规定不完善的、危害生态环境的所有在生产或者其他活动中产生的污染物。

全氟有机化合物是目前最难降解的一类有机污染物,具有疏水疏油的特性,常用于化工、纺织、涂料、皮革、合成洗涤剂、炊具制造(如不粘锅)、纸制食品包装材料等,其代表性化合物有全氟辛烷磺酸(Perfluorooctanesulphonic acid, PFOS)和全氟辛酸(Perfluorooctanoic Acid, PFOA)及其盐类。目前,PFOS已成为全氟辛烷磺酸各种类型派生物及含有这些派生物的聚合体的代名词。当PFOS被外界发现时是以经过降解的PFOS形态存在的。在美国化学文摘登记目录中,有96种不同氟化有机物可在环境中通过降解释放出PFOS,这些物质被称做PFOS有关物质。PFOS可以通过呼吸和食用被生物体摄取,其大部分与血浆蛋白结合存在于血液中,其余则蓄积在动物的肝脏组织和肌肉组织中,对免疫系统能产生抑制作用,对职业性暴露人群存在潜在致癌性。动物实验表明,PFOS对啮齿类动物具有生殖、发育和神经毒性等多种毒性效应,该化合物暴露可能与乳腺、睾丸、胰和肝胆胰腺等肿瘤疾病相关。目前,在世界范围内的海水、地表水和饮用水中都检测到了PFOS的污染,包括北极圈在内的全球生态系统,野生动物体内及人类血清中均广泛存在着PFOS、PFOA污染。欧盟议会已正式通过决议,规定欧盟市场制成品中PFOS的含量不能超过质量的0.005%,这标志着欧盟正式全面禁止PFOS在商品中的使

用。我国是全氟化有机化合物生产和使用的大国,我国人体 PFOS 污染水平较高,居世界前列。

医药品和个人护理品(Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs)是近十年来受到科学界和公众广泛关注的一类新型化学污染物。这类物质最早由 Daughton 于 1999 年提出,涵盖所有人用与兽用的医药品(包括处方类和非处方类药物以及生物制剂)、诊断剂、保健品、麝香、化妆品、遮光剂、消毒剂和其他在 PPCPs 生产制造中添加的组分,如赋形剂、防腐剂等。PPCPs 的用量巨大,全球仅个人护理品的年生产量就超过 1×10^6 吨,医药品的产量和用量也逐年快速增长。尽管 PPCPs 的半衰期短,浓度低,然而人类活动连续的输入使环境中 PPCPs 呈现一种持续存在的状态,因此其被称为虚拟持久性化学物质。近年来越来越多地在水体等环境中检测到 PPCPs 存在,并怀疑其对野生动物和人体产生类雌激素效应及其他健康影响,因而其对环境和生态安全的影响备受关注并被列为一类新型污染物。PPCPs 的种类繁多、浓度低、理化性质各异,而环境介质又十分复杂,建立高灵敏度、高特异性的多组分同步分析方法成为 PPCPs 研究领域的一个关键问题。目前,较可靠的方法是采用高效液相色谱—质谱联用的方法进行不同结构 PPCPs 的定性定量分析。美国国家环保局发表了针对环境水体、土壤、沉积物和生物固体(如活性污泥)中 PPCPs 的标准分析方法,囊括了四环素类、磺胺类、大环内酯类、喹诺酮类、 β -内酰胺类抗生素、兴奋剂等在内的 74 种 PPCPs 物质,该标准全部采用了固相萃取柱富集和液相色谱质谱联用仪检测相结合的分析方法。

