

# 土壤优控污染物 监测方法

多克辛 主编

TURANG YOUKONG WURANWU  
JIANCE FANGFA

中国环境科学出版社

# 土壤优控污染物监测方法

主 编 多克辛

副主编 徐广华 付 强

中国环境科学出版社·北京

## 图书在版编目 (CIP) 数据

土壤优控污染物监测方法/多克辛主编. —北京:  
中国环境科学出版社, 2012.8

ISBN 978-7-5111-1090-9

I. ①土… II. ①多… III. ①土壤污染—土  
壤监测 IV. ①X53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 187691 号

责任编辑 张维平 贾卫列

责任校对 扣志红

封面设计 金 喆

---

出版发行 中国环境科学出版社  
(100062 北京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](mailto: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)  
印装质量热线: 010-67113404

印 刷 北京中科印刷有限公司  
经 销 各地新华书店  
版 次 2012 年 8 月第 1 版  
印 次 2012 年 8 月第 1 次印刷  
开 本 787×960 1/16  
印 张 11.25  
字 数 202 千字  
定 价 35.00 元

---

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

## 《土壤优控污染物监测方法》编委会

主 编 多克辛

副主编 徐广华 付 强

编 委 于 莉 张 军 申 剑 王玲玲 彭 华 申进朝

徐晓力 吕怡兵 滕 曼 胡冠九 王潇磊 陈 纯

王维思 李 娟 南淑清 王 宣 戎 征 王 琪

撰 写 多克辛 王玲玲 申进朝 (第1章)

多克辛 王玲玲 申进朝 (第2章)

王玲玲 王潇磊 王 琪 陈 纯 彭 华 (第3章)

王玲玲 王潇磊 李 娟 南淑清 刘 丹 (第4章)

王玲玲 彭 华 王潇磊 王维思 李 斐 李 明 (第5章)

陈 纯 王 琪 王玲玲 刘 丹 (第6章)

# 前 言

1989年4月,原国家环境保护总局根据社会经济条件和环境管理的需要,在“七五”环保科技计划项目“中国环境优先监测研究”的基础上,提出了适合中国国情的《水中优先控制污染物》名单,包括14类68种有毒化学污染物,第一次以国家意志的形式提出有步骤地对一些最具代表性、对人体健康和生态平衡危害较大的污染物进行优先重点控制。

“十一五”期间我国环保工作进入快速发展的新阶段,环境管理从传统污染物的总量控制向同时重视不同环境介质中微量优控污染物的控制方向发展,开展土壤优控污染物的监测已经迫在眉睫。然而,当前国内与土壤环境中优控污染物配套的监测方法、规范和相关标准较为缺乏。相比之下,国外的相关监测方法体系较为先进,但国内受仪器和人员配置等软、硬件方面的条件限制,尚无法完全照搬外国的方法用于国内优控物的例行监测。建立适合我国国情的土壤优控污染物监测技术体系已成为我国环境保护的迫切需求。

2007年8月,为构建满足国家履约需求的持久性有机污染物监测技术平台,发展与国际接轨的优控污染物监测技术方法体系,通过全面评估国内优控污染物监测的技术需求,发展具有国际先进水平的优控污染物监测技术,科技部在“863计划资源环境技术领域”发布了“优控污染物监测技术研究”重点项目课题。本书以其“课题三:优控污染物的监测技术系统”之子课题“土壤环境优控污染物监测技术研究”为依托,以建立具有国际先进水平优控污染物监测体系为目标,针对国内实际情况,在吸收国际先进环境监测方法技术基础上进行了充分的研究和验证,重点研制了土壤介质采样技术方法、前处理方法和分析方法。这些分析方法不仅适合于环境保护部提出的68种优先控制污染物,也适用于土壤中其他同类化合物的分析,其中有些方法目前正在转化成环境保护部标准方法。

