

第十二次 环境监测学术交流会 论文集

DISHIERCI
HUANJING JIANCE XUESHU JIAOLIUHUI
LUNWENJI

主 编 陈 斌
副主编 李国刚 陈善荣 王业耀 傅德黔
执行主编 康晓风 王 光

12th



第十二次全国环境监测 学术交流会论文集

主 编 陈 斌

副 主 编 李国刚 陈善荣 王业耀 傅德黔

执行主编 康晓风 王 光

中国环境出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

第十二次全国环境监测学术交流会论文集/陈
斌主编. —北京: 中国环境出版社, 2015. 7
ISBN 978-7-5111-2463-0

I. ①第… II. ①陈… III. ①环境监测—学术会议—
文集 IV. ①X83-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 152342 号

出 版 人 王新程
责任编辑 赵惠芬
责任校对 尹 芳
封面设计 彭 杉

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2015 年 7 月第 1 版
印 次 2015 年 7 月第 1 次印刷
开 本 880×1230 1/16
印 张 46.25
字 数 1400 千字
定 价 180.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

编委会

主 编：陈 斌

副 主 编：李国刚 陈善荣 王业耀 傅德黔

执行主编：康晓风 王 光

编 委：(姓氏笔画排序)

于 勇	王 超	王 宁	付 强	吕怡兵	闫 慧
孙 丽	李名升	张霖琳	张 迪	张 颖	陈传忠
林兰钰	姚志鹏	袁 懋	徐怡珊	唐桂刚	程 洁
焦聪颖	潘本锋	霍晓芹			

前 言

2013年以来,全国各级环境监测站在巩固监测转型成果的基础上,加大了监测技术创新的力度,更加注重科技成果业务化应用,提升了为环境管理服务的水平和效率。为进一步提高环境监测技术与学术水平,促进环境监测学术交流与合作,中国环境科学学会环境监测专业委员会于2015年7月在青海省西宁市召开第十二次全国环境监测学术交流会,并组织监测技术人员撰写了环境监测科技进展论文集。本次学术交流会共收到论文246篇,经过评审,筛选出130篇,参加会议交流。论文内容涉及环境监测管理、分析技术、预警与应急、综合评价、环境统计、质量管理等领域的最新科研成果。

在论文集筹划、编辑过程中,得到了中国环境监测总站领导的高度重视与大力支持,使论文征集、审阅、编辑和出版等各项工作得以顺利高效地开展,编委会谨致衷心的感谢!同时,向辛勤审阅稿件的专家和踊跃投稿的环境监测技术人员致以诚挚的敬意和感谢!本次会议得到了青海省环境监测中心站的大力协助,在此一并表示衷心的感谢。希望论文集的出版能够抛砖引玉,让环境监测同仁更加关注环境监测科研,使监测业务与监测科研紧密结合,切实推进监测技术创新,更好地为环境管理提供技术支撑。

