

现代仪器分析技术在生态环境监测领域的应用分析

王 峰, 邢全林

山东省地质矿产勘查开发局第六地质大队(山东省第六地质矿产勘查院), 实验测试中心, 山东 烟台

收稿日期: 2024年3月28日; 录用日期: 2024年4月30日; 发布日期: 2024年6月27日

摘要

环境就是民生。近年来, 生态环境保护受到各行业的广泛关注, 生态环境监测技术也愈发重要。现代仪器分析技术具有自动化程度高、灵敏度高、分析速度快等特点。本文根据仪器分析原理对环境监测中常用的三大类仪器(色谱仪、光谱仪、质谱仪)进行简要分析, 从而有利于实现现代化科学技术的高效利用。

关键词

色谱仪, 光谱仪, 质谱仪, 环境监测

Application Analysis of Modern Instrumental Analysis Technology in the Field of Ecological Environment Monitoring

Feng Wang, Quanlin Xing

Experimental Testing Center, No. 6 Geological Team of Shandong Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources (No. 6 Institute of Geology and Mineral Resources Exploration of Shandong Province), Yantai Shandong

Received: Mar. 28th, 2024; accepted: Apr. 30th, 2024; published: Jun. 27th, 2024

Abstract

The environment is about people's livelihoods. In recent years, ecological environment protection has received widespread attention from various industries, and ecological environment monitor-

ing technology has become increasingly important. Modern instrument analysis technology has the characteristics of high automation, high sensitivity, and fast analysis speed. This article provides a brief analysis of the three commonly used types of instruments (namely chromatographs, spectrometers, and mass spectrometers) in environmental monitoring, based on the principles of instrument analysis, in order to facilitate the efficient utilization of modern science and technology.

Keywords

Chromatograph, Spectrometer, Mass Spectrometer, Environmental Monitoring

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

《中共中央国务院关于全面推进美丽中国建设的意见》强调环境就是民生，良好生态环境是最普惠的民生福祉。随着我国经济社会发展和人民生活水平的提高，人民群众日益增长的优美生态环境需要已成为我国社会主要矛盾的重要内容。生态环境保护的核心内容是环境监测，目前，环境监测已受到各个行业的重点关注。生态环境监测技术可以提供全面的环境数据，包括空气质量、水质状况、土壤污染等方面的信息[1]。通过合理规划和管理，可以实现区域经济与生态环境的协调化发展，从而实现高质量发展。如何充分利用现代化生态环境监测技术，提供准确的环境基础数据，成为重中之重。

生态环境监测常见的检测指标包含土壤 45 项(重金属 7 项、挥发性有机物 27 项、半挥发性有机物 11 项)、生活饮用水 97 项(常规指标 43 项和扩展指标 54 项)。2022 版《生活饮用水标准检验方法》GB/T 5750 变动很大，水质指标由原来的 106 项调整为 97 项，将高氯酸盐、乙草胺、2-二甲基异莰醇、土臭素作为扩展指标加入到新标准中。参考指标由原来的 28 项调整为 55 项，主要增加项目为有机磷农药及全氟化合物、臭味化合物等[2]。

调查研究表明，无机物指标(氨氮、总磷、重金属等)检测常用的仪器主要有紫外可见分光光度计、电感耦合等离子体发射光谱仪、电感耦合等离子体质谱仪等[3] [4]。有机物指标(苯系物、多氯联苯、有机磷农药、全氟化合物等)检测常用的仪器主要有气相色谱仪、气相色谱质谱联用仪、液相色谱仪、液相色谱质谱联用仪等[5]。

现代仪器分析技术通过特定仪器可以进行物质组成及成分含量的探究[4]，具有取样量小、准确、快速、高效等特点[6]。根据仪器分析原理以及环境监测需求，可将仪器分为色谱仪、光谱仪、质谱仪。本文对环境监测中常用的这三大类仪器进行简要分析，从而有利于实现现代化科学技术的高效利用。