由于技术水平有限,本书难免有不当之处,诚恳欢迎读者批评指正。

# 目 录

|       |                                                  |     |
|-------|--------------------------------------------------|-----|
| 第 1 章 | 国内外土壤优控物监测技术现状.....                              | 1   |
| 1.1   | 国外土壤监测技术.....                                    | 1   |
| 1.2   | 国内土壤监测技术.....                                    | 4   |
| 1.3   | 土壤监测仪器设备现状.....                                  | 7   |
| 第 2 章 | 土壤有机物监测技术要点.....                                 | 10  |
| 2.1   | 构建土壤优控物监测技术体系.....                               | 10  |
| 2.2   | 样品的采集、运输和保存.....                                 | 10  |
| 2.3   | 样品制备.....                                        | 16  |
| 2.4   | 样品前处理.....                                       | 17  |
| 2.5   | 样品分析.....                                        | 18  |
| 2.6   | 质量控制与质量保证.....                                   | 19  |
| 第 3 章 | 土壤优控物前处理方法.....                                  | 26  |
| 3.1   | 优控有机物的提取方法.....                                  | 26  |
| 3.2   | 优控有机物的净化方法.....                                  | 38  |
| 3.3   | 土壤重金属前处理方法.....                                  | 55  |
| 第 4 章 | 土壤优控物分析方法（一）.....                                | 63  |
| 4.1   | 土壤中半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法.....                      | 63  |
| 4.2   | 土壤中有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法.....                        | 82  |
| 4.3   | 土壤中有机氯农药的测定 双 ECD 气相色谱法.....                     | 96  |
| 4.4   | 土壤中有机氯农药的测定 电子捕获检测器-气相色谱法.....                   | 101 |
| 4.5   | 土壤中多氯联苯的测定 索氏提取（微波萃取或超声波萃取）/<br>双 ECD 气相色谱法..... | 113 |

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| 第 5 章 土壤优控物分析方法（二） .....                                  | 119 |
| 5.1 土壤中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法 .....                             | 119 |
| 5.2 土壤中多环芳烃的测定 液相色谱法 .....                                | 129 |
| 第 6 章 土壤优控物分析方法（三） .....                                  | 140 |
| 6.1 土壤中汞和砷的测定 原子荧光光谱法 .....                               | 140 |
| 6.2 土壤中铊的测定 石墨炉原子吸收法 .....                                | 144 |
| 6.3 土壤中铍的测定 石墨炉原子吸收法 .....                                | 149 |
| 6.4 土壤中铜、铅、锌、锰、镍、铬、钒和钴的测定<br>（电感耦合等离子体发射光谱法） .....        | 155 |
| 6.5 土壤中镉、铅、铜、锌、镍、砷、铬、铍、铊、汞的测定<br>（电感耦合等离子体发射光谱/质谱法） ..... | 162 |

# 第 1 章 国内外土壤污染物监测技术现状

## 1.1 国外土壤监测技术

### 1.1.1 国外土壤监测技术规范及其特点、应用情况

国外土壤监测技术有些以国家标准的形式出现，有些以手册的形式出现（表 1-1），大多有独立的土壤布点、采样、制样（包括预处理）的技术指导文本，有关的技术规范和标准方法较为全面、细化。既有包括内容较全的样品采集标准，如 ISO 10381-2—2003，也有特殊内容的采样技术指南，如“ISO 10381-5—2005 土壤质量 取样 第 5 部分：城市和工业场所土壤污染调查方法指南”、“ISO 10381-4—2004 土壤质量 取样 第 4 部分：自然、近自然及种植区勘察程序指南”等。样品预处理又分为有机和物理化学项目两类，其中均附有详细的研究数据资料。而 ISO 14507—2003 则详细列举了挥发性有机物、半挥发有机物和不挥发有机物等样品的采样和制样技术要点，同时样品状态对不同项目测定结果的影响则以附件的形式予以说明。见表 1-1。