消毒是饮用水处理的必要环节,然而消毒剂自身会与水中某些有机物质发生反应产生危害人类健康的消毒副产物(Disinfection Byproducts, DBPs),如致癌物质三卤甲烷、卤乙酸等。目前已检测到的 DBPs 多达数百种,其中氯仿的致癌作用已为众多研究者所证实。氯、氯胺、二氧化氯、臭氧 4 种主要消毒剂产生的消毒副产物,约可分成 10 大类,包括三卤甲烷(Trihalomethanes, THMs)、卤乙酸(Halo-Acetic Acids, HAAs)、溴酸盐(BrO_3^-)、亚氯酸盐(ClO_2^-)、卤乙腈(Haloacetonitriles, HANs)、致诱变化合物(Mutagenic Compounds, MCs)、卤代硝基甲烷(Halogenated Nitromethane, HNMs)、碘代酸(Iodo Acids IAs)、亚硝胺(Nitrosamines, NMs)以及卤代对苯醌(Halogenated Benzoquinone, HBQs)。N-亚硝基二甲胺(N-Nitrosodimethylamines, NDMA)是水处理领域新近发现的一种消毒副产物,主要产生于氯化消毒和氯胺消毒过程。目前在美国、加拿大以及欧洲等地水厂均有 NDMA 检出的报道。毒理学研究表明,NDMA 产生的慢性毒性作用可引起肝癌、肺癌及神经系统的损伤,其致癌风险远高于三氯甲烷等卤代消毒副产物,当前极受关注。在臭氧消毒过程中,当原水中存在溴离子时,就有可能生成溴酸盐。溴酸盐被国际癌症研究机构定为 2B 级潜在致癌物,许多国家在制定水质标准时已开始关注臭氧消毒副产物溴酸盐,美国国家环保局饮用水标准中规定溴酸盐的最高允许浓度为 $10 \mu\text{g/L}$,期望值是不检出;欧盟规定为 $3 \mu\text{g/L}$ 以内。我国现行的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)国家标准亦将溴酸盐的含量限定为 $10 \mu\text{g/L}$ 。

溴代阻燃剂(Brominated Flame Retardants, BFRs)是为降低火灾发生频率和危害程度而添加到各种产品中的阻燃型化合物。其中,多溴联苯醚(Polybrominated Diphenyl Ethers, PBDEs)由于其阻燃效率高,热稳定性好,添加量少,对材料性能影响小,价格便宜,

因而被广泛用于电子、电器、化工、交通、建材、纺织、石油、采矿等领域。2001年,全球PBDEs的消耗量已经达到67440吨,其中,五溴联苯醚、八溴联苯醚和十溴联苯醚的工业年用量分别约为8500吨、3825吨和54800吨,十溴联苯醚占PBDEs总产量80%以上。PBDEs具有一定挥发性,易通过挥发、渗出等方式进入环境,并随大气、水体的迁移造成大气、水体、沉积物、土壤及生物圈的广泛污染。同时,PBDEs亲脂性强,化学性质稳定,在食物链中具有生物累积和生物放大作用,一旦被生物吸收就可能在生物体内积累并通过食物链放大几十万倍。目前,PBDES在水中、空气和人体中都被检出,因此被认为是一类生态环境中普遍存在的新型污染物。经研究证实,PBDEs是一种环境内分泌干扰物,会干扰甲状腺激素,妨碍人类和动物脑部中枢神经系统以及生殖系统的正常发育。此外,PBDEs在制备、燃烧及高温分解时会生成剧毒致癌物多溴代二苯并一对二噁英(Polybrominated dibenzo-p-dioxin, PBDDs)及多溴二苯并呋喃(Polybrominated dibenzofuran, PBDFs)。它们与生物体荷尔蒙相似,影响人体及动物的内分泌功能。我国珠江三角洲地区的沉积物中PBDEs污染水平较高,为全球报道的高值,特别是在一些电子废弃物污染的地区。2009年5月在瑞士日内瓦举行的斯德哥尔摩公约缔约方大会第四届会议上,已通过了将商用五溴和商用八溴联苯醚列入公约附件A的决议,意味着这两类商品将被公约缔约国禁止生产和使用。PBDEs的化学通式为 $C_{12}H_{(0\sim9)}Br_{(1\sim10)}O$,依溴原子数量不同分为10个同系组,共有209种同系物。现有的PBDEs测定前处理方法建立在多氯联苯(Polychlorinated benzenes, PCBs)测定的基础上。为去除样品中大量的干扰物质,常用凝胶渗透色谱柱(GPC)、硅胶柱、氧化铝柱或弗罗里硅土柱进一步分离纯化。最常用于检测PBDEs的是以电子轰击源(EI)或电子捕获负电离源(ECND)作为检测器的质谱仪。

