

## 化学发光法在环境监测中的应用

吕小虎 陆明刚

(中国科技大学应用化学系)

**摘要** 本文比较全面地介绍和评述了化学发光分析法在环境监测中的应用,包括水体中无机物、有机物和生物量的化学发光法检测以及大气污染物的化学发光法监测。

作为一种有效的微量和痕量分析手段,化学发光法已广泛用于各个分析领域。加上该法具有仪器设备简单、灵敏度高、线性响应范围宽、操作简易等特点,近年来就更为人们所重视。化学发光分析技术在环境科学研究和实践中,已成功用于空气污染物的研究、自动监测、水污染研究和成份分析。本文主要对此进行介绍和评述。

### 一、化学发光分析法基本原理

化学发光是由于化学反应而导致的光辐射现象。化学发光强度可用下列方程式表示:

$$I(t) = \phi_{cl} \cdot \frac{dC(t)}{dt} \quad (1)$$

式中  $\phi_{cl}$  为化学发光效率,其值取决于激发效率  $\phi_{ex}$  和发射效率  $\phi_{em}$  即:

$$\phi_{cl} = \phi_{ex} \cdot \phi_{em} \quad (2)$$

$dC(t)/dt$  是化学发光反应的速度。化学发光强度  $I$  能作为时间的函数来测定(见图 1),即动力学分析法。由于化学发光的峰值强度与被测物浓度相关联,故可用工作曲线法进行定量分析,化学发光在一定时间间隔内的积分强度也是被测物浓度的函数,因而也可通过积分方式进行测定。

### 二、化学发光法在水分析中的应用

#### 1. 水体中无机物的化学发光分析

一些无机物对某些化学发光反应有催化或抑制作用,或者直接参与化学发光反应起氧化剂或还原剂的作用。据此,分析工作者已建立了许多无机物的化学发光分析法,并用于检测饮用水、天然水及污染水中的无机物含量。到目前为止,已有五十多种无机物可用化学发光法测定,其中包括一些重金属元素的离子,如汞、镉、铅、铬、锰、钴、镍、铜、锌和类金属砷等,以及其它一些无机物,如  $S^{2-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $I_2$ 、 $CN^-$ 、 $SCN^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$  等。Montano 等<sup>[1]</sup>用光泽精(lucigenin)发光体系测定自来水中 ppb 级的钴(II)。Miller

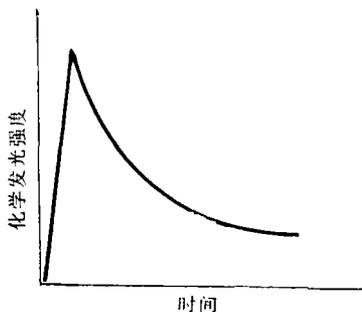


图 1 化学发光动力学曲线

等<sup>[2]</sup>用连苯三酚- $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{OH}^-$  化学发光体系测定钴(II), 检出限为 0.5ppb. 该法已用于检测自来水和河水中的钴含量. 笔者曾用酒石酸化学发光新体系测定了自来水、池塘水和丝绸印染废水中的微量钴, 取得了满意的结果<sup>[3]</sup>. 在 EDTA 存在下, 应用鲁米诺(luminol) 发光体系可测定水体中的铬(III)<sup>[4]</sup>. Marino 等<sup>[5]</sup> 将洛粉(lophine) 发光反应与离子交换树脂分离技术联用, 测定了天然水中的铬(III), 该法具有较高的灵敏度和较好的选择性. Seitz 和 Hercules<sup>[6]</sup> 利用鲁米诺发光体系建立了铁(II) 的化学发光分析法, 该法检出限为  $5.6 \times 10^{-2}$ ppbFe(II). 已证实该法适宜于分析水中总铁的含量. 分析总铁时可用亚硫酸盐将所有的铁都还原成铁(II), 然后用化学发光法进行测定. 笔者通过优化鲁米诺- $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{Fe}^{3+}$  化学发光反应的条件, 也建立了水体铁的化学发光测定法, 使测定铁的灵敏度提高, 铁(III) 的检出限达  $6 \times 10^{-3}$ ppb, 且具有较好的选择性<sup>[7]</sup>.

