



中国环境监测总站

环境监测科技进展

——第十一次全国环境监测学术论文集

陈斌 主编 李国刚 王业耀 傅德黔 副主编

11th

HUANJIANG JIANCE KEJI JINZHAN



化学工业出版社

环境监测科技进展

——第十一次全国环境监测学术论文集

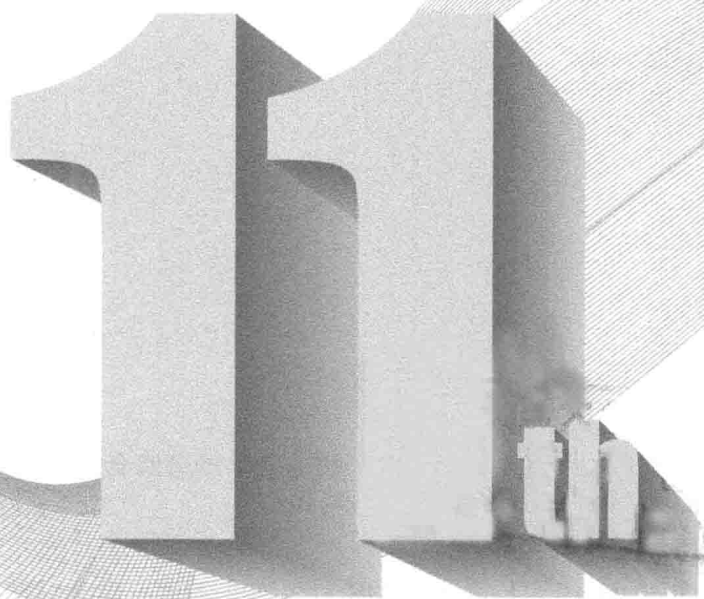
陈斌 主编

李国刚

王业耀

傅德黔

副主编



HUANJING JIANCE KEJI JINZHAN



化学工业出版社

· 北京 ·

为进一步加强全国环境监测学术交流,推进监测转型发展,中国环境科学学会环境监测专业委员会(中国环境监测总站)拟于2013年10月举办第十一次全国环境监测学术交流会。本次学术交流会旨在通过学术研讨与经验交流,研究解决环境监测工作中普遍存在的问题,促进环境监测科技进步。本次会议交流论文反映了我国环境监测工作中在重金属监测技术、生态/生物监测技术、综合分析评价、环境监测调查和监测质量管理等领域的最新科研成果。

本书可供环境监测科研人员阅读使用,也可供环境工程相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

环境监测科技进展——第十一次全国环境监测学术交流会论文集/
陈斌主编. —北京:化学工业出版社,2013.10
ISBN 978-7-122-18476-4

I. ①环… II. ①陈… III. ①环境监测-科学进展-研究 IV. ①X83

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第222357号



责任编辑:王斌 邹宁

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:北京京华虎彩印刷有限公司

880mm×1230mm 1/16 印张37¼ 字数1322千字 2014年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:280.00元

版权所有 违者必究

环境监测科技进展

——第十一次全国环境监测学术论文集

编写人员

主 编	陈 斌				
副 主 编	李国刚	王业耀	傅德黔		
编 委	宫正宇	王 光	程 洁	张建辉	
	董广霞	夏 新	吕怡兵	张 颖	
	赵淑莉	邢冠华	华 蕾	俞 洁	
	谭培功	刘景泰	董 亮	黎 刚	
	张 咏	杨丽莉	吴传庆	张 迪	
	范 庆	汪太明	于 勇	焦聪颖	

前言

Foreword

2009年以来,全国各级环境监测站坚持科学监测、技术立站、人才兴站的理念不动摇,在重大科研项目立项数量和经费金额等方面都取得了突破性进展,科技成果层出不穷,有效地支撑了环境监测转型发展。为进一步提升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2013年10月31日在山东省济南市召开第十一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281篇,经过评审,筛选出147篇,参加会议交流。论文内容涉及环境监测管理、分析技术、监测预警、综合评价、环境统计、质量管理、仪器质检等领域的最新科研成果。

本次学术交流会论文特点突出。一是涉及面广,共有74个环境监测、科研机构的技术人员投稿,作者达600余人。二是论题面宽,论题涉及环境监测各领域,内容覆盖地表水、地下水、环境空气、室内空气、生态/生物、土壤、固体废物、噪声、污染源、近岸海域等多个对象,反映了环境监测工作者的热情,体现了监测科研工作的全面性。三是基础研究多,许多论文立足于日常监测工作,探索常规工作中的难题,对基础性问题展开了广泛的研究。

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!本次会议得到了山东省环境监测中心站、济南市环境保护局的大力协助,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,切实推进监测技术转型发展,更好地为环境管理提供技术支撑。由于稿件数量较多,编辑工作量大,时间紧,且编者水平有限,不当之处,敬请论文作者和读者指正。

