

环境分析化学发展战略研究

倪哲明 洪水皆 金祖亮

景世廉 单孝全 黄骏雄

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

金龙珠

(国家自然科学基金委员会, 北京, 100083)

摘 要

环境分析化学是环境化学的一个重要分支, 本文报导环境分析化学的研究领域、对象, 国内外研究工作的的发展趋势以及环境分析方法和环境监测仪器等, 近年来, 在污染物的超痕量分析、环境标准参考物的制备以及环境分析监测技术自动化方面都有较大的进展, 对推动研究污染物的来源、毒性和含量, 为最终控制和改造环境起到了推动作用, 环境科学的发展在一定程度上依赖于环境分析化学所取得的成就。

在研究国内外工作动向的基础上, 我们提出了环境分析化学的中近期研究方向, 其中包括有机污染物和元素化学形态定值的环境标准参考物质、无机毒物的形态分析、分析技术的联用、有毒污染物的系统分析、我国优先监测污染物名单的制定、新型采样器, 以及监测技术自动化研究等方面, 以供从事这方面工作的领导和科研人员参考。

关键词: 环境分析化学, 发展, 战略

环境分析化学 (Environmental Analytical Chemistry) 是研究如何运用现代科学理论和先进实验技术来鉴别和测定环境污染物及有关物质的种类、成分与含量以及化学形态的科学, 是环境化学的一个重要分支学科, 也是环境科学和环境保护的重要基础学科。人们为了认识、评价、改造和控制环境, 必须及时地了解引起环境质量变化的原因和程度, 就要对环境 (包括原生环境和次生环境) 的各组成部分, 特别是对某些危害大的污染物质的性质、来源、含量及其状态, 进行细致的分析和监测。为此, 应用了现代分析化学中的各项新理论、新方法、新技术, 且引进了近代化学、物理学、数学、生物学、地学和其他技术科学的最新成就, 定性定量地研究环境问题。从而建立了环境分析化学, 亦常被简称为环境分析。

环境分析化学研究的领域非常广, 对象又相当复杂, 包括大气圈、水圈、土壤-岩石圈和生物圈内污染物质的分布、循环、形态、反应和归宿, 控制与治理环境污染, 评价环境质量优劣, 探索环境因素与人体的关系等方面, 环境分析都起着侦察兵的先锋作用。例如: 二十世纪五十年代日本公害事件——痛痛病和水俣病, 曾惊动了全世界。为了寻找痛痛病的病因, 经历了十一年之久, 最后还是由环境分析化学工作者应用光谱分析法检查出患区的河水含有铅、镉、砷等有害元素。继而用元素追踪的手段, 分析患

区的土壤和粮食,发现铅、镉等含量偏高。以后又进一步对痛痛病患者的尸骨进行光谱定量分析,发现骨灰中锌、铅、镉的含量高得惊人。为了确定致病因子,又以锌、铅、镉分别掺入饲料喂养动物,在动物身上进行元素的追踪分析,配合病理解剖,最后证实了镉对骨质的严重危害性,揭开了痛痛病的病因之谜。与此类似,日本渔民的水俣病是由于汞污染引起的这一事实,也是通过对元素的追踪分析确定的。由此可见,每一污染事件的解决,都与环境分析工作者的努力分不开的,如今已知癌症发病率同环境污染相关,但其病因有待环境分析工作者与其他科学工作者密切合作,共同解决。综上所述,环境分析化学已渗透到环境科学的各个领域,对国民经济建设和生命科学的研究都起着重要作用,在某种意义上讲,环境科学的发展依赖于环境分析化学的发展。

1. 环境分析化学的发展概况

二十年来,国际上有关环境分析化学的发展很快,英国分析化学文摘 (Analytical Abstracts)自1969年开辟了空气、水、废弃物的文摘专栏以收录有关环境分析的论文文摘以来,每年所收录的环境分析论文总数逐年增加,1969年收录为323篇,至1979年已增至1082篇,十年增加了三倍多。为了了解近十年来的发展情况,我们研究了1979年至1988年该刊新收录的有关环境分析的论文总数约1.47万篇。从1980年以来每年发表的论文保持在1.4—1.6千篇之间。其增长速度约为1969年的五倍。从环境分析所发表的论文增长速度也可以看出环境分析在国际上是很受重视的。其中以水质分析的论文所占的比例最大(约5.7千篇),其次为大气分析(约3.6千篇)。有关环境分析仪器的研制和技术所发表的论文总数为880篇,可见环境仪器的研制也是很受重视的。综述性和一般性论文共计619篇,环境无机分析方法的研究论文1700篇,环境有机分析方法的研究论文约600篇,环境生化分析方法的研究论文413篇,环境农业污染分析的研究论文338篇,食品污染分析方法的研究论文102篇,这些论文在环境分析化学的各个学科的比例为:无机分析基本上以分光光度法和原子吸收光谱法为主,其次为电化学分析法、离子色谱法和荧光光度法及等离子体发射光谱法等。有机分析则以气相色谱法和高效液相色谱法为主,其次为气相色谱-质谱法和薄层分析法。

世界各国所发表的有关环境分析化学的论文总数的比例顺序约为:美国>日本>联邦德国>苏联>英国>加拿大>中国>澳大利亚>法国>意大利>印度。我国由于语言上的问题,因此以英文发表的论文较少,所以收录进分析化学文摘的数量相对也就少些,只占论文总数的百分之一至三左右,当然这和论文的质量和水平目前还不太高也有关系。为了缩短与先进国家的水平差距,建议国家基金委员会应该重点资助一些较有水平的研究单位和高等院校进行一些开拓性的基础研究。

环境分析化学研究对象广,污染物含量低,因此分析手段必须灵敏而准确,选择性好,速度快,自动化程度高。环境分析化学已由元素和组分的定性定量分析,发展到复杂样品的组成进行价态、状态和结构分析,系统分析,微区和薄层分析。环境分析化学家为了解决面临的任务,动用了现代分析化学的几乎所有的测试技术和手段。

现将近年来国际上在环境分析化学中常用分析方法的最佳检测极限列于表1。

2. 环境无机分析

研究内容主要有环境污染分析方法及其标准化的研究,标准参考物质的研制,痕量

表 1 环境分析化学分析方法最佳检测极限
Table 1 Optimum detectable limit of method for
environmental analytical chemistry

分 析 方 法	检测极限(g)	分 析 方 法	检测极限(g)
重量法	10^{-9}	质谱法	10^{-15}
容量法	10^{-9}	原子吸收光谱法(火焰激发)	10^{-10}
分光光度法(包括紫外, 可见红外)	10^{-9}	原子吸收光谱法(无火焰激发)	10^{-14}
荧光法	10^{-12}	火焰光度分析	10^{-10}
化学发光法	10^{-12}	电子能谱	10^{-18}
催化分析法	10^{-13}	电子探针	10^{-15}
流动注射分析法	10^{-9}	X-射线荧光光谱法	10^{-9}
离子选择性电极法	10^{-9}	放射性同位素分析法	10^{-10}
极谱法	10^{-9}	中子活化分析法	10^{-14}
阳极溶出伏安法	10^{-12}	气相色谱法	10^{-12}
库仑分析法	10^{-9}	痕合物相色谱法	10^{-14}
发射光谱法	10^{-10}	液相色谱法	10^{-10}
激光光谱法	10^{-14}	离子色谱法	10^{-9}
火花源质谱法	10^{-14}	薄层色谱法	10^{-9}

和超痕量分析, 形态分析, 自动分析和联用技术等方面。

2.1 国外研究工作的现状及发展趋势

(1) 分析方法标准化和环境标准参考物质

分析方法标准化是环境分析监测的基础和中心环节, 环境质量评价和环境保护规划的制定和执行, 都要以环境分析数据作为科学依据, 这就要求有标准的分析方法以保证分析数据的可靠性和准确性。例如, 美国为了使环境分析数据可靠和准确, 使全国各环境监测化验室的操作符合规程, 对分析方法的标准化和对各种监测仪器进行质量评价极为重视。近三十年来, 国际上研制了各种环境标准参考物质, 用以传递量值, 保证测量结果的一致性。环境标准物质是经过仔细表征的均匀物质, 其物理化学性质及其主体和痕量成份已经用准确可靠的方法进行过测定。它可以监控测量的准确性, 检验分析方法和仪器的可靠性及各个实验室之间的误差, 确保分析结果准确无误, 从而为治理环境污染和制定环境对策提供可靠的数据。