汽油添加剂甲基叔丁基醚(Methyl tertiary butyl ether, MTBE)作为一种新型的无铅汽油添加剂,因可提高燃烧效率,减少一氧化碳和臭氧、苯、丁二烯等有害物质的排放,其需求量不断增长。20世纪80年代末,学者开始研究MTBE毒性,发现其有较强的水溶性,易渗入土壤并以辐射的方式扩散污染水体。受污染的水体不仅有地表水,还有地下水,严重威胁饮用水源的安全。MTBE很难降解,在地下水系统中需10年时间才可降解到不威胁人类健康的水平。MTBE主要经呼吸道吸收,也可以经皮肤和消化道吸收,动物在高浓度的MTBE环境中可致睾丸肿瘤、肾肿瘤、子宫瘤等,其对免疫功能和中枢神经系统也有损害。1996年,美国圣莫尼卡(Santa Monica)市部分地区饮用水中MTBE含量太高,使得这些地区50%的供水系统关闭,这是首次引起公众关注的MTBE污染事件。EPA推荐饮用水中MTBE的质量浓度为 $5.2\sim 10.3\mu\text{g/L}$,加利福尼亚州及纽约州等相继立法禁止配方汽油中使用MTBE。但是迄今为止,欧洲和亚洲尚无禁用MTBE的意向,在一定时期内,MTBE仍将继续成为清洁汽油的主要组分。

铂族金属(Platinum group metals, PGEs),由贵金属铂(pt)、钯(pd)、铑(Rh)、钌(Ru)、铱(Ir)和锇(Os)组成。为治理汽车尾气污染,世界各国都在采取安装汽车尾气催化转化器(Vehicle Exhaust Catalysts, VECs)等措施,该装置普遍采用Pt、Pd、Rh作为催化剂。这种催化转化器虽然可以减少汽车尾气中碳氢化合物、一氧化碳和氮氧化物的排放,但造成了铂族金属元素在路旁尘土和土壤中的含量快速增长,同时也使其进入周围的水体环境中。车辆行驶中铂族金属元素会以纳米甚至微米级颗粒的形式被排放,并附着在道路尘土、路

边土壤和植物的表面。水生动物和鸟类内部器官中也发现铂族元素累积的现象。1988—1998 年间,大气中 Pt 含量增加了 46 倍,Ru 含量增加了 27 倍。虽然铂族金属元素的排放率相对较低,但就全球汽车保有量和增长量来看,其环境效应值得关注,是目前环境与健康领域关注的新型污染物。近几年的研究也表明 PGEs 及其化合物是一类高发生率的致敏物,部分 PGEs 化合物还具有诱导有机体突变的能力,具有致癌效应,能以低含量对微生物产生影响。由于环境样品中 PEGs 背景值本身较低,且目前排放到环境中的铂族元素的含量也十分有限,环境样品中 PGEs 的含量属于痕量或超痕量级别,常规的比色法和原子光谱法往往不能满足分析要求。目前,合适的预处理加上电感耦合等离子体发射质谱仪测试的方法是 PGEs 含量分析的最佳选择。

1.3 仪器分析实验内容安排

环境仪器分析实验,是在学生学习掌握仪器分析的基本原理之后,将仪器分析理论与环境样品分析技能融合在一起的重要实践课程。本书将围绕环境科学研究中需重点监测的环境污染物和热点环境问题开展环境样品的仪器分析方法学习。

由于仪器分析在环境科学研究中的应用越来越广泛,分析方法和内容迅速增加,为了帮助相关专业学生能较快理解仪器分析原理,熟悉仪器分析操作,顺利完成环境样品的定性定量分析,本书在编写过程中将目前环境样品分析常用的仪器分析分为无机元素定性定量分析、有机物定性定量分析、结构理化性质表征及微生物提取鉴定四大类。针对每一类分析都有详细的原理介绍并设计了环境污染物分析相关的实验内容,涵盖技术实验、应用性实验和综合性实验等多个层次,旨在培养学生的综合实践能力及现代仪器分析的基本操作技能,提高学生分析实际环境样品的能力。

1.4 实验基本要求

仪器分析在现代环境技术与管理中有重要作用,通过学习仪器分析,了解常用仪器的基本结构、测试原理与部件的功能;学会各类常用仪器使用方法和定性、定量测试方法;掌握与各类常用仪器分析方法相关联的实验操作技术;了解各类常用仪器分析方法的分析对象监测范围;提高误差的分析与判断能力;掌握实验数据的正确处理方法与各类图谱的解析方法。

与理论课程不同,实验课程的特点是学生在教师的指导下自己动手,独立完成实验任务,因此实验课程的要求不同于理论教学。为了使实验课程顺利进行,我们把实验课程分为三个环节,课前预习、课内实验及课后撰写实验报告,每一个环节对于学生实验技能的培养及掌握都至关重要。

