

环境中有机污染物检测技术研究进展

滕子宁

(陕西省环境科学研究院, 陕西 西安 710001)

摘要 环境中有机污染物会对生态环境和人体健康造成极大的威胁, 因此环境中有机污染物的监测具有重要意义。环境有机污染物检测技术为环境中有机污染监测提供了技术支持, 并且为环境治理工作提供了数据支持, 对于环境的监测和治理具有重要意义。本文对环境中主要有机污染物检测的前处理技术、检测技术的研究进展进行了探讨。

关键词 环境 有机污染物 检测技术 前处理技术

中图分类号: TQ028

文献标识码: A

文章编号: 1007-0745(2022)09-0049-03

随着我国社会的快速发展, 在工业生产和社会生活过程中, 有机污染物排放量迅速增加, 造成了比较严重的环境污染问题。有机污染物被排放到环境之中, 不仅会污染环境, 造成严重的环境污染问题, 破坏生态平衡, 而且对人体还会产生比较大的影响, 危害人体健康, 可能会造成人体出现分泌系统紊乱、免疫系统失衡等方面的问题, 还可能会导致基因突变, 对人体健康造成严重威胁。有机污染物的种类非常多, 在环境中的含量非常低, 但是由于其毒性较高, 依旧会对人体造成比较大的影响, 而且由于这些特点, 因此对其检测的技术难度较高。在环境中有机污染物检测过程中, 需要通过前处理技术将其提取出来, 然后利用仪器进行检测。环境中的有机污染物主要分为五大类, 分别是挥发性有机污染物、半挥发性有机污染物、持久性有机污染物、有机锡化合物以及抗生素, 根据污染物种类的不同, 其检测技术也有一定的差异。本文对环境中有机污染物检测的前处理技术和检测技术进行了探讨。

1 挥发性有机污染物的检测

1.1 挥发性有机污染物前处理技术

挥发性有机污染物是一种在常温状态下就容易挥发的有机污染物, 这是由于这类有机物具有较高的饱和蒸气压, 沸点较低。在对挥发性有机污染物进行检测时, 常采用直接进样法、顶空固相萃取法、液相萃取法、吹扫捕集和动态针捕集阱等前处理技术。

1.2 挥发性有机物的检测技术

气相色谱质谱联用技术在挥发性有机物检测技术中具有重要应用, 吹扫捕集-气相色谱质谱联用技术

(P&T-GC-MS)、热脱附结合-气相色谱质谱联用技术(GC-MS/MS)和静态顶空-气相色谱质谱联用技术(HS-GC/MS)都可以进行挥发性有机物的检测。此外, 便携式气相色谱-光电离子检测法(GC-PID)、质子转移反应飞行时间质谱仪(PTR-TOF MS)以及大气压化学电离-串联质谱法(APCI-MS/MS)等也是常用的挥发性有机污染物检测方法。

近年来, 研究人员在挥发性有机物的检测技术方面进行了大量的研究, 取得了很多成果。宋洲等^[1]建立了一种地下水卤代烃、氯代苯、单环芳烃和萘等29种挥发性有机物的检测方法, 该方法应用P&T-GC-MS进行检测, 可以简单、快速地完成检测, 而且对环境的污染小; 冯丽丽等^[2]建立了一种热脱附结合GC-MS/MS的挥发性有机物检测方法, 该方法能够同时检测空气中23种挥发性有机物, 该方法的定量限达到 $0.00008\sim 1\mu\text{g}/\text{m}^3$, 在2ng、10ng、50ng的加标浓度下, 23种挥发性有机物的平均回收率达到77%~124%, 可以满足实际检测需求, 而且具有选择性高、灵敏度高的特点; Liaud等^[3]建立了一种应用GC-PID检测苯系物的方法, 该方法能够在短时间内对6种苯系物进行分离和检测, 不仅能够快速完成检测, 而且便于携带, 非常适合在应急监测工作中使用。PTR-TOF MS近年来在水中可挥发性有机物的检测中获得了重要应用, 该方法具有检测时间短、灵敏度和选择性强等方面的优势, 因此获得了研究人员的广泛关注, 伍小梅^[4]等建立了一种甲苯在线监测的PTR-TOF-MS方法, 检测线能够达到 5×10^{-10} , 具有非常高的灵敏度。从当前的研究成果来看, 气相色谱质谱联用技术在环境中挥发性有机物的检测中具有重要应用, 绝大多数方法都是应

用该仪器进行检测的;而在应急监测工作中,便携式GC-PID具有重要应用;随着PTR-TOF-MS应用的推广,其挥发性有机物实时在线痕量检测中获得了重要应用。

2 半挥发性有机污染物的检测

2.1 半挥发性有机污染物的前处理技术

半挥发性有机物是指沸点在170℃~350℃,蒸气压在 1.33×10^{-5} ~13.3Pa的一类有机物,这类有机污染物主要通过萃取的方式进行提取,常用的前处理方式有液液萃取、固相萃取、超声萃取以及固相微萃取等。

