

我国环境中有机污染物分析方法及痕量富集技术的进展

王 梅, 张莘民

(泰州市环境监测中心站, 江苏 泰州 225300)

摘 要:综述了我国环境中有机污染物的分析方法和痕量富集技术,介绍了吹扫-捕集法、固相微萃取技术、固相萃取技术、半渗透膜采样技术与分析仪器联用在有机污染物测定中的应用情况。

关键词:有机污染物;分析方法;痕量富集技术;环境;中国

中图分类号:O656 文献标识码:A 文章编号:1006-2009(2004)01-0013-04

Development of Environmental Organic Pollutants' Analysis Method and Trace Enrichment Technology in China

WANG Mei, ZHANG Xin-min

(Taizhou Environmental Monitoring Center, Taizhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract: Development of environmental organic pollutants' analysis method and trace enrichment technology in China were discussed, such as blowing and tracing, solid phase micro-extracting technology, solid phase extracting technology, semi-permeable membrane sampling technology.

Key words: Organic pollutant; Analysis method; Trace enrichment technology; Environment; China

有机污染物对人类健康和生态平衡构成了严重威胁。经过 20 多年的努力,我国环境中有机污染物的分析方法和痕量富集技术取得了明显的进展,逐步接近了世界先进水平。

1 有机污染物的分析方法

近年来,气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)、质谱、色质联用等技术在环境监测领域获得了广泛的应用,并取得了许多重要成果^[1-4],为检测环境中的有机污染物开辟了广阔的前景。

我国从 20 世纪 80 年代开始采用 GC 法作为大气中烃类和三氯乙醛、废气中苯系物的分析方法,1990 年又将其定为空气和废气中 20 种有机化合物的分析方法,并用 HPLC 法测定空气中的苯并(a)芘。在空气中有机污染物的监测分析方法中,色谱法占 77.3%。

从 1983 年开始,我国先后将 GC 法列为水中六六六、DDT 和苯系物的分析方法和标准方法,1989 年规定以 GC 法作为水中苯系物、氯苯类、六六六、DDT、有机磷农药(总量)、三氯乙醛和硝基苯类等

有机物的分析方法^[5],并首次采用 HPLC 法分析水中 16 种多环芳烃。《水和废水监测分析方法》(第 4 版)中,将 GC 法作为苯系物、挥发性卤代烃、五氯酚、氯苯类、硝基苯类、有机氯农药、有机磷农药、阿特拉津、丙烯腈、三氯乙醛等有机物的分析方法;将 GC/MS 法作为苯系物、挥发性卤代烃、五氯酚、二氯酚、邻苯二甲酸酯、己二酸酯、有机氯农药、多环芳烃、二恶英类、多氯联苯、有机锡等有机物的分析方法;将 HPLC 法作为酚类、苯胺类、邻苯二甲酸酯类、阿特拉津、6 种特定多环芳烃等有机物的分析方法。在水中有有机污染物的监测分析方法中,色谱法占 69.2%。

2 痕量富集技术

2.1 吹扫-捕集法

吹扫-捕集法是 20 世纪 70 年代中期推出的痕量挥发性有机化合物的富集方法,它具有灵敏度

收稿日期:2003-07-07;修订日期:2003-11-11

作者简介:王 梅(1966—),女,江苏泰州人,工程师,大学,从事环境监测工作。

和富集率高、快速、精密、准确、不使用有机溶剂等特点。《水和废水监测分析方法》(第 4 版)中,将吹扫-捕集法用于测定水和废水中 78 种挥发性有机物和特定的有机污染物如苯系物、挥发性卤代烃、丙烯腈、丙烯醛等。

2.1.1 吹扫-捕集/气相色谱法

陈全虎^[6]使用 Tekmar LSC 2000 吹扫-捕集器/SE-54 石英毛细管柱、Varian 3600 气相色谱/电子捕获检测器测定了水中 9 种挥发性卤代烃。张莘民^[7]使用 HP 7695 吹扫-捕集器、HP-5 MS 石英毛细管柱、HP 6890 GC/ECD 测定了水中 5 种挥发性卤代烃,该法可在 30 min 内完成全分析过程,适用于饮用水和地表水中挥发性卤代烃的测定。