1.4.1 课前预习要求

实验课程的预习主要包括两项内容:做什么,怎么做。

所谓做什么就是要明确实验任务,了解实验的目的及全部实验内容。通过预习知道需要使用哪些仪器,能学到仪器的哪些相关知识(包括仪器的基本原理、主要结构与功能)。

怎么做就是要了解实验的详细流程,包括实验试剂的准备、仪器的预准备、实验方法、实验详细操作步骤、注意事项及数据处理或谱图解析的方法(如样品预处理的要求、色谱分离的原理、质谱图应如何解析,等等)。

总之,在实验之前应该认真阅读实验教材,明确实验目的与要求,初步掌握仪器原理与分析方法。由于仪器分析比化学分析更复杂,原理更深奥,可以再阅读一些课外材料,充分了解仪器的功能及应用。然后,在此基础上撰写预习报告,同时思考教材中的思考题,也可针对预习时的内容提出问题以便在后续的课程中解决问题。

1.4.2 课中实验要求

进入实验课堂后,应该做到认真做、仔细看、准确记。

所谓认真做就是认真地听老师讲解、认真地按照操作规范进行样品的仪器分析操作,按要求完成实验内容;在实验过程中应结合预习时对实验的理解,对实验现象或实验结果进行判断、分析,如在预习过程中有不理解的内容也可以结合实验操作加以理解或与指导老师讨论。对于实验过程的每一个操作步骤、实验现象和实验结果都应做到及时、真实、准确而清晰地记录。如遇到异常现象或异常数据,更应及时记录并第一时间与指导老师沟通,分析并找到问题原因。决不允许随意涂改或废弃实验数据和结果!

1.4.3 课后报告要求

实验报告作为实验技能训练的最后一个环节,是实验的总结。与预习报告不同的是,实验报告强调做了什么、怎么做的、结果如何。一份真实、严谨有条理的实验报告是实验的记录和总结的综合反映。撰写实验报告有助于培养提出问题,解决问题的科学态度与科研总结能力,为学生将来进一步进行环境科学研究,撰写科研论文打下基础。

作为环境样品仪器分析实验,实验报告应包括以下几部分内容:

- (1) 实验名称、完成时间、地点、实验者信息、同组人员信息;
- (2) 实验目的;
- (3) 实验原理;
- (4) 实验过程中用到的仪器与设备的具体信息,试剂及其配制方法;
- (5) 主要实验步骤;
- (6) 实验原始数据、现象、处理过程及处理结果,应列出必要的图、表、公式等,如果是表

征类仪器分析实验则应附上原始图谱并对图谱上的主要信息进行解析；

- (7) 对实验结果进行总结、讨论并完成思考题；
- (8) 列出必要的参考文献。

第2章 环境样品分析实验室常识

2.1 实验室安全守则及注意事项

教育部《高等学校实验室工作规程》及国务院《危险化学品安全管理条例》是高校各实验室安全管理的基本依据。在此基础上,各院校都制定了系列安全规章制度。

环境样品分析实验室是环境工程与科学相关专业进行教学、科研工作的重要基地。因实验需要,实验室内通常存放有各类化学试剂、高压钢瓶,同时,部分实验可能涉及高温高压反应。因此,建立系统的实验室安全规章制度、完善应急预案、加强师生实验室安全教育与培训,对实验室的安全有效运行具有重要意义。进入实验室工作、学习的所有人员,应事先学习并遵守实验室的各项规章制度,时时、处处、事事都要把安全放在首位。保持实验室内安静整洁,做好准备工作,熟悉实验的各个环节,消除事故隐患,营造一个安全、文明、科学的实验教学环境。

2.1.1 基本安全常识

环境样品涉及水、大气、固体及生物样品,环境实验室试剂、仪器及设备或与化学实验室和生物实验室相似。实验室所用的化学试剂很多是易燃、易爆、有毒且具有腐蚀性的,用的仪器很多是玻璃制品,易发生各种事故。因此,在实验中要严格遵守操作规程,了解安全操作注意事项,避免意外发生。