标准参考物质的研究工作在发达国家十分重视。美国国家标准与工艺所(NIST, 原美国国家标准局)已有八十多年的历史, 是美国全国标准物质研究、生产和鉴定的中心^[1,2]。由它研制和管理的标准物质占美国标准物质数量的90%以上。在1966年以前标准参考物质主要是主体成份的定值, 为采矿、生产原料和原料加工服务。1969年以后标准参考物质已增加到500多种, 范围包括计算机工艺、法医科学和放射性药物, 近年来已发展到环境和临床方面。该所每年向一万个以上的用户发售60个类别1000多种标准物质达3—4万件, 除了向美国用户发售外, 还向国外用户提供产品。随着标准物质生产和使用的发展, 标准物质的品种和数量越来越多。因此, 标准物质的组织和协调工作也日益显得重要。许多国家都先后建立了自己的标准物质管理机构并在国际范围内开展了合作。在以往九年中国际标准化组织(ISO)促进了各国间的交流与合作, 美国国家标准与工艺研

究所和国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC)、国际原子能委员会 (IAEA) 和日本公害研究所 (NIES) 等均有合作计划。

近二十年来所研制的近百种环境标准参考物质大部分是提供痕量元素的定值数据, 这些数据都是在100级洁净实验室中得到的^[9]。由于超灵敏分析方法如中子活化、石墨炉原子吸收、同位素稀释质谱、等离子体质谱、色谱-质谱、电分析等的发展, 使环境标准物质的定值工作成为可能。美国国家标准与工艺所研制的环境标准参考物质如果树叶、水、大气飘尘、煤、煤飞灰及燃油提供了大量的痕量元素的定值数据, 促进了新的分析方法的研究。该所还发展了一系列的初级气体标准, 包括含量在300—400 ppm之间的CO₂标准参考物质。

八十年代提出的迫切任务是研制有机污染物的标准参考物质^[4]和一定形态的组份。国家标准与工艺所已研制成功有PCB定值数据的油 (SRM 1581) 和可产生一定量PAH的城市飘尘 (SRM 1649)。加拿大国家研究委员会 (Canadian Research Council) 制订了海洋分析化学标准规划^[9], 自1970年以来研制了标准参考物质25种, 定值范围包括痕量金属、有机物和一定形态的金属如甲基汞和丁基锡。这个规划的实施发展了可靠、灵敏和快速的新方法。日本国立公害研究所正在研究鱼中有机锡的定值。这类工作需要用多种分离和分析手段测定和表征痕量有机化合物和不同形态的金属, 任务是相当艰巨的。

(2) 痕量和超痕量污染分析方法的研究

环境科学研究已向纵深发展, 对环境分析提出的新要求之一就是常需检测含量低达 10^{-6} — 10^{-9} g (痕量级) 和 10^{-9} — 10^{-12} g (超痕量级) 的污染物质, 以及研究制订出一套能适用于测定存在于大气、水体、土壤、生物体和食品中痕量和超痕量污染物的分析方法。例如, 已测定太平洋中心上空中铅的含量为1 ppb, 南北极则低于0.5 ppb, 南极洲冰块中的DDT含量为0.04 ppb, 雨水中汞的平均含量为0.2 ppb, 人体中铀的平均含量为1 ppb。这些成果的取得都是依靠痕量或超痕量分析技术来完成的。加强对新的高灵敏、选择性好而又快速的痕量和超痕量分析方法和分析技术的研究, 特别是对超痕量的“三致”物质的监测分析方法的研究, 将成为今后环境分析化学的研究方向之一。

(3) 污染物的价态与形态分析方法的研究

研究污染物的起源、迁移分布、相反应、转移机制、最终归宿和污染效应, 制定环境标准, 确定治理措施, 监测污染状况等, 仅测定元素的总量是不够的, 既不能反映环境质量的真实面目, 也无法确定污染物的毒性效应。因为化学污染物的存在状态和结构决定它们的性质, 例如, 铬的毒性与其存在价态有关, 通常认为六价铬的毒性比三价铬高100倍, Cr(VI)有明显的致癌作用, 但Cr(III)则无致癌作用。2-萘胺比1-萘胺的致癌性要强得多, 又如同一种元素的不同化合物的生物效应和毒性相差很大。因此, 探索污染物的状态和价态分析方法是环境分析化学发展的重要方向。

形态分析是指分析某种元素各别的物理-化学形态, 其总和构成样品的总浓度^[6]。“物理形态分析”包括区分金属的物理性质如溶解态、胶体和颗粒状等, 而“化学形态分析”是指区分各种化学形态如元素、有机形态和无机形态。例如, 在水体中汞可能存在的形态除元素汞外有HgCl₂, Hg(OH)₂, CH₃HgCl, (CH₃)₂Hg以及与复杂有机分子

(腐植酸^[7]、灰黄霉酸)所形成的各种络合物。不同形态的元素性质相差很大,决定着它在环境中的行为与归宿。水体中元素的形态大致可分为两种途径即算法与实验法^[7]。前者应用热力学计算包括金属与络合剂浓度、pH、温度、氧化还原电位与已知的解离与生成常数来计算不同形态的平衡分布,后者则实际测定元素的物理性质与化学形态。由于计算机得到了广泛的应用,用计算机来描述水体中金属的化学形态已有很大的发展^[8]。但是,又因在水体中热力学计算的限制,同时,缺乏平衡模式,确有需要发展可靠的分析方法和分析仪器,可用以直接、精确的测定环境中痕量元素的化学形态,形态分析的实验方法需要符合以下条件即检出极限低($< 1 \text{ ng/l}$)、选择性高(不受样品组份的干扰)、应用范围广(既可用于污染区也能用于非污染区)、无取样损失(挥发损失或吸附于容器表面)、最少量的样品处理与制备步骤(避免样品沾污及待测物的形态变化),并有标准样品可用以校对数据与保证分析质量。由于形态分析比测定元素总量的难度大得多,故需要化学家用各种分析手段从事这方面的研究。

天然水体系中与颗粒物(悬浮物或底泥)结合的金属以前用顺序萃取法分成“可交换”、“与碳酸盐结合”、“与铁-锰氧化物结合”、“与有机物结合”,以及“残留物”等组份^[9],并测定各相间的金属分布,这种方法得到了广泛的应用。但是,近年来有人用合成模拟法证实选择性萃取法区分实际底泥中的“相结合”金属,存在着两个主要问题,即萃取剂的非选择性与萃取过程中微量元素在相间的再分布^[10]。因此,选择性的相分离的研究工作,尚需深入进行。

表面分析技术如X-射线、紫外光电子能谱(XPS, UPS, ESCA)、俄歇能谱(AES)、次级离子质谱(SIMS)、扫描电镜(SEM)、激光微探针质谱(LAMMA)、表面增强拉曼效应(SERS)等可以揭示表面的原子结构和物质的化学组成,提供有关分子表面相互作用的信息,也是表征微粒上污染物形态和分布的有用工具^[11]。用ESCA^[12]和LAMMA^[13]可以表征大气颗粒物组成中各种硫的形态如 $S(+6)$, $S(+4)$, $S(0)$ 以及 $S(-2)$,并能检出各种钙的化合物。用装有同步辐射源的X-射线吸收光谱曾用来区分大气样品中的 ZnO 和 $ZnSO_4$ 等^[12]。土壤组成中的金属含量也可用电子微探针或装有能量色散系统的扫描电镜直接测定其化学形式,这可能是目前所能得到的有关金属形态最可靠的信息^[14]。

形态分析还包括同种金属不同有机化合物的分析。环境中有机化合物的研究是个较新的课题,然而,金属有机化合物在工农业生产中的应用已很久。例如,三丁基锡用于杀虫剂(防腐油漆),用作塑料稳定剂的二辛基锡,用于除莠剂和杀虫剂的甲基肿酸以及作为抗震剂用的四乙基铅等。有的金属在生物圈内由于微生物的作用生成的甲基化合物如甲基汞,除汞以外,文献上也不断出现有关铅、锡、砷和硒的毒性报导^[15]。在西方的土壤和植物中有高含量的硒,紫云英(*Astragalus*)能富集大量的硒,生成对动物有剧毒的二甲基二硒。这些化合物的发现和它们在空气、水、沉积物和生物圈内的生成、转移和归宿已作为一个新的领域来研究。同种元素不同化合物的生物效应和毒性相差甚远,例如,甲基汞的毒性大于苯基汞和乙基汞,海洋生物中的甜菜碱砷(*Arsenobetaine*)的毒性小于甲基砷和无机砷,烷基锡的毒性随烷基的链长增加而减小。因此,必须研究同种元素不同化合物的分离与分析方法。由于这类化合物在环境中的含量很低,分析工作相当