陈全虎等^[8]建立了用 Tekmar LSC 2000 吹扫-捕集器/FFAP 石英毛细管柱、Varian 3600 GC/FID 测定水中苯系物的方法,其灵敏度、精密度和准确度均优于顶空法。

唐访良^[9]建立了环境空气中丙烯酸乙酯的 Tenax GC 吸附-热解析-气相色谱测定方法,使用自制的 Tenax GC 采样管富集空气中的丙烯酸乙酯,热解析后用 GC 法测定,获得了满意的结果。

应红梅^[10]研究了利用吹扫-捕集/气相色谱法测定底质中 25 种易挥发性有机物的方法,通过双柱分析,获得了满意的结果。

2.1.2 吹扫-捕集法和 GC/MS 联用

使用多孔聚合物在常温下富集大气中的有机污染物,热解析后分析,具有操作方便、快速、加标回收率高等优点。张荣贤等^[11]使用自制的吹扫-捕集装置,用 Tenax GC 采样管在常温下富集大气中的有机污染物,热解析进样,GC/MS 联用,分析了大气中 40 种挥发性有机污染物,主要为苯系物和挥发性卤代烃。

周雯等^[12]实现了 Tekmar 3000 吹扫-捕集装置与 DB-624 石英毛细管柱、Voyager GC/MS 联用仪的全自动化恒流控制,并测定了饮用水源水中 20 种挥发性有机物,操作简便,结果可靠。刘劲松等^[13]报道了 HP 7695 吹扫-捕集装置和 DB-1701 石英毛细管柱、HP 6890 GC/HP 5973 MS 联用,测定饮用水和地表水中 25 种挥发性有机物的方法,准确度、精密度均较好。

2.2 固相微萃取技术

固相微萃取技术(SPME)于 20 世纪 90 年代推出,它集采样、萃取、浓缩、解析、进样为一体,具有

简便、快速、灵敏、准确、重现性好、成本低、不使用有机溶剂等优点。

2.2.1 有机氯化物

在水样中加入 NaCl 有利于萃取有机氯化物,增加水的离子强度,提高极性化合物进入纤维涂层的分配系数,提高萃取效率。张道宁^[14]将顶空固相微萃取与色谱联用,分析了水中有机氯化物。采用 3 种涂层材料——聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚丙烯酸酯(PA)和聚乙二醇-20M(PEG-20M),分别萃取了 12 种有机氯化物,在超声恒温条件下,顶空固相微萃取富集待测物,热解析测定。结果表明,PA 萃取效果较好,耐温性能好,优于 PDMS 和 PEG-20M。

2.2.2 芳烃

用直接进样法和活性炭吸附后洗脱液分析法测定大气中的芳烃,都存在明显的缺点。采用 SPME 技术采集空气中的芳烃,可简便、快速、灵敏地测定,避免了有机溶剂的二次污染。方瑞斌^[15]使用自制的石墨吸附质棒(用石墨炭为基体,加混合粘合剂制成)、固相微萃取装置富集大气中的芳烃,热解析后 GC/FID 分析,吸附能力较高。

2.2.3 硝基苯酚

路鑫^[16]研究了水中痕量 2,4-二硝基苯酚的 SPME 方法。在室温下直接萃取 30 min,纤维探针于 270 °C 脱附 3 min,使用 DB-5 MS 毛细管柱、岛津 QP-5000 GC/MS,可快速、方便地测定。

2.2.4 萘及硝基萘

SPME/GC/MS 法快速测定水中的萘及硝基萘,将萃取、解析、进样结合在一起,与吹扫-捕集法相比,除了可分析挥发性化合物外,还可分析半挥发性化合物。王翊如^[17]采用涂有聚二甲基硅酮的纤维萃取水样中的萘、1-硝基萘、2-硝基萘,解析后用 HP-5 毛细管 GC/FID 分析,效果较好。

