



环境监测仪器和技术的新进展

齐文启 孙宗光 汪志国

(中国环境监测总站 北京 100029)

摘要 介绍了国内、外环境监测仪器和技术的最新进展,其中包括有机污染物和无机污染物监测,水和气的自动监测系统。重点介绍了以酶联免疫(ELISA)法为基础的检测;以紫外吸收、红外吸收为基础的大气污染物自动监测、室内致癌物的监测等。并对倍受各国关注的大气中PM_{2.5}的标准制定,监测方法和原理,以及用INAA法、PIXE法、XRF法对大气颗粒物成分的分析测定等进行了介绍。目前MS已成为痕量环境污染物监测的重要手段,本文还介绍了几种MS的种类、应用情况,如GC-TOFMS、GC-MS-MS、LC-TOFMS、LC-MS-MS、同位素稀释ICP-MS在环境监测中的应用。

关键词 环境监测; 仪器; 技术; 进展

中图分类号 X85

Development of Environmental Monitoring Instrument and Technology

Qi Wenqi, Sun Zongguang, Wang Zhiguo

(China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100029, China)

Abstract The most up to date environmental monitoring instrument and technology in domestic and overseas are introduced. They include the monitoring of organic pollutants and inorganic pollutants, auto monitoring system of water and gas. Mainly it introduces the determination method of ELISA, the auto monitoring system of atmosphere pollutants based on ultraviolet and infrared absorbing, determination method of carcinogenic substances in indoor air quality. PM_{2.5} standard determination, characteristic and principle of monitoring method, analysis and determine atmosphere granule using the methods of INAA, PIXE and XRF are described. MS becomes the most important method to determine the trace environmental pollutants now. GC-TOFMS, GC-MS-MS, LC-TOFMS, LC-MS-MS, ICP-MS are also introduced.

Key words Environmental monitoring; instrument; technology; development

1 引言

环境监测是环境执法和评价环境质量现状与变化趋势的重要手段。由于我国各级政府在环境保护方面的投入逐年增加。仅各级环境监测站就达4000余个,从业人员超过8万,已经建成各级自动监测站中,国家投资建设的水质自动站有100个,空气自动站379个(其中国家227、地方157个)。

由于我国各类环境污染事故频频发生,各级监测站都在购置环境应急监测车,对各类便携式监测仪和车载型监测设备的需求日益增多。

2 有机污染物监测

目前我国部分江河除常规污染项目NH₃-N、T-N、T-P超标外,其实有机污染更为严重(见表1),表1中是九十年代调查的资料,随着江河沿岸有机化工的建设,这种污染不断加重。2005年11月13日吉林双苯厂的爆炸事故很值得我们反思。

表1 我国部分江河水中检测出的有机污染物

采样地点	检测出的有机污染物种类
第二松花江(吉林)	芳香族化合物、硝基苯类、烷基苯类、芳胺类、酚类、卤代烃类、酮、醛、醇类等374个污染物
长江黄石段	烷烃、苯系物、酚类、萘类、卤代烃类、酯类、多环芳烃、含氮化合物等共100种
太湖	烷烃、烯烃、芳香烃、多环芳烃、醇、酮、酯、酚、含氮化合物、硫杂原子化合物等共74种
沱江	卤代烃、醇、醛、酮、农药、多环芳烃等175个污染物
珠江	烷烃、烯烃、醇、酮、酞酸酯、胺类、氮杂环化合物、有机氯农药等共241种

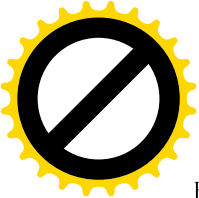
有机污染物监测的仪器有^[1-3]:

气相色谱仪、高效液相色谱仪、薄层扫描色谱仪、气相色谱-质谱联机、液相色谱-质谱联机、富立叶红外光谱等等。这些仪器在我国发达地区的省或直辖市监测站均有购置,受到标准监测方法和标准物质不全的限制,大多数使用率不是很高。

就GC而言,目前仍以ECD、FID应用最为广泛,最近推出的微氩离子化检测器的使用前景应引起关注。此外,PID检定器已实现国产化,尤其在便携式仪器的应用,使其具有良好的竞争力。