由于时间仓促,论文数量大,汇编过程中难免会出现不妥、疏漏甚至错误之处,敬请读者批评指正。

环境监测专业委员会

二〇一五年七月

目 录

环境监测分析技术

ICP-MS 法测定环境水样中总磷	陈纯 等 3
固体进样-冷原子吸收法直接测定土壤中总汞	路新燕 等 7
城市大气 PM _{2.5} 综合源解析方法初探	杨妍妍 等 12
山东省大气 SO ₂ 环境监测指示生物的选择	田贵全 等 18
高效液相色谱法测定地表水中丁基黄原酸方法的探讨	张凌云 22
碱熔法测定聚丙烯、聚四氟乙烯负载滤膜中无机元素	孙杰娟 等 27
苯系物和挥发性氯苯类地表水环境样品保存方法研究	谭丽 等 32
二安替比林苯乙烯基甲烷分光光度法测定水中的钒	张宇 等 39
热分解-金汞齐富集光谱法测定土壤中总汞的方法研究	朱培瑜 等 43
氰化氢气体测定方法的改进研究	齐炜红 等 49
ICP-MS 内标元素选择的研究	赵小学 等 54
恶臭在线检测技术的发展和监控系统的建立	赵金宝 等 59
工作曲线法 ICP-OES 测定土壤中铜、铅、锌、铬、镍、锰	张启辉 等 66
顶空/气相色谱-质谱法测定固体废物中挥发性卤代烃的研究	颜焱 等 71
能量色散 X-射线荧光光谱法测定 PM _{2.5} 大气颗粒物的组成	张鹏 等 76
不同酸消解体系 ICP-OES 法测定固体废物中多种重金属	任兰 等 83
顶空-气相色谱/质谱法测定地表水和废水中 55 种挥发性有机物	胡恩宇 等 88
复杂水体五日生化需氧量的测定技术	吴丽娟 等 95
区带流动分析技术在水中挥发酚监测中的应用	闻欣 等 99
石墨炉原子吸收分光光度法测定水中痕量钛	杜青 等 104
影响气相色谱法测定邻苯二甲酸酯结果的因素探讨	王美飞 等 108
正己烷萃取-连续流动分光光度法测定含油废水中的氰化物	孙娟 等 112
单位波长吸光度改变量-分光光度法的建立及其在环境样品中铬(VI)的检测应用	赖永忠 等 117
连续流动分析法测定水中阴离子表面活性剂的方法研究	蔡晔 等 126
标准气体-冷原子吸收分光光度法测定环境空气中汞	孙骏 等 131
大气颗粒物中金属元素前处理方法研究	何延新 等 138
头孢类抗生素残留检测方法及其环境风险评估	王伟华 等 143
微波消解预处理测定土壤中 7 种重金属元素最佳条件的选择	杨玖 等 147
化工园区地下水中 22 种常见挥发性有机物的分析研究	张存良 等 152
化工“异味”中有机恶臭污染物监测分析方法研究	金玲仁 等 161
某啤酒废水的三维荧光特征	程澄 等 168
地表水中水合肼的样品保存研究	南淑清 等 173
济宁城区地表水中 β -内酰胺类及磺胺类抗生素污染特征	朱晨 等 180

超高效液相色谱-串联质谱同时测定水中 3 种致癌芳香胺	夏勇 等 185
热脱附-气相色谱/质谱法测定环境空气中苯酚、萘、茚和芴	李亮 等 191
气相色谱/三重四级质谱法测定十氯酮问题初探	陈烨 等 196
氨基磺酸修饰电极测定水样中的铅离子	孙章华 等 201
微波消解-平台石墨炉原子吸收法测定土壤中铈	张艳 等 207
藻密度自动检测仪的检测条件优化及应用研究	张迪 等 213

环境监测质量管理

关于开展环境监测质量核查的思考与实践	廖岳华 等 223
浅谈环境监测实验室仪器校准证书的确认	解军 等 226
含泥沙的地表水总氮测定准确度的提高方法	纪映 等 229
环境监测理化分析设备的期间核查	陆喜红 等 233
纳氏试剂比色法测定氨氮的市售试剂检查方法探讨	窦艳艳 等 238
南京市降尘监测中质量控制的探讨	陈新星 等 243
浅述臭氧量值传递的原理与实际应用	张伟 等 248
环境空气颗粒物自动监测手工比对的质量控制浅谈	王鹏 252
增强的环境实验室信息管理系统设计与建设实践	孙开争 等 256
臭氧自动监测质量控制与质量保证探讨	何亮 260
质量控制图的电脑制作与图形分析	张海军 等 264
地表水水质自动监测站仪器验收比对中的问题研究	贺亮 等 269
建设项目竣工环境保护验收监测全程质量控制的探讨	车轩 等 273
土壤中多环芳烃测定的质量控制指标研究	彭华 等 276
欧盟和美国环保署认证的 PM _{2.5} 手工采样器比对研究	杨婧 等 280