环境监测专业委员会

二〇一三年十月

目 录

Contents

第一篇 环境监测分析技术	(1)
固体直接进样石墨炉原子吸收测定土壤中镉元素	徐子优等 (2)
流动注射分析仪测定土壤中挥发酚的方法研究	马 琳 (7)
固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚	王孝生等 (13)
加速溶剂同时萃取和净化-气相色谱/三重四极杆串联质谱测定沉积物中 8 种多溴联苯醚	张付海等 (16)
米散射微脉冲激光雷达应用的探讨	徐赤东等 (21)
微波消解-ICP-MS 测定沉积物中 11 种重金属元素	唐晓菲等 (26)
液相色谱和离子色谱测定地表水中丙烯酸的方法比较	宋俊密等 (30)
超高压液相色谱-串联质谱法对环境水样中 5 种杀菌剂的同时测定	何书海等 (34)
超声雾化-ICP-AES 测定水库中的微量重金属元素	付翠轻等 (40)
氢化物发生原子荧光法测定饮用水中的镉	齐炜红 (43)
微波消解-ICP-MS 同时测定小麦籽粒中铅、镉、砷	韩 科等 (46)
压力溶剂萃取/固相萃取柱净化/HPLC 法测定固体废物中多环芳烃研究	彭 华等 (49)
城镇污水处理厂氨氮预处理方法的比对探讨	张 军等 (58)
烟气汞在线 (Hg-CEMS) 监测现状及性能评估初探	乔琳庆等 (61)
分散液液微萃取-气相色谱/质谱法测定水中阿特拉津	王伟华等 (65)
固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水中 9 种三嗪类除草剂	贺小敏等 (69)
吹扫捕集气相色谱法测定水中环氧氯丙烷	张 政等 (73)
“十二五”我国污染源重金属监测技术路线构建	陈敏敏等 (78)
我国 PM _{2.5} 手工标准重量法测定误差评估	潘本锋等 (81)
便携式汞分析仪测定地表水中汞的实验研究	薛荔栋等 (85)
顶空-气相色谱法测定地表水中痕量吡啶	陈 焯等 (89)
气相色谱法测定水中黄磷的方法研究	于海斌等 (92)
被动采样在水体中有机污染监测的应用——以 PAHs 为例	余益军等 (95)
地表水中含油废水及其溢油油源识别方法研究	李 丽 (102)
饮用水中 18 种挥发性有机化合物的自动监测应用研究	袁海勤等 (107)
ICP-OES 法测定环境水样中的锡元素	陆喜红等 (110)
不同标准溶液对 ICP-OES 测定定值样品中钼的影响	任 兰等 (114)
液液萃取-气相色谱质谱法同时测定地表水 80 项特定项目中三类半挥发性有机物	吴丽娟等 (117)
烟气排放连续监测系统比对监测中存在问题探讨	董艳平等 (121)
石墨炉原子吸收分光光度法测定水中总钼	杜 青等 (124)
YSI6600 水质多参数仪在蓝藻预警中的运用研究	张军毅等 (127)
热脱附气相色谱质谱法测定空气中痕量乙酸酯类	周民锋等 (130)

挥发酚在线监测技术在苏州市水源地预警监测的应用	顾俊强等	(133)
超高效液相色谱串联质谱法测定水中的 2,4-二氯苯氧乙酸	尹燕敏等	(137)
污水处理厂进出水中化学需氧量与氨氮的降解趋势分析	周丹卉等	(140)
固相萃取-高效液相色谱法测定水中丙烯酰胺	史晓琬等	(143)
免疫测定技术及其在环境监测中的应用	解军等	(146)
浅谈臭氧污染的危害、监测的意义及消减办法	潘光等	(150)
总铬水质在线连续监测存在的问题及建议	曲红拥等	(154)
高氯废水中 COD _{Cr} 两种测定方法的对比实验研究	邓保军等	(157)
粪大肠菌群快速测定法在地表水监测中的应用	王辉	(160)
苯胺对萃取光度法测定水中挥发酚干扰规律的研究	赵静等	(163)
顶空-针捕集阱分析地表水中的 16 种挥发性有机物	岳建伟	(167)
气相色谱质谱法同时测定水中半挥发性有机物、松节油、四乙基铅和联苯胺	李永青	(172)
某农药化工企业有机污染物对空气环境影响的调查和防护对策探讨	惠学香	(176)
山西省清徐县农田土壤重金属含量及来源分析	张娟	(180)
环境监测中固定源废气氟化物测定方法的探讨	岳丽	(184)
浅谈浮游植物叶绿素 a 含量的测定	郑晓艳等	(188)
超高效液相色谱-串联质谱测定水中的毒死蜱	夏勇等	(191)
基于 spss 的主成分分析在沱江河内江段水质分析中的应用	周开锡等	(194)
南充市农村土壤重金属污染现状调查与评价	张凌云等	(198)
南充市饮用水砷、汞测定方法及监测能力分析	舒丽等	(204)
气相色谱质谱法测定水中三甲基锡和三丁基锡	代佼等	(208)
县级行政单位所在城镇集中式饮用水水源地水质监测初探	史箴等	(212)
亚甲基蓝分光光度法测定硫化物实验方法的改进	凌彦群等	(216)
噪声监督性监测的属性、定位与测量方法	郑雪斌等	(220)
废水在线比对监测存在问题及建议	郑逆	(224)
电感耦合等离子体质谱法同时测定地表水中的汞等 8 种痕量金属元素	谭清等	(227)
自动固相萃取 GC/MS 测定水中半挥发性有机物方法探讨	史礼貌等	(229)
2-亚硝基-1-萘酚分光光度法测定土壤中钴含量	孙骏	(233)
大体积进样-离子色谱法测定宁波市流域的亚硝酸盐、硝酸盐、溴酸盐和高氯酸盐	赵倩等	(236)
电感耦合等离子体质谱法测定大气降水中钾、钠、钙、镁	赵倩等	(239)
利用 UPLC-MS/MS 检测水中苦味酸	冯加永等	(242)
原子荧光光谱法测定环境中微量气态汞	孙骏	(246)
微波消解电感耦合等离子体质谱法测定空气颗粒物中 54 种元素	张霖琳等	(250)

第二篇 环境监测质量管理

基于 Modeler 噪声监测异常数据检测系统研究	马文俊等	(256)
浅谈空气质量自动监测托管站质量管理信息化	袁高群	(260)
环境监测实验室资质认定评审中常见不符合项与预防措施	麻尚润	(262)
环境应急监测现场质控与质量监督措施探讨——以山东省雪野水库应急监测演练 为例	毛欣等	(265)
钼酸铵分光光度法测定水中总磷的测量不确定度评定	张开航等	(268)
氨测定过程中质量保证措施浅谈	张静	(272)
能力验证样品均匀性和稳定性评价探讨	郭隽	(275)
声环境质量常规监测全过程质量控制	郑雪斌等	(278)
浅谈应急监测质量保证	洪正昉等	(282)