2.2 半挥发性有机污染物的检测技术

在半挥发性有机污染物的检测中,主要应用气相色谱质谱联用技术,包括有离子阱气相色谱-质谱联用技术(GC-MS-SIM)和固相萃取-气质联用法(GC-MS/MS)等。王伟平等^[5]建立了液液萃取提取,GC-MS-SIM检测的水中8种半挥发性有机污染物的检测技术,该方法的线性范围在0.2~10.0 μ g/L,在该线性范围内具有良好的准确度和精密度,方法检出限满足水质分析需求。高冉等^[6]应用GC-MS/MS,建立了一种水中42种半挥发性有机污染物同时检测的方法,该方法具有非常好的灵敏度和准确度,而且操作简单,能够提高水中半挥发性有机污染物的分析效率。

3 持久性有机污染物检测

3.1 持久性有机污染物检测前处理技术

持久性有机污染物在自然条件下不容易降解,具有长期残留性和生物蓄积性,而且具有半挥发性和高毒性,其在环境中可以随着介质迁移,到达距离释放源比较远的地方,对环境和人体健康的威胁比较大。当前,在持久性有机污染物的检测中,常用的前处理技术包括溶剂萃取、固相萃取、微波萃取、免疫亲和色谱柱和基质固相分散法等。

3.2 持久性有机污染物检测技术

持久性有机污染物的检测方法有很多,主要的包括气相色谱法(GC)、液相色谱法(LC)、气相色谱质谱联用法(GC-MS)和液相色谱质谱联用法(LC-MS)和超临界流体色谱(SFC)等。在持久性污染物检测中,气相色谱法的优点是分离能力强、灵敏度高,而且操作简单,价格也相对较低。刘汉林等^[7]建立了一种超声波萃取提出,佛罗里硅藻土层析柱净化,然后气相色谱检测的有机氯农药检测方法,检出限能够达到3ng/kg~41ng/kg,整体回收率在90%~110%之间,满足检测需求。不过在持久性有机污染物的检测中,气相色谱法具有明显的局限性,其能够用于易挥发、热稳定、

能气化的小分子的检测,应用范围受到限制;气相色谱和质谱联用方法,通过气相色谱进行分离,然后通过质谱进行检测,不仅具备气相色谱具有的高分离能力,而且具有质谱的高灵敏度和高鉴别能力等方面的优点,当前在环境中、有机氯农药、土壤中多环芳烃等持久性污染物检测中都有重要应用。高效液相色谱法在大气颗粒物、水体、土壤和沉积物等环境样品中的多环芳烃的检测中具有重要应用,其优点是分离效果好、检测速度快、灵敏度高,具有较广的适用范围。液相色谱质谱方法在难挥发、热稳定性较强和极性较大的持久性有机污染物的监测中具有重要应用,LC-MS兼具液相色谱和质谱的优点,不仅具有良好的分离能力,而且定性和定量的性能也非常好,在进行复杂混合物的检测时,能够准确地进行定性和定量。同时,由于其具有更高的抗干扰能力,因此对样品前处理的要求较低,可以通过简化件处理来提高样品检测的效率。液相色谱具有分析时间段、检测限低、自动化程度高等特点,不过由于LC-MS的价格较高,而且需要自行开发样品的检测方法,没有商品化的谱库进行查询对比,导致LC-MS在持久性有机污染物的检测中的应用推广受到了限制。超临界流体色谱在环境样品中多环芳烃的分析中具有良好的应用效果。

4 有机锡化合物检测

4.1 有机锡化合物的前处理技术

有机锡化合物(OTCs)是一类金属有机化合物,该类化合物中锡和羟基中的碳直接结合,形成Sn-C键,具有非常好的稳定性,该键需要在强酸、强碱、氧化剂或紫外线灯的作用下才会断裂。有机锡化合物对生态环境和人体有比较大的影响,相关数据显示有机锡类物质对内分泌系统有比较强的干扰,在 10^{-9} ~ 10^{-12} 的浓度级别上就能够导致水生生物死亡,因此加强有机锡化合物的检测具有重要意义。当前,在有机锡化合物的检测工作中,常用的前处理技术包括微波萃取、液液萃取、固相微萃取、分子印迹柱萃取、凝胶渗透色谱以及超声波提取等。

4.2 有机锡化合物检测

随着科学技术的不断发展,当前常用的有机锡化合物的检测方法包括高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用(HPLC-ICP-MS)、GC-MS和感应耦合等离子体-光学发射光谱法(ICP-OES)。原子吸收质谱联用技术则在不断研究中,已经成为未来发展的重要趋势。马冰峰等^[8]建立了一种同时测定水体中多种有机锡化合物的方法,其应用低温高压萃取,气相色谱