2. 色谱仪

色谱仪是进行色谱分离分析的仪器，其包含进样、温控(流动相)、检测、数据处理系统等[7]。现代环境监测领域常用的色谱仪主要有气相色谱仪(GC)、液相色谱仪(LC)，具有自动化程度高、灵敏度高、稳定性强等特点。

1) 气相色谱仪(GC)

气相色谱仪，即气体作为流动相，利用物质的沸点、极性差异实现有机混合物的分离。通过对比待

测物与已知浓度的标准物质色谱峰的峰面积(或峰高)和出峰时间, 从而对待测样品进行定量分析[8]。常见的检测器有电子捕获检测器(ECD)、火焰离子化检测器(FID)、质谱检测器(MS)[9]等。气相色谱仪搭配液萃取、顶空、吹扫捕集等前处理方式可对生活饮用水、地下水、地表水以及土壤中的有机物指标(氯乙烯、1,1-二氯乙烯、丙烯酰胺、丙烯腈、甲苯、苯乙烯、石油烃等)进行检测。尚慧慧[10]通过顶空气相色谱法综合分析了化工废水中甲醇的检测研究, 气样为 2 mL 时回收率达到 94%~103%, 最低检测质量浓度为 1.31 mg/L, 满足行业要求。研究表明, 气相色谱仪检测的有机物大多数也可以通过气相色谱质谱联用仪(GC-MS)进行测定。但是, 目前环境中石油烃(C1~C40)的测定仅通过气相色谱仪搭配 FID 检测器进行检测。

2) 液相色谱仪(LC)

液相色谱仪, 即液体作为流动相, 利用混合物在液固或不互溶的两种液体之间分配比的差异, 对混合物进行先分离后鉴定, 从而实现定量分析[11]。高效液相色谱法可以分离热不稳定和非挥发性的、离解的和非离解的以及各种分子量范围的物质, 只要求样品能制成溶液, 不受样品挥发性的限制[12]。研究表明, 液相色谱用于环境监测土壤、水、大气、农产品中醛酮类、草甘膦、微囊藻毒素等指标的检测。刘博静等[13]利用液相色谱法同时对土壤中辛硫磷和高效氯氟氰菊酯检测, 浓度分别在 0.6~5.4 ug/mL、0.4~3.6 ug/mL 与峰面积线性关系良好, 回收率均达到 92% 以上, 满足土壤检测要求。该法简单、准确度高, 虽然液相色谱质谱法检测范围更宽更广, 但在检测费用有限的情况下, 液相色谱法不失为一种更好的选择。

综上所述, 色谱仪应用情况如表 1 所示。

Table 1. Practical applications and advantages and disadvantages of chromatographs

表 1. 色谱仪的实际应用及优缺点

仪器名称	前处理方式	应用范围	优点	缺点
气相色谱仪	顶空、吹扫捕集	卤代烃、苯系物、酚类、石油烃、有机氯农药、氯苯类等有机物	快速、灵敏和应用广泛	对象的分离受沸点、热稳定性的限制; 样品难以回收
液相色谱仪	液液萃取	多环芳烃、醛酮类、草甘膦、阿维菌素农药等热不稳定和非挥发性有机物	特别适用于沸点高、极性强、热稳定性差的化合物的分离	存在柱外效应; 检测器的灵敏度不如气相色谱法

3. 光谱仪

光谱仪是利用物体表面反射的光线对物质进行分析的精密光学仪器, 其包含准光镜、色散、摄谱(或望远镜)物镜系统[14]。现代环境监测领域常用的色谱仪主要有紫外可见分光光度计(UV-VIS)、原子吸收光谱仪(AAS)、原子荧光分光光度计(AFS)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES), 具有速度快、样品用量少、测量范围大等优点。

1) 紫外可见分光光度计(UV-VIS)