化学发光法除可用于测定水中的无机金属离子外, 还可用来测定水中的其它无机物. Marino 等<sup>[8]</sup>报道, 在  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  存在下, 可用鲁米诺体系检测水中的  $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HClO}$  和  $\text{ClO}^-$  等. 也可用该发光体系测定水中的  $\text{ClO}_2$ <sup>[9]</sup>. 笔者曾用光泽精- $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{ClO}^-$  化学发光反应测定了饮用水中的活性氯<sup>[10]</sup>. 通过将  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  还原成  $\text{NO}$ , 然后用  $\text{NO}-\text{O}_3$  化学发光反应可检测  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$ <sup>[11]</sup>. 将  $\text{PO}_4^{3-}$  转化成  $\text{PH}_3$  后, 由  $\text{PH}_3-\text{O}_3$  化学发光反应测定  $\text{PH}_3$ , 可达到测定水中  $\text{PO}_4^{3-}$  的目的<sup>[12]</sup>. 此外, 水体中的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{MnO}_4^-$  等无机物也可用化学发光法进行测定.

### 2. 水体中有机物的化学发光分析

利用化学发光法可对水体中的有机物进行定量分析. 由固定甲醛氧化酶使甲醛、甲酸氧化得  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 通过应用 2-(3, 4, 6-三氯苯基)草酸酯化学发光体系测定  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 从而可测定天然水体中甲醛和甲酸的含量<sup>[13]</sup>.

Marino 等<sup>[14]</sup>利用腐殖酸与  $\text{MnO}_4^-$  间的化学发光反应测定了天然水中的腐殖酸. 我们相信, 如果将化学发光法与近代分离技术(如 HPLC) 相结合, 则化学发光法可望成为水体有机物监测的有效手段.

### 3. 水体中生物量的化学发光法测定

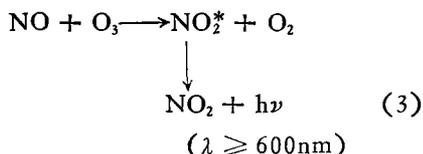
由于三磷酸腺苷(ATP)存在于有机生命的机体中, 因而 ATP 分析就广泛地用来确定“生物量”. ATP 分析是以萤光虫的发光反应为基础的<sup>[15]</sup>, 这种方法把化学发光的优点和酶反应的特点结合起来, 因而对测定生物量特别有效. 利用生物量的化学发光分析可监测生物在冷却水塔中的生长情况. 人们常用 ATP 分析技术测定生物量, 并结合其它参数来研究水污染情况. 例如, 可降解的无毒有机废物排放至水中时, 由 ATP 的化学发光技术测得的总生物量与借助于叶绿素所测得的植物生物量两者间的比值就增大, 这种指示值叫做自养指数(autotrophic index), 用它来监测水的有机污染物是一种灵敏的方法<sup>[16]</sup>.

## 三、化学发光分析在大气监测中的应用

本世纪七十年代, 当一些气相化学发光技术被推荐作为监测大气污染物的方法时, 实际上已使监测手段提高到了一个水平. 从此, 人们可以获得连续的实时性的测量数据. 以均相气相化学发光分析法为基础的气体污染物监测器有化合物(如  $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$ )专用检测器和元素(如 S、P)专用检测器两种形式. 据此可监测大气中的含氮化合物、含硫化合物和臭氧等.

### 1. $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$

$\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  是空气的主要污染物质之一, 可利用均相气相化学发光法进行监测. Thrush 等<sup>[17]</sup>的研究工作表明,  $\text{NO}$  与  $\text{O}_3$  反应可生成激发态的  $\text{NO}_2$ , 然后产生光辐射, 见式(3).



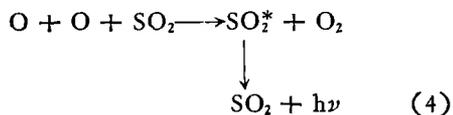
以此为基础而设计的 NO 化学发光监测器已用于检测大气中的 NO。对于 NO<sub>2</sub> 的测定,应先通过转化器将 NO<sub>2</sub> 转化成 NO,然后通过测定 NO 来检测 NO<sub>2</sub>。Charpenet 等已用双通道化学发光仪对 NO 和 NO<sub>2</sub> 进行了同时测定<sup>[18]</sup>。Fontijn 等利用 NO、NO<sub>2</sub> 与氢原子(由 H<sub>2</sub> 的热裂解产生)间的化学发光来监测 NO<sub>x</sub>(NO + NO<sub>2</sub>),这种方法比以往的方法更具有优越性<sup>[19]</sup>。Jenkins 和 Gill 利用“NO<sub>x</sub>”化学发光分析器测定了香烟烟气中的含氮氧化物,并取得了满意的结果<sup>[20]</sup>。一些实验结果表明,用化学发光法监测大气中的含氮氧化物与其它方法比较,前者具有更高的选择性、准确性和灵敏度。