艰巨。

近年来金属有机化合物的分析越来越得到重视。发现了15种砷的金属有机化合物,这些化合物的毒性差别很大^[16]。大气中除四烷基金属化合物外还找到了具有极性和水溶性的 $R_nMe^{(4-n)+}$ ^[17],这些痕量化合物的分离和鉴别更是困难。目前,国外应用各种联用手段进行分离和测定,如色谱(高压液相色谱、气相色谱、电泳、离子色谱、薄层层析)和质谱、原子光谱(原子吸收、原子发射、原子荧光)以及等离子体质谱研究了水系和生物环境样品中金属有机化合物的表征与它们在生物圈内的生成和转移以及在环境中的危害。

(4) 环境分析监测技术连续自动化的研究

环境分析监测已逐渐由经典的化学分析过渡到仪器分析,由手工操作过渡到连续自动化的操作,七十年代以来,已出现每小时可连续测定数十个试样的自动分析仪器,并已正式制定为标准分析方法。

目前已有许多新仪器、新技术可以实现连续自动化,例如,相关光谱技术、红外光谱技术、荧光技术等遥测技术是自动化程度较高的监测技术,可以定点、流动连续监测,也可以全球性的跟踪测量,更深入、更全面综合了解污染物的传递、转移过程,提供更多的环境信息,大大地提高了分析能力和研究水平。

此外,还有光度分析、离子选择性电极、X-射线荧光光谱,原子吸收光谱、气相色谱、高效液相色谱、流动注射分析等自动化分析方法及相应的仪器,特别是流动注射分析法,分析速度可达每小时200多个试样,试剂和试样的消耗量少,仪器的结构简单,比较容易推广,是近年来发展较快的方法之一。

(5) 多种方法和仪器的联合应用研究

近年来在环境污染分析中,已由分析痕量的污染的成分向价态分析、形态分析和向微区表面分析方向发展,在宏观方面向连续自动分析和遥感方向发展,应用单一种仪器或方法已很难于解决这些复杂的分析问题。例如,气相色谱、高效液相色谱是良好的分离技术,但对测定某些污染物,其灵敏度不高,而原子吸收光度法的灵敏度和选择性都比较好,但对污染物的状态与结构则不能提供任何信息,若将这两种方法和仪器联用,就可以发挥两者的特长,又可相互补充,相互促进,就可以解决当前环境分析中的许多难题。在环境污染分析中还常采用火花源质谱-电子计算机联用、气相色谱-微波等离子体发射光谱联用、色谱-红外光谱联用、色谱-原子吸收光谱联用、发射光谱与等离子体源联用,以及质谱-离子显微镜组合而成的直接成象的分析仪。这些联用技术若再与电子计算机联合,可以更充分地发挥各种技术的专长提高环境分析方法连续自动化程度,为灵敏、准确、快速地分析环境污染物开辟了新途径,是环境分析化学发展的必然趋势。

(6) 电子计算机在环境分析中的应用研究

电子计算机在现代环境分析化学中的应用,极大地提高了分析能力和研究水平,它是目前环境分析化学国际先进水平的重要标志。在现代化的环境分析实验中,很多分析仪器已采用电子计算机控制操作程序、处理数据和显示分析结果,并对各种图形进行解释。应用电子计算机,可实行分析仪器自动化和样品的连续测定,如配备有电子计算机的 γ -能谱仪可同时测定几百个样中多种元素。利用傅里叶变换在计算机上进行计算,既

可提高分析的灵敏度和准确度,又可使核磁共振仪能测得 ^{13}C 信号,使有机骨架结构的测定显现了可能,为从分子水平研究环境污染引起的生态学和生理机制的有关问题开拓了光明的前景。

总之,在环境分析化学中,计算机的使用不单是便于建立环境监测网络的预报和报警,更深远的意义是对环境质量的评价、控制和改造提供依据,并为从分子水平阐明生态学、毒理学等方面的机制,提供新概念、新设想和新理论。

(7) 激光技术在环境污染分析中的应用研究

激光在现代分析中的应用,是环境分析监测赶超世界先进水平的标志。利用激光作为分析化学的光源,已发展了吸收光谱、拉曼光谱、利达(LIDAR)技术、原子和分子荧光光谱、激光光声光谱、高分辨率、高灵敏度、长距离、短时间,如激光光谱的分辨率可达 10^{-4} — 10^{-9}cm ,而最好的傅里叶变换红外仪仅为 10^{-2}cm 。应用利达(LIDAR)激光光谱可不取样直接测出大面积大气中含有2—3ppm的十种成分,采用激光闪光光谱已可测定毫微秒或微微秒短寿命分子的吸收光谱,这对于研究光化学烟雾生成机理中的某些短命的中间体和游离基具有一定的意义。又如,应用激光技术将荧光分析和光纤结合起来,测定1km深的地下水中的污染物质灵敏度可达10ppb。总之,随着激光基础理论研究的进一步发展,激光技术必将进一步改变环境分析化学的面貌。但目前,我国在这方面的研究工作较为薄弱,应该大力加强这方面的研究。

激光遥测装置在美、日、英、联邦德国、瑞典、法国、加拿大等国家已成为地面固定监测站的一种重要辅助手段。随着电子技术、计算机技术、空间技术的进一步发展,很可能在一定程度上逐渐取代一部分地面监测站,甚至发展成为环境污染监测的主要工具。预计光学或分析仪器加上人造卫星及计算机化是今后环境分析监测的发展方向。

2.2 我国环境无机分析化学的现状

我国具有一支人数众多和一定素质的环境无机分析化学队伍,在上述所讨论的领域约在不同程度上开展了研究工作,在某些分支领域取得了达到或接近国际先进水平的成果。

为适应环境保护和环境监测工作的需要,1987年修订了我国的“环境污染分析方法”,所选用的分析方法都具有灵敏、准确、可靠和简便等特点。1989年修订了“水和废水监测分析方法”,使该书的某些方面接近美国第15版“水和废水标准检验法”(1980年)的水平。

在国内,1980年以来开展了环境标准参考物质的制备、分析和定值工作。目前国家一级环境标准参考物质有河流沉积物、煤飞灰、土壤、桃叶、茶叶、贻贝和各种水标准样品。但品种和数量均不能满足我国环境科学研究工作的需要,特别是缺少有机物和形态分析定值的环境标准参考物质。

痕量和超痕量污染物分析研究工作也日益引起人们的重视。流动注射在线分析技术将在有效富集待测成份、分离除去干扰基体和快速测定等方面发挥其重要作用。

应用热力学和动力学数据、模糊数学概念和计算机科学描述水体中元素存在的化学形态,应用实验科学研究固体环境样品中元素存在的化学形态,应用各种仪器联用技术以分离和测定环境中甚至生物体内有害元素和营养元素的化学形态等方面都取得了一定程度的进展。

表面分析技术能够揭示表面的原子结构和物质的化学组成,提供分子-表面相互作用的信息,以及污染物在颗粒表面的化学形态。国内已建立了表面分析开放实验室。

但必须清醒地看到我国环境无机分析化学的研究水平从总体上看还是相当落后的,与发达资本主义国家的差别还是很大的。其主要原因是:

(1) 环境无机分析化学(更确切地说是环境分析化学)具有多学科交叉的性质。分析化学家不仅要求有坚实的化学基础,而且要求懂得物理学、生物学、数学和计算机科学以及自动化等等相邻学科的知识。分析化学家要具有在多学科协同作战中提出问题和解决问题的能力。而不是以往单纯地为别人提供数据。以这种标准来衡量我国的分析化学研究队伍和大学分析化学教育,显然要作坚持不懈的长期努力。