收稿日期: 2006-05-10

作者简介: 齐文启, 研究员, 工作于中国环境监测总站。



FTIR是气态污染物定性、定量检测的重要手段,在我国六十年代已有应用,目前在有机和无机气态污染的监控、泄漏事故的判断、污染物扩散范围的跟踪等方面应用十分广泛。自东京地铁沙林事件后,日本许多要害部门都安装了FTIR报警探头。国外大气污染物的自动监测中,FTIR使用也较为广泛。

HPLC除紫外、荧光检测器外,二极管阵列检测器的问世给HPLC技术注入了新的活力。

就仪器分析而言,环境样品,水、气、土壤、固废、底泥试样中的有机污染物往往都需进行前处理。目前试样前处理设备和应用技术比较欠缺。例如:旋转蒸发、索氏提取、超声提取、液-液连续萃取、微固相柱萃取等。2005年松花江污染事故监测中,由于硝基苯沸点大于200℃,不能使用常规的顶空技术,只能用液相或固相萃取,且底泥目前我国尚无成熟的前处理技术,为此《水和废水监测分析方法》(第四版增补版)中增加了相关内容^[4]。

农牧产品及各类食品中农药残留量的分析是关系食品安全的重要任务之一。由于农药类的挥发性强,所以通常使用GC[包括电子捕获检测器(ECD)、火焰光度检测器(FPD)和氮磷检测器(NPD)]法。对检测出的农药进行结构鉴定一般使用GC/MS法,而有些热稳定性差的农药须用LC/MS鉴定。有文献报道了共有19种在水果和蔬菜中残留的农药类,它们的不挥发性和热稳定性差,须用热喷雾液相色谱-质谱联用仪(TSP-LC-MS)鉴定。方法是将试样经丙酮萃取,液-液分配法净化。在19种农药中确认了13种^[5]。变质花生中的黄曲霉素B1、B2、G1和G2也是用TSP-LC/MS法检测出的。方法是将黄曲霉素类用水-甲醇提取后,固相萃取(C₁₈+NH₂)净化,LC/MS检定,检测限是50~100pg。此外,非法食品添加剂的检定,LC/MS也是最为有效的手段。

3 无机污染物监测

原子吸收光谱(包括火焰F L A A S和石墨炉GFAAS)、离子色谱仪(LC)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)等。目前这类仪器的标准环境监测方法仍占主导地位。国产这类仪器的性能指标已达到或接近国际先进水平。ICP-AES也已实现国产化。就性价比来看,国产仪器已经占据绝对优势。GFAAS在国内生产技术也日趋成熟,产品已基本能满足我国环境监测的需要。

我国发明的原子荧光光谱仪的技术居世界领先水平,国外尚无同类仪器,已批量向国外出口。原子荧光光谱仪对Hg、As、Sb、Bi等环境污染元素和Se的测定有很高的灵敏度,可以满足我国环境监测工作的需要^[6]。

等离子体光谱-质谱仪(ICP-MS或MIP-MS)、等

离子体发射光谱仪(ICP-AES)、X-射线荧光光谱仪(XRF)等大型仪器中,除ICP-AES已在我国用于环境监测外,其它仪器还没有相应的标准或统一监测分析方法。ICP-MS是以ICP作为离子化源的质谱分析方法,该方法是80年代开始应用于实际样品分析的高灵敏度方法。ICP-MS比ICP-AES灵敏度高2~3个数量级,比AAS高1~2个数量级,并可实现多元素同时分析。另外,质谱图比较简单,干扰峰少,可进行同位素比的测定,在金属元素的分析方面与AAS并行。日本和美国都已把ICP-MS分析水中Cr(IV)、Cu、Cd和Pb列为标准方法。用HPLC-ICP-MS和IC-ICP-MS进行尿液中各种形态As的分析,以及ICP-MS在新型材料科学、医学和药学等分析领域的应用都有报道。用高分辨率ICP-MS还可直接进行痕量稀土元素定量分析和放射性核素分析^[6]。水利部正在制定ICP-MS测定水中污染物的标准方法。