第三篇 环境质量综合评价	(287)
燃气-蒸汽联合循环电厂噪声控制及实例研讨	郭建辉等 (288)
马鞍山市基本农田区土壤环境质量评价	澹台继康 (293)
浅谈嘉峪关市城市饮用水环境安全问题	李睿 (298)
恶臭嗅辨实验室的建立与发展	邱祖楠 (302)
深圳市环境噪声自动监测系统建设	张明棣等 (305)
房地产类建设项目竣工环境保护验收监测探讨	刘三长等 (309)
中原经济区空气环境质量监测架构及应用研究	王广华 (312)
基于主成分分析法对安肇新河水质评价的研究	姜波等 (316)
湖南省涉汞行业汞污染现状及防治监管对策	彭庆庆等 (320)
国家地表水质自动监测站运行管理定量考核初探	嵇晓燕等 (323)
国家水质自动监测站运行管理与考核的探讨	李东一等 (326)
氯酚类化合物对紫背浮萍生长及叶绿素含量的影响	金小伟等 (329)
土壤环境风险评价与管理	陆泗进等 (335)
脱硫废水污泥中汞的富集程度推算	夏青等 (339)
我国规模化畜禽养殖污染排放与治理形势研究	王军霞等 (342)
太湖大型水生植物的现状与管理探讨	李继影等 (346)
海水污染物等值线绘制的一种方法	李翔宇 (349)
爱伊河浮游植物调查与水质评价	胡洁等 (354)
宁夏石嘴山市农村安全饮水水质评价及应对措施研究	田林锋等 (357)
环境保护验收监测中的公众参与问题研究	徐标等 (361)
青岛市的大气能见度变化特征及影响因素	王静等 (364)
青岛市功能区噪声污染状况及对策研究	亓靛等 (368)
山东省土壤环境监测的实践与思考	田贵全 (372)
森林生态系统中林木理论含碳率估算刍议	王兆军等 (375)
济南卧虎山水库浮游植物的调查及生物学评价	郑琳琳等 (378)
济南市石灰岩山地森林生态系统碳密度与碳储量探讨——以侧柏林为例	张华玲等 (381)
英国环境空气监测网络建设之思考	宋沿东等 (385)
空气质量数值预报系统的框架设计与功能实现	王照 (388)
浅析环境监测如何在《重点流域水污染防治规划(2011~2015年)》实施中发挥 作用	席英伟等 (393)
基于公众调查的咸阳油库环境风险评价研究	王博等 (397)
第四篇 环境监测统计与计算	(401)
福建省2010年重点排放行业VOCs排放清单及空间分布特征	魏淑珍等 (402)
环境统计对环保优化经济增长的影响分析	董广霞等 (406)
美国环境统计体系浅析	周同等 (409)
钢铁企业生产工艺过程水污染物成分谱解析	张水燕等 (413)
第五篇 预警与应急监测	(417)
灰色模型在巢湖氮磷趋势预测中的应用研究	高芮等 (418)
区域大气复合污染管理平台建设研究	胡清华等 (422)
OA通信方式在环境应急监测中的发展	邱祖楠 (426)
日本处理环境突发事件的经验对我国的启示	彭庆庆等 (429)

提升应对突发性环境污染事故处置能力的思考	金鑫等 (432)
应急监测底泥中总汞测定样品制备问题的讨论	李合义等 (435)
恶臭在线监测系统在上海石化地区应急监测中的溯源研究	任小龙等 (437)
云南省重金属应急监测演练数据的质量分析与评价	王立前等 (440)
惠济河水污染事件应急处理处置中的问题研究	王广华 (446)
第六篇 环境监测调查分析	(451)
北京市大气可吸入颗粒物中多环芳烃污染特征	林安国等 (452)
2011~2013 年兰州市春季沙尘颗粒物浓度特征及对比分析	程慧波等 (456)
海南加油站空气中挥发性有机物的组成和分布	何书海等 (460)
开封市大气颗粒物垂直分布特征研究	王广华等 (467)
郑州大气及颗粒物中多环芳烃的分布特征与来源解析	张丹等 (472)
试论跨国界水体联合监测的重点与难点——以中俄跨界水体水质联合监测为例	伍跃辉等 (477)
松花江哈尔滨江段表层沉积物中多氯联苯残留状况调查	王雅辉等 (481)
土壤重金属污染纠纷调查与监测布点方法探讨	彭锐等 (485)
重庆缙云山地区酸雨特征分析及成因探讨	解淑艳等 (488)
灌河口海域表层沉积物中重金属的污染变化及潜在生态危害	宋晓娟等 (494)
京杭运河徐州段水体底栖动物状况与生物学评价	潘立勇等 (501)
苏州市不同土地利用方式对碳排放的影响	孙艳等 (504)
基于 TM 影像的县级土地利用动态监测——以南京市高淳县为例	梅卓华 (508)
南京市大气颗粒物中多环芳烃变化特征分析	杨丽莉等 (513)
京杭运河苏州段底泥重金属潜在生态风险变化规律研究	王亚超等 (519)
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	田林锋等 (524)
青岛市大气中挥发性有机物的组成及变化特征	薛莲等 (529)
西安市降水化学组分特征及变化趋势分析	宋雪娟等 (533)
西安市采暖期燃煤灰分、全硫含量现状分析	杨乃旺等 (537)
根据 PM _{2.5} 标准对北京城区机动车容量的估算	李健军等 (541)
第七篇 环境监测管理	547)
地表水自动监测站外包管理中的协同管理技术	张璠等 (548)
环境监测“X”字模式——基层环境监测工作的新探索	李平 (551)
新形势下省级环境监测站的发展问题探究	连兵等 (554)
“环首都绿色经济圈”环境保护管理机制探讨	康磊等 (558)
对当前环境监测产品效能的初步研究	高锋亮等 (562)
环境监测面临的需求和任务分析	陈传忠等 (567)
对社会第三方监测机构参与环境现场监测工作的思考	闻欣等 (572)
包头市旗县区监测站能力建设现状分析及建议	杜宇红等 (577)
农村环境污染与县乡基层监测能力建设	赵晓军等 (581)
浅谈如何做好环境监测仪器采购审计工作	李季 (585)