(2) 研究队伍没有作合理的分工。基础研究队伍与提供分析服务的常规分析队伍混杂。

(3) 研究经费严重短缺。因此,对分析化学有重大推动作用的基础研究课题和高新技术的跟踪无法开展。研究设备日益落后,新设备无法补充,极大地影响研究工作的水平。

2.3 环境无机污染分析的中近期研究方向

(1) 开展有元素化学形态定值的环境标准参考物质的研制。

(2) 开展环境中无机毒物(金属和无机非金属元素)的形态和价态研究。

(3) 加强环境污染新分析方法及其方法标准化的研究,特别应加强对大气、生物样品、固体废弃物、土壤等样品的分析方法的研究。

(4) 加强对环境中痕量和超痕量污染物的分析技术和分析方法的基础研究,特别是探索与人体健康有关的无机污染物质的超痕量分析方法的研究。

(5) 开展环境分析监测技术连续自动化和计算机化的研究,特别是对近年来发展较快的流动注射分析和化学传感器等易于推广普及的分析技术和新方法的研究。

(6) 开展激光技术在环境污染分析监测中的应用,激光荧光、光导纤维和激光遥测等领域的研究。

(7) 开展环境中污染物的采样、保存、前处理和分离富集技术的研究,特别是轻便型和自动连续采样仪器的研制和新的溶样方法如微波溶出法的研究。

(8) 开展多种方法和仪器的联合使用技术的研究,如色谱的分离技术与光度分析、荧光分析、原子吸收光度分析、电化学分析等检测技术联用的研究。

(9) 开展对全球性无机污染物质(如N, S, P等元素)以及酸沉降物等成分的超痕量分析方法分析技术的研究。

(10) 开展生态环境分析方法的研究(特别是与农业污染有关的有毒化学品的分析方法的研究)。

(11) 开展环境中放射性核素的分析监测方法的研究。

(12) 开展生物监测分析方法的研究。

3. 环境有机分析

3.1 环境有机分析化学的特点

在各种有害化学物质中,有机化合物占了绝大多数。在美国投入生产的有机化学品

达数万种。合成有机化合物的产量自五十年代至今, 每十年增长一倍, 并每年都有大量的新产品投入生产^[18]。因此, 环境有机分析在环境分析中占有相当大的比重和十分重要的作用。环境有机分析化学的研究对象特点是:

(1) 样品来源广泛, 有空气、水(包括地表水、地下水、海水、排放废水)、沉积物、土壤、固体废渣、生物体及其代谢物等。

(2) 样品组成复杂, 人类生产与社会活动和自然界的生物体代谢过程不断向周围环境排放各种有害化合物, 环境样品中往往含有数十至数百种不同化合物, 有机污染物的异构体多, 异构体之间的毒性差别大, 增加了样品的复杂性, 即使在通常认为比较洁净的饮用水中, 往往可以检出上百种有机污染物。

(3) 样品中分析对象的含量低, 环境分析中的有害化合物的含量一般都在ppm至ppb级水平。随着对各种污染物的危害性认识的逐步深化, 对其检测极限的要求也随之提高。

(4) 样品的稳定性差, 有机污染物在环境介质中可能会发生溶解、沉淀、吸附、氧化、还原、光解、水解、生物降解等变化, 因此样品的采集受时间、地点、气象条件的影响。储存条件(容器性质、温度、避光条件等)也会影响样品的组成和浓度。

根据环境有机分析研究对象的上述特点, 对分析方法的要求是: (a) 方法的适用范围广, 要求能满足不同来源的环境样品; (b) 方法的选择性好, 避免大量基质物质的干扰; (c) 灵敏度高, 满足ppm至ppb级甚至更低的检测极限; (d) 合理的样品预处理。由于环境样品的复杂和不稳定, 要求在仪器分析之前有合理的稳定、萃取、净化、预分离、浓缩等预处理步骤, 这些预处理过程往往在分析中起重要作用, 有时还是分析成功的关键。

3.2 国内外现状和发展趋势

(1) 分析方法

色谱法是应用最广泛和最重要的分析手段, 目前国内外应用于环境有机分析的方法主要有各种色谱法^[19], 包括: 气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)、薄层色谱(TLC)和超临界流体色谱(SFC)、分子光谱法〔质谱(MS)、核磁共振(NMR)、红外光谱(IR)、紫外光谱(UV)、荧光光谱(Flu)等〕、分光光度、比色、电化学, 以及色谱和光谱的联用技术。表2是近几年刊登于“Analytical Abstract”^[20]中环境有机分析文献中所采用的分析方法的统计数字。数据表明: 色谱法是环境有机分析中采用最多的技术, 占有机分析的64—82%, 并有逐年上升的趋势。这是因为根据环

表2 刊登于《分析文摘》中环境有机分析文献统计

Table 2 According to literature statistics environmental organic analysis in analytical abstract

年 份	1980	1983	1986	1989
色谱法占有机分析方法的比率(%)	64	70	80	82
GC法占色谱法的比率(%)	76	71	71	68
HPLC法占色谱法的比率(%)	15	23	24	30

境分析化学的特点和要求,在目前所有分析技术中,色谱法是最理想的选择之一。色谱法的特点是分离效率高、灵敏度高、选择性好、适用范围广、分析速度快。在GC, HPLC, TLC和SFC等四种色谱技术中,它们的应用范围有相当程度的重叠,但是,它们都有各自的特点^[21], GC是应用最多的方法,占有关系谱法文献的70%以上,它的特点是高的分离效率和高的分离速度,其中毛细管气相色谱发展为迅速,熔融石英毛细管的应用解决了毛细管柱操作使用的可靠性,化学键合交联的固定相克服了柱流失的问题,采用无分流进样和柱上进样技术进一步解决了柱容量小和不稳定试样热分解等困难。用于GC的检测器通常有氢火焰(FID)电子捕获(ECD)、氮磷检测器(NPD)、热导(TCD)、光离子化(PID)和火焰光度检测器(FPD)。其中以FID和ECD应用为最多。但是,对于占化合物总数70%以上的低挥发性、高分子量和热不稳定的化合物而言,气相色谱就不及液相色谱应用得多了,从表2的统计数据可以看到高效液相色谱方法的比例从1980年的15%增加到1989年的30%。随着高效液相色谱仪器的普及,在环境有机分析化学中的应用将越来越多。目前,液相色谱柱的填料向更小的颗粒度(3 μ m)发展,提高了柱的分离效率,小管径和微管柱的HPLC使其与MS联接口容易实现, HPLC的在线净化(on-line clean up)和预浓缩,以及柱后反应检测,简化了前处理步骤和扩大了HPLC的应用范围,是目前迅速发展的技术领域,而在气相色谱技术中是不易实现的。在环境分析中,最常见的检测器是紫外检测器(UV)、电化学检测器(EC)和荧光检测器(Flu)。但这些检测器都是对于某些特性化合物才适用(即分别是具有紫外吸收、电化学活性和荧光性能)。目前,在HPLC中具有发展前途的技术是研制气相色谱类的检测器,如通用型的HPLC-FID,和对特殊元素灵敏的HPLC-ECD, HPLC-PID, HPLC-NPD和HPLC-FPD等^[22],这类液相色谱系统在环境中的农药分析应用最多,但目前尚无商品出现。超临界流体色谱兼有GC和HPLC的优点,由于流动相处在超临界状态,溶解能力大于气态的流动相。因此,能分析挥发性低,遇热不稳定和分子量大的有机污染物。另一方面,溶质分子的传质速度比在液相色谱中快。因此, SFC的柱效率高,分析速度快,在环境有机分析中, SFC被用于样品的预处理,以及分离复杂体系的环境样品。由于SFC易与MS或傅立叶红外(FTIR)联机,应用日趋增多,薄层色谱(TLC)设备简便,操作方便,多用于复杂样品的预分离和预筛选。多维色谱和多型色谱^[21](multidimensional and multimodal chromatography)技术能提供更好的分离和检测效果,通过柱切换和检测器切换技术和不同类型的色谱技术组合,如LC-GC, LC-SFC。根据需要进行组合以达到分离复杂成分和检测的目的。有人预言,这种技术在今后的十年中将会得到普遍的应用。