环境质量综合评价

运用遥感手段对内蒙古乌拉盖地区近 15 年生态保护与建设效应评估与分析	Buren-tuya 等 289
“十一五”全国优秀五年环境质量报告书分析	李名升 298
大数据时代环境质量综合评价技术的发展趋势	解辉 等 303
天津近岸海域夏秋季浮游动物群落结构特征	武丹 等 307
天津市光污染现状调查及监测技术方法探讨	郝影 等 311
南京市空气微生物含量及评价	梅卓华 等 315
南京市酸雨污染历史变化趋势	金鑫 等 320
玄武湖大型底栖动物群落结构及评价方法比较	陈明 等 326
山东省森林生态系统服务功能价值评估	张华玲 等 331
宁夏石嘴山市星海湖人工湿地水质变化趋势研究	马春梅 等 336
地表水氨氮污染特征及原因分析	林兰钰 344
另谈城市扬尘对灰霾的贡献	彭庆庆 等 351
西巢湖流域水环境中 PBDEs 的污染特征及生态风险评价	张付海 等 354
河南省生态文明评价指标体系研究	申剑 等 362
对地表水水质评价结果的影响因素浅析	余恒 等 368
嘉陵江浮游藻类群落结构及水质评价	杨敏 等 372

黔江区土壤重金属空间分布及潜在风险评价	张永江 等 379
湖北省菜地土壤有机氯农药残留、来源及风险评价	刘彬 等 386
济南市城市绿地土壤重金属污染及潜在生态风险评价	赵超 等 391
西安城区大气 CO ₂ 浓度的变化特征及趋势研究	王帆 等 397
近岸海域环境监测点位调整工作要点的探讨	李翌 等 403
重庆地区 2013—2014 年酸雨污染状况	张灿 等 406
日本农田土壤环境监测概述	陈平 414
开封市大气雾霾防治研究	王广华 等 420
广安市驷溪河流域水污染现状调查评估及水环境容量分析	黎红 等 425

预警与应急监测

西安市空气质量动力统计预报模式初探	高雪玲 等 433
便携式 GC-MS 应用于一起水污染事故的案例分析	高博 等 440
流动注射技术在空气五氧化二磷应急监测中的应用	代佼 等 445
水中甲醇等 5 种强极性有机物应急监测方法研究	曹方方 等 451
水中硝酸盐氮的应急监测方法研究	郭一鹏 等 456
水质应急监测中样品编号方法探讨	计晓梅 等 462
移动式水质自动监测系统及其在应急监测中的应用	李新宇 等 466
突发性油类泄漏污染事故应急处置技术研究	王俭 等 471
化工园区环境监控预警系统长效机制探讨	郁建桥 等 477

环境监测调查分析

大辽河口典型污染物时空分布研究	周丹卉 483
乌鲁木齐市大气颗粒物污染特征研究	王灵 等 487
河南省部分典型城市大气主要污染物时间变化规律分析	王晶晶 等 494
典型废弃小企业铬渣堆场对周围土壤地下水污染调查分析	王玲玲 等 500
武汉市湖泊秋季藻类组成及物种多样性分析	李媛 等 505
厦门 PM _{2.5} 化学组成及其来源解析	庄马展 512
2013 年春夏季厦门市碳气溶胶的组成及来源特征	张杰儒 520
北京市大气 PM ₁₀ 与 PM _{2.5} 污染现状及相关性分析	林安国 等 526
哈尔滨市细颗粒物 (PM _{2.5}) 中多环芳烃的污染特征	李云晶 等 530
太湖水源水主要异味物质规律研究及来源探讨	李继影 等 534
基于在线监测分析南京 PM _{2.5} 中水溶性离子变化特征	丁峰 等 538
南京草场门大气挥发性有机物特征分析	杨丽莉 等 545
闽江养殖区底泥耗氧量研究	郭 伟 551
包头市城市扬尘中多环芳烃的污染特征及来源解析	周海军 等 554
近年我国地表水总磷污染状况及分布特征初析	嵇晓燕 等 561
济南市夏季大气多溴联苯醚污染特征及暴露水平	张厚勇 等 570
大气污染物与降水中酸性离子相关性研究——以宁夏石嘴山市为研究对象	田林锋 等 577
宁夏石嘴山市某工业园区大气污染物及其重金属分布特征研究	罗桂林 等 584
许昌市近地面臭氧变化特征分析	王爱琴 等 590