紫外可见分光光度计, 利用物质分子对紫外可见光谱区的辐射吸收进行分析, 物质在不同波长处的吸光度不同, 并以朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律为基础进行定量分析[4]。国家水环境质量标准的基本项目以及污染物的标准检测方法很多都采用紫外可见分光光度计。《地表水环境质量标准》中氨氮、总氮、总磷、六价铬、总铬、石油类、阴离子表面活性剂、硫化物、挥发酚、氰化物、砷等 11 项目的国标检测方法用到紫外可见分光光度计。近年来, 通过紫外分光光度计原理建设水质在线自动监测站、紫外吸收法二氧化硫测定仪、紫外吸收法氮氧化物测定仪等满足环境监测的需求[15], 但紫外可见分光光度计在环境监测领域仍存在着前处理繁琐、二次污染以及智能化不完全等问题, 需要借鉴国内外相关研究成果,

改善检测方法, 设计开发更高效智能的联用设备。

2) 原子吸收光谱仪(AAS)

原子吸收光谱仪, 由光源、原子化、分光和检测系统构成, 试样蒸气中待测元素基态原子通过吸收光源辐射出的光, 根据特征谱线光的减弱程度进行定量分析[16]。原子吸收光谱法在环境领域已经被广泛的应用, 传统的火焰吸收目前主要用于污染源的监测, 石墨炉原子吸收能够测定元素周期表中七十多种金属元素[17]。采用原子吸收光谱法进行环境监测都是建立在水溶液检测的基础上的, 土壤和固体废物中的金属污染物可以经过消解转换到溶液中。目前, 原子吸收光谱法已成为环境中重金属污染物测定的主要方法之一。

3) 原子荧光分光光度计(AFS)

原子荧光分光光度计, 由光源、蒸气发生、原子化、检测系统构成。还原剂将待测元素还原为挥发性共价气态氢化物, 在氩-氢火焰中原子化而形成基态原子[18]。基态原子吸收光源能量跃迁为激发态, 激发态原子在去活化过程中以荧光的形式释放能量, 此荧光信号的强弱与待测元素的含量成线性关系, 从而进行定量分析[19]。原子荧光技术检验水环境微量元素的最佳方式[20], 此方法适用于样品中砷、锑、铋、汞、硒、锡、铅、碲、锗、镉、锌等十一种元素的痕量分析测量。该技术虽然在仪器研制和标准化方面取得了重要成就, 但仍需在光谱干扰、测定元素局限、仪器的高度自动化等方面取得更大的成就[21], 从而保障环境监测质量。

4) 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)

电感耦合等离子体发射光谱仪, 利用等离子体火炬将待测元素气化、电离、激发, 辐射出特征谱线进行定性分析, 其强度与元素浓度成正比, 从而进行定量分析[22]。ICP-OES 广泛用于环境监测领域重金属元素的检测, 具有灵敏度高、干扰小、测定线性范围广、稳定性好等优点, 然而其深紫外区谱线检测存在瓶颈[23]。近年来, 仪器不断改进, 使得 ICP-OES 在测定非金属元素上有了新的进展, 提高了测定过程中的灵敏度, 改善了非金属元素的检出限。赵小学等[24]筛选土壤和沉积物出 20 个代表性标准物质, 建立了王水水浴消解/ICP-OES 测定土壤和沉积物中 S 的方法, 该方法简单、快捷、省酸、准确, 适合大批量样品分析。

综上所述, 光谱仪应用情况如表 2 所示。

Table 2. Practical applications and advantages and disadvantages of spectrometers

表 2. 光谱仪的实际应用及优缺点

仪器名称	前处理方式	应用范围	优点	缺点
紫外可见分光光度计	比色	氨氮、总氮、总磷、六价铬、总铬、石油类、阴离子表面活性剂、硫化物、挥发酚、氰化物	分析成本低、操作简便、快速	准确度低
原子吸收光谱仪	酸消解	大多数金属	光谱干扰小、选择性强、精密度高	不能对多元素同时分析; 标曲线性范围窄
原子荧光分光光度计	酸消解	汞、砷、硒、锑、铋	非色散系统、光程短、能量损失少; 没有基体干扰; 线性范围宽	不适合于酸性大的样品和难溶样品; 容易造成记忆效应和交叉污染
电感耦合等离子体发射光谱仪	酸消解	常量、微量金属及部分非金属元素	分析速度快、灵敏度高、测定范围广	基体效应; 痕量分析效果较差