色谱与各种监测技术的联用是环境分析的主要发展方向之一,尤其是气相色谱/质谱/计算机联用技术是有机分析中应用最多的一种技术^[23],它的优点在于:(a)对保留时间重现性的要求不象色谱分析那样高;(b)进行一次试验全部数据可以收集储存,以后可以随时调用;(c)由于样品组成复杂,对于分离不好的样品峰,利用数据系统仍可进行鉴定和定量分析;(b)质谱图库检索大大提高了分析鉴定的速度和效率、液相色谱/质谱、色谱/富里叶红外光谱、色谱/原子吸收光谱、色谱/质谱/质谱等联用技术在环境有机分析中的应用迅速增长。

对于环境样品的分析人们常常只重视于分析方法的本身, 而对于采样的代表性、储存输送的稳定可靠性, 及前处理的合理性往往不太注意。而这些工作却对最终分析的结果起着举足轻重的作用。一个灵敏的分析方法没有可靠的采样、保存及前处理技术的配合, 即使仪器再现代化、自动化程度再高, 绝对不可能得到可靠的数据。因此这部分的工作近年来得到了环境分析科学家越来越多的重视。

除了传统的索氏萃取、酸碱液-液萃取、柱层析、盐析、超声、离心等前处理技术外, 八十年代在国际上出现了超临界流体萃取法(SFE)和固相萃取法(SPE)。

超临界流体萃取法由于使用高密度的超临界态流体, 具有二个显著的特点: (a) (与液体相比) 扩散系数大, 达到分配平衡所需的时间短, 因此萃取速度快。(b) 与气体相比对溶质分子的作用力强, 很容易使它们从环境样品中溶出, 所以效率高。这种方法与GC或LC联用十分成功, 有时甚至可以对环境样品进行直接测定。固相萃取法采用了规格化的各种类型吸附柱, 配合不同溶剂洗脱, 能有效选择性地对环境样品中被测的成分分离富集起来, 回收率高, 重复性好, 操作比较方便, 所以采用越来越多。

上述几种方法在国外使用得越来越广泛, 但在国内由于种种原因仍未很好开展。

(2) 分析对象

如何在成千上万种有机污染物中选择最有代表意义和必须进行分析研究的对象始终是各国环境科学家的日常课题。早在七十年代, 美国环保局组织许多实验室经过广泛的调查研究, 制定并公布了水中优先监测污染物(priority pollutants)名单^[24], 在名单中所列出的129种污染物中, 有114种是有机物, 这些有机污染物, 根据其性质可分为四类: 碱中性类(包括醚类、胺类、氯化芳香烃类、硝基芳香烃类和多环芳烃类)、酸性类(包括各种取代酚)、挥发性类(包括氯化低碳烷烃类)、农药和PCB类。其他国家如日本、联邦德国、原苏联……等也都有各国自己的优先监测污染物名单。我国科学院和环保局也先后从事“名单”的制定研究, 并已有初步成果。优先监测污染物和与其相应的标准分析方法主要是向日常监测单位提供项目和标准, 但是在简化分析程序, 提高分析灵敏度, 选择性等方面仍有大量研究工作可做。

在上述优先监测污染物中, 多环芳烃(PAH)和有机氯(OCs)两类污染物被称为全球性污染物(global contaminants)^[25], 由于它们在环境中的普遍存在和对生态环境及其人类健康的危害性, 一直受到高度重视。与PAH有关的多环芳烃(NO_2 -PAH), 含O, N, S等的PAH, 和与OCs有关的多氯二苯并二噁英(PCDD), 多氯二苯并呋喃(PCDF), 它们的毒性高, 含量低, 异构体多, 其毒性大小差别悬殊, 因此分析极其困难, 是目前国际上环境有机分析化学的前沿课题。此外与空气污染有关的醛类化合物、低分子有机蒸气、胺类化合物, 与水污染有关的表面活性剂化合物、金属有机化合物等也是环境有机分析的重要对象。

(3) 环境样品的系统分析和生物试验指导下的分离分析研究

除了上述针对环境样品中某些特殊污染物的分析研究之外, 环境科学研究中常常需要全面了解环境样品的整个污染情况, 要求在该样品中所有有机污染物的种类和数量的信息, 这就需要目前广泛采用的“系统分析”方法来完成^[26]。“系统分析”根据样品中污染物的性质或所采用的分离步骤, 将其组分分为若干类, 如挥发性组分、饱和脂肪烃

类组分、酸、碱性组分,以及不同极性组分等,然后进行各种色谱(GC, HPLC…)和色谱联机(GC/MS, HPLC/MS…)分析。

与“系统分析”相似,但更具有针对性的“生物试验指导的分离分析”方法是近年来有机污染分析化学的重要发展方向之一^[27]。流行病学研究指出,人类70—90%的癌症是由于环境中的化学致癌物所引起的,环境样品中的致癌、致畸变、致突变性的成分 is 主要的关心对象,而短期生物试验(Short-term Bioassay)的发展,提供了能在短时间内评价化合物组分的三致特性的可能(如Ames test),这使复杂的环境试样中筛选有毒组分,进一步进行化学分离、鉴定和分析变成了现实。“生物试验指导的分离分析”是短期生物试验和现代有机分析技术发展的结晶,在环境科学研究中将发挥越来越重要的作用。

我国环境分析化学起步晚,相比之下环境有机分析的力量更为薄弱,在研究有机污染物的存在、分布、迁移、转化、归宿、代谢和治理研究中都离不开分析化学,因此说:环境分析化学是环境科学的基础,只有加强环境分析化学研究,才能促进和提高我国环境化学的研究水平。

1989年,中国环境年鉴指出:“我国污染源排放的无机毒物和重金属近年来已基本得到控制,当前人们的注意力集中在有毒有机化学品”^[28]。医学研究证明,对人类健康威胁极大的癌症致病因素中,环境因素占80%,而其中有毒有机物占有毒化学物的95%以上,所以重点加强和支持与人类健康有密切联系的有毒有机物的研究具有十分重要的战略意义。

我国水资源缺乏,在保护和合理使用水资源的研究工作中,有机污染分析化学将会起重要作用。燃煤是我国现阶段的主要能源形式,因此与煤炭燃烧排放有关的污染分析化学有待进一步加强。我国海岸线长,随着国际交往增加和海洋养殖,水产业的发展,海洋环境中的有机污染分析研究急待发展,目前我国在这个领域的工作十分薄弱。

3.3 环境有机分析化学中近期发展方向与目标

(1) 环境有机分析中的色谱方法研究:毛细管气相色谱法、反相高效液相色谱、薄层色谱法和超临界流体色谱法。

(2) 开展联用技术研究分析复杂样品:GC/MS, HPLC/MS, GC/FTIR, HPLC/FTIR, 多维色谱等,建立环境有机污染物的谱图计算机检索。

(3) 对环境样品的搜集、富集、净化、预分离等前处理研究。

(4) 系统分析和生物试验指导下的分离分析研究。

(5) 探索与环境有机污染物有关的生命科学分析研究(DNA加合物)。

(6) 制定我国优先监测污染物名单和优先监测污染物统一分析方法的研究。

(7) 加强对全球性污染物(PAH类和OCs类)的分析研究;开展海洋环境有机分析研究工作。

(8) 开展有机污染物标准参考物质的研制。

(9) 建立有机污染物毒性数据库。

4. 环境分析仪器化

近年来,环境分析仪器取得了迅速发展,尤其是利用新原理的仪器与强有力的计算

机结合, 已引起了分析技术的一场革命。

由环境分析监测仪器的进展引起的环境分析化学的革命有着深刻的内涵。试想, “传统的“湿法”试管分析, 例如, 基于酸碱中和反应的容量分析和基于沉淀原理的重量分析即使一个训练有素的分析化学家, 分析一个样品, 滴定几毫升或沉淀几毫克物质, 至少要几分钟。而且测量灵敏度、速度和精密度受到限制。因为灵敏度取决于体积和重量的测量; 速度取决于分析者技术熟练程度; 精密度取决于选用的化学反应。现代仪器分析可以用少得多的时间, 提供又多又好的分析数据, 并减少了人为因素, 称之为没有试管的分析。