## 2. NH<sub>3</sub> 及胺类化合物

NH<sub>3</sub> 的测定对于估计它在大气光化学污染中的作用是很有意义的。通过转化器将 NH<sub>3</sub> 氧化成 NO,然后用 NO-O<sub>3</sub> 化学发光检测器来测定产生的 NO,从而可测得 NH<sub>3</sub> 的浓度<sup>[21]</sup>。对于污染气中胺类化合物的测定,也可先将其转化成 NO,然后用 NO-O<sub>3</sub> 化学发光反应加以监测。

## 3. SO<sub>2</sub> 和其它含硫化合物

原子氧(O)与 SO<sub>2</sub> 能产生下列化学发光反应:



该发光反应的最大发射波长位于 280nm 处。用这个化学发光体系可检测大气中的 SO<sub>2</sub>,线性响应范围为 100ppb 到 10000ppbSO<sub>2</sub>,估计 SO<sub>2</sub> 检测限可达 1ppb。气相中的 H<sub>2</sub>S、CH<sub>3</sub>SH 等可与 ClO<sub>2</sub> 反应而产生化学发光,用这个反应可测定 H<sub>2</sub>S,检测限为 3ppb<sup>[22]</sup>。利用 O<sub>3</sub> 与 H<sub>2</sub>S、硫醇等硫化物反应而产生

发光,可测定硫化物的含量。利用元素专用化学发光检测器也可测定大气中的 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 等。一些含硫化合物与 F<sub>2</sub> 生成 HF,在近红外发光,这也被用来测定大气中的含硫化合物。

## 4. O<sub>3</sub>

Bersis 等曾利用 O<sub>3</sub>-罗丹明 B-没食子酸-乙醇化学发光体系测定了大气中的臭氧(O<sub>3</sub>)<sup>[23]</sup>。O<sub>3</sub> 与罗丹明 B 或 2-甲基 2-丁烯的化学发光反应可用在火箭和气球探测器上,作同温层中 O<sub>3</sub> 含量的测定,从而得到同温层的 O<sub>3</sub> 图(P<sub>总</sub> 与 P<sub>O<sub>3</sub></sub> 的分压图)<sup>[24]</sup>。

## 5. 碳氢化合物

光化学烟雾的形成与 NO<sub>x</sub>、有机污染物、尤其是碳氢化合物的存在有关。依据氧原子与碳氢化合物间的化学发光反应,可对诸如乙烯、乙炔、丙烷等碳氢化合物进行测定<sup>[25]</sup>。

## 6. 其它

除了含氮、含硫化合物可用化学发光法进行监测外,其它空气污染物也可用化学发光法加以监测。Merény 等利用鲁米诺与 Cl<sub>2</sub> 之间的化学发光反应建立了大气氯的化学发光测定法<sup>[26]</sup>;Stedman 等利用 Ni(CO)<sub>4</sub> 与 O<sub>3</sub> 和 CO 之间的化学发光反应测定了空气中的 Ni(CO)<sub>4</sub><sup>[27]</sup>。此外,还可用 NO-O<sub>3</sub> 化学发光检测器监测大气中的自由基,如 HO·、HO<sub>2</sub>· 等<sup>[28]</sup>。

可以看出,化学发光法在大气污染物的监测中已发挥重要作用。

## 四、结 束 语

以上介绍和评述已展示了化学发光法在环境监测中的重要作用和巨大潜力,它不仅可用于水污染研究,还能应用于空气污染物的研究和自动连续监测。根据不同价态的金属离子对化学发光反应催化效能的差异,可望用化学发光法进行某些金属离子的价态分析。由于化学发光分析法具有许多其它分析

(下转第 55 页)