江苏省某市典型饮用水源抗生素含量特征研究	胡冠九 等 596
攀枝花市大气有机污染特征及来源分析	林武 等 602
桂林市大气细颗粒物 (PM _{2.5}) 来源浅析	杜娟 等 608
2011—2014 年长江 Z 断面挥发性有机污染物 (VOCs) 的水平	刘 伟 等 616
2014 年北京市 APEC 期间空气质量改善分析	程念亮 等 620
我国北方典型城市沙尘天气期间空气污染特征分析	潘本锋 629

环境监测统计与核算

关于便携式烟气分析仪使用中质量控制指标的探讨	秦承华 等 639
水样 pH 的调节对 AOX 测定结果及保存时间的影响	王文路 644
现场监测比对中二氧化硫干扰性研究	帅闯 等 649
气袋法采集固定污染源中挥发性有机物的研究	武中林 653
氰化物水质在线自动监测设备验收方法探讨	冷家峰 等 657
基于统计的石嘴山市可吸入颗粒物 (PM ₁₀) 溯源初步解析	田林锋 等 662
燃煤电厂 Hg-CEMS 气态汞浓度比对监测评价标准的探讨	陈飞 等 669
美国水污染源排污许可制度研究	王军霞 等 673
工业废气六价铬排放来源、监测方法及标准综述	董广霞 等 679

环境监测管理

浅谈环境监测在建设项目环境管理中的前置作用	李平 687
公共服务视角下的环境监测市场化改革研究	白煜 等 691
国内外农村环保技术及政策法规研究	赵晓军 等 697
噪声监测实践中几个常见问题探讨	何军 等 701
中国水质自动监测评述	刘伟 等 704
“十二五”环境监测学科发展综述	王光 等 708
“十三五”环境监测科技发展的挑战与机遇	康晓风 等 718
国外汽车尾气排放标准分析与启示	孙丽 等 722

环境监测分析技术

ICP-MS 法测定环境水样中总磷

陈 纯 汤立同 王 楠 路新燕 王媛媛 彭 华

河南省环境监测中心, 郑州 450004

摘 要: 研究并建立了电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测试环境水样中总磷的方法, 考察了该方法与传统的光度法在监测结果之间的差异性。结果表明, 该方法测试环境水样中总磷的监测限可达 6×10^{-4} mg/L, 加标回收率为 92%~103%。氦气碰撞模式可有效解决复杂水样消解后的基体干扰问题。

关键词: 总磷; ICP-MS; 环境水样

Determination of Total Phosphor in Environmental Water Samples by ICP-MS

CHEN Chun TANG Li-tong WANG Nan LU Xin-yan WANG Yuan-yuan PENG Hua

Henan Environmental monitoring center, Zhengzhou 450004

Abstract: The total Phosphor in environmental water samples was established by ICP-MS. The difference of determination of the test results was performed, and compared with the traditional method. The limit of detection of this method was 6×10^{-4} mg/L, The recovery was 92%~103%. Additionally, the matrix interference from the dispel of complex water samples was availably avoided by using the Collision mode of He.

Key words: total Phosphor; ICP-MS; environmental water

磷是生物生长的必需元素, 但水体中磷含量过高, 就会造成水体富营养化; 为保护水质, 我国将总磷列为环境监测的基本项目。目前对磷的测定主要是钼锑抗分光光度法 (GB 11893—89) 及离子色谱法 (HJ 669—2013), 上述方法存在操作繁琐, 试剂不易保存, 线性范围窄, 分析时间长、检出限不理想等缺陷。因此使用更先进的分析仪器, 探讨新的测试手段, 加快分析速度, 提高分析结果的准确度和精密度至关重要。电感耦合等离子体质谱技术具有线性范围宽, 灵敏度高, 操作简单, 分析快速等特点; 但由于磷的第一电离能 (10.48eV) 较高, 属于难电离元素, 因此采用 ICP-MS 测定磷时存在电离效率较低等问题^[1]。目前, ICP-MS 测定总磷的报道较少^[2-4]。本试验针对总磷元素进行仪器条件的优化, 用 ICP-MS 技术直接测定不同水体中的总磷, 并与传统的分光光度法测定的结果进行比较, 从而建立一种简便、准确的测定水样中总磷的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7500Cx 型电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent 公司, 美国), Milli-Q 超纯水系统 (Millipore 公司, 美国)。仪器条件见表 1。磷单元素标准溶液 (国家标准物质研究中心, 1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$); 总磷质控样 (环境保护部标准样品研究所); 钪内标溶液 (GB04—1750—2004, 1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 标准工作液临用时用 2% 硝酸逐级稀释; 硝酸 (分析纯, Fluka)。实际水样来自金水河及某企业废水。