实验安全方面主要应遵循以下基本原则:①学生进入实验室前应先认真阅读实验室规章制度及安全手册,掌握实验室安全的基本常识及紧急事故的应急处理措施,并在获得管理老师许可的情况下才能进入实验室;②在实验室不能存在侥幸心理,要时刻注意可能存在的危险情况;③保证着装符合实验室要求并使用适当的劳保护具,如使用易挥发性和具有刺激性的试剂时,应在通风橱内操作,并应戴好口罩和护目镜等;④使用有毒有害物质时,应戴好防毒面具和手套;⑤使用恒温鼓风干燥箱、恒温恒湿箱、恒温培养箱等设备时,不能使用纸张、塑料袋、化纤布、棉布等易燃物作垫衬物或包裹物;⑥化学试剂、化学物质、保留样品等的存放应严格按规程执行,严禁将易发生反应的物质放在一起,实验室内所有性质不明的化学物质均应按危险品对待;⑦不得在实验室内吃东西、喝饮料及抽烟,高温、高压、高速、气瓶设备使用时须有专人看守,气瓶附近不能有明火和高温设备;⑧使用有毒、有刺激性药品试剂后应及时仔细地洗手和漱口;⑨严禁往下水口、垃圾道倾倒有机溶剂及有毒、有害废物;⑩实验进行中,操作者不得擅自离开实验室,离开时须有人代管;⑪不得在实

验室内喧闹,不得在实验室内或走廊内跑跳;⑫用电注意安全,人体和湿物不得直接接触电器导电部分和电源插座;⑬实验完毕,应及时切断电源,将地面、桌面清理干净,认真进行水、电、火及试剂的安全检查后方可离开。

2.1.2 化学试剂使用常识

在使用化学试剂之前,必须对其安全性能有一个全面的了解,在使用时才能针对性地采取一些安全防范措施,以避免由于使用不当造成对实验人员和实验设备的危害。

化学试剂按其安全性能可分为以下几大类:易燃易爆化学试剂(一般闪点 $<25^{\circ}\text{C}$)、有毒化学试剂、腐蚀性化学试剂、强氧化性化学试剂及放射性化学试剂。化学试剂使用注意事项:开启、使用剧毒、致癌、腐蚀性试剂时,试剂瓶口不能对人,试剂不能直接接触人体,装过上述试剂溶液的器皿,用完应立即洗净;在取用化学物品时,要轻拿轻放,防止撞击、拖拉和倾倒,用完后一定要将瓶盖拧紧,以免漏气或再拿时滑落,拿瓶的方法要正确,要戴防护手套;实验中使用易挥发、易燃易爆、强腐蚀性、有毒有害的化学试剂时,尽量在通风橱内操作,戴上防酸碱的橡胶手套;实验所用的有毒试剂,必须回收至指定容器,不得随意倒入水池中;实验废液用废液桶或废液瓶收集密封,并在废液瓶上标记出废液成分进行分类保存;严禁试剂入口,不得用嘴吸取酸、碱及毒性药品;严禁用鼻子接近试剂瓶口来鉴别试剂;实验过程中,严禁用明火或电炉直接加热易挥发及易燃有机溶剂;腐蚀性物品不得在烘箱内烘烤,低温保存挥发性有机溶剂须盖紧内盖,密封放置在防爆冰箱中。

2.1.3 典型事故及紧急处理方法

环境样品分析实验室,除了有常规分析实验室的仪器与试剂外,根据科研需要还可能存有各种环境有毒污染物。因此,环境分析实验室除科学规范存放化学试剂外,还应注意预防安全事故的发生。每一个进入实验室的工作人员、教师及学生都应了解实验室典型事故及其紧急处理或救援方法。

被火焰、蒸汽、电热板等高温物体烫伤时,应立即用大量的水冲洗或浸泡烫伤处从而迅速降温以避免余热持续伤害。轻微烫伤可在伤处涂烫伤油膏或万金油后包扎。若皮肤起泡,不宜挑破以免感染,可用纱布包扎后送医院治疗;更严重的烫伤,如伤处皮肤呈棕色或黑色,应用干燥的消毒纱布轻轻包扎好,尽快送医院治疗。

操作人员若不慎吸入有毒、刺激性气体感到不适,立即离开现场,到空气流通的地方,解开衣领及纽扣,呼吸新鲜空气。严重时应立即送医院诊治。

如果皮肤沾染了有毒试剂,先用大量清水冲洗,再按不同情况进行相应处理,必要时到医务室进行处理。酸液或碱液溅入眼中,应立即用大量清水冲洗。若为酸液溅入眼中,水洗后再用1%碳酸氢钠溶液冲洗;若为碱液,水洗后再用1%硼酸溶液冲洗。重伤者经初步处理后,急送医务室。皮肤若被酸灼伤,先用大量水冲洗再以5%碳酸氢钠溶液或5%氢氧化铵溶液冲洗;若被碱液灼伤,也应先用大量水冲洗,再用2%~5%醋酸冲洗,最后都用水冲洗,再涂上凡士林;若被溴液灼伤,伤处立刻用石油醚冲洗,再用2%硫代硫酸钠溶液冲