2.2.5 多环芳烃

李岩等^[18]用 PDMS 萃取纤维在快速搅拌下吸附水中萤蒽等 5 种多环芳烃,在 SPME/HPLC 接口处注入甲醇作为解吸剂,HP 1050 HPLC/HP 1046A 编程荧光检测器测定。

2.2.6 农药

六六六、DDT 是有机氯杀虫剂,在环境中难以降解。杨红斌^[19]采用 SPME 技术萃取降雨、地表水、海水中的有机氯农药,使用 HP-5 毛细管柱、HP 6890 GC/ECD 测定,富集效率高,测定效果好。

2.2.7 有机汞和有机锡

有机汞一般采用衍生法技术生成挥发性待测衍生物,在进入色谱柱前需经冷阱捕集或有机溶剂萃取富集,既需要复杂的装置,又易造成待测物的污染。采用顶空固相微萃取法,可成功地分离、富集原位化学衍生物产生的挥发性氯化甲基汞等。何滨^[20]用原位氯化物发生和顶空固相微萃取法衍生和富集土壤、底泥样品中的甲基汞、乙基汞、苯基汞,气相色谱/原子吸收光谱联用测定,取得了满意的结果。

有机锡化合物广泛用于聚合添加剂、杀虫剂、灭菌剂和船舶的防锈涂料中。刘稷燕^[21]采用氢氟酸处理的石英玻璃纤维毛细管,对丁基锡化合物有较强的吸附能力和较好的重现性,选择 PDMS 涂层,顶空萃取海水中的丁基锡化合物,HP-1 毛细管柱 GC/FPD 测定,效果较好。

2.2.8 多组分有机物

李攻科^[22]对我国南海珠江口发生赤潮时,海水中有机的种类及相对含量的变化规律进行了研究。用 PDMS 萃取后,将 SPME 插入进样口解析,HP-5 MS 柱、HP 6890 GC/HP 5973 MSD 联用测定,结果表明,海水中含烯、醛、酯、酮、酚、多环芳烃、杂环、有机硫化物等有机物。杨红斌^[23]应用 SPME/GC 法快速、同步分析了饮用水中的挥发性卤代烃及氯苯类化合物,富集、进样、分析全过程仅用 20 min。

2.3 固相萃取技术

固相萃取(SPE)具有高效、快速、有机溶剂用量少、易实现自动化在线分析等特点,在环境化学分析中获得了广泛的应用。SPE 既可作为单纯样品制备技术(离线分析),也可作为其他分析仪器的进样技术(在线分析)。SPE-GC(GC/MS)联用实现了样品前处理和分离分析的优化组合。

2.3.1 多环芳烃

对多环芳烃进行快速、准确地定性、定量,是分析化学的前沿研究领域。与经典的液-液萃取法相比,SPE 具有节省时间、溶剂用量少、不易乳化等特点。贾瑞宝^[24]系统地研究了淋洗剂强度、用量及有机改性剂对固相萃取水中多环芳烃回收率的影响。使用 C₁₈富集小柱、美国 Supelco 公司固相萃取装置萃取水中 4 种多环芳烃,结果表明,极性较小的二氯甲烷和苯的洗脱效果较好;当淋洗剂用量超过 1.5 mL 时,对回收率没有明显影响;加入

20%有机改性剂可明显改善多环芳烃的回收效果。

2.3.2 农药

张洪兰^[25]采用国产 C₁₈柱萃取血样和尿样中的氨基甲酸酯类农药,使用 HP 1050 HPLC/HP 1040 二极管矩阵检测器,测定了体液样品中的灭多虫、速来威、残杀威、西维因、叶蝉散、敌草隆、巴沙。孙静等^[26]研究了用国产 GDX-403 或 C₁₈固相小柱同时提取、净化环境和生物检测中常见的 3 类农药(6 种有机磷类、4 种氨基甲酸酯类、5 种拟除虫菊酯类),GC/NPD、GC/FPD、GC/ECD 测定的方法。石利利等^[27]采用自制的 Florisil 土固相萃取、浓缩-高效液相色谱法,测定了环境空气、地面扬尘中痕量的甲磺隆杀虫剂。