4 自动监测系统

4.1 水和排水自动监测

目前常规监测项目COD、T-N、T-P、NH₃-N、pH、DO等已实现自动化^[7]。

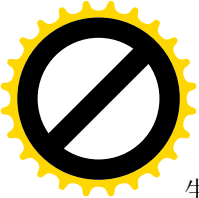
我国96年颁布的污水综合排放标准中有TOC项目,而目前TOC自动监测仪必须将水样过滤除去悬浮物,这将难于把握污染排放实况,因此大口进样的TOC自动监测仪是发展方向。此外,测定BOD的生物膜法已实现快速化,其发展为自动在线监测有广阔的应用前景。关于BOD测定用水的制备已有报道。作者建议使用RO-EDI(反渗透膜+连续电除离子)方法制备实验用水^[8]。

荧光法在手工和自动监测中应用日益广泛。早在“九五”攻关中,我们就使用了排水中油类的直接荧光法自动监测。水利部也正在制定用正己烷萃取荧光法测定水中油的标准方法。

目前用荧光法测定水中溶解态有机污染物,用320nm激发波长,在430nm测定荧光强度可获得有机污染物的信息^[9]。与260nm测定DOC的UV信息有良好的相关性,且灵敏度和精度都比UV法好。这一方法在自动监测系统中应用前景很好。

以生物学为原理的监测技术和仪器设备发展很快,在欧洲和北美已经使用了以生物传感器为核心的手工和自动监测技术^[10]。

生物传感器测定法是利用生物分子优良的分子识别功能,结合转换功能进行测定的检测方法。利用与待测物质具有良好选择反应的生物分子进行测定。随着反应的进行,生物分子及其反应生成物的浓度发生变化,通过转换器变为可测定的电信号,从而达到选择性的测定待测物质的目的。



生物传感器测定法具有操作简单、快速、耗资少的特点，且在测定二恶英等剧毒物质时能够做到安全检测。

常用的生物分子中以酶及抗体最为常用，即酶联免疫法（ELISA）、聚合酶链式反应（PCR）、表面胞质团共振检测（SPR）等。常用的转换器有电极、各种光学装置及石英振子等。

日本报道了生物检测法（ELISA）使用二恶英类自动前处理装置^[11]。

大肠菌群是地表水和饮用水源地的必测指标，其自动监测的实现可大大减少监测人员的工作强度，在其自动监测系统中使用了与培养法完全不同的原理，而是使用了生物发光、化学发光法^[12]。

4.2 以酶联免疫法（ELISA）为原理的检测

这一技术是目前发展的最新领域，用于化学毒物质检测具有以下特点^[13-14]：

- （1）具有很高的灵敏度；
- （2）选择性好，且比仪器分析的试样前处理方法简单；
- （3）能得出环境污染物对生态影响的直接及综合信息；
- （4）仅用少量试样便可完成检测；
- （5）设备价廉，操作简便、快速；
- （6）能够实现自动化，并可应用于多个试样同时处理，快速检测。

就目前报道来看，其定性和定量分析的能力还不如仪器分析方法。表2是EPA公布的水和土壤中PCB、DDT、Hg等污染物的ELISA检测方法^[15]。

表2 EPA颁布的酶联免疫检测方法

编号	ELISA 检测内容
4000	ELISA 法
4010A	筛选五氯酚
4015	筛选2,4-二双环苯乙酸
4016	筛选聚氯双酚
4017	筛选土壤中石油污染
4018	筛选土壤中多环芳烃
4019	土壤中毒杀酚
4020	筛选土壤中氯丹
4021	筛选土壤中DDT
4022	筛选土壤中爆炸物质
4023	土壤中六羟基-1,3,5-三硝基-1,3,5-三嗪
4024	筛选土壤、饮料中的汞
4670	筛选水中阿特拉津

5 空气和排气监测

我国已实现了PM10、SO₂、NO₂等项目的自动监测，但从监测项目种类看，与发达国家差距较大。

日本列出了大气中包括多环芳烃、农药、除草剂、

有机物、重金属等234种污染物名录都应进行常规监测，规定了22中优先监测的污染物，其中有挥发性有机化合物（VOCs）12种，重金属等无机污染物7种，又增加了苯、三氯乙烯、四氯乙烯三种新规定的项目^[16]。

