

· 专论与综述 ·

# 傅立叶变换红外光谱法在环境监测中的应用进展

边归国

(福建省环境保护局, 福建 福州 350003)

**摘要:** 综述了傅立叶变换红外光谱法在水环境监测、大气环境监测、固体和土壤环境监测, 以及突发性环境污染事故、“防化学战争”和“反恐怖活动”应急监测中的应用, 指出该方法已成为鉴别未知污染物和环境监测的重要工具。

**关键词:** 傅立叶变换红外光谱法; 环境监测; 应用

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1006-2009(2004)01-0010-03

## Application of Fourier Transform Infrared Spectrometry in Environmental Monitoring

BIAN Gui-guo

(Fujian Environmental Protection Bureau, Fuzhou, Fujian 350003, China)

**Abstract:** Application of fourier transform infrared spectrometry in environmental monitoring, air and solid and soil monitoring were discussed. Also in sudden pollution and anti-chemical war. This method was an important tool for detecting unknown pollutants and environmental monitoring.

**Key words:** Fourier transform infrared spectrometry; Environmental monitoring; Application

傅立叶变换红外光谱法 (FTIR) 是一种重要的分析测试手段。近年来, 仪器联用等新技术的不断发展, 使 FTIR 的应用范围日益广泛, 成为鉴别未知污染物和环境监测的重要工具。

### 1 水环境监测

曲荣君等<sup>[1]</sup>研究了脱乙酰基甲壳质与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^{+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  等 8 种金属离子形成配合物的结构特征。曹海峰等<sup>[2]</sup>对腐殖酸、杀虫剂等有机物经过氯化 and 降解作用后形成的各种氯代烃、氯代酸、氯代醇、乙基苄基二硫醚进行了测定。使用 GC/FTIR 分析化工厂废水中的二氯甲烷提取液, GC 分离出对二氯苯、间氯代硝基苯、对氯代硝基苯、邻氯代硝基苯、3,4-二氯代-6-硝基苯胺、三氯代硝基苯、烷基酞酸酯和磷酸三苯酯等, 比 GC/HPLC 的灵敏度高二三个数量级<sup>[3]</sup>, 还可以鉴别溢油污染源<sup>[4]</sup>。用 XAD-2 树脂富集、二乙醚洗提后, 可以测定  $\mu\text{g/L}$  级的氯苯、丁醚、乙二基草酸酯、水杨醛和二乙基丙二酸酯有机化合物。如果扫描波数在  $200\text{ cm}^{-1} \sim 800\text{ cm}^{-1}$  之间, 还

可以测定艾试剂、高丙体六六六、DDT、p,p'-DDT、乙滴滴涕、狄试剂、七氯和六氯苯等有机氯农药。Seyama 等<sup>[5]</sup>测定了水中的正己烷。在存在高浓度硫化物和无机盐的条件下, 黄金矿石和精矿浸提实验里 14 种溶液中的硫脲也可以测定<sup>[6]</sup>。

### 2 大气环境监测

#### 2.1 无机物监测

用 FTIR 测量气溶胶中的  $\text{HSO}_4^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  的测定结果与 IC 法较一致<sup>[7-10]</sup>。Kari 等<sup>[11]</sup>对工业炉窑烟气中的  $\text{NO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  进行测定, 经检验, 各种方法没有明显差别。应用显微 FTIR 与环炉法相结合, 测定大气飘尘中的铅, 其检出限达  $0.07\text{ }\mu\text{g} \sim 0.4\text{ }\mu\text{g}$ <sup>[12]</sup>。北野康使<sup>[13]</sup>对  $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$  进行了监测。近年来 FTIR 的遥感监测得到了长足的发展, 将 FTIR 加上反射望远镜, 可

收稿日期: 2003-02-24; 修订日期: 2003-11-17

作者简介: 边归国 (1952—), 男, 山东泰安人, 高级工程师, 大学, 主要从事环境监测与管理、辐射环境监测与管理、环境与健康等方面的研究。

对燃煤发电厂、水泥厂烧窑、化肥厂污水处理池、制砖窑等污染源<sup>[3]</sup>、工业源和面积源<sup>[14]</sup>、发电厂、机场、城市交通叉路口、垃圾处理站<sup>[15]</sup>、摩托车<sup>[3]</sup>和机动车队<sup>[16]</sup>排放的 NO、SO<sub>2</sub>、HCl、CO、CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、HF、SiF<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NO<sub>x</sub>、H<sub>2</sub>O 等进行遥感监测。