2.3.3 多氯有机化合物

董玉瑛等^[28]采用 SPE 和 GC/ECD 离线联用技术,测定了长江南京段水体中 22 种痕量的多氯有机化合物(PCOCs),包括 6 种多氯联苯和 16 种有机氯农药,各组分回收率大多高于 60%。

2.3.4 酚类

采用 SPE 法,结合 HPLC/紫外检测器,无需衍生化即可良好地分离、检测水中的酚类化合物。贾瑞宝等^[29]使用 Supelco 公司 12 样位的 SPE 真空提取装置(C₁₈柱)富集水中的酚类化合物,使用 HPLC/紫外检测器,测定了 11 种酚类化合物,主要为氯酚类和硝基酚类。

2.3.5 空气中的卤代烃

张莘民等^[30]采用活性炭小柱萃取富集环境空气中的氯仿、四氯化碳、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷等 5 种卤代烃化合物,使用 HP-5 石英毛细管柱、HP 6890 GC/ECD 测定,获得了满意的结果。

2.4 半渗透膜采样技术

半渗透膜装置(SPMD)是一种被动式采样技术,具有模拟生物富集有机污染物的特性,克服了生物监测存在的缺点,具有环境整体的代表性,可实现长期连续监测。SPMD 对亲脂性有机污染物具有富集倍数高、样品前处理简单、易于保存、重现性好等特点,可用于研究有机污染物在空气、生物、水体中的分布和迁移规律,以及与有机污染物相关的生态毒理实验^[31]。

[参考文献]