表 1 ICP-MS 仪器操作参数

仪器参数	参数值	仪器参数	参数值
射频功率	1 450 W	辅助气流量	0.8 L/min
采样深度	1.1 mm	雾化温度	4℃
雾化器流量	0.97 L/min	测量点数/峰	3
冷却气流量	13.0 L/min	数据采集模式	跳峰
碰撞池	开启	氦气流速	4.0 ml/min

1.2 在线内标的选择

采用在线内标加入法，选择合适的内标元素⁴⁵Sc，质量数与 P 接近。两者质量数相似，其信号的变化也相似，两元素的干扰情况也相似，用信号比作为定量分析的依据可得到校正基体干扰的效果；本实验选择内标浓度确定为 50μg/L。

1.3 水样的前处理

1.3.1 ICP-MS 分析

空白样品、质控样编号后直接进入 ICP-MS 分析。污水样品加入硝酸使其含量约为 2%，取上清液（或过0.45μm滤膜后）上机分析。

1.3.2 钼锑抗光度法分析^[5]

取样品 25.0 ml 置于凯氏烧瓶中，加数粒玻璃珠，加入 2 ml (1+1) 硫酸及 2~5 ml 的硝酸。在电热板上加热至冒白烟，如液体尚未清澈透明，放冷后，加入 5ml 硝酸，再加热至冒白烟，并获得透明液体。放冷后加约 30 ml 水，加热煮沸约 5 min。放冷后，加 1 滴酚酞指示剂，滴加氢氧化钠溶液至刚呈微红色，再滴加 1 mol/L 硫酸溶液使微红刚好褪去，充分混匀，移至 50 ml 比色管中。如溶液浑浊，则用滤纸过滤，并用水洗凯氏瓶和滤纸，一并转入比色管中，稀释至标线，分别编号供分析用。

2 结果与讨论

2.1 标准工作曲线的绘制

测定采用标准曲线法，同位素选择为³¹P。吸取 5 000 μg/ml 的标准储备液逐级稀释为 5.0、50.0、250.0、1 000、5 000 μg/L 的系列标准工作曲线溶液，用 2%的硝酸定容至刻度，摇匀。线性回归结果 Y=198.6X+10 126；相关系数 r=0.999 8。

2.2 方法的检出限

方法检出限依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010) 附录 A “方法特性指标确定方法” 进行；重复 7 份空白试验，计算平行测定的标准偏差 (SD)，以其 3 倍 SD 作为检出限。经计算，本方法的检测限为 6×10⁻⁴ mg/L，方法的测试下限为 2.4×10⁻³ mg/L。

2.3 方法的准确度

2.3.1 相对误差

试验选择有证标准物质作为待测样品，其中样品 1# (GBW203416)、2# (GBW203417) 为总磷标样，样品 3# (GBW203948)、4# (GBW203949) 为正磷酸盐标样，样品 5#、6# 为实际水样。采用 ICP-MS 法分析其结果，与样品的参考值比较，确定相对误差 (见表 2)。结果表明，ICP-MS 方法分析水中总磷的测试相对误差均在 5% 以内，符合环境监测对水样中总磷监测的要求。

表 2 样品分析相对误差试验

序号	参考值* / (mg/L)	测定值/ (mg/L)	RE / %	序号	参考值* / (mg/L)	测定值/ (mg/L)	RE / %
1#	0.424	0.417	-1.7	4#	1.24	1.19	4.1
2#	0.210	0.212	1.0	5#	0.245	0.255	4.1
3#	0.531	0.542	2.1	6#	1.45	1.41	-3.0