关于土壤污染物的分析方法，美国环保局（EPA）相对较全，包括有机物的提取、净化、浓缩、仪器分析等，汇编在《固体废弃物物理/化学评价方法》，也就是通常所称的 SW-846，同时也是《资源保护及恢复法》即“RCRA”的测试手册（见表 1-2、表 1-3）。此外，EPA 6000 系列为等离子体（ICP）方法，如电感耦合等离子体原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法等；7000 系列为以不同金属元素为对象的分析方法；9000 系列一部分为物质特性分析方法，另一部分为非金属无机物、总有机卤化物、TOC、酚类及微生物学分析。

SW-846 方法系列为固体废物监测分析测试方法，适用于土壤。除少数特例外，基本都是模块化的，前处理和仪器分析分别有各自的技术和方法，二者自由组合共同完成样品分析全过程。对于一个系统的方法而言，可能样品制备对应于一个方法，样品提纯对应于一个方法，仪器分析则对应于另一个方法。而有的方法是通用性的，适用于所有方法。



表 1-1 国外土壤质量监测采样、制样技术规范

| 标准号                  | 标准名称                             |
|----------------------|----------------------------------|
| ISO 标准               |                                  |
| ISO 10381-2—2003     | 土壤质量 取样 第 2 部分：取样方法指南            |
| ISO 14507—2003       | 土壤质量 测定有机污染物用试样的预处理              |
| ISO 159.3—2002       | 土壤质量 土壤和现场信息记录格式                 |
| ISO 16133—2004       | 土壤质量 监测程序的建立和维护指南                |
| ISO 10381-3—2001     | 土壤质量 取样 第 3 部分 安全指南              |
| ISO 10381-7—2005     | 土壤质量 取样 第 7 部分：土壤气体取样指南          |
| ISO 10381-5—2005     | 土壤质量 取样 第 5 部分：城市和工业场所土壤污染调查方法指南 |
| ISO 10381-4—2004     | 土壤质量 取样 第 4 部分：自然、近自然及种植区勘察程序指南  |
| ISO 11464—2006       | 土壤质量 物理化学分析用样品的预处理               |
| ISO 18512—2007       | 土壤质量 土壤样品长期和短期储存指南               |
| 欧洲标准                 |                                  |
| BS ISO 14507—2003    | 土壤质量 有机污染物测定用样品的预处理              |
| DIN ISO 14507—2004   | 土壤质量 有机污染物测定用样品的预处理              |
| BS ISO 10381-2—2002  | 土壤质量 取样 取样技术指南                   |
| DIN ISO 10381-5—2007 | 土壤质量 取样 第 5 部分：城市和工业场所土壤污染调查方法指南 |
| 美国标准                 |                                  |
| EPA 1992             | 土壤采样草案：采样技术和规范                   |
| SW-864               | 第 9 章 采样计划                       |
| SW-864               | 第 10 章 采样方法                      |

表 1-2 EPA 涉及土壤介质的前处理方法标准

| 序号 | 方法标准号        | 标准名称      |
|----|--------------|-----------|
| 1  | Method 3540C | 索氏提取      |
| 2  | Method 3541  | 自动索氏提取    |
| 3  | Method 3545A | 加压流体萃取    |
| 4  | Method 3546  | 微波萃取      |
| 5  | Method 3550C | 超声提取      |
| 6  | Method 3610B | 氧化铝净化     |
| 7  | Method 3611B | 氧化铝净化分离废烃 |
| 8  | Method 3620C | 硅酸镁净化     |
| 9  | Method 3630C | 硅胶净化      |
| 10 | Method 3640A | 凝胶色谱净化    |
| 11 | Method 3650B | 酸碱分离净化    |
| 12 | Method 3660B | 硫的净化      |
| 13 | Method 3665A | 硫酸净化      |