除我国目前大气环境质量常规监测项目外，大气中二恶英类、光化学氧化剂（OX）、VOCs、PM2.5是发达国家监测的热点。1997年美国已把PM2.5列为环境质量标准。

N₂O对温室效应的贡献比CO₂约大200倍，目前用4.5 μm和7.8 μm红外吸收带进行自动监测，以干涉滤光片消除CO₂、CO、NO₂、SO₂的干扰^[17]。

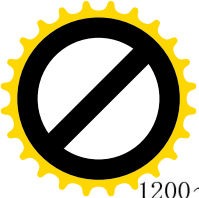
5.1 自动监测

目前主要使用红外或紫外吸收法的原理，主要用于SO₂、NO、NO₂、N₂O、CO₂、CO、甲烷、HCl等多种气态成分的自动监测系统。

表3 各国通用型常规项目自动监测仪

监测项目	测定原理	测定范围（ppm）
大气CO	红外吸收法	0~10, 0~100
	定电位电解法	0~20, 0~100
大气SO ₂	溶液电导法	0~0.05, 0~1
	紫外荧光法	——
	火焰光度法	——
	电化学法	——
大气NO _x	化学发光法	0~0.1, 0~1
	分光光度法	0~0.1, 0~10
大气PM10, PM2.5	β线吸收法	0~1000, 0~10000 μg/m ³
	振荡天平法	0~1000, 0~10000 μg/m ³
	光散射法	0~1000, 0~10000 μg/m ³
	光吸收法	0~1000, 0~10000 μg/m ³
大气HCl	分光光度法	0~0.5, 0~1
大气碳氢化合物	总碳氢化合物式	0~10, 0~25, 0~50
	非甲烷烃式	0~5, 0~50
	活性碳氢式	0~10, 0~20, 0~50
大气光化学氧化剂（OX）	氧化剂光度法	0~0.5
	O ₃ 化学发光法	0~0.5
大气氟化物	紫外吸收法	0~0.5
	离子选择电极法	0~5, 0~10, 0~20 μg/m ³
废气SO ₂	光度法	0~5, 0~10, 0~20ppb
	溶液电导法	0~25, 0~3000
	红外吸收法	0~25, 0~3000
	紫外吸收法	0~25, 0~3000
	紫外荧光法	0~10, 0~3000
	干涉分光法	0~35, 0~3000
废气NO _x	化学发光法	0~10, 0~2500
	红外吸收法	0~10, 0~2500
	紫外吸收法	0~50, 0~2500
	差分光谱法	0~100, 0~2500
废气HCl	离子选择电极法	0~50, 0~1000
红外线气体分析仪	通用型	

美国使用的开放式有机污染物自动监测系统主要有红外吸收法和紫外吸收法两种，其光路长100m以上，紫外波长用200~500nm，光栅分光。半导体、激光式测定仪使用1300~1700nm近红外区域的吸收，必须用0.3nm分辨的分光仪消除干扰成分。红外线测定仪使用波长为



1200~3000nm，该类仪器用途甚广，可测定乙烯等 250 种有机污染物（见表 4）。

表4 空气污染物自动监测系统^[18-19]

吸收波长	光源	分光器	吸收光谱处理	测定物质
紫外	高压 Xe 灯	光栅	差分光谱（DOAS）	SO ₂ 、NO _x 、O ₃ 、NH ₃ 、苯、甲苯等
红外	半导体激光（TDL）	—	—	甲烷、CO ₂ 、HCl、NH ₃ 、H ₂ S 等
		—	—	甲烷、CO ₂ 、NH ₃ 、H ₂ S、HF 等
	辉光放电管	迈克尔逊干涉仪	富里叶变换	乙烯、环己烷、四氯乙烯等 250 种化学物质