第一篇

环境监测分析技术

固体直接进样石墨炉原子吸收测定土壤中镉元素

徐子优¹, 孟凡辉²

(1. 北京市环境保护监测中心, 北京 100048; 2. 德国耶拿公司北京代表处, 北京 100027)

摘要: 固体直接进样是近年来石墨炉原子吸收分析领域发展较快的技术, 它取代了繁冗的对固体样品的前处理, 避免了样品的污染和损失, 也保护了操作人员的身体健康。本文采用德国耶拿公司 ZEE nit 650P 固体直接进样石墨炉原子吸收光谱仪, 结合使用持久化学改进剂对环境土壤样品中 Cd 元素进行测定, 其结果表明, 该方法检出限: 0.00266ng、(定量) 测定下限: 0.00887ng、准确度 ≤ 0.05 、精密性 $\leq 10\%$, 均满足环境土壤测试方法的要求。

关键词: 固体进样; 石墨炉原子吸收; 土壤镉元素

The Solid direct Injection Graphite Furnace Atomic Absorption Determination of Cadmium in the Soil

XU Zi-you, et al.

(Beijing Municipal Environmental Monitoring Centre, Beijing 100048, China)

Abstract: The solid direct injection for graphite furnace atomic absorption has been rapid developed in the field of analysis techniques recently, which replaced the burdensome pre-treatment of the solid samples to avoid sample contamination and loss, and also to protect the health of the operating personnel. In this paper, we use Jena, Germany ZEE nit 650P solid direct injection graphite furnace atomic absorption spectrometer, combined with the persistent chemical modifier measuring Cd elements in the environment of soil samples, the results show that the method detection limit: 0.00266ng, the (quantitative) determination of the lower limit: 0.00887ng, accuracy ≤ 0.05 , precision $\leq 10\%$, which are meet the requirements of environmental soil test method.

Keywords: Solid Sample Injection; GFAAS; Cadmium in the Soil

土壤与大气和水被列为人类环境的三大要素, 几乎所有的污染最终都会进入土壤。我国土壤污染状况已经影响到耕地质量和食品安全, 其中最严重的为重金属污染。目前我国受镉、砷、铬、铅等重金属污染的耕地面积近两千万公顷, 约占耕地总面积的 1/5。全国每年受重金属污染的粮食高达 1200 万吨, 直接经济损失超过 200 亿元, 而这些粮食可养活 4000 多万人。重金属污染对我国的生态环境、食品安全、百姓健康和农业可持续发展已构成严重威胁。因此, 土壤中的重金属监测分析就显得尤为重要。近年来, 环境分析实验室在监测土壤中高含量重金属分析方面已有快速、准确、较为简便的分析手段, 而低含量重金属分析技术仍有待进一步提高。固体直接进样是近年来原子吸收分析领域里发展较快的技术, 它取代了繁冗的对固体样品的前处理, 同时, 避免了因前处理造成的样品污染和损失, 也保护了操作人员的健康。我们利用德国耶拿公司的 ZEE nit 650P 固体直接进样石

墨炉原子吸收光谱仪对环境土壤样品中镉元素进行了测定, 在这一领域里进行了新的尝试。同时体会到, 和其他新技术一样, 固体直接进样技术的应用也需要一些必备的实验条件。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

德国耶拿公司 ZEE nit 650P 固体直接进样石墨炉原子吸收光谱仪; SSA600 全自动固体进样器; Cd 空心阴极灯 (耶拿公司)。

表 1 仪器工作条件

波长	228.8nm
元素灯类型	Cd 空心阴极灯(HCl)
积分模式	峰面积(Peak area)
光电倍增管电压(PMT)	298.0V
灯电流	3.0mA
积分时间	12.0s
磁场模式(塞曼)	3-磁场

石墨炉升温程序见表 2。

表 2 石墨炉升温程序

步骤	温度 / $^{\circ}\text{C}$	升温速率 /($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	温度保持 时间/s	氩气流量 /(L/min)
干燥(1)	100	5	20	Max(2.0)
干燥(2)	130	3	20	Max(2.0)
干燥(3)	160	2	15	Max(2.0)
灰化	500	300	30	Max(2.0)
自动零点(AZ)	500	0	6	Stop(0)
原子化	1300	1500	12	Stop(0)
除残	2300	500	4	Max(2.0)

1.2 固体标准样品

(1) 土壤环境标准物质 (ESS-1), 国家环境标准物质研究所提供。

(2) 土壤成分分析标准物质: GBW07426 (GSS-12), 国家地球物理地球化学勘查研究所提供。

(3) 土壤成分分析标准物质: GBW07430 (GSS-16), 国家地球物理地球化学勘查研究所提供。

(4) 土壤成分分析标准物质: GBW07404 (GSS-4), 国家地球物理地球化学勘查研究所提供。

1.3 石墨样品舟的处理

用微量注射器取 $40\mu\text{L}$ 金属铈溶液 ($1000\mu\text{g}/\text{mL}$, GSB G62066—90 国家标准, 国家钢铁研究总院提供) 注入石墨样品舟中, 用表 3 的升温程序加热处理, 每个样品舟用此步骤连续处理 5 次。

表 3 石墨样品舟处理升温程序

步骤	温度 / $^{\circ}\text{C}$	升温速率 /($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	温度保持 时间/s	氩气流量 /(L/min)
干燥(1)	90	5	20	Max(2.0)
干燥(2)	130	30	20	Max(2.0)
干燥(3)	160	30	20	Max(2.0)
灰化	400	30	20	Max(2.0)
原子化	1000	100	10	Stop(0)
除残	2000	100	5	Max(2.0)