4.1 环境分析监测仪器的特点

环境分析监测仪器迅速发展的动力首先来自环境分析化学本身的需求。环境分析化学的特殊需要造就了环境分析监测仪器的特点。环境化学要求分析监测的是大量基体中浓度越来越低的化学物质; 环境污染物中相当大的一部分具有很强的时间性和空间性, 要求分析监测的化学物质由静态到动态, 由地区性到区域性乃至更大范围的实时监测; 而具有微小差别的污染物质往往具有相差悬殊的环境效应。因此要求与之相适应的灵敏度高、检出限低、速度快、准确性好的环境分析仪器。一种分析仪器和分析方法的全部价值在于它的灵敏度、专一性、速度和分析/价格比。这就是环境分析监测仪器的特点和仪器研制工作者过去、现在和将来致力于解决的研究课题。

4.2 环境分析监测仪器研制现状和发展趋势

4.2.1 检测能力不断提高

随着环境化学的发展, 要求分析、检测的环境物质不仅是ppm级, 而是ppb级, 甚至更低。譬如温室气体甲烷、氧化亚氮、氟里昂等, 在大气中的浓度大多在ppb级、亚ppb级。因此, 研制适于这一分析浓度的高灵敏度的分析仪器是环境分析仪器发展方向之一。

为提高仪器的检测能力, 即提高灵敏度和降低检出测限。国外开展的仪器研究工作可归纳四个方面。新原理、新思想的应用; 强分析光源应用; 新技术应用与新颖设计; 采样富集。

(1) 新原理、新思想应用

目前广泛采用的傅立叶变换技术, 把时间域的图谱测量变换到频率域图谱的测量。例如, 傅立叶变换红外光谱仪与色散型红外分光光度计相比, 无论测量速度或灵敏度都有数量级的增加^[29]。傅立叶变换红外光谱仪无需从狭缝出来的单色光获取红外图谱, 而是在整个扫描时间内同时测定所有频率的信息, 通过光谱叠加增加了能量和信噪比, 因而, 提高了灵敏度。把同样的技术与具有光声池的紫外可见光度计相结合, 比色散型的光度计的灵敏度提高了两个数量级^[30]。把傅立叶变换技术应用于质谱就是傅立叶变换质谱 (FTMS)。这种质谱除了具有灵敏的特点外, 同时具有高分辨率、高质量上限和多通道检测的特点^[31]。

利用物理平稳过程与宽带随机噪声自相关函数差别的相关光谱, 具有测量淹没于噪声中的光信号的能力, 并且还提高了仪器的灵敏度。例如加拿大Barringer Reseach公司研制的COSPEC V型遥测相关光谱仪, 利用天空散射光作为光源测定SO₂, NO₂, 测量结果不受天气变化影响, 检测限为6ppm^[32]。

(2) 强分析光源应用

提高光源强度,研制新型高效光源。到目前为止,能用于分析仪器的强光源是激光、等离子体、同步辐射。例如把激光热偏转光度测定装置作为液相色谱检测器,可检测 8×10^{-8} 消光值,相当于 $5 \times 10^{-13} \text{g}$ 的分析物质^[33]。

又如用一台顺时针圆极化的CO激光器的光声光谱仪,可检测空气中低达 8ppt 浓度的 SF_6 ^[34]。激光光声光度计和激光热透镜光度计都是间接的吸收测量,从理论上讲,两种方法都具有测量低达 10^{-8} 消光值的能力。使用钴-钇铝石榴石脉冲激光器,脉冲宽度为 1.5ns,脉冲能量可达 100MJ。用它测定大气中 Cd, Pb 和 Zn,其检出限低于美国职业安全与健康局标准^[35]。同步辐射所产生的 X 射线可测得 10cm 样品中低达 1ppm 的痕量元素^[36]。当然,这些光源并非每个实验室都具备使用条件,因此不少人从事廉价高能电光源的研制。

(3) 新技术应用与新颖设计

当前较普遍使用的弱信号测量的仪器技术主要是锁相、Boxcar 积分、光子计数器等。

倍增器检测、离子倍增器和光电倍增器可响应于单个离子或光子,因此可检测单个原子和分子^[37,38]。

改进关键部件的设计可提高转换效率。紫外可见分光光度计的反射式螺旋样品池设计大大增加了吸收测量的灵敏度。例如,一根全反射式毛细管样品池,在不增加仪器体积的前提下,其吸收值比普通样品池大 8 倍^[39]。

4.2.2 分析速度不断加快

为了研究环境物质迁移、转化、产生的机理,除了要求大面积实时监测外,还往往要求进行化学反应动力学研究,当然还希望仪器在单位时间里提供更多的有关信息。解决这一要求的仪器研究工作有:

(1) 计算机应用

近代的环境分析监测仪器普遍装备了专用计算机,大幅度地加快了分析速度与精度。化学传感器与计算机的数据采集系统、图像识别技术相结合,可用较少的传感器实现复杂气体成分的实时监测。例如四个电化学传感器,用计算机控制,使每个传感器工作于四种不同的方式,产生出 16 种不同的数据组合,再加图形识别技术,可进行 22 种混合气体 ppm 级实时监测^[40]。

(2) 遥感遥测

利用可调激光器的激光雷达是一类快速测定大面积覆盖范围大气污染的一类环境分析仪器。现时研究的激光雷达主要是激光米氏和拉曼散射雷达、激光诱导荧光雷达、差分吸收激光雷达和激光二极管检测系统。激光二极管检测系统需反射体作为合作目标,测量距离几百米,适于污染源、工厂区等地实时测量。差分吸收激光雷达与其他几种激光雷达相比,应用更普遍,测量的典型值是:距离 3km, SO_2 和 O_3 的浓度是 0.1ppm^[41],还可用于高空 O_3 等物质的探测。散射雷达可探测 30km 以上高空气溶胶和火山释放物,采用光子计数探测器,使得测量灵敏而且可靠。

与摄影技术相结合的航空遥测,是监测大气污染及其造成的植物生态系统变化的一

种经济有效快速方法。这种航测，大多数采用多光谱照相（其中包括热照相）与计算机图像识别系统相结合，这种系统能比较污染物随时间的变化规律，可用于检查区域治理效果。

（3）高速微电子器件应用

利用半导体集成技术，可在一片单晶硅上制成2048个光电二极管，再加上近几年来出现的图像增强器，能把图像信号放大3—4个数量级，因此使得二极管阵列检测器在检测能力上能与光电倍增管相媲美，光谱覆盖范围从200nm到900nm。使用光电二极管阵列的UV-VIS分光光度计在检测速度与提供信息的能力上发生革命性变化。这种检测器件与高速数据采集系统配合，可以以5ns的速度同时采集整个紫外、可见光谱数据，从根本上消除了光谱分析中时间限制因素，使分析化学家可描述动力学实验及电子化学反应瞬态中间体，分辨重叠的色谱峰。所以光电二极管阵列检测器被誉之为分析化学中的“快拍”照相机^[42]。

4.2.3 选择性不断提高

随着环境化学的发展，人们认识到毒性和污染物质形态之间的关系，要求识别、区分复杂结构物质之间的微小差别，要求仪器测量结果具有专一性，也就是要提高选择性和分辨力。这种专一性，对化学传感器来说就是选择性；对光谱仪器来说就是消除光谱、基体干扰与背景校正能力；对色谱来说就是检测器的选择性；对质谱来说就是分辨率。

（1）寻找高效分离技术

仪器分辨能力的增加，就是信息量的增加。使用毛细管的气相色谱，相对于填充柱色谱，分辨率改进了几个数量级。液相色谱仪由于采用高压泵、高效固定相，其分离效果与毛细管相当。介于GC与HPLC之间的SFC无论分辨能力和分析速度与HPLC相比都有数量级的增加。而一个气相色谱峰，就可能对应若干个红外图谱。一种高质量的化合物（如10,000道尔顿），利用高分辨的质谱可望达到分辨率 10^6 ^[43]。当电泳从凝胶板移到毛细管中之后，发生了奇迹般的变化，分析灵敏度提高到 10^{-19} mol/l，分离效率达百万理论塔板数。

（2）寻找高效选择性物质

进入八十年代以来，利用多种物理量和选择性物质的化学传感器的研究得到迅速发展。化学传感器主要有热传感器、质量传感器、电化学传感器、光学（光纤）传感器等。它们分别利用化学反应产生的热、质量、电位、电流、电导、电阻、光的变化实现化学物质的测量。但无论哪种传感器，最基本的研究课题是它们的选择性。但到目前为止，无论使用哪种选择性物质，最优良的选择性来自生物学。例如酶传感器、免疫化学传感器、微生物传感器、细胞传感器和组织传感器。这些生物传感器具有识别复杂分子结构微小差别的能力，具有高度的选择性。