5.2 室内空气监测

随着人们环保意识的增强，室内空气监测的任务日益繁重。从常规的采样 GC、GC-MS 测定方法以外，甲醛的简易测定已被采用。

然而，目前关于室内空气污染物问题尚需进行以下研究。

（1）确定合理的采样及分析方法

除目前的甲醛、苯、甲苯、二甲苯等外，还应对待致毒性的防腐剂、杀虫剂、衣物染料及多环芳烃类检测技术进行研究。

表5 是森康明对三户住宅的监测报导^[20]。

表5 三户居室空气中致癌物监测结果（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

污染物	A	B	C
苯（卫生球）	1.27	13.2	14.0
2-甲基汞	3.28	34.7	73.8
联苯	2.36	22.4	27.6
二氢苊	2.55	24.0	22.3
芘	4.21	35.2	20.2
费南思林（染料）	0.84	0.60	3.00
蒽	0.98	0.81	3.44

（2）尚未做出全面的污染状况调查，尤其是致癌、致畸、致突变的化学品和内分泌干扰物，以及难降解性有机污染物（POPS）为政策法规的制定提供依据；

（3）开发简易测定方法和设备；

（4）建立室内环境综合评价的模式。

5.3 关于大气颗粒物监测

5.3.1 PM2.5

大气颗粒物对人体健康及环境的影响微小粒子的贡献比粗大粒子更大。从健康角度考虑，世界各国都制定了 PM10 的环境质量标准。自从 1997 年美国颁布 PM2.5 的新标准以来，日本等许多国家都在研究制定 PM2.5 环境质量标准的问题。

制定 PM2.5 环境质量标准的意义如下：

（1）PM2.5 是以有害化学物质为主体的微小粒子，因此制定 PM2.5 的环境质量标准对保护人体健康有重要

的意义；

（2）PM2.5 对全球变暖及视程的影响远远大于粗大粒子；

（3）在世界范围内各国都颁布了 PM2.5 的环境质量标准后，可在全球范围内系统的收集、积累 PM2.5 等微小粒子的空间分布及时间变化数据，把握 PM2.5 全球规模的现状及地域分布特征，进而研究各种大气现象及影响；

（4）世界各国都对 PM2.5 进行监测，可使采样方法测量方法统一化，并推进采样方法及测定技术的发展，使 PM2.5 监测数据的准确性增加。

但由于 PM2.5 本身的问题制定 PM2.5 的环境质量标准尚存在以下难点：

（1）2.5 μm 粒子属于微小粒子，和粗大粒子如何分级更为合适？如果以 PM2.5 作为监测重点，那么以后改变粒子分级比较困难。一般微小粒子和粗大粒子的分级粒径是 1~2 μm ，PM2.5 并不是合适的分级粒径；

（2）测定 PM2.5 时使监测的粒子粒径范围变窄，对于同一采样条件而言粒子的捕集量减少。必须提高测定灵敏度和降低检测限，特别应提高微小粒子的化学分析灵敏度及时间分辨率；

（3）为了推进全球规模的 PM2.5 测量方法统一化，必须提高测量精度，改善分级特性、仪器及操作条件标准化。图 1 是 PM10、PM2.5、SPM 采样中的不同粒径粒子透过率曲线。要求在 PM2.5 随后有良好分级特性的采样器是比较困难的。美国规定的 PM2.5 是指对 2.5 μm 粒子有 50% 的切割率，1 μm 达到 95% 以上，而 5 μm 切割率必须小于 5%。

（4）为了达到 PM2.5 的准确监测，分级切割采样装置及测量方法的开发研究十分重要。但目前除美国加利福尼亚州、纽约州等使用 Super Site 装置外，其他各国尚未统一。

（5）关于四种 PM10 和 PM2.5 监测方法比较及相关技术规定，日本和美国做了许多研究工作。

（6）此外还需解决与大气颗粒物及相关监测项目的连续且高时间分辨的测定问题。如：1）大气颗粒物 PM2.5、PM10 及粗大粒子的质量浓度；2）PM2.5 中的硫酸盐、硝酸盐、含碳粒子的浓度及光的吸收系数、衰减系数等；3）粒径在 0.01~10 μm 区间粒子的个数浓度；4）用标准化且先进的方法分析研究粒子的化学成分和形态特征；5）形成粒子的前驱体气态物质及相关的污染物；6）气象条件及自然状况等；7）在研究体积试样平均性状的同时，应该在更详细掌握资料和信息的基础上分析测定分析单个粒子的物理化学性状。