## 2.2 有机物监测

甲烷对全球变暖有重要贡献,采用受控示踪物气体释放法<sup>[17]</sup>,可测定填埋场下风向的总甲烷。文献<sup>[3]</sup>介绍了甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、2-乙氧基乙酸乙酯、丁酮、甲基丙酮、甲基异丁基酮、甲基戊基酮、甲醇、正丙醇、异丁醇、乙氧基乙醇等的测试条件。Xiao<sup>[18]</sup>测定了车间内的三氯乙烯(TCE),并与 GC 法的测定结果进行了比较。炼油厂烟囱排放的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>、CH<sub>3</sub>OH 等可远距离测定<sup>[3]</sup>。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、CCl<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、HCOOH、CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>OH、CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub>、OCCl<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 等可遥感监测<sup>[19]</sup>。钟晋贤等<sup>[20]</sup>测定了二甲基硫醚在紫外光下产生的二甲基二硫醚,在含 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时光解生成 CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H 和 CH<sub>2</sub>O。目前 HCFC<sub>22</sub> 被用于替代氟立昂,Niki 等<sup>[21]</sup>测定了其大气光化学反应。陈忠明等<sup>[22]</sup>研究发现,HCFC<sub>22</sub> 中有易与 OH 自由基发生反应的氢原子,具有很强的温室效应。为了寻找理想的替代物,陈忠明等<sup>[23]</sup>测定发现,HFC<sub>152a</sub> 的大气寿命只有 1.7 a,其温室效应远低于 HFC<sub>134a</sub>,并且不产生对土壤和湿地环境有危害的三氟乙酸。北野康使<sup>[13]</sup>对 CH<sub>4</sub>、HFC(CHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>FCF<sub>3</sub>)、PFC(CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、HF)、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> 等温室气体进行了分析。在对流层大气中 - 蒎烯可与 OH 自由基、O<sub>3</sub>、NO<sub>3</sub> 自由基和 O(<sup>3</sup>P) 原子等快速反应,刘兆荣等<sup>[24,25]</sup>分别测定了 - 蒎烯、不蒎酮、O<sub>3</sub>,并跟踪其与 OH 自由基的气相反应,确定了蒎酮、甲醛、甲酸等的反应时间。有机过氧化物与酸雨、大气光化学烟雾的产生有关,齐斌等<sup>[26]</sup>测量了 CH<sub>4</sub> 和 O<sub>3</sub>,表明在大气对流层中,甲烷的 OH 自由基氧化可能是大气中 CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H 和 HOCH<sub>2</sub>OOH 的重要来源。

## 3 固体和土壤环境监测

Janet 等<sup>[27]</sup>发现洗衣粉中的荧光增白剂 4,4 - 二(2 - 磺酰苯乙炔)联苯在金红石和锐钛矿涂层上降解较快,在氧化铝、赤铁矿、纤铁矿涂层上降解较

慢。村田胜夫<sup>[28]</sup>对暴露在沿海和内陆县的铜板进行分析,观察了硫酸根配位、羧基类化合物、Cu<sub>2</sub>O 和 CuO 等的生成,发现在沿海地区生成速度更快。Jenn<sup>[29]</sup>研究了猪粪便在堆肥过程中有机物质转化的化学组成,FTIR 与传统的堆肥成熟度的化学参数比较,具有明显的相关性。占新华等<sup>[30]</sup>研究了堆肥前后可溶性有机物、多糖物质、羧基和芳香族类物质的变化,证明堆肥过程中蛋白质、多糖类等大分子物质先降解,然后逐渐形成腐殖质类。对土壤提取物的测定,在 GC/FTIR 检测的 44 个化合物中,有 28 个化合物被完全鉴定,而用 GC/MS 只能完全鉴定 13 个,说明 GC/FTIR 具有更强的对未知物的检测能力<sup>[3]</sup>。