如果聚磷菌不是直接从厌氧区进入好氧区而是先进入缺氧区,再进入好氧区的话,那些能利用硝酸盐作为最终电子受体的聚磷将通过与好氧条件下类似的途径,分解 PHB 产生 pmf,吸收大量的磷和合成聚磷。那些不能利用硝酸盐的聚磷菌则不会吸收磷,有可能继续释放磷。缺氧条件下的效应(净吸收或释放)取决于污泥中这两类聚磷菌所占的比例和活性。

### 六、结束语

从生物除磷技术的研究史看,污水生物除磷技术的任何重大进展都依赖于对控制除磷的生物学机理的进一步了解。如果在现有基础上继续从生化和生物力能学的角度对除磷机理作深入全面的研究,彻底搞清除磷过程的生化途径和力能学模式,那么除磷技术将再次得到重大进展,工艺参数控制将更合

理,处理厂的优化设计和管理将成为真正的现实。

### 参 考 文 献

- [1] IAWPRC, *Wat. Sci. Tech.*, **15**(3/4), 1—376 (1983).  
 [2] IAWPRC, *Wat. Sci. Tech.*, **17**(11/12), 1—326 (1985).  
 [3] Gerber, A. et al., *Wat. Sci. Tech.*, **19**(Rio), 183—194 (1987).  
 [4] Comeau et al., *Water Research*, **20**, 1511—1521 (1986).  
 [5] Comeau et al., *WPCF*, **59**(7), 707—715 (1987).  
 [6] Nicholls, D. G., *Bioenergetics*, pp. 27—176, Academic, London, 1982.  
 [7] Zheng Xingcan et al., “Bench-Scale and Pilot Plant Studies on Biological Phosphorus and Nitrogen Removal by the A/O System”, in *Proceedings of International Conference on Water and Wastewater*, China Civil Engineering Society (CCES), pp. 556—56), Academic Periodical Press, July, 1989.  
 [8] Siebritz et al., *Waste Treatment and Utilization*, **2**, 233—251 (1980).

(收稿日期: 1989年2月27日)

(上接第 60 页)

方法所不能比拟的特点,使之成为实现分析测试自动化、程序化、连续化,即实时测定的最好手段之一,因而将在环境监测中发挥更大的作用。

### 参 考 文 献

- [1] L. A. Montano, et al., *Anal. Chem.*, **51**, 926(1979).  
 [2] R. J. Miller, et al., *Talanta*, **29**, 303(1982).  
 [3] 陆明刚,吕小虎,尹方,上海环境科学, **7**(11), 23 (1988).  
 [4] R. Li, et al., *Anal. Chem.*, **46**, 916(1974).  
 [5] D. F. Marino, et al., *Anal. Chem.*, **53**, 294(1981).  
 [6] W. R. Seitz; D. M. Hercules, *Anal. Chem.*, **44**, 2143(1972).  
 [7] 吕小虎等,环境科学与技术,(2),23(1989).  
 [8] D. F. Marino, et al., *Anal. Chem.*, **53**, 455(1981).  
 [9] R. B. Smart, *Anal. Lett.*, **14**, 189(1981).  
 [10] 陆明刚等,环境科学与技术,(4),15(1988).  
 [11] R. D. Cox, *Anal. Chem.*, **52**, 332(1980).  
 [12] K. Matsumoto, et al., *Anal. Chem.*, **55**, 1665(1983).  
 [13] V. I. Rigin, *J. Anal. Chem. USSR* (Engl. Transl.), **36**, 1111(1981).  
 [14] D. F. Marino, J. D. Ingle, Jr., *Anal. Chim. Acta*, **124**, 23(1983).