质谱法进行检测,能够方便、快捷、高效地完成水体中多种有机锡化合物的分析;崔宗岩^[9]等建立了一种乙基化衍生-顶空固相微萃取-气相色谱串联质谱测定海水中水有机锡化合物的方法,该方法检测时间短,单个样品的分析时间为25min,而且具有良好的准确度和灵敏度,对于五种有机锡化合物,检出限在0.1~0.2ng/L(以锡记),在20ng/L的添加浓度下,五种有机锡化合物的平均回收率在80.2%~93.6%范围内,变异系数小于均13%。

5 抗生素检测

5.1 抗生素检测前处理技术

抗生素是一种能够对其它细胞发育功能造成干扰的物质。当前,主要通过萃取的技术来进行环境样品中抗生素的提取,常用的前处理技术包括固相微萃取、固相萃取、双水相萃取、磁性固相萃取和加速溶剂萃取等,也通过超声提取、QuEChERS等方法进行提取。

5.2 抗生素检测技术

环境中的抗生素通常采用超高效液相色谱、超高效液相色谱-串联质谱等方法进行检测。Herrera等^[10]建立了一种分散液液微萃取提取,超高效液相色谱检测的抗生素检测方法,能够同时实现磺胺类和喹诺酮类等25种抗生素的检测,具有良好的检测灵敏度,25种抗生素的检测线范围在0.35~10.5 $\mu\text{g/L}$;贺南南^[11]等建立了一种固相萃取提取,高效液相色谱检测的抗生素检测方法,采用荧光检测器实现了沼液中四种喹诺酮类抗生素的检测。该方法具有良好的检测灵敏度和准确度,四种喹诺酮类的抗生素在0.002mg/L~5.0mg/L的浓度范围内具有良好的线性关系,线性相关系数均超过0.99;在多个浓度添加水平下,平均回收率达到80.4%~105.7%,变异系数在1.0%~5.1%,满足实际检测需求;四种喹诺酮类的抗生素的检出限在0.004~0.04mg/L。

在环境有机污染物的检测方法中,前处理方法有很多,其中应用比较广泛的包括固相萃取、加速溶剂萃取和超声萃取等,通过选择合适的前处理技术,可以有效地提高样品的提取效果,改善进样条件,从而提高检测数据的准确性。随着检测技术的不断发展,环境中有机污染物从样品净化、检测灵敏度和准确度方面都在不断提升,检测速度、成本和适应性也在不断优化,这为推进环境中有机污染物的准确检测提供了强有力的基础支持。在检测仪器方面,越来越多具有优异性能的检测仪器被应用到环境有机污染物的检测中,从单纯的气相色谱、液相色谱,到色谱质谱联用,

再到前处理技术和检测技术相结合,建立各种针对性的新型检测技术,环境中有机物的检测技术在不断发展,检测水平不断提升,为有机污染物高效、准确的监测提供了技术支持。

参考文献:

- [1] 宋洲,杨杰,董学林,等.P&T-GC-MS联用技术测定地下水中挥发性有机污染物[J].安全与环境工程,2017,24(01):88-94.
- [2] 冯丽丽,胡晓芳,于晓娟,等.热脱附-气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定环境空气中的挥发性有机物[J].色谱,2016,34(02):209-214.
- [3] Liaud C,Nguyen N T,Nasreddine R,et al. Experimental performances study of a transportable GC-PID and two thermo-desorption based methods coupled to FID and MS detection to assess BTEX exposure at sub-ppb level in air[J].Talanta,2014(127):3342.
- [4] 伍小梅,彭真,董俊国,等.在线检测挥发性有机物的质子转移反应飞行时间质谱仪的研制[J].质谱学报,2015,36(01):1-7.
- [5] 王伟平,张红芳,任一艳,等.GC-MS-SIM对宝鸡市饮用水中SVOCs的测定[J].宝鸡文理学院学报:自然科学版,2014,34(04):23-27.
- [6] 高冉,饶竹,郭晓辰,等.气相色谱·质谱法同时测定地下水中42种半挥发性有机污染物[J].分析测试学报,2014,33(05):539-544.
- [7] 刘汉林,张明时,叶锋,等.贵州遵义地区土壤中有机氯农药残留调查[J].环境监测管理与技术,2009,21(03):28-32.
- [8] 马冰峰,马雅倩,万一群.低温高压萃取·气相色谱质谱法同时测定水样中多种有机锡化合物[J].南昌大学学报:理科版,2013,37(05):452-456.
- [9] 崔宗岩,葛娜,曹彦忠,等.乙基化衍生-顶空固相微萃取-气相色谱串联质谱法测定海水中的有机锡化合物[J].分析化学,2013,41(12):108-113.
- [10] Herrera-Hemera A V,Hemández-Borges J,Borges-Miquel T M,et al. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with ultra-high performance liquid chromatography for the simultaneous determination of 25 sulfonamide and quinolone antibiotics in water samples[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis,2013(75):130-137.
- [11] 贺南南,管永祥,梁永红,等.高效液相色谱·荧光检测法同时分析沼液中4种喹诺酮类抗生素[J].农业环境科学学报,2016,35(10):2034-2040.