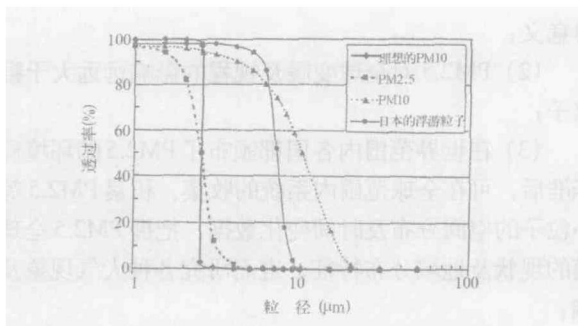
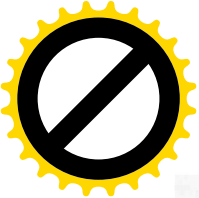


图1 样品中的PM10、PM2.5和SPM透过率曲线

PM10和PM2.5按测量原理分类有：振荡天平式、β射线吸收式、光散射式和光吸收式等四种，测量范围及原理见表6。

表6 测量范围及原理

类别	测定范围 (μg/m ³)	测定原理
振荡天平式	0~1000 0~2000 0~5000 0~10000	由于PM10的增加导致石英振子的振动频率降低，从而显示出质量浓度值
β射线吸收式	同上	由扑集在滤纸上的PM10对β射线吸收值的增加，显示出质量浓度
光散射式	同上	由PM10对光散射量的增加，显示出相对浓度
光吸收式	同上	有扑集到滤纸上PM10对光吸收量的增加，显示出相对浓度

注：①光散射式和光吸收式的数据换算成了质量浓度值。

②质量浓度：是单位体积中含PM10的量，以μg/m³表示；

相对浓度：由测量与质量浓度有一定相对关系的物理量得出。

5.3.2 大气颗粒物因素分析

将大气颗粒物捕集后不经样品消解处理而直接进行定量分析多种成分元素的方法有：仪器中子活化法(INAA)、质子荧光法(PIXE)、能量色散和波长色散X-射线荧光法(XRF)等。在INAA法中，必须使用原子能加速器，且根据测定的元素不同需要冷却的时间长短不同，但能灵敏度很高的测定多种成分元素，用滤膜捕集测定了大气颗粒物中21个元素，检测限为10~0.01ppm，在大气颗粒物发生源解析中起到了重要作用^[21]。在测定汽车用催化剂中Pt时，探讨了¹⁹⁹Pt母核¹⁹⁹Au及共存的⁴⁷Ca母核⁴⁷Sc的光谱干扰，用⁴⁷Ca的其它峰信号进行干扰校正，并利用核素半衰期的差异克服干扰^[22]。测定误差表明，捕集膜种类的选择十分重要^[23]。

PIXE测定中必须使用质子加速器，定量测定许多元素时灵敏度很高，在大气颗粒物成分测定中应用实例较多^[24]。用PIXE法测定了滤膜捕集样品中18个元素，检测限是2ng/m³(Cu、Zn)~0.1 ng/m³(K)^[25]。

XRF法与INAA法和PIXE法相比较，其灵敏度稍低，但仪器相对廉价，且操作方便，元素的相互干扰较少，因此是目前源解析中使用最多的定量分析手段^[26-27]。将活性碳细微粉末均匀以薄层分散于滤膜上，再加入所需定量分析元素的标准溶液，经干燥后作为XRF法的标准系列^[28]。也有人探讨以这种标准为参照测定汽车排放的粒子及大气粉尘是否合适^[29]，用滤膜捕集PM10和