* 硝酸-高氯酸消解-钼锑抗光度法结果

2.3.2 实际样品的加标回收率

选择空白样品、2#、5#、6# 4 个水样，做高、低两种浓度水平的加标回收率试验，使磷元素的加标浓度分别为 50 ng/ml 和 500 ng/ml，每份加标样平行测定 6 次，取其平均值作为其回收率，见表 3。结果表明，ICP-MS 测试水空白样品、标准样品及实际水样中总磷的加标回收率为 92%~103%，相对标准偏差小于 5%，说明本法测定水样品中磷的准确度较高，稳定性好。

表 3 样品分析加标回收率表 (n=6)

序号	初始浓度/ (mg/L)	加标浓度/ (ng/ml)	回收率 / %	RSD / %
空白	未检出	50	96	1.8
2#	0.210	50	92	1.9
5#	0.245	500	103	2.2
6#	1.45	500	99	2.7

2.4 方法的精密度试验

按照表 1 优化的参数，试验对 5#、6# 样品进行了方法精密度测定，每份平行测定 6 次，计算其相对标准偏差；并与传统的钼酸铵分光光度法的测定结果进行方差检验。结果见表 4。

表 4 两种分析方法测试结果表

样品	方法	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	$\bar{X}$	S
5#	钼锑抗法	0.247	0.251	0.259	0.261	0.244	0.242	0.251	0.007 87
	ICP-MS 法	0.250	0.262	0.251	0.254	0.255	0.258	0.255	0.004 47
6#	钼锑抗法	1.45	1.47	1.44	1.42	1.41	1.39	1.43	0.028 98
	ICP-MS 法	1.38	1.39	1.42	1.39	1.45	1.44	1.41	0.029 27

对采用两种不同消解方法得到的测试结果进行 t 检验；其中 $n=6$ ， $f=n_1+n_2-2=10$ 带入公式：

$$t = (\bar{X}_1 - \bar{X}_2) \sqrt{n} / \sqrt{s_1^2 + s_2^2}$$

计算得到 5#、6# 样品测试的 t 值分别为 1.173、-1.090；若显著性水平 α 以 0.05 计，由 t 表查得 $t_{0.05(10)}=2.228$ ，由表可知， $|t| < t_{0.05(10)}=2.228$ ；可认为本文中钼锑抗分光光度法和 ICP-MS 方法测试水中总磷的结果无显著性差异。

2.5 干扰的消除

在分析清洁水样如饮用水、质控样品中的总磷时（GB/T 5750.5—2006），可不用对样品进行前处理，直接进样；此时 ICP-MS 能够采用普通模式直接测试。而基质较复杂的污水样品，测试将可能存在明显的多原子离子的干扰问题，例如在磷的质量数 31 处容易受到¹⁵N¹⁶O、¹⁴N¹⁶O¹H 的同质异位素重叠干扰；同时，还会受到 32 质量数的主要背景峰重叠干扰，如高背景干扰的¹⁶O₂、³²S 等。在此情况下，开启碰撞池技术，通入氦气，利用 He₂ 分子将能量相对较低、碰撞截面相对较大的多原子离子干扰去除掉，达到消除干扰的目的。本实验选择基质较复杂的污水样品，加硝酸酸化后进样，利用 He 碰撞模式，测试结果如表 5 所示。

表 5 复杂基体废水两种测试模式的结果表 (n=6)

序号		测试浓度 均值/ (mg/L)	参考值* / (mg/L)	RSD/%	RE/%
5#	普通模式	0.276	0.245	11.4	13
	碰撞反应模式	0.255	0.245	1.8	4
6#	普通模式	1.70	1.41	8.5	21
	碰撞反应模式	1.41	1.45	2.0	-3

* 硝酸-高氯酸消解-钼锑抗光度法结果

如表 5 所示，与碰撞模式的测试结果相比，普通模式的测试结果明显偏高；其相对标准偏差均超过 10%，无法满足测试要求。同时³¹P 元素的标准曲线线性较差，空白值偏高，即使本试验的样本为基质简单的水样，但多原子离子的干扰还是存在，所以采用碰撞池技术进行测定，有效地减少多原子离子对待测元素的潜在干扰^[6]，结果显示线性良好，空白值较低。