[1] 柳庸行. 气相色谱在环境监测分析中的应用[M]. 北京:中国

- 环境科学出版社,1989.
- [2] 张莘民. 高效液相色谱法在环境监测中的应用[J]. 中国环境监测,1991,7(1):46-51.
- [3] 张莘民. 色谱法在环境监测领域中的应用[J]. 色谱,1992,10(3):141-145.
- [4] 美国公共卫生委员会. 空气采样与分析方法[M]. 线引林主译. 北京:人民卫生出版社,1982.
- [5] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第3版,北京:中国环境科学出版社,1989.
- [6] 陈全虎. 吹扫-捕集气相色谱法测定水中的挥发性卤代烃[J]. 中国环境监测,1998,14(4):20-22.
- [7] 张莘民. 吹扫-捕集/气相色谱法测定水中5种挥发性卤代烃[J]. 分析化学,2002,30(4):503.
- [8] 陈全虎,任艳萍. 吹扫-捕集/大口径毛细管柱气相色谱法测定水中苯系物[J]. 中国环境监测,1999,15(特刊):81-82.
- [9] 唐访良. 环境空气中丙烯酸乙酯的气相色谱法测定[J]. 环境监测管理与技术,2000,12(2):25-26.
- [10] 应红梅. 吹扫-捕集气相色谱法测定底质中易挥发性有机物[J]. 环境污染与防治,1999,21(5):43-46.
- [11] 张荣贤,陈全虎. GC/MS法测定大气中挥发性有机污染物的研究[J]. 中国环境监测,1999,15(特刊):69-72.
- [12] 周 雯,刘建琳,胡冠九. GC/MS测定饮用水源水中挥发性有机化合物[J]. 中国环境监测,2000,16(特刊):56-60.
- [13] 刘劲松,傅 军,金旭忠. 吹扫-捕集法和气相色谱/质谱联用测定饮用水和地表水中挥发性有机污染物[J]. 中国环境监测,2000,16(4):18-22.
- [14] 张道宁. 固相微萃取与色谱联用方法分析水中12种有机氯化物[J]. 分析化学,1999,27(7):768-772.
- [15] 方瑞斌. 新型固相微萃取-气相色谱法分析大气中的芳烃物质[J]. 分析化学,1998,26(8):1029-1032.
- [16] 路 鑫. 固相微萃取/气相色谱/质谱联用测定水中的2,4-二硝基苯酚[J]. 色谱,1999,17(2):130-133.
- [17] 王翊如. 固相微萃取与气相色谱/质谱联用快速监测水中的蔡及硝基蔡[J]. 分析化学,1998,26(2):133-136.
- [18] 李 岩,张晓永,徐瑞泽. SPME/HPLC对水中多环芳烃的定量分析[J]. 环境化学,2000,19(4):382-384.
- [19] 杨红斌. 固相微萃取-毛细管气相色谱法快速分析水中有机氯农药[J]. 理化检验,1999,35(3):103-105.
- [20] 何 滨. 固相微萃取毛细管气相色谱-原子吸收联用技术测定环境样品中的有机汞[A]. 第十二次全国色谱学会报告会文集(中)[C]. 杭州:中国化学协会、色谱委员会,1999. 505-506.
- [21] 刘稷燕. 顶空固相微萃取-毛细管气相色谱火焰光度检测法测定海水中甲基锡化合物[A]. 第十二次全国色谱学会报告会文集(中)[C]. 杭州:中国化学协会、色谱委员会,1999.
- [22] 李攻科. SPME-GC-MS联用快速检测赤潮海水中的有机物[J]. 环境化学,2000,19(1):73-78.
- [23] 杨红斌. 固相微萃取-毛细管气相色谱法快速同步分析水中挥发性卤代烃及氯苯类化合物[J]. 中国环境监测,2000,16(4):23-26.
- [24] 贾瑞宝. 用固相萃取技术富集水中多环芳烃[J]. 色谱,1997,15(6):49-50.
- [25] 张洪兰. 用固相提取和高效液相色谱法分离检测生物体液中7种氨基甲酸酯类农药[J]. 色谱,1997,15(5):442-444.
- [26] 孙 静,刘 耀,封世珍. 固相萃取法提取净化生物检测中三类农药的实验研究[J]. 环境化学,1995,14(3):221-225.
- [27] 石利利,陈良燕,徐亦钢. 固相萃取净化高效液相色谱法测定环境污染空气中的甲磺隆[J]. 中国环境监测,1999,15(6):21-23.
- [28] 董玉瑛,孙 成,王晓栋. 固相萃取技术在水体有机物分析中的应用[J]. 环境科学进展,1999,7(4):83-90.
- [29] 贾瑞宝,陈家全,周维芳. 水中酚类污染物的固相萃取富集与液相色谱分析[A]. 第十二次全国色谱学会报告会文集(上)[C]. 杭州:中国化学协会、色谱委员会,1999. 194-195.
- [30] 张莘民,徐 朝. 气相色谱法测定环境空气中的卤代烃[J]. 中国环境监测,2002,18(特刊):60-63.
- [31] 范元中,张莘民. 半渗透膜采样技术在有机污染物监测中的应用[J]. 环境监测管理与技术,2003,15(2):14-16.

本栏目责任编辑 姚朝英

简讯·

江苏省环保厅颁发《关于加强环境监测工作充分发挥环境监测监督管理职能的意见》

2003年9月30日,江苏省环保厅颁发了《关于加强环境监测工作充分发挥环境监测监督管理职能的意见》(苏环监[2003]29号),要求各级环保局进一步加强对环境监测工作的领导,充分发挥环境监测的监督管理职能,保证准确、及时、全面地掌握全省环境质量和生态环境变化状况;并按照江苏省人事厅、江苏省环保厅《关于在全省环保系统加强人事管理全面提高人员素质的几点意见》,切实抓好环境监测队伍建设,把好人员的“入口关”,保证环境监测人员的文化结构和专业技术水平,全面提升环境监测队伍的素质。

摘自中国环境监测总站《环境监测信息简报》2003年第10期