1.4 试验方法

1.4.1 标准工作曲线

取土壤标准样品微量 ($0.1\sim 1.0\text{mg}$) 放入石墨样品舟中, 运行操作程序 (详见仪器操作说明书), 仪器自动完成样品测定过程。

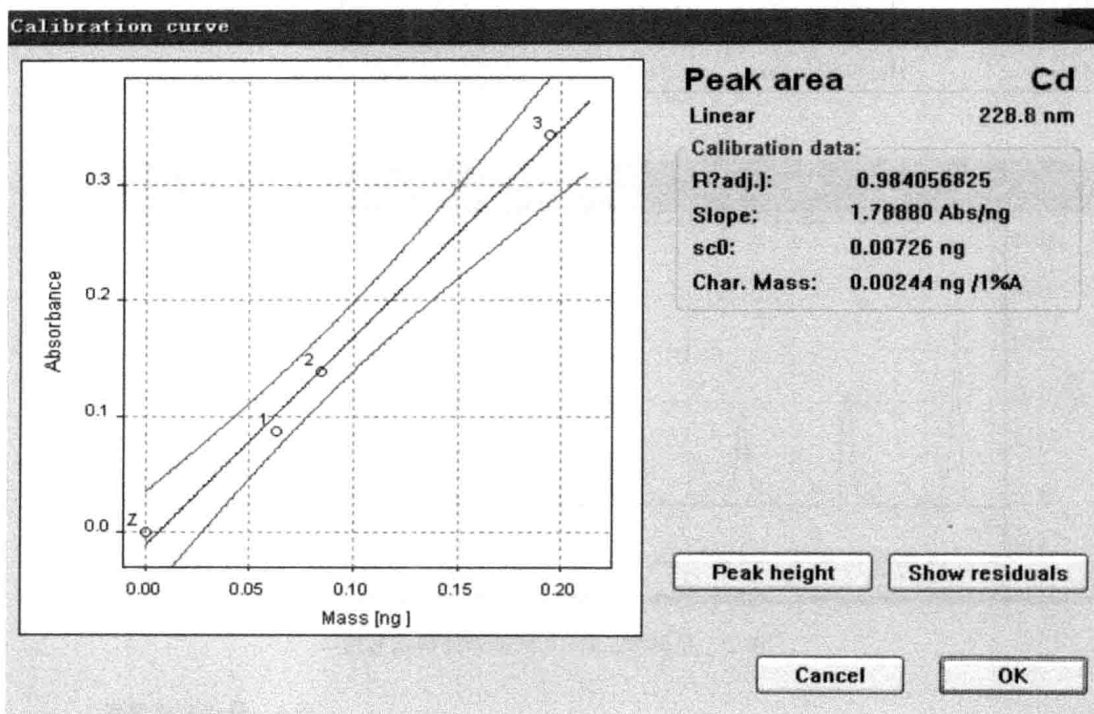


图 1 土壤标准工作曲线

表 4 标准工作曲线

标准样品	吸光度(A)	样品浓度/(mg/kg)
Std0	0.000001	0.000
Std1	0.08751	0.083
Std2	0.1390	0.150
Std3	0.3427	0.250

1.4.2 土壤样品测定

取土壤样品微量 ($0.1\sim 1.0\text{mg}$) 放入石墨样品

舟, 测定过程与测定标准样品相同。

表 5 2012 年北京农村土壤污染状况调查部分土壤样品测定结果

采样地点	样品编号	Cd 测定浓度 /(mg/kg)
大兴庄村玉米地 1#	HJ12310011001	0.1483
大兴庄村玉米地 2#	HJ12310012001	0.1856

续表

采样地点	样品编号	Cd 测定浓度 /(mg/kg)
大兴庄村玉米地 3#	HJ12310013001	0.1630
大兴庄村玉米地 4#	HJ12310014001	0.1704
大兴庄村玉米地 5#	HJ12310015001	0.1988
杨各庄村西洋梨种植区 1#	HJ12277001001	0.1925
杨各庄村西洋梨种植区 2#	HJ12277002001	0.1663
杨各庄村西洋梨种植区 3#	HJ12277003001	0.1713
杨各庄村西洋梨种植区 4#	HJ12277004001	0.2062
杨各庄村西洋梨种植区 5#	HJ12277005001	0.2192
塔洼村种植土 1#	HJ12281001001	0.1402
塔洼村种植土 2#	HJ12281002001	0.1412
塔洼村种植土 3#	HJ12281003001	0.2608
塔洼村种植土 4#	HJ12281004001	0.1481
塔洼村种植土 5#	HJ12281005001	0.1628
大辛峰村农业土壤 1#	HJ12279001001	0.1515
大辛峰村农业土壤 2#	HJ12279002001	0.1482
大辛峰村农业土壤 3#	HJ12279003001	0.1471
大辛峰村农业土壤 4#	HJ12279004001	0.1438
大辛峰村农业土壤 5#	HJ12279005001	0.1404
前桥梓村农耕地(东)	HJ12284001001	0.1008
前桥梓村农耕地(南)	HJ12284002001	0.1564
前桥梓村农耕地(西)	HJ12284003001	0.1132
前桥梓村农耕地(北)	HJ12284004001	0.1320
前桥梓村农耕地(中)	HJ12284005001	0.1477