（3）研究新的消除干扰技术。譬如原子吸收分光光度计中的Zeeman效应、S-H效应的应用，以及氘灯校正中元素灯与氘灯信号时序排列技术等。

4.3 我国环境分析监测仪器研制现状

我国环境分析监测仪器研制起步较晚，但由于国家对环境保护工作重视，仪器研制与生产从无到有，得到了发展。从仪器研制发展趋势看，是为了满足国内环境化学发展

需要,所追求的是灵敏、高速和选择性。例如早期研制的基于库伦法的 SO_2 分析仪、 NO_x 分析仪和 O_3 分析仪,到目前广泛使用的紫外荧光 SO_2 、 H_2S 分析仪、化学发光 NO_x 分析仪、 O_3 分析仪,无论分析灵敏度、速度、选择性、可靠性都有了很大提高。最近国内研制成功的光离子化色谱仪、石墨原位富集氢化物分析仪,可进行ppb级,甚至ppt级痕量和超痕量分析^[44]。特别是近几年国内生产的环境分析监测仪器普遍实现了计算机化,大大提高了仪器分析速度和准确性。国内有关科研单位与仪器生产厂,联合研制的智能型高压液相色谱仪、以及正在研制中的离子色谱仪、高效毛细管电泳仪,其基本技术指标可与国外同类仪器相媲美。

但是,我国环境分析监测仪器研制现状与环境化学需要相差较远,与国际先进水平相比,无论品种、质量、数量都有差距。特别是大型仪器以及利用新原理、新概念、新技术的仪器研制与生产进展迟缓,产品更新换代周期长、频率低。八十年代中期,我国开始引进国外先进的环境分析监测仪器。无疑,这对我国环境分析监测仪器的生产与发展起到了推动作用,但也带来了一定的副作用,淡化了独立自主、自力更生的精神,重视“引进”忽视消化与研制。有些“引进”实际上是散件组装。这种“引进”并不能改变我国环境分析监测仪器研制、生产、制造事业落后的局面。因为科学技术是在不断发展、前进,先进只是相对的、暂时的,实际上,这一矛盾已开始显露,某些“引进”的仪器,短短几年时间,已开始落后。我国环境分析监测仪器的差距,实质上是基础研究、技术水平、经济基础的差距。具体表现在基础和应用基础理论研究、新技术应用、激光应用、自动化与智能化、大中型仪器联用等方面。

我们也应看到,建国四十多年来,我国已建立起了有一定水平的门类齐全的工业体系,形成了一支学科齐全的科研队伍,已具备开展高水平环境分析监测仪器研制的物质基础和技术基础,只要能理顺自力更生与争取外援,引进与消化、应用与研究的关系,我国的环境分析监测仪器的研制、生产与应用将会以相应的水平协调发展。

4.4 环境分析监测仪器中近期发展方向与目标

总体来说,我国的环境分析监测仪器科研工作者应当从我国的实际情况出发,致力于研制灵敏度高、专一性好、速度快、分析/价格比高的环境化学分析监测仪器。具体实施应注意如下问题:

(1) 基础和应用基础理论研究

一种新的分析原理、分析方法和分析仪器的提出,必须以深刻的理论研究作基础。如果没有有关理论研究,就无法改变我国环境分析监测仪器研制水平的落后面貌。例如没有光谱学、量子学的理论,就研制不出特定波长的高效共振辐射光源;没有深入的数学研究就想不到把富里叶变换、卷积、微分、积分、模糊数学用于提高仪器的灵敏度、分辨率、精度和线性范围;没有物质结构、催化与生物学的理论研究,就无法筛选出专一性强的化学选择物;没有相关理论的研究就没有相关光谱仪。为此,环境分析仪器研制工作者应根据环境科学发展的需要,力图研制具有新思想、新理论、新概念的环境分析监测仪器。

(2) 新技术的应用

环境分析仪器发展迅速的原因之一是多种学科协同发展的结果,邻近学科研究成果

的应用往往会产生意想不到的结果。例如，半导体大规模集成化的光电二极管阵列检测器的研制，不仅可用于UV-VIS分光光度计，还可用于ICP发射光谱，连续波荧光光谱，脉冲激光光源的荧光和拉曼光谱等一系列光谱仪，并使这些仪器性能发生革命性变化。如果把这些仪器作为检测器，又可生产新一代的色谱仪，产生二次效益。化学传感器的发展，也是多种新技术应用的结果，尤其是微电子学、光学、生物学、电化学等学科里新技术应用的结果。

(3) 激光应用

激光在生态环境分析领域里的应用前景是十分光明的。激光有四大特点：(a)可以在非常窄的光谱带宽内，提供非常强的辐射，易于将波长调到待测物质的吸收波长上；(b)大多数激光器可以脉冲调制，即在较短的时间内(ns)集中较高的能量(MJ)，所以能以高的灵敏度检测污染物；(c)激光是一种准直性非常好的光束，在大气中传播很长的距离也不散焦，易于实现遥测；(d)非破坏性测量（除非使用非常高的功率），用于大气化学遥测，不扰动测量点污染物的原始分布。

激光光谱仪，特别是激光光声光谱仪和激光热透镜光谱仪的研制，国外已达到了实用阶段，其灵敏度比传统方法高3—4个数量级。尽管如此，实验方法仍不断改进。国内在这一领域的研究已具有一定水平，但离仪器化尚有一段距离。此外，激光共振拉曼散射和表面增强拉曼散射光谱仪的研究，也越来越引起人们的关注。

(4) 计算机及相应软件开发

计算机与相应仪器相结合，使得仪器操作简便、速度快、精度高、可靠性增加，分析/价格比提高。在这一领域可做的研究工作是：(a)数据采集与处理；(b)专家系统，其中包括分析方法与分离路线的设计、仪器参数选择优化、故障诊断等；(c)自动化；(d)图形解析与识别。

(5) 小型便携式分析仪器、采样器、富集器研制

室内空气污染比室外更严重，因此研制适于室内空气污染和个人接触剂量的便携式仪器、采样器、富集器是当务之急。

在现有环境仪器分析原理基础上微型化，如便携式化学发光 NO_x 和 O_3 测定仪；采用新原理研制而成的便携式仪器，如多孔气体扩散电极法的 CO ， SO_2 和 H_2S 袖珍式监测仪以及利用光离子化原理研制而成的有毒气体分析仪等。

采样是环境分析监测的重要环节，采样准确与否，直接关系到分析测试数据是否可靠和有效。按采样方式可分为两类：(a)被动式：无泵采样器或监测器。利用污染物分子扩散或渗透原理，采集并测定污染物浓度。它除了具有简单、轻便、价廉、机动灵活的特点外，还具有不扰动污染物原始分布的特点。一类是单纯被动式扩散采样器，主要用于采集空气中的污染物如 SO_2 ， NO_x ， NH_3 ， HF 及各种有机蒸汽。另一类是被动式扩散型污染物计量管。这类采样计量管工作原理基于污染物的特征化学反应，即由化学反应所致显色的深浅或显色柱长短进行定量分析，前者称为比色型采样计量管，后者称为比长型采样计量管。(b)主动式：用泵在现场连续抽取分析物质，将污染物浓缩在收集器中，然后拿回实验室分析。

对于气体采样器，可因分析物质不同而采取不同吸收、富集物质，如含有各种试剂

的溶液、吸附固体(活性碳、硅胶等)和滤纸等。水采样器,由于被测物质的浓度范围可从痕量到常量,所以应充分考虑到各组分间的相互反应、光分解、管道与容器的吸附、水分蒸发等因素。因此,采样器材料的筛选应满足上述要求。

(6) 分析实验室自动化、智能化、机器人的应用

分析实验室自动化的目的在于提高工作效率,用智能化的仪器设备完成样品制备、取样、冲洗、稀释、测量等单调重复性操作,将人的操纵管理减到最低程度。例如流动注射,用聚四氟乙烯塑料管代替了烧杯和容量瓶,在连续流动中完成试剂添加、离子交换、溶剂萃取等样品处理,并能与原子吸收、等离子体发射光谱、傅立叶变换红外光谱等仪器相联,完成自动分析。无疑,类似这样的仪器设备对于承担大量日常分析任务的生态监测站来说是很受欢迎的。