表 1-3 EPA 涉及土壤介质的仪器分析方法标准

| 标准号          | 标准名称                             |
|--------------|----------------------------------|
| Method 8015C | 气相色谱法测定非卤代挥发性有机物                 |
| Method 8021B | 气相色谱/光离子化检测器或电子捕获检测器测定挥发性芳香烃或卤代烃 |
| Method 8031  | 气相色谱法测定丙烯腈（氮磷检测器）                |
| Method 8032A | 气相色谱法测定丙烯酰胺（电子捕获检测器）             |
| Method 8041A | 气相色谱法测定酚类化合物                     |
| Method 8061A | 气相色谱法测定邻苯二甲酸酯类化合物（电子捕获检测器）       |
| Method 8081B | 气相色谱法测定有机氯杀虫剂                    |
| Method 8082A | 气相色谱法测定多氯联苯                      |
| Method 8121  | 气相色谱法测定卤代烃：毛细管柱                  |
| Method 8260B | 气相色谱/质谱法测定挥发性有机物                 |
| Method 8261  | 真空蒸馏——气相色谱/质谱法测定挥发性有机物           |
| Method 8270D | 气相色谱/质谱法测定半挥发性有机物                |
| Method 8275A | 热萃取——气相色谱/质谱法测定挥发性有机物（多环芳烃和多氯联苯） |
| Method 8280B | 高分辨气相色谱/质谱法测定 PCDDs 和 PCDFs      |
| Method 8290A | 高分辨气相色谱/质谱法测定 PCDDs 和 PCDFs 附件 A |
| Method 8310  | 高效液相色谱法测定多环芳烃                    |
| Method 8315A | 高效液相色谱法测定羰基化合物                   |
| Method 8316  | 高效液相色谱法测定丙烯酰胺、丙烯腈和丙烯醛            |
| Method 8318A | 高效液相色谱法测定 <i>N</i> -甲基氨基甲酸酯      |
| Method 8321B | 高效液相色谱/质谱法或紫外检测器测定非挥发性有机物        |
| Method 8325  | 高效液相色谱/粒子束/质谱法测定非挥发性有机物          |
| Method 8330A | 高效液相色谱法测定硝基芳烃和硝基胺                |
| Method 8331  | 反相高效液相色谱法测定基特拉辛                  |
| Method 8332  | 高效液相色谱法测定硝化甘油                    |

EPA 方法具有以下特点：

第一，方法可选择性高。各类优控物均至少有一种方法可选择，有些项目甚至存在多种不同技术类别的方法。例如多项有机物均有气相色谱、气相色谱/质谱和高效液相色谱 3 种分析方法，既有特定项目的分析方法，也有挥发性有机物、半挥发性有机物这样目标物众多、适用性广的高通量分析方法。

第二，方法覆盖面广。例如，前面提到的处理技术方法种类全面、技术先进，尤其是有机物的提取技术囊括了自动索氏提取（3541）、超声萃取（3550）、微波萃取（3546）、加速溶剂萃取（3545）等各种方法。

第三，标准化程度高。多种净化技术独立成标准方法，便于有机物分析应用。

第四, 质控体系完善。质控要求成为每个方法的一个重要的内容, 质控体系完整。

第五, 方法适用性强。提取、净化和仪器分析等方法既相对独立, 又相互结合; 每个方法内容详尽, 侧重于应用程序、应用原理、质量控制要求、方法性能等内容, 而具体的方法条件和程序则可在确保方法性能的前提下改进, 增加了方法的适用性和发展空间。

### 1.1.2 国外土壤监测技术的研究热点和发展趋势

美国、日本等国家在 20 世纪七八十年代就开展了土壤等环境介质中有毒污染物的调查与优先控制污染物的筛选和研究工作, 相应的环境采样技术和分析标准也较早地建立起来。美国没有设国家层面的标准和规范, 主要以行业协会的标准方法为主。有关土壤质量的标准和规范主要有 EPA 方法和美国测试与材料协会标准, 所建立的方法已被许多国家采用。英国标准局于 1988 年颁布了《潜在污染土壤的调查规范》, 规定了一般土壤污染调查的程序和方法指导, 包括布点、样品采集数量、样品采集方法、质量控制及报告编写等。此外还采纳了 ISO 的有关土壤采样和制样标准。