## 4 突发性环境污染事故、“防化学战争”和“反恐活动”应急监测

我国优先登记的有毒化学品有 40 个,其中 HCl、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、CO、HCN、苯胺、丙烯腈、丙烯酰胺、二氯甲烷、氯乙烯、苯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等可以用 FTIR 测定。由芬兰生产的便携式 FTIR 可以识别未知气体,大多数组分的检出限都低于 1 mg/m<sup>3</sup>,可测定 0 mg/m<sup>3</sup> ~ 200 mg/m<sup>3</sup> 的 NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、HCl、HF、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、羟基硫化物 COS、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> 及异构体、CH<sub>4</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O、C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O、C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O、CH<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O、CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 等化合物。多氯联苯有 209 种,在鉴别其分子结构差异时,有时 FTIR 比 MS 更准确。多环芳烃及其异构体对人体的危害差别很大,MS 辨别芳烃取代基位置的能力差,IR 成为 PAH 取代异构体的有力鉴定方法<sup>[31]</sup>。使用 Tracer 接口,可以将 1 ng 的苯并(e)蒎和蒎分别画出很好的红外光谱图。用 GC/FID、GC/MS 和 GC/FTIR 3 种检测器分析农药混合物,其中硫丹的 2 种异构体用 MS 无法分辨,而 FTIR 法不论用 MI 或 Tracer 接口都有明显的差别。江琦等<sup>[32]</sup>对 4,4 - DDD、4,4 - DDE、4,4 - DDT 3 个组分各进样 6 ng,得到了十分清晰的红外光谱图。

战争中使用的毒剂包括神经性、糜烂性、全身中毒性、失能性、窒息性、刺激性等毒剂,以及其他的植物杀伤剂六大类。恐怖分子基本上使用神经性、糜烂性、窒息性、全身中毒性 4 种毒剂。其 FTIR 测定波数

分别为:沙林  $1\ 019\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 304\ \text{cm}^{-1}$ 、 $926\ \text{cm}^{-1}$ , 维埃克斯  $2\ 979\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 049\ \text{cm}^{-1}$ 、 $941\ \text{cm}^{-1}$ , 梭曼  $1\ 019\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 304\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 327\ \text{cm}^{-1}$ , 塔崩  $1\ 042\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 003\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 327\ \text{cm}^{-1}$ , 光气  $848\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 828\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 362\ \text{cm}^{-1}$ , 氢氰酸  $3\ 342\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 280\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 435\ \text{cm}^{-1}$ , 氯化氰  $2\ 220\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 584\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 998\ \text{cm}^{-1}$ , 芥子气  $1\ 212\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 296\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 972\ \text{cm}^{-1}$ , 路易氏气  $1\ 559\ \text{cm}^{-1}$ 、 $934\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 628\ \text{cm}^{-1}$ 。近年来便携式 FTIR 的出现,给“反恐”和“防化学武器”提供了新的监测手段<sup>[33]</sup>。