(7) 大中型仪器功能扩展

国内许多科研和生产单位都装备有原子吸收、紫外、可见、红外分光光度计、色谱仪、等离子发射光谱仪、质谱仪等大型分析仪器,在有条件的实验室应进行大型仪器功能扩展及多级联用仪的研究。

总之,环境化学的发展要求有与之相适应的环境分析仪器;环境分析仪器的进步又把环境化学的研究推向了更高的水平。我国的环境分析仪器研制工作者应从实际情况出发,研制适合我国环境化学发展水平和要求的灵敏度高、速度快、专一性好、分析/价格比高的环境分析仪器。

5. 我国应采取的战略措施和建议

根据我国环保局曲格平局长的报告(参见《环境科学动态》第8期1页,1985),我国到1988年已建立了各级各类环境监测站四千多个,从事环境监测分析的人员已近6万人,其中环境保护部门所属监测站有1227个,有专职监测分析人员达2万人,并计划到2000年全国各级环境监测站总数要达到2600个,监测人员总数达5—6万人,相当于现有人数的3—3.5倍。这是一支相当庞大的环境分析监测队伍,是一支很可宝贵的专门从事于环境分析监测的力量,但如何提高这支队伍的学术水平和技术水平是值得重视的,目前,在国内有关环境分析监测的一些开拓性的基础研究,主要的还是由一些研究单位和高等院校完成的,但由于这些单位近年来经费来源没有保证,再加上长期以来对环境分析监测方法的更新和开拓性的基础研究重视支持不够,若长此发展下去,就很难跟上国际环境分析化学的发展水平。因此建议应该尽早采取措施,重点支持和加强一些较有基础的研究单位和高等院校,在国内也应该筹建能够进行基础研究的环境分析化学的重点实验室,或国际性的开放实验室。

致谢:本工作由国家基金委员会资助。

本文作者感谢刘静宜先生审阅稿件。

考 参 文 献

- [1] Alvarez R, Resberry S D, Urians G A, 1982, *Anal. Chem.*, 54(2):1226A
- [2] Morrison G H, 1985, *Anal. Chem.*, 57:557
- [3] Moody J R, 1982, *Anal. Chem.*, 54(13):1359A
- [4] Wise S A, Benner B A, Chesler S N et al., 1986, *Anal. Chem.*, 58:3067
- [5] Berman S S, 1990, Marine Certified Reference Materials, The Second International Conference on Environmental Chemistry, Abstract, Honolulu, Hawaii, Jan.
- [6] Florence T M, 1982, *Talanta*, 29:345
- [7] Schroeder W H, 1989, *Trends in Anal. Chem.*, 8:339
- [8] Sauz J, Serratos J M, 1984, *J. Am. Chem. Soc.*, 106:4790
- [9] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M, 1979, *Anal. Chem.*, 51:844
- [10] Kheboian C, Bauer, C F, 1987, *Anal. Chem.*, 59:1417
- [11] Hercules D M, 1986, *Anal. Chem.*, 58:1177A
- [12] Harrison R M, 1984, *Rev. Anal. Chem.*, 15:1
- [13] Surkyn P, De Waale J, Adams F, 1983, *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 13:257
- [14] Norrich K, 1975, Geochemistry and Mineralogy of Trace Elements In: Trace Elements in Soil-Plant-Animal System, Academic Press, New York, pp. 55—81
- [15] Ridley W P, Dizickes L J, Wood J M, 1977, *Science*, 197(4301):329
- [16] Shibata Y, Morita M, 1989, *Anal. Chem.*, 61:2116
- [17] Hewitt C N, Harrison R M, Radojevic M, 1986, *Anal. Chem. Acta*, 188:229
- [18] 徐晓白, 1985, 环境有机分析化学的一些发展动向, 环境化学, (专辑):67—78
- [19] Nubbe Mary E et al., 1989, *Organics. J. WPCF*, 61(6):755—779
- [20] 1983—1989, Analytical Abstract, 44—51
- [21] Poole Colin F et al., 1989, Recent Advances in Chromatography, *Anal. Chim. Acta*, 216:109—145
- [22] Barcelo D, 1988, A Review of Liquid Chromatography in Environmental Pesticide Analysis, *Chromatographia*, 25(10):928—936
- [23] Levsen K, 1988, Mass Spectrometry in Environmental Organic Analysis, *Organic Mass Spectrometry*, 23:406—415
- [24] Keith L H et al., 1979, Priority Pollutants, *Environ. Sci. & Technol.*, 13:416—423
- [25] Lindsey A S, 1989, Utilisation of Certified Reference Materials in Monitoring Common Environmental Pollutants, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 333:599—606
- [26] 王菊思等, 1986, 工业污染源复杂废水体系的水质剖析方法, 环境化学, 5(5):43—49
- [27] Schuetzle D et al., 1986, Bioassay-Directed Chemical Analysis in Environmental Research, *Anal. Chem.*, 58(11):1060A—1075A
- [28] 吴鹏鸣, 1989, 我国环境分析及监测的进展, 中国环境科学年鉴, 中国环境科学出版社, 中国环境科学学会编, pp. 306—321
- [29] Griffiths P R, De Haseth J A, Azarraga L V, 1983, *Anal. Chem.*, 55:1361A
- [30] Debarre D, Boccara A C, Fournier D, 1984, Photoaust, Eff. Princ. Appl., Proc. Int. Conf., 1st 1981, 147—153
- [31] Gross M L, Rempel D L, 1984, *Science*, 226(4672):261
- [32] Lawrence P M, 1987, Barringer Research Limited, 水电部科学技术情报所学术讲座
- [33] Collette T W, Parekh N J, Griffin J H et al., 1986, *Appl. Spectrosc.*, Feb. 40(2):164
- [34] Wieseman W, 1985, *Chem. Ind.*, Oct. 37(10):670—671
- [35] Cresser M S, Ebdon L C, Meleod C M et al., 1986, *J. Ads.*, 1(1):1R
- [36] KEICH W J, Barry M G, 1989, *Anal. Chem.*, 61(5):341A
- [37] Hurst G S, 1981, *Anal. Chem.*, 53:1448A
- [38] Lubman D M, Naaman R, Zare R N, 1980, *J. Chem. Phys.*, 72:3034
- [39] Fuwa K, Lai W, Fujiwara K, 1984, *Anal. Chem.*, 56(9):1640
- [40] Stetter J R, Jurs P C, Rose S L, 1986, *Anal. Chem.*, 58(4):860—866
- [41] Partridge R H, 1984, *Anal. Proc.*, 21(2):69
- [42] Tracor Northern 公司, Medical Division 产品说明
- [43] McLafferty F W, 1984, *Science*, 226(4672):251
- [44] Zhang Li, Ni Zheming, Shan Xiaoquan, 1989, *Spectrochim. Acta*, 44B:751: 937

1992年6月2日收到。

STRATEGY STUDY OF ENVIRONMENTAL ANALYTICAL CHEMISTRY

Ni Zheming Hong Shuijie Jin Zuliang

Jing Shilian Shan Xiaoquan Huang Junxiong

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing, 100085)

Jin Longzhu

(National Natural Science Foundation of China, Beijing, 100083)

ABSTRACT

Environmental analytical chemistry is one of the important branches of environmental chemistry. The importance of analytical chemistry in the environmental science has been well recognized by those who are concerned about the world-wide environmental pollution in recent years. In order to grasp the actual status of environmental pollution, studies of rapid, sensitive and highly selective analytical methods and reliable instruments capable of measuring the polluted species at ultratrace levels and also their automatization are indispensable. This paper presents the recent development in these fields. The scope of research areas and objects are also discussed.

In recent years much work has been done on the ultratrace analysis of both inorganic and organic pollutants, chemical state analysis, as well as automatization of monitoring systems. These investigations have contributed a great deal to the control and management of environmental pollution. It should be emphasized that the development of environmental chemistry depends much on the achievements in environmental analytical chemistry. Based on a general review of the recent trends in environmental analytical chemistry, we suggest that our mid-term plan should include such programs as investigation of standard reference materials with certified values of organic pollutants and chemical species, development of hyphenated techniques for trace analysis, systematic analysis of organic pollution, working out a list of priority pollutants, automatization and computerization of monitoring systems and development of new sampling systems.

Keywords: environmental analytical chemistry, development, strategy