4. 质谱仪

质谱仪是根据带电粒子在电磁场中能够偏转的原理, 由取样系统、离子源、质量分析器等构成, 按物质

原子、分子或分子碎片的质量差异进行分离和检测物质组成的一类仪器[25]。环境监测领域中常见的质谱仪主要有电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、气相色谱质谱联用仪(GC-MS)、液相色谱质谱联用仪(LC-MS)。

1) 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)

电感耦合等离子体质谱仪,首先雾化样品溶液,在ICP炬焰进行蒸发、解离、原子化、电离、转化为带正电荷的离子,质谱仪根据质荷比进行分离进行定性分析,待测元素浓度与其质谱信号强度成正比,从而进行定量分析[25]。ICP-MS搭配电热板消解、微波消解等前处理方式,可对银、铝、砷、锂、镁、钼、铂族元素等多种金属进行检测,检测含量达到ppt(ng/L)级别[26][27],具有高效、准确度高等特点,与原子吸收光谱法或电感耦合等离子体发射光谱法相比更好。目前,ICP-MS已被广泛用于生态环境中水、土壤等的微量金属检测,但应做好样品采集与处理工作,加强优化仪器工作条件,提供更精准的实验数据,从而做好环境监测工作[28]。

2) 气相色谱质谱联用仪(GC-MS)

气相色谱质谱联用仪,根据待测物的保留时间和质谱图定性,根据待测物的定量离子与内标定量离子的相对强度和标准曲线定量[29]。每个样品中含有已知浓度的内标化合物,通过内标校正程序测定。GC-MS搭配吹扫捕集前处理装置,可同时对氯乙烯、二氯甲烷、四氯化碳、氯溴甲烷、甲苯、四氯乙烯、乙苯、苯乙烯、六氯丁二烯等55种挥发性有机物进行检测[30]。GC-MS搭配固相萃取、浓缩等前处理装置,可对敌敌畏、2,4,6-三氯酚、六氯苯、乐果、五氯酚、林丹、甲基对硫磷、多氯联苯、多环芳烃等多种半挥发性有机物进行检测[31]。李红华等[32]建立了搅拌子吸附-热脱附-气相色谱-质谱法(SBSE-TD-GC-MS)分析大气中多氯联苯(PCBs),检出限为0.01~2.51 pg,回收率为98%±18%,可用于野外大气中PCBs等POPs的采集和快速分析,为大气中POPs等污染物的快速筛查提供了一种新的方法。与气相色谱相比,气相色谱质谱联用仪具有检测过程更高效、数据更准确、检测范围更广等特点。

3) 液相色谱质谱联用仪(LC-MS)

待测物经超高效液相色谱仪分离后进入质谱,采用单离子检测扫描(SIM)或多反应监测(MRM)模式,根据保留时间和特征离子定性,采用外标法或内标法定量分析[33]。样品经过滤或萃取浓缩等前处理后,该仪器可检测全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpa)等全氟化合物以及抗生素、微塑料等新型污染物[34]。陈彦宏等[35]基于多壁碳纳米管材料,研究了一种新的可适用于水产品中19种含氯苯酚类化合物残留的高通量确证分析的液相色谱-串联质谱法,浓度范围在0.2~5000 ug/L范围内回收率为80%~96%,定量限为1~500 ug/kg,满足相关技术要求。与液相色谱相比,其检测范围更广、数据更准确。

综上所述,质谱仪应用情况如表3所示。

Table 3. Practical applications and advantages and disadvantages of mass spectrometers
表3. 质谱仪的实际应用及优缺点