2 结果与讨论

2.1 持久化学改进剂的应用

常规化学改进技术中,每次测定都需要加入化学改进剂。持久化学改进技术(Permanent modification technique)是加入一次持久化学改进剂(Permanent chemical modifier),可以进行多次甚至上千次的测定,是化学改进技术近来的重要发展。可用作持久化学改进剂的元素包括高熔点贵金属 Ir、Pd、Pt、Rh、Ru,生成难熔化合物的“似金属”Hf、Mo、Nb、Re、Ta、Ti、V、W、Zr 及生成“共价”碳化物 B、Si^[1]。Ir、Rh、Ru 的熔点分别为 2410℃、1966℃ 和 2250℃,沸点分别为 4527℃、3700℃ 和 3900℃,可以看出 Ir 的熔点和沸点均为最高,高温条件下稳定性最好^[2]。本试验选用 Ir(浓度见 1.3)作为持久性化学改进剂处理石墨样品舟,并按照原文献^[3]中的石墨样品舟升温处理程序(见表 3)和进样次数进行了试验,发现 5 次进样处理后,信号值已经稳定(见图 2),故将石墨样品舟处理进样次数由原来的 10 次改为 5 次处理,缩短了处理时间。经过持久化学改进剂 Ir 处理过的石墨样品舟不会生成土壤样品的烧结物,从而提高了使用寿命。

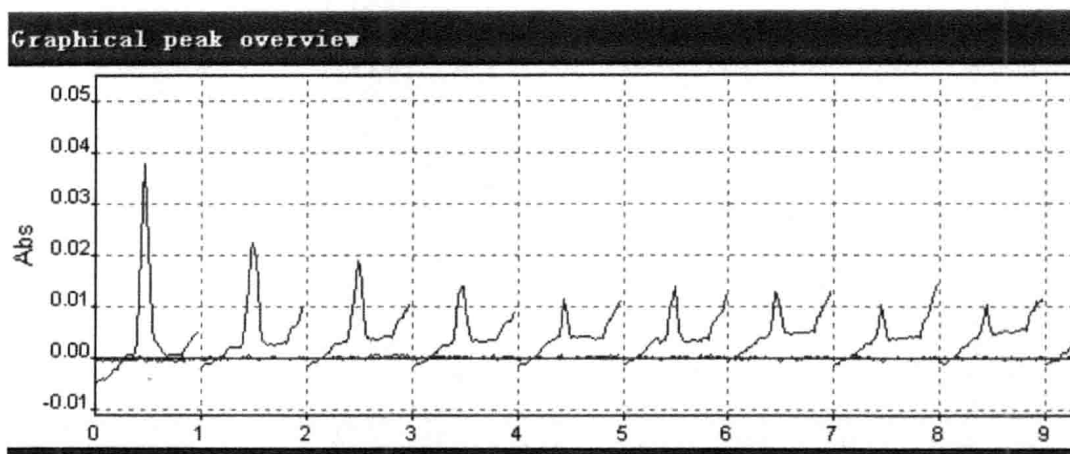


图 2 石墨样品舟 10 次进样处理信号值

2.2 选择最佳灰化温度

选用土壤环境标准物质(ESS-1),其中 Cd 浓度: $0.083 \pm 0.011 \text{ mg/kg}$,采用固定原子化温度,改变灰化温度方式(300~800℃),从图 3 可以看出,300~700℃灰化温度基本上是处于平台阶段,吸光度值变化不大,而 800℃以后出现明显的拐点,吸光度值直线下降,为此,我们选择 500℃作为最佳灰化温度。

表 6 最佳灰化温度

石墨炉灰化温度/℃	吸光度(A)
300	0.1097
400	0.1132
500	0.1246
600	0.1136
700	0.1100
800	0.0897

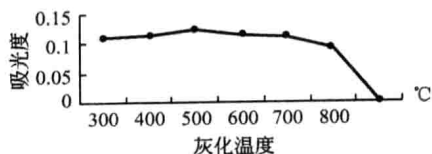


图3 石墨炉灰化温度曲线

2.3 选择最佳原子化温度

使用 Cd 浓度为 $0.083 \pm 0.011 \text{mg/kg}$ 的土壤环境标准物质 (ESS-1), 采用固定灰化温度, 改变原子化温度方式 (1000~1600°C), 从图 4 可以看出原子化温度与灰化温度相比升温速度很快, 从 1000~1300°C 几乎直线上升, 到达 1300°C 后转入平缓下降阶段, 为此, 我们选择最高点 1300°C 作为最佳原子化温度。

表 7 最佳原子化温度

石墨炉原子化温度/°C	吸光度(A)	石墨炉原子化温度/°C	吸光度(A)
1000	0.0029	1400	0.1144
1100	0.0703	1500	0.1036
1200	0.1280	1600	0.1006
1300	0.1398		

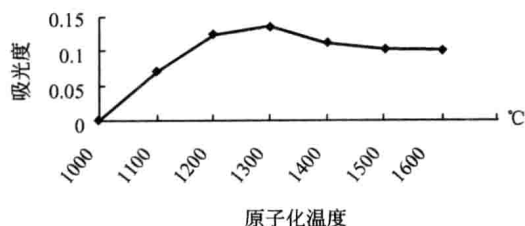


图 4 石墨炉原子化温度曲线

2.4 检出限和 (定量) 测定下限

用空白石墨样品舟连续进样 11 次, 用以下公式^[4]计算仪器检出限和测定下限 (表 8)。

$$\text{检出限 (DL)} = \frac{3\text{SD (标准偏差)}}{\text{(标准曲线的斜率)}} \quad (1)$$

$$\text{测定下限 (DML)} = \frac{10\text{SD (标准偏差)}}{\text{(标准曲线的斜率)}} \quad (2)$$

表 8 仪器检出限及测定下限

空白样品	吸光度(A)	空白样品	吸光度(A)
1	0.002585	9	0.001362
2	0.001243	10	0.000772
3	0.000917	11	0.000455
4	0.001366	平均值(N)	0.001059
5	-0.00138	标准偏差(SD)	0.00098
6	0.001705	检出限(DL)	0.00266 (ng)
7	0.001173	测定下限(DML)	0.00887 (ng)
8	0.001454		