PM2.5后测定了其中17种成分元素，并分析了各元素的分布特征及随季节的变化情况^[30]。安藤等^[31]研究了用XRF法同时测定多元素时的准确性，他们使用校正系数法(EC)和基础参数法(FP)处理数据，发现原子序数大于Ti的元素用EC法可准确定量测定，而Na、Mg若不进行基体校正则相关性很差且定量不够准确。用前述标样以FP法和EC法处理数据得到的准确度大致相同，但这类标样使用次数较少，容易变成松散状导致失效^[31]。X射线照射前的强度分布是导致XRF法测定误差的因素之一，用直径150mm的石英纤维滤膜捕集大气颗粒物试样，切取32mm用于XRF分析结果表明，Ti、Al、Ca、Fe等在粗粒子中含量较高的元素浓度，从试样中心到外侧约减小8~10%^[32]。全反射X-射线荧光(TXRF)法测定灵敏度远比XRF法高，检测限一般可达到0.01 ng/m³^[33]，且可直接测定试样中的Si。然而测定方法的灵敏度越高，滤膜中杂质的影响就越大，必须进行校正，有的滤膜杂质可达0.7%(Cr、Fe、Cu、Sr)~20%(Ca)^[34]。

6 MS的类型及应用

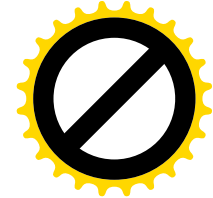
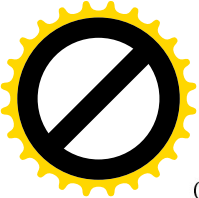
MS是痕量、超痕量有机和无机物检测的重要手段，从检测能力来看，TOFMS远比目前通用四极杆质量更强。表7和表8分别是MS检测中的电离方法和几种MS方法的特征。以二恶英类为例，在分析时要求质谱分辨率在10000以上，2,3,7,8-T4CDD的检测限必须在0.1pg以下。

表7 MS检测中的电离方法及适用的化合物

电离方式	电离名称	适用分析的化合物
与电子的相互作用	电子轰击电离(EI)	低沸点化合物
化学反应	化学电离(CI)	低沸点化合物
	大气压化学电离(APCI)	
粒子轰击	高速原子轰击(FAB)	分子量为几千的分子
	高速离子轰击(SIMS)	
	等离子解析(PD)	
激光照射	基质辅助激光解析电离(MALDI)	高分子化合物(如蛋白质等)
	激光解析电离(LD)	
喷雾	电子喷雾电离(ESI)	极性生物高分子
	热喷雾电离(TSI)	无机络合物
	冷喷雾电离(CSI)	不稳定化合物

表8 几种质量分离方法及特征

质量分离	分辨率	质量范围	可使用的电离方式	特点
电磁场型(EB)	高	几千	EI、CI、FAB、SEI	电磁场双聚焦，仪器大型
四极杆型(Q)	低~高	几千	EI、CI、FAB、ESI	用离子过滤器，分离特定离子
离子阱型(IT)	低	几千	EI、CI、FAB、ESI	特定离子阱，连续MS
飞行时间型(TOF)	高	无限制	ESI、MALDI	由于速度与质量有关，与MALDI结合飞行时间可准确测定
傅里叶变换离子回旋共振(FT-ICR, ICR)	超高	几千	EI、CI、FAB、ESI、MALDI	由回旋共振频率可达超高分辨率，使用超导磁石，仪器昂贵



GC-MS 在世界各国的环境监测中已得到广泛应用,也已颁布了一系列标准方法,然而难挥发的、热不稳定的和强极性污染物只能使用 LC-MS。例如食品中农药残留量的测定项目达 250~260 个,这些农药类同时测定的最佳方法是 LC-MS-MS 法和 GC-MS-MS 法。此外,APCI-MS 已用于爆炸品的探查和化学恐怖药品如芥子气的探查^[35-36]。

由 TOF-MS 分辨率高,测定精度和选择性均优良。GC-TOF-MS 已用于 68 种农药类的同时测定^[36-37]。在日本自来水规定了 101 种农药类的限值,其中有 30 种必须使用 LC-MS 测定,如果使用 LC-TOF-MS 测定则能得到更好监测结果^[38]。

此外,也有用同位素稀释-GC-ICP-MS 法测定水和底质中丁基锡的报导^[39-40]。在进行环境污染物的形态分析时,必须使用与待测物相同形态的加入标准,作者以¹¹⁸Sn 的丁基标识物 1-丁基锡、2-丁基锡、3-丁基锡。