### [参考文献]

- [1] 曲荣君,阮文举. FTIR 研究非完全脱乙酰甲壳质对金属离子的吸附机理[J]. 环境化学, 1997, 16(5): 435 - 441.
- [2] 曹海峰,吴萼,王淑琴. 聚苯乙烯基硫代磷酸钾树脂对水中卤代物的选择性结构分析[J]. 环境化学, 1998, 17(3): 243 - 249.
- [3] 吴谨光. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用(上卷)[M]. 北京:科学技术出版社, 1994. 497 - 499.
- [4] 叶立群. 利用 CC/ FTIR 联合鉴别溢油污染源[J]. 交通环保, 2002, 23(4): 25 - 27.
- [5] SEYAMA M, SUGIMOTO I, KIOH T. An exchangeable silicon wafer internal reflection element for FTIR measurement of water sample [J]. Sens Actuators B, 2001, 74(1 - 3): 54 - 59.
- [6] KARGOSHA K, KHANMOHAMMADI M, GHADIRI M. Fourier transform infrared spectrometric determination of thiourea in the presence of sulfur dioxide in aqueous solution [J]. Anal Chim Acta, 2001, 437(1): 139 - 143.
- [7] MARTIN P JOSEPHJ. Field measurements of flu gases from combustion of miscellaneous fuels using a low resolution FTIR gas analyser [J]. Aerosol Sci and Technol, 1990, 12: 105.
- [8] 梁咏梅,王美蓉,孙庆瑞. 大气气溶胶酸式硫酸盐的 FTIR 研究[J]. 环境科学, 1997, 18(6): 9 - 15.
- [9] 梁咏梅,王美蓉,邵可声. 大气气溶胶无机组成的 FTIR 测定及与离子色谱分析的比较[J]. 环境化学, 1997, 16(5): 456 - 462.
- [10] 周福民,孙庆瑞,王美蓉. 北京中关村地区气溶胶的酸性测量[J]. 环境科学, 1998, 19(2): 6 - 11.
- [11] KARI T LARIAVA J. Field measurements of flu gases from combustion of miscellaneous fuels using a low resolution FTIR gas analyser [J]. Air Waste Manag Assoc, 1997, 47(12): 1284 - 1290.
- [12] 高小玲. 应用傅立叶变换显微红外光谱法与环炉法相结合测定大气飘尘中的铅[J]. 现代化工, 1998, (11): 32 - 34.
- [13] 北野康使. 有害大气污染物质的多成分同时分析——FTIR 气体分析装置及应用实例[J]. 资源环境对策, 2000, 36(2): 81 - 85.
- [14] HASHMONAY R A, NATSSCHKE P F, WAGONER K, et al. Field evaluation of a method for estimating gaseous fluxes from area sources using open path fourier transform infrared [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(11): 2309 - 2313.
- [15] 张骏. 复杂背景下被动 FTIS 定量遥感污染云团光谱[J]. 遥感学报, 1998, 2(2): 89 - 93.
- [16] KIMBERLY S B, KEVIN B B, LAURA K H. Motor vehicle fleet emission by OP - FTIR [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(5): 897 - 899.
- [17] GALLE B. Measurement of methane emissions from landfills using a time correlation tracer method based of FTIR absorption spectroscopy [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(1): 21 - 25.
- [18] XIAO H K. Comparison of the fourier transform infrared spectrophotometer and the determination of trichloroethylene analyzer for the presence of freon - 113 in workplace air [J]. Am Ind Hyg Assoc J, 1990, 51(7): 395 - 401.
- [19] HANST P L. Pollution trace gas analysis in fourier transform infrared spectroscopy application to chemical systems [J]. Academic Press, 1979, (2): 79.
- [20] 钟晋贤,杨文襄,牟玉静. 二甲基硫醚光解及二甲基二硫醚生成速率研究[J]. 环境化学, 1994, 13(5): 27 - 30.
- [21] NIKI H, MAKER P D. Atmospheric reaction involving hydrocarbons: long - path - FTIR studies [J]. Adv Photochem, 1990, 15: 69.
- [22] 陈忠明,张远航,唐孝炎. 长光路 FTIR 研究 HCFC<sub>22</sub> 大气光化学反应[J]. 环境化学, 1997, 16(3): 252 - 257.
- [23] 陈忠明,张远航,唐孝炎. 氟氯烃替代物与 OH 自由基光化学反应[J]. 环境科学学报, 1997, 17(4): 388 - 393.
- [24] 刘兆荣,陈忠明,邵可声. 蒎烯与臭氧的大气化学行为的初步实验室模拟研究[J]. 环境化学, 1999, 18(1): 28 - 33.
- [25] 刘兆荣,陈忠明,王雪松. LP - FTIR 跟踪 - 蒎烯与 OH 自由基相反应的初步研究[J]. 环境化学, 2000, 19(3): 270 - 276.
- [26] 齐斌,陈忠明,邵可声. OH 自由基引发的甲烷光化学氧化体系中有有机过氧化物的研究[J]. 环境化学, 1998, 17(4): 309 - 313.
- [27] JANET M, KESSELMAN, TRUTTMANN. Photodegradation of 4,4 - bis(2 - sulfostyryl) biphenyl (DSBP) on metal oxides followed by in situ ATR - FTIR spectroscopy [J]. Environ Sci Technol, 1999, 33(18): 3171 - 3176.
- [28] 村田胜夫. FTIR 反射吸收光谱法用于日本海沿岸地区不同距离内大气环境中暴露的铜板表面分析[J]. 分析化学, 1994, 43(3): 203 - 207.
- [29] JENN H H. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during coposting of pig manure [J]. Environ Pollut, 1999, 104(2): 189 - 196.
- [30] 占新华,周立祥,沈其荣. 污泥堆肥过程中水溶性有机物光谱学变化特征[J]. 环境科学学报, 2001, 21(4): 470 - 474.
- [31] 吴烈钧. 气相色谱检测方法[M]. 北京:化学工业出版社, 2000. 282 - 304.
- [32] 江琦,黄仲涛,邓国才. 漫反射红外光谱法在催化研究中的应用[J]. 化学通报, 1996, (9): 38 - 41.
- [33] 边归国. 环境科学中傅立叶变换红外光谱法的应用[J]. 分析测试技术与仪器, 2003, 9(3): 136 - 140.