德国自 1999 年联邦土壤保护与污染点监控出台以来, 一直致力于土壤中物质迁移的研究, 同时对土壤中污染物质的自然衰退进行了研究。法国国家地质调查局于 20 世纪 90 年代设立了土壤污染及废物专题研究中心, 并确立了 21 世纪的目标: 开发新技术、生成并发布可靠的相关必要数据, 为土壤等公共管理政策提供必要的工具。俄罗斯则建立了统一的“国家生态监测系统”, 已经走上了全盘规划和部署的轨道。

随着精密分析仪器设备的不断开发, 多种仪器联用技术的应用, 使大型仪器的定量、定性精密度和准确度得到提高。加速溶剂萃取、微波萃取、超声波萃取、微波消解、土壤无机样品全自动消解系统等高效、自动化程度高的先进前处理技术和设备的不断更新大大改变了土壤等复杂环境样品提取落后、耗时费力的现状, 缩短了环境调查分析周期。近几年, 随着我国经济实力的增长, 国外此类先进的样品前处理与分析的技术手段全面应用于环境样品的监测。

## 1.2 国内土壤监测技术

### 1.2.1 国内土壤监测技术规范及其特点、应用情况和存在问题

目前, 我国有关土壤监测的技术规范主要有《土壤环境监测技术规范》(HJ/T

166—2004)和《农田土壤环境监测技术规范》(NY/T 395—2000)。

《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)适用于全国区域土壤背景、农田土壤环境、建设项目土壤环境评价、土壤污染事故等类型的监测。规定了土壤环境监测的布点采样、样品制备、仪器分析、结果表征、资料统计和质量评价等技术内容。监测项目分常规项目、特定项目和选测项目：常规项目原则上为《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)中所要求控制的污染物；特定项目是《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)中未要求控制的污染物，可根据当地环境污染状况，确认在土壤中积累较多、对环境危害较大、影响范围广、毒性较强的污染物，或者污染事故对土壤环境造成严重不良影响的物质，具体项目由各地自行确定；选测项目一般包括新纳入的在土壤中积累较少的污染物、由于环境污染导致土壤性状发生改变的土壤性状指标以及生态环境指标等，由各地自行选择测定。

土壤样品无机元素测定预处理方法有全分解方法（普通酸分解法、高压密闭分解法、微波炉加热分解法、碱溶法）、酸溶浸法（HCl-HNO<sub>3</sub> 溶浸法、HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub> 溶浸法、HNO<sub>3</sub> 溶浸法、Cd/Cu/As 等的 0.1 mol/L HCl 溶浸法）。有机化合物测定预处理方法有振荡提取、超声波提取、索氏提取、浸泡回流法、吹扫蒸馏法、超临界提取法等；提取液的净化有液—液分配法、化学处理法（酸处理法、碱处理法、吸附柱层析法等）。

《农田土壤环境监测技术规范》(NY/T 395—2000)标准适用于农田土壤环境监测。标准规定了农田土壤环境监测的布点采样、分析方法、质控措施、数理统计、成果表达与资料整编等技术内容。监测项目分必测项目、选择必测项目、选择项目。必测项目类似于《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)的常规项目，为《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)中所要求控制的污染物；选择必测项目为《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)中未要求控制的污染物，可根据当地环境污染状况（如农区大气、农灌水等），确认在土壤中积累较多，对农业生产危害较大，影响范围广、毒性较强的污染物，亦属必测项目。具体项目由各地确定；选择项目为各地自行确定，一般包括新纳入的在土壤中积累较少的污染物、由于环境污染导致土壤性状发生改变的土壤性状指标和农业生态环境指标。分析方法则分第一方法、第二方法、第三方法：第一方法为标准方法（仲裁方法），是土壤环境质量标准中选配的分析方法；第二方法是由权威部门规定或推荐的方法；第三方法是各农业监测站根据实情自选的等效方法。