仪器名称	前处理方式	应用范围	优点	缺点
电感耦合等离子体质谱仪	消解	微量、痕量、超痕量金属及部分非金属	高效性、高灵敏度、高分辨率、高稳定性	成本高、样品介质影响较大、设备需定期维护
气相色谱质谱联用仪	吹扫捕集、固相萃取、固相微萃取	苯系物、卤代烃、氯代苯、有机氯农药、有机磷农药、硝基苯、多环芳烃、多氯联苯	测量物质种类多、可辨别同分异构体	成本高、前处理复杂
液相色谱质谱联用仪	液液萃取	全氟化合物、邻苯二甲酸酯类、抗生素类等新型污染物	分离能力强、检出限低	成本高、操作复杂

5. 结论

绿水青山就是金山银山。高质量发展是第一要务,因此对生态环境的要求也越来越高,环境监测任务愈发重要。全面提高生态环境监测能力、促进生态环境监测工作的科学发展,离不开各类先进的仪器设备。科技日新月异,现代仪器分析技术灵敏度高、分析速度快,既可以实现痕量测定,也可以实现混合物的分离。专业人才利用好现代科学仪器技术,提供更精准的环境监测数据具有重要意义,从而更好地建设美丽中国。

参考文献

- [1] 孙浩. 环境监测技术在生态环境保护中的应用探究[J]. 皮革制作与环保科技, 2021, 2(8): 61-62.
- [2] 刘华良. 《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750-2023)标准解读[J]. 江苏预防医学, 2023, 34(5): 513-516.
- [3] 郝雅萍, 石佳颖. 水中重金属元素的检测方法研究进展[J]. 化工时刊, 2021, 35(12): 19-21.
- [4] 李莹莹, 郝丽娜. 现代仪器分析技术在分析化学中的应用[J]. 云南化工, 2021, 48(3): 93-94, 115.
- [5] 李彬. 现代仪器分析技术在环境监测中的应用[J]. 皮革制作与环保科技, 2022, 3(10): 74-76.
- [6] 李赞忠, 乔子荣. 现代仪器分析及其发展趋势[J]. 内蒙古石油化工, 2011, 37(21): 1-4.
- [7] 付慧敏, 陈泉钢, 张军. 色谱技术在食品安全质量分析中的应用[J]. 中国食品工业, 2023(23): 41-42.
- [8] 肖钦钦, 陈希, 段和祥, 等. 顶空-气相色谱法测定注射用美洛西林钠中的微量二硫化碳[J]. 中国抗生素杂志, 2024, 49(3): 355-359.
- [9] 贺利民, 刘祥国, 曾振灵. 气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法[J]. 色谱, 2008, 26(1): 98-104.
- [10] 尚慧慧. 顶空气相色谱法快速测定化工废水中甲醇的研究[J]. 天津化工, 2024, 38(2): 54-56.
- [11] 张丽媛, 颜琳琦, 程巧鸳, 等. 高效液相色谱法测定化妆品中 14 种 α -羟基酸和羟基酸酯[J]. 日用化学工业(中英文), 2024, 54(3): 353-359.
- [12] 刘芳芳, 黄佳吟, 梁文福, 等. 高效液相色谱法测定化妆品中视黄醇、视黄醇乙酸酯、视黄醇棕榈酸酯和羟基频哪酮视黄酸酯[J]. 化学世界, 2024, 65(2): 111-116.
- [13] 刘博静, 王立霞, 孙阳阳, 等. 土壤中辛硫磷和高效氯氟氰菊酯残留量的高效液相色谱分析[J]. 沧州师范学院学报, 2024, 40(1): 6-9.
- [14] 王晓玲, 王子明, 付艺萱, 等. 现代仪器方法在中药分析检测中的应用进展[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 2022, 48(2): 156-165.
- [15] 陈小清. 紫外可见光分光光度计在环保检测领域的应用及其存在的问题[J]. 清洗世界, 2021, 37(11): 127-128.
- [16] 史砚春. 原子吸收光谱仪检测矿区周边水体中的金属离子实验研究[J]. 世界有色金属, 2020(23): 121-122.
- [17] 罗哲珠. 原子吸收光谱仪在环境工程中的应用[J]. 广东化工, 2015, 42(11): 150-151.
- [18] 王钰涵, 高红莉, 张硌, 等. 盐酸消解-原子荧光光谱法测定土壤中总汞[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(6): 604-608.
- [19] 庄妍. 原子荧光法快速连续测定土壤样品中的砷锑铋汞硒[J]. 内蒙古煤炭经济, 2022(1): 15-17.
- [20] 闫楠楠. 原子荧光技术在水环境检测中的应用研究[J]. 资源节约与环保, 2021(10): 51-53.
- [21] 冯先进, 章连香. 原子荧光光谱技术在我国发展及标准化应用现状[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(2): 16-25.
- [22] 张俊男. ICP-MS 和 ICP-OES 测定土壤中有效钼的方法确认[J]. 河南化工, 2023, 40(12): 49-51, 65.
- [23] 王景. 电感耦合等离子体发射光谱仪测定水中金属元素[J]. 中国资源综合利用, 2022, 40(9): 23-25.
- [24] 赵小学, 王建波, 王龙飞, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤和沉积物中硫的适用性研究[J]. 中国环境监测, 2022, 38(2): 164-171.
- [25] Wu, S., Niu, D., Sun, W., Wu, X., Lu, H. and Cui, J. (2022) Wavelike Perturbations in Titan's Ionosphere and Their Compositional Variation: A Preliminary Survey of Cassini Ion Neutral Mass Spectrometer Measurements. *Earth and Planetary Physics*, 6, 522-528. <https://doi.org/10.26464/epp2022045>
- [26] 熊强. ICP-MS 在水中重金属元素检测中的应用[J]. 化学工程与装备, 2022(10): 233-234.
- [27] 邓碧霞. 微波消解处理-三重四级杆电感耦合等离子体质谱测定土壤样品中硒量[J]. 化工设计通讯, 2024, 50(2):