- [15] W. D. McElroy, et al., *Photochem. Photobiol.*, **10**, 153(1969).  
 [16] 陆明刚,化学发光分析,39页,安徽科技出版社,1986年。  
 [17] P. N. Clough, B. A. Thrush, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 915(1967).  
 [18] L. Charpenet, et al., *Analyst*, **11**, 327(1983).  
 [19] A. Fontijn et al., *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 324 (1980).  
 [20] R. A. Jenkins; B. E. Gill, *Anal. Chem.*, **52**, 1662 (1980).  
 [21] L. P. Breitenbach; M. Shelef, *J. Air Poll. Control. Assoc.*, **23**, 128(1973).  
 [22] S. R. Spurin, et al., *Anal. Chem.*, **54**, 318(1982).  
 [23] D. Bersis, et al., *Analyst*, **91**, 499(1966).  
 [24] P. Almedieu, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **52**, 432 (1981).  
 [25] A. Fontijn, et al., *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 1157 (1975).  
 [26] G. Mereny, et al., *Proc. Int. Symp. Biolumin. Chemilumin.*, p. 272, 1979.  
 [27] D. H. Stedman, et al., *Anal. Chem.*, **51**, 2340 (1979).  
 [28] C. A. Cantrell, et al., *J. Anal. Chem.*, **56**, 1496 (1984).

(收稿日期: 1989年4月2日)

(continued from page 96)

the lowest value in Lanzhou was high twice as much, but its highest value was similar to that in Beijing.

### **Application of Chemiluminescence Analysis to Environmental Detection.**

Li Xiaohu, Lu Minggang (Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(1), 1990, pp.

The application of chemiluminescence analysis to environmental detection has been reviewed in this paper, in which the chemiluminescence detection of metal ions, inorganic compounds, organic compounds and biomass, and the chemiluminescence detection of air pollution are explained.

### **Characteristics of Acid Rain in China and Primary considerations of the Strategies.**

Xu Kangfu, Hao Jiming (Research Institute of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(1), 1990, pp.

This article introduces briefly the control strategies for acid precipitation abroad and the main features of acid rain in China. Based on variant effects of the components of airborne particulates and acidity of precipitation, the attention should be paid to sources of SO<sub>2</sub> emission, ascertainment of the main controlling factors and selection of environmental goal. According to the present situation of investigation, the authors have offered a suggestion on methodology and principles of the strategies for controlling acid deposition in China.

### **Optimum Distribution of Industrial Water in Shenyang City and Analysis of Its Economic Benefit.**

Bian Maoxin et al. (Liaoning Provincial Institute of Environmental Protection Sciences, Shenyang); Xu Hongtao (National Environmental Protection Agency, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(1), 1990, pp.

This paper describes the principles of linear programming applied in Shenyang City for optimum distribution of industrial water. From the viewpoint of water resources, the direction for adjusting industrial structure of the city is proposed. The authors have studied the calculating method of economic benefit for optimizing industrial water distribution. The results show environmental economic benefit is obvious according to calculation.

### **System Design of A Regional Environmental Management Information System—Software and Hardware Environment and Main Menu.**

Situ Wei, Chen Shentong et al., (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(1), 1990, pp.

This article outlines the principles and procedures of the system design of a Regional Environmental Management Information System (REMIS), in which modular design method has been used. The REMIS hardwares selection, software environment hierarchical relations of the functional modules and main menu of the REMIS have been discussed in detail. Hardware selection should reach identity of system functions, cost/benefit analysis and expansibility.

### **Current Environmental Situation of the Liaodong Peninsula (Dalian Area) and Its Integrated Renovation.**

Chen Tao et al. (Institute of Applied Ecology, Academia Sinica, Shenyang): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(1), 1990, pp.

The ecological environment of Dalian area in the Liaodong Peninsula, as a whole, is getting deteriorated. Three main countermeasures should be taken to harness these environmental problems: (1) rational utilization of natural resources for controlling water pollution and soil erosion; (2) readjustment of distribution of industrial trades and removal of major industrial construction northward; (3) Development of agricultural economy, speeding up agro-ecological construction so as to avoid soil erosion.

### **Research on Natural Radionuclide Levels in Soil in Fujian Province, Southeast China.**

Gao Weiwei et al. (Provincial Institute of Environmental Protection Science, Fuzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(1), 1990, pp.

This paper reports the natural radionuclide levels in soil in Fujian Province. 248 soil samples were collected and tested by using spectrometric and radiochemical analysis method. The results showed that average concentration for U-238 was 55.5 Bq/kg (13.9—136 Bq/kg), Th-232 97.1 Bq/kg (19.5—260 Bq/kg), Ra-226 62 Bq/kg (18—201 Bq/kg) and K-40 627 Bq/kg 24—1627 Bq/kg), and that natural radionuclide contents were different with topographical features, land forms and soil types, which were higher than those in the normal areas home and abroad.

(continued on page 92)