《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)和《农田土壤环境监测技术规范》(NY/T 395—2000)的内容基本一致，是目前国内土壤监测的主要依据，内容相对齐全，也给出了部分项目的质控指标。但规范中涉及监测项目的样品前处理

和仪器分析方法还不完善，无有机物的样品采集、制备技术要点和技术说明；缺乏土壤样品中针对挥发性有机物的采样技术和方法指导内容；无干湿样品对不同分析项目的适用性说明和技术解释；无混合样品和单一样品的适用性选择依据；缺乏有机物前处理技术方法等。

在标准方面，我国现行关于土壤环境质量污染物分析的标准方法有 11 个（表 1-4）。而 68 种优控污染物仅有 7 种重金属元素（砷、镉、铅、铬、铜、汞、镍）和 20 种有机化合物（挥发性卤代烃、苯系物、氯苯和萘）颁布了标准方法，其余 3 项无机项目（氰化物、铊、铍）和 38 项有机项目（除氯苯外的氯苯类化合物、苯胺类化合物、除萘外的多环芳烃类化合物、酚类化合物、硝基苯类化合物、邻苯二甲酸酯类化合物、有机磷农药、除草剂、其他有机化合物）均没有标准分析方法。此外，土壤样品在分析过程中必须经过消解、提取等前处理，前面提到的处理技术和方法是整个分析过程中重要的内容，可包含在分析方法中，也可单独使用。已经颁布实行的标准方法中一般含有前处理方法，但部分不够详细，还存在许多需改进的地方。

国内土壤分析方法体系还很不完善，存在软件落后于仪器设备硬件条件的现象，大量的方法空白已经和目前国内日益发展的仪器设备条件很难匹配，很多实验室在解决实际工作需要时不得不大量应用国外标准方法，也就难免存在方法技术统一性差的问题。如现有国标方法所用检测技术较为单一，已颁布国标的土壤中重金属的测定方法均为原子吸收光谱法，ICP-AES 和 ICP-MS 还没有纳入国标方法，不能适应环境监测系统快速提高的硬件环境需求，也不能完全适用于这 9 种重金属元素（砷、镉、铅、铬、铜、汞、镍、铊、铍）的测定。

表 1-4 我国现行土壤分析标准方法

| 序号 | 化合物     | 国家标准                                            |
|----|---------|-------------------------------------------------|
| 1  | 砷及其化合物  | GB/T17134—1997 土壤质量 总砷的测定 二乙基二氨基甲酸银分光光度法        |
| 2  | 砷及其化合物  | GB/T 17135—1997 土壤质量 总砷的测定 硼氢化钾—硝酸银分光光度法        |
| 3  | 镉及其化合物  | GB/T 17141—1997 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法        |
| 4  | 铅及其化合物  | GB/T 17140—1997 土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 火焰原子吸收分光光度法 |
| 5  | 铬及其化合物  | HJ 491—2009 土壤质量 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法              |
| 6  | 铜及其化合物  | GB/T 17138—1997 土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法         |
| 7  | 汞及其化合物  | GB/T 17136—1997 土壤质量 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法           |
| 8  | 镍及其化合物  | GB/T 17139—1997 土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法           |
| 9  | 六六六和滴滴涕 | GB/T 14550—1993 土壤质量 六六六和滴滴涕的测定 气相色谱法           |
| 10 | 二噁英     | HJ 77.4—2008 土壤 沉积物 二噁英的测定 同位素稀释高分辨气相色谱/质谱法     |
| 11 | 挥发性有机物  | HJ 605—2011 土壤 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱—质谱法          |