2.6 方法适用范围

由于 ICP-MS 仪器进样系统的限制，本方法适合用于直接测定饮用水及其水源地水、清洁地表水及悬浮物浓度较低的废水中的总磷；对于含悬浮物较多的浑浊水样，可过 0.45μm 滤膜后，测定水样中可溶性总磷酸盐含量，也可加入硝酸-高氯酸消解后测试其总磷含量。

3 小结

综上所述，本方法用于测定环境水样中的总磷，具有灵敏度高、检出限低、精密度和回收率好的优点；在适当的条件下，可以与环境水样中的重金属及硼、溴、碘等元素同时分析^[3]，节省时间，提高效率，有标准化的潜力，在环境监测领域具有较好的应用前景。

参考文献

[1] 王小如, 陈登云, 李冰, 等. 电感耦合等离子体质谱应用实例 [M]. 北京: 化学工业出版社. 2005. 8.

[2] 李政军, 黄金凤, 刘健斌, 等. 八极杆碰撞/反应池-ICP-MS 测试纯铜中的磷 [J]. 分析实验室, 2007, 26 (1): 76-78.

[3] 贾娜, 韩梅, 孙威, 等. 电感耦合等离子体-质谱法同时测定地下水中微量 B、P、Br 和 I [J]. 光谱实验室, 2013, 30 (1): 49-52.

[4] 黄耀, 黄郁芳, 宗祥福. ICP-MS 法测定硅片表面 BPSG 中 B、P 含量 [J]. 质谱学报, 2000, 21 (3, 4): 131-132.

[5] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. 4 版增补版. 北京: 中国环境出版社, 2003. 9.

[6] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用 [M]. 北京: 地质出版社, 2005. 9.

作者简介: 陈纯 (1980.10—) 河南省环境监测中心从事重金属监测工作, 工程师。

固体进样-冷原子吸收法直接测定土壤中总汞

路新燕 陈 纯 高 勇 王媛媛 刘 丹 王 楠

河南省环境监测中心, 郑州 450004

摘 要: 应用固体测汞仪, 采用多标准土壤样品 ($n > 20$) 绘制校准曲线法和单一标准土壤样品绘制校准曲线法, 分别对土壤中的汞进行了测定。实验结果表明, 两者的方法检出限分别为 0.30ng、1.49 ng, 平行样 ($n=6$) 的相对标准偏差分别为 3.6%~4%, 5.4%~9.0%, 90 天内的重复性精密度分别为 4.1%, 对国家土壤标样进行测定, 结果与标准值相符。表明与单一标准土壤样品绘制校准曲线法相比, 多标准土壤样品绘制标准曲线法具有更好的精密度、更低的检出限, 更强的适用性, 并且由于校准曲线长期稳定性, 有效缩短了土壤中汞的检测周期。

关键词: 汞; 固体测汞仪; 土壤

Determination of Mercury with Multi-point Calibration Curve in Soil by Direct Analyzer with Solid Sampling

LU Xinyan CHEN Chun GAO Yong WANG Yuan-yuan LIU Dan WANG Nan

Henan Enviromental Monitring Center, Zhengzhou 450004

Abstract: Total mercury in the state standard soil samples were determined using Direct Analyzer with Solid Sampling by Multi-state standard soil-calibration curve and Single-state standard soil-calibration curve. The results showed that the detection limits were 0.30ng and 1.49 ng, the relative standard deviations of parallel samples ($n=6$) were 3.6%~4% and 5.4%~6.5%, the repeatability precisions in 90 days was 4.1%. This suggested that the method of Multi-state standard soil-calibration curve had the lower detection limit, the better replicability precision, and the better reproducibility precision.