- 137-140.
- [28] 赵聪园. 浅谈生态环境监测技术的发展对环境保护管理的意义[J]. 皮革制作与环保科技, 2023(4): 72-74.
 - [29] 吴静霞, 顾钰华, 姚晨岚, 等. 采用气相色谱-质谱指纹图谱鉴定铁木豆属木材[J]. 化学分析计量, 2024, 33(2): 82-86, 92.
 - [30] 王丹丹, 杨铭, 鲍珂, 等. GC-MS/MS 测定中药中 13 种挥发性有机化合物[J]. 中国现代中药, 2024(5): 98-103.
 - [31] 程泽英, 易永, 胡海山, 等. 新型气相色谱-质谱法测定环境空气中多氯联苯的方法验证[J]. 江西化工, 2024, 40(1): 35-41.
 - [32] 李红华, 李英明, 李晓敏, 等. 搅拌子吸附-热脱附-气相色谱-质谱法分析北京大气中 33 种多氯联苯[J]. 中国环境监测, 2024, 40(2): 158-166.
 - [33] Sibal, L.N. and Espino, M.P.B. (2018) Heavy Metals in Lake Water: A Review on Occurrence and Analytical Determination. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **98**, 536-554.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1481212>
 - [34] 邹淼, 刘顺鑫, 冯静, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜中氯酸盐和高氯酸盐[J]. 化学分析计量, 2024, 33(2): 62-66.
 - [35] 陈彦宏, 胡凌, 王宇, 等. 多壁碳纳米管净化-液相色谱-串联质谱法测定水产品中 19 种含氯苯酚类化合物残留[J/OL]. 食品与发酵工业, 2024: 1-12. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.039025>, 2024-04-03.