2.5 准确度和精密度

按照《全国土壤污染状况调查样品分析测试技术规范》^[5]的要求, 对于土壤无机物全量分析, 方法的准确度和精密度允许限值如表 9 所示, 实验方法为: 选用 4 个国家有证土壤标准物质 (GBW), 每个标准物质测定 12 次, 分别按照下表公式计算 $\Delta \lg C$ 和 RSD (%) , 其值应满足表中限值要求。

表 9 无机元素全量分析准确度和精密度

含量范围	准确度	精密度
	$\Delta \lg C(\text{GBW}) = \lg \bar{C}_i - \lg C_s $	$\text{RSD}(\text{GBW}) = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C_s)^2}{n-1}}}{C_s}$
检出限 3 倍以内	≤ 0.1	17
检出限 3 倍以上	≤ 0.05	10
>1%	≤ 0.04	8

注: C_i 为每个 GBW 标准物质的单次测量值; \bar{C}_i 为每个 GBW 标准物质的测量均值; C_s 为 GBW 标准物质的标准值; n 为对每个 GBW 标准物质的测量次数。

表 10 土壤标准样品分析准确度和精密度

样品	GSBZ50011-88(ESS-1) /(mg/kg)	GBW07426(GSS-12) /(mg/kg)	GBW07430(GSS-16) /(mg/kg)	GBW07404(GSS-4) /(mg/kg)
C ₁	0.0896	0.1354	0.2775	0.3051
C ₂	0.0740	0.1352	0.2580	0.3371
C ₃	0.07136	0.1313	0.2398	0.3271
C ₄	0.07191	0.1400	0.2694	0.3531
C ₅	0.07917	0.1348	0.2780	0.3383
C ₆	0.07783	0.1401	0.2681	0.3437

续表

样品	GSBZ50011-88(ESS-1) /(mg/kg)	GBW07426(GSS-12) /(mg/kg)	GBW07430(GSS-16) /(mg/kg)	GBW07404(GSS-4) /(mg/kg)
C ₇	0.08086	0.1461	0.2471	0.3462
C ₈	0.07194	0.1474	0.2613	0.3218
C ₉	0.07502	0.1479	0.2657	0.3090
C ₁₀	0.07564	0.1432	0.2485	0.3375
C ₁₁	0.07511	0.1488	0.2484	0.3513
C ₁₂	0.07954	0.1387	0.2592	0.3515
\bar{C}_i	0.0768	0.1407	0.2596	0.3351
C _s	0.083±0.011	0.150±0.02	0.250±0.02	0.350±0.06
准确度 (ΔlgC)	-0.03≤0.05	-0.03≤0.05	0.02≤0.05	-0.02≤0.05
精密度 (RSD) /%	9.9≤10	7.6≤10	6.5≤10	6.4≤10

从表 10 可看出不同浓度的土壤标准样品连续 12 次进样分析结果, 其准确度均满足表 8 中检出限 3 倍以上 ≤ 0.05 、精密度 ≤ 10 的要求。

2.6 结论

通过以上试验数据结果我们认为, 固体直接进样石墨炉原子吸收测定土壤中镉元素的方法可靠, 方法检出限、准确度和精密度均满足环境土壤测试方法的要求。通过两年来北京农村土壤污染状况调查对不同土壤样品的分析(表 5)也证明了, 固体直接进样石墨炉原子吸收方法测定土壤中 Cd, 有液体进样石墨炉原子吸收所没有的优势: (a) 前处理简单, 土壤样品通过风干、研磨就可直接进样, 避免了消解带来样品的污染和损失, 同时也保护了操作人员的健康; (b) 样品分析过程干扰较小, 固体标准曲线可重复使用(仪器硬件没有大变动情况下)。

参考文献

- [1] 邓勃. 持久化学改进技术——一种新的化学改进技术 [J]. 现代仪器, 2003 (4): 9-13.
- [2] 高舸, 陶锐, 张钦龙, 梅玉琴. 持久性化学改进剂钨-铍用于电热原子吸收光谱法测定水和植物性食品中痕量镉 [J]. 理化检验-化学分册, 2008, 44 (5): 391-394.
- [3] Alessandra Furtado da Silvia, Daniel L. G. Borgers, Fábio Grandis Lepri, Bernhard Welz, Adilson J. Curtius, Uwe Heitmann. Determination of cadmium in coal using solid sampling graphite furnace high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry [J]. Anal Bioanal Chem 2005 (382): 1835-1841.
- [4] Analytik Jena AG. ZEE nit 650 P Atomic Absorption Spectrometer Handbuch Manual [M]. Issue 2006. 8: 166-167.
- [5] 国家环境保护总局. 全国土壤污染状况调查样品分析测试技术规范. 全国土壤污染状况调查文件汇编 [A]. 2006. 10.

作者简介: 徐子优 (1955—), 男, 北京人, 高级工程师。

流动注射分析仪测定土壤中挥发酚的方法研究

马琳

(北京市环境保护监测中心, 北京 100048)

摘要: 挥发酚是当前土壤监测中的重要控制指标之一。文章讨论了土壤样品用水提取后, 用蒸馏法进行前处理, 蒸馏液用流动注射分析仪测定挥发酚的含量。结果证明样品前处理后与流动注射分析仪的有机结合, 能够极大地提高土壤样品中挥发酚检测的效率, 具有灵敏度高、精密度好的特点。以水质检测为基础, 选用水质挥发酚标准样品进行检测, 计算准确度和精密度, 相对标准偏差为 0.45%~2.5%, 相对误差为 0.54%~3.3%。土壤样品方法检出限为 0.19 μ g 酚; 检测高、中、低实际土壤样品, 标准偏差为 0.01~0.16mg/kg, 相对标准偏差为 1.8%~3.0%; 实际土壤样品加标回收率为 89.5%~95.3%, 准确度及精密度均符合质量保证要求, 结果令人满意。同时方法向着不用有机试剂的绿色环保方向发展, 以减少对环境和人体的危害, 为土壤中挥发酚的测定提供了新的方法和思路。