### 1.2.2 国内土壤监测技术的研究热点和发展趋势

随着国内近几年经济、科技实力的增强,精密分析仪器设备的不断开发,环境分析技术也得到很大的推动。具有国际先进水平的技术设备在国家、省、市级环境监测科研院所、高校等机构占有一定比例,GC/MS(色谱/质谱)、HPLC(高效液相色谱)、ICP(电感耦合等离子光谱)、ICP/MS等仪器设备已经列入一、二级监测站标准化建设范围,绝大多数省站和一些发达的二级站装备了较为先进的监测硬件设备。联用技术的应用也使得大型仪器的定量、定性精密度和准确度得到提高。加速溶剂萃取、微波萃取、超声波萃取、微波消解、土壤无机样品全自动消解系统等高效、自动化程度高的先进前处理技术和设备的不断更新大大改变了土壤等复杂环境样品提取落后、耗时、费力的现状,缩短了环境监测分析周期。土壤监测硬件技术条件得到了很大发展,而土壤监测分析软技术的研究则相对滞后,我国在土壤环境污染物监测方法标准化、系列化、先进性方面还未达到标准分析方法的最低要求,与国外相比,存在较大的差距。现行的分析方法标准、规范远远落后于监测技术的发展,远远落后于环境管理需求。土壤监测技术体系不完整,目前的标准不同程度地存在方法陈旧、烦琐、不完整的问题,监测技术规范内容不全面,例如,比较缺乏有机污染物的技术规定,采样、制备内容不够系统和详细,针对不同类型污染物的土壤样品保存和运输等技术规定还不详细等。因此,尽快完善土壤环境监测技术体系十分迫切。

在今后一段时期内,应加强土壤监测分析技术研究,架构科学合理、符合国情、开放的土壤污染物监测技术方法体系,使技术水平达到国际先进水平,分析项目满足环境管理的需求;补充样品采集、保存体系中关于部分土壤无机/有机污染物的内容;针对土壤污染物中监测方法体系的缺项进行研究;对现有的监测标准方法中存在的技术性缺陷进行补充,以使国内的环境监测方法能与国际先进方法接轨;对监测方法体系中针对土壤污染物,提出比较完善的质量控制和质量保证体系,实现对检测方法体系有效的控制和评价。

## 1.3 土壤监测仪器设备现状

进入21世纪,科技和经济的发展也大大带动了分析仪器设备的发展。自动化、联机技术和提高仪器灵敏度成为当前分析仪器发展的趋势。随着政府、科学研究和社会公众对土壤质量、污染状况等数据信息的需求,土壤等固态监测分析仪器

设备已成为一个发展空间很大的领域。就土壤分析而言，不仅对分析仪器设备有一些特殊的要求，而且需要一大批各种类型的样品制备提取的仪器设备。与此同时，在实际应用中，人们一方面需要实验室精密的分析测试结果，同时也需要快速、方便、精度和定量要求达到现场判断评价需求的便携式快速仪器，因此，各种现场便携式快速监测仪器也不断涌现，例如，基于 X 衍射分析原理的现场元素快速分析仪，便携式或车载式固相微萃—色谱/质谱联用仪。

从仪器的生产而言，目前国产的分析仪器设备在实验室特别是较高一级实验室的仪器拥有量还很低，且集中在低技术含量水平辅助设备上，粗略统计，省级环境监测站分析仪器国产最高仅占 5%，二级站可以占到 20%。近两年我国仪器分析技术也得到了很大的发展，但精密化和自动化程度还有待加强。

在积极开发转化国际先进监测技术方法的同时，我国科研、大学和仪器产业部门应借助国家各种扶持政策采取多种方式开展技术合作，加快环境监测技术的成果转化，推进环境监测仪器的产业化和技术升级。