底质试样的提取是关键,作者建议使用 0.1% 的环庚三烯酚酮(tropolone)-二甲苯和经 2 倍稀释后的乙酸为浸提剂用微薄萃取法提取底质中的丁基锡类化合物。

参考文献

- [1] 魏复盛,现代科学仪器,1~2,3(1999)
- [2] 齐文启,孙宗光等,上海环境科学,16(8),1(1997)
- [3] 齐文启,孙宗光等,上海环境科学,16(3),4(1997)
- [4] 魏复盛,齐文启等,《水和废水监测分析方法》(第四版增补版),中国环境科学出版社,438(2006)
- [5] 南茂夫,农业与环境,7,31(2003)
- [6] 齐文启,孙宗光,现代科学仪器,6,40(1998)
- [7] 齐文启,孙宗光,现代科学仪器,6,27(2005)
- [8] 佐藤大辅,环境与测定技术,33(2),19(2006)
- [9] 高桥基元,水环境学会志,27(11),721(2004)
- [10] 齐文启,孙宗光等,《环境监测新技术》,化工出版社,(2004)
- [11] 志村真,资源环境对策,39(6),42(2003)
- [12] 福冈正芳,环境技术,34(10),713(2005)
- [13] 有菌幸司,水环境学会志,26(7),404(2003)
- [14] 酒井康行,水环境学会志,26(7),2(2003)
- [15] EPA, New England Immunoassay Guidelines for Planning Environment Projects, 1996
- [16] 三笠元,环境技术,33(2),100(2004)
- [17] 森正树,环境技术,33(2),89(2004)
- [18] 泉川硕雄,环境技术,33(2),104(2004)
- [19] Generic Verification Protocol for Optical Open-Path Monitors Battelle 505 King Avenue Columbus, OH 43201, 2693 August(2002)
- [20] 伏脇裕一,环境技术,34(12),855(2005)
- [21] Y. S. Chung, J. H. Moon, Y. J. Chung, S. Y. Cho, S. H. Kang?: J. Radioanal. Nucl. Chem., 240, 79(1999)
- [22] Z. B. Alfassi T. U. Probst, B. Rietz: Anal. Chim. Acta, 360, 243(1998)
- [23] E. Rizzio, G. Giaveri, M. Gallorini: Sci. Total. Environ., 256, (2000)
- [24] W. Maenhaut, J. Cafmeyer?: X-Ray Spectrom., 27, 236(1998)
- [25] P. Prati, F. Lucarelli, P. A. Mando, S. Tonus, A. Zucchiatti, F. Calastrini: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, B139, 258(1998)
- [26] F. Wei, E. Teng, G. Wu, W. Hu, W. E. Wilson, R. S. Chapman, J. C. Pau, J. Zhang: Environ. Sci. Technol., 33, 4188(1999)
- [27] G. M. B. Marcazzan: X-Ray Spectrom., 27, 247(1998)
- [28] M. Iwatsuki, T. Kyotani, S. Koshimizu: Anal. Sci., 13, 807(1997)
- [29] T. Kyotani, M. Iwatsuki: Analyst, 123, 1813(1998)
- [30] 京谷智裕,岩附正明: 大气环境学会志, 35, 286(2000)
- [31] 安藤 仁,井上康明,左藤静雄: 分析化学, 47, 31(1998)
- [32] G. Steinhoff, O. Haupt, W. Dannecker: Fresenius, J. Anal. Chem., 366, 174(2000)
- [33] J. Injuk, R. Van Grieken, R. Klockenkamper, A. von Bohlen, P. Kump: Spectrochim. Acta. Part B, 52B, 977(1997)
- [34] K. P. Koutzenogii, N. S. Bufetov, V. I. Makarov, G. A. Kovalskya, A. I. Smirnova, V. B. Baryshev: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 405, 572(1998)
- [35] 浅田正三,环境技术,34(11),787(2005)
- [36] 田中一夫,环境技术,34(11),791(2005)
- [37] C. J. Koester, A. Moulik, Anal. Chem., 77, 3744(2005)
- [38] 滝埜昌彦,环境技术,34(11),797(2005)
- [39] 稻垣和三,环境与测定技术,31(4),52(2004)
- [40] K. Inagaki, Analyst, 128, 265(2003)