Key words: trace mercury; direct Analyzer with Solid Sampling; soil

汞, 是一种易挥发、可在生物体内积累的有毒金属, 因其特殊的物理化学性质被广泛地应用于电子电器产业、矿石冶炼业和制药业等。随之而来的土壤、水、空气的汞污染问题愈演愈烈。目前测定土壤中总汞的方法主要有原子荧光法^[1-3]、色谱法、冷原子吸收法^[4、5]、电感耦合等离子体质谱法^[6]等, 其中原子荧光法是近年来应用最为广泛的分析方法。采用这些方法分析土壤中汞时, 均需要对土壤样品进行消解, 使用多种有毒有害试剂, 操作步骤繁琐, 耗时较长。固体测汞仪^[7-10]多采用单标准土壤标准曲线法。即称量质量不等的同一标准土壤样品, 利用样品中汞绝对含量与响应值的相关性绘制标准曲线。由于受标样的土壤类型的限制, 标准曲线针对不同区域和不同浓度汞含量的土壤样品的适用性和长期稳定性均较差。

本方法将热分解技术-汞齐吸附与冷原子吸收技术相结合, 实现了土壤测汞的无需消解直接进样, 从而实现快速测定土壤总汞。采用的多类型土壤标准曲线法, 有效克服了单标准土壤标准曲线法存在的问题, 可实现不同区域性质土壤、不同浓度类型土壤的准确分析, 而且实现了标准曲线的长期 (至少 3 个月内) 稳定有效, 从而实现土壤样品的测定可不做标准曲线直接测定, 在仪器稳定的情况下可 10min 内完成一个土壤样品的测定, 大大节省了分析时间。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

Hydra-C 全自动固体测汞仪, 美国利曼公司; Sartorius BAS124s 电子天平, 精确至 0.1mg, 赛多利斯(北京)有限公司; XH-700MF 陶瓷纤维马弗炉, 北京祥鸽科技发展有限公司; 镍舟, 使用前于马弗炉中 600℃空烧 1h, 置于镍舟中的固体样品质量小于 0.5g; 高纯氧气, 纯度大于 99.99%; GSS 系列、GSD 系列土壤标准物质, 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究院。

1.2 仪器条件

仪器自带自动进样器, 可完成自动进样。仪器条件见表 1。

表 1 仪器条件

升温、积分条件			气体控制	
步骤	温度/℃	保持时间/s	项目	流量/(ml/min)
干燥	300	70	输入	7~17
热解	800	60	输出	>0.4
催化	600	60		
金汞齐	600	30		
积分时间	—	80		

2 结果与讨论

2.1 工作曲线绘制

单标准土壤标准曲线: 准确称取 GSS-4 标准土壤样品 12 份于镍舟中, 质量在 0.01~0.25g 之间均匀分布, 置于样品架上, 设定自动进样程序, 进行直接进样测定。具体见表 2, 低浓度曲线相关系数为 0.998 87, 高浓度曲线相关系数为 0.999 45。

多标准土壤标准曲线: 准确称取 GSS-1~GSS-5、GSS-7~GSS-10、GSS-12~GSS-14、GSS-17~GSS-28、GSD-1a~GSD-5a、GSD-7a、GSD-8a、GSD-9~GSD-12、GSD-14~GSD-23 标准土壤样品于镍舟中, 共计 44 个标准土壤样品, 每个标准土壤样品各称量一份, 质量范围 0.10~0.20g。镍舟置于样品架上, 设定自动进样程序, 进行直接进样测定。低浓度曲线相关系数为 0.966 28, 高浓度曲线相关系数为 0.999 28。

表 2 标准曲线

标准曲线 $Y=AX+B$	多标准土壤标准曲线		低标准土壤标准曲线	
	低浓度	高浓度	低浓度	高浓度
A	$8.391\ 1\times 10^{-5}$	$1.147\ 7\times 10^{-3}$	$9.256\ 2\times 10^{-5}$	$1.120\ 6\times 10^{-3}$
B	-0.635 5	-6.640 3	-4.496 6	-10.119
Rho	0.966 28	0.999 28	0.998 87	0.999 45

2.2 检出限

重复测定 7 个空白样品舟, 计算测得值的标准偏差 S, 确定方法检出限, 结果见表 3。

由表 3 可知, 多标准土壤样品绘制标准曲线法的检出限 0.30ng, 明显低于单一标准土壤样品绘制标准曲线法的检出限 1.49ng。