本书仅列出优控物在土壤监测中所用到的分析仪器设备的类别，详见表 1-5。

表 1-5 土壤优控物监测分析仪器设备类别

| 序号 | 待测物                                                                                          | 前处理设备                      | 分析仪器                                             |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------|
| 1  | 砷                                                                                            | 电子分析天平、电热板等敞开式消解器、微波等密闭消解器 | 原子荧光光度计                                          |
| 2  | 汞                                                                                            |                            | 冷原子测汞仪、固体进样测汞仪等                                  |
| 3  | 铅、镉                                                                                          |                            | 石墨炉原子吸收分光光度仪<br>(萃取) 火焰原子吸收分光光度仪<br>等离子体发射光谱/质谱仪 |
| 4  | 铬、铜、镍                                                                                        |                            | 火焰原子吸收分光光度仪<br>等离子体发射光谱仪                         |
| 5  | 铊、铍                                                                                          |                            | 石墨炉原子吸收分光光度仪<br>等离子体发射光谱/质谱仪                     |
| 6  | 挥发性卤代烃(二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、三溴甲烷)、氯苯(氯苯、二氯苯) |                            | 气相色谱仪(火焰、电子捕获检测器)<br>气相色谱/质谱仪                    |
| 7  | 苯系物(苯、甲苯、乙苯、间二甲苯、邻二甲苯、对二甲苯)                                                                  |                            |                                                  |

| 序号 | 待测物                                                                                                                                                                     | 前处理设备                                               | 分析仪器                                                    |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 8  | 丙烯腈、 <i>N</i> -亚硝基二丙胺、间二甲酚、2,4-二氯苯、2,4,6-三氯苯酚、五氯苯酚、对-硝基苯酚、硝基苯酚、硝基苯类、硝基苯、对-硝基甲苯、2,4-二硝基甲苯、三硝基甲苯、对硝基苯氯苯、2,4-二硝基氯苯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、六六六、滴滴涕、敌敌畏、乐果、对硫磷、甲基对硫磷、敌百虫 | 电子天平、水浴加热器、索氏提取、超声萃取、微波萃取、自动索氏提取、加压流体萃取仪等、氮吹仪、旋转蒸发仪 | 气相色谱仪（配电子捕获检测仪、氮磷检测器）、气相色谱/质谱仪                          |
| 9  | 多氯联苯                                                                                                                                                                    |                                                     |                                                         |
| 10 | 蔡、荧蒹、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、苯并[a]芘、茚并[1,2,3- <i>cd</i> ]芘、苯并[g, h, i]芘                                                                                                         |                                                     | 高效液相色谱仪、气相色谱/质谱仪                                        |
| 11 | 砷及其化合物<br>镉及其化合物<br>铅及其化合物<br>铬及其化合物<br>铜及其化合物<br>汞及其化合物<br>镍及其化合物                                                                                                      | 微波消解仪、全自动无机消解仪、控温电热板                                | 原子吸收分光光度仪、冷原子测汞仪、电感耦合等离子体发射光谱仪、电感耦合等离子体发射光谱/质谱仪、原子荧光光谱仪 |



## 第2章 土壤有机物监测技术要点

完整的监测技术体系，除了实验室分析测试技术外，还包括布点、采样等现场方法和规定，且应制定具有普适性的质量保证和质量控制措施及数据处理技术规定。

### 2.1 构建土壤优控物监测技术体系

我国现行的《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)，主要由布点、样品采集、样品处理、样品测定、环境质量评价、质量保证及附录等部分构成。每个部分规范了土壤监测的程序和技术要求，基本对各个环节有一定的指导作用，但分析方法和质控内容不完善。对于土壤中的优控污染物，金属及无机元素监测技术相对完善，有机优控物还存在较大欠缺。因此本书在编制过程中，立足我国土壤监测技术基础，借鉴国际先进技术，通过实践验证和研究有机优控污染物的监测方法，与现行标准共同构建适合我国国情并具有一定先进性的土壤优控物监测技术体系(图 2-1)。该体系不仅满足了土壤优控物的监测分析，亦可满足持久性、环境雌激素干扰物等其他有机物的监测。形式上不仅考虑了单一方法的完整性和独立性，同时兼顾方法的通用性和灵活性。采样等现场监测技术规范主要以现行标准为主，补充了挥发性有机物等采样方面的技术要求及质量控制和质量保证等内容。

### 2.2 样品的采集、运输和保存

#### 2.2.1 采样前准备

采样的准备内容根据监测工作目的的不同而选择不同的内容，可参考《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)。较大区域土壤监测还要根据规范制定细致的监测方案，列出准备工作内容。一般监测调查，根据目的列出准备清单。