关键词: 流动注射; 土壤; 水提取; 挥发酚; 方法研究

The Method Study of the Determination of Volatile Phenol in Soil Using Flow Injection Analysis Instrument

MA lin

(Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100048, China)

Abstract: Volatile phenol is one of the important control index of the current soil monitoring. This paper has discussed that the soil samples after water extraction was pretreated with the distillation method, the content of volatile phenol of the distillation liquid was determined using flow injection analysis instrument. The results have proved that the samples after pretreatment was the organic combined with the flow injection analyzer, can greatly improved the inspect efficiency of the samples of volatile phenol in soil, and has a characteristics of a high sensitivity and a good accuracy. Based on the water quality detection, the standard sample of the water quality volatile phenol was choosed and tested, calculated the accuracy and precision, the relative standard deviation were 0.45%~2.5%, the relative error were 0.54%~3.3%. The limit of detection of the method was 0.19 μ g Volatile. Testing the high, medium and low actual soil samples, the standard deviation were; from 0.01 to 0.16mg/kg, the relative standard deviation were; 1.8%-3.0%, the recovery of the actual soil samples were 89.5%~95.3%, the accuracy and precision were in line with the quality assurance requirements, the result is satisfactory. At the same time the method that need not organic reagents is developing towards the direction of green environmental protection, it has provided a new method and thinking for the determination of volatile phenol in soil.

Keywords: Flow injection analysis; Soil; Water extracted; Volatile phenol; The method study

前言

土壤中挥发酚主要来源于炼焦、石油化工、煤气等行业, 其废水排入土壤中形成酚及酚的衍生物, 污染农田后, 可导致生长的农作物的可食部分产生异味。被酚污染的土壤会使农作物减产或枯死^[1]。随着农村监测技术的开展, 土壤中挥发酚的监测越来越显

得重要。

土壤的基质相当复杂, 测定过程中基质干扰、固体颗粒的吸附、土样保存、蒸馏、萃取等因素都直接影响检测结果的准确性。土壤中挥发酚测定需要解决的问题是如何进行样品的前处理, 使挥发酚从土壤中被有效地提取出来和准确分析^[2], 保证其后的检测结果能正确地反映出挥发酚在土壤中的含量。通常认为沸点在 230 $^{\circ}$ C 以下能随水蒸气同时蒸出的酚类化合物为挥发酚, 其分析检测的过程操作复杂, 检测限要求

很低。国标法 4-氨基安替吡啉分光光度法是目前国内外普遍采用的标准方法。国际标准化组织颁布的测酚方法亦为此^[3]。该法具有显色灵敏稳定、选择性高、准确可靠的优点^[1]。但由于蒸馏、富集过程繁琐,样品量大,试剂用量多且需纯化,分析周期长,因此难以满足环境分析工作中大批量样品的测定。近几年在分光光度法的基本原理上开发的流动注射分析(FIA)技术,挥发酚的测定不需要三氯甲烷萃取,水样的蒸馏、冷凝、显色和检测都是“在线”完成,具有分析速度快、准确度和精密度高、测量范围宽、样品和试剂消耗量少、二次污染小的特点,尤其是对于大批量的样品分析充分体现了它的优势。

文章研究了土壤样品经水提取后再蒸馏法进行前处理,馏出液利用流动注射分析仪测定挥发酚的含量,结果证明样品前处理后与流动注射分析仪的有机结合,能够极大地提高土壤样品中挥发酚检测的效率,具有灵敏度高、精密度好的特点。以水质挥发酚检测为基础,选用水质挥发酚标准样品进行检测,计算准确度和精密度,标准偏差为 0.60~0.93 $\mu\text{g/L}$,相对标准偏差为 0.45%~2.5%,相对误差为 0.54%~3.3%。土壤样品方法检出限为 0.19 μg 酚;检测高、中、低实际土壤样品,标准偏差为 0.01~0.16mg/kg,相对标准偏差为 1.8%~3.0%,实际土壤样品加标回收率为 89.5%~95.3%,准确度及精密度均符合质量保证要求,结果令人满意。同时方法向着不用有机试剂三氯甲烷的绿色环保方向发展,以减少对环境和人体的危害,为土壤中挥发酚的测定提供了新的方法和思路。

1 方法原理

土壤样品预蒸馏后,馏出液被带入连续运动的载液流,与磷酸混合,在线蒸馏。包含挥发酚物质的馏出物于碱性溶液($\text{pH}=10.0\pm 0.2$)介质中,被氧化剂铁氰化钾氧化,生成物与 4-氨基安替吡啉反应,形成黄色的浓缩物,在 500nm 处比色测定^[1,4]。根据土壤样品的称取量、蒸馏体积、稀释倍数以及含水率计算土壤样品中挥发酚的含量。

2 仪器与试剂

2.1 仪器

全玻璃蒸馏器;抽滤器;美国 Lachat 公司 Quickchem8000 型流动注射分析仪等。

2.2 试剂

本实验所用水为重蒸过的无酚水,用于配制所有溶液。

2.2.1 土壤蒸馏试剂

2%氯化汞溶液;5%氯化钙溶液;(1+3)硫酸溶液;0.1%甲基橙指示剂;10%硫酸铜溶液;20%磷酸溶液。

2.2.2 流动注射仪所用试剂

① 蒸馏试剂:10%磷酸溶液。

② 4-氨基安替吡啉显色剂:0.64g/L。

③ 铁氰化钾缓冲液:在 1L 的容量瓶里,溶解 2.0g 铁氰化钾,3.1g 硼酸和 3.75g 氯化钾于 800mL 水中,再加入 47mL 1mol/L NaOH 溶液,调节 $\text{pH}=10.3$,稀释至刻度,搅拌均匀。

④ 酚标准储备溶液:500mg/L。

⑤ 酚标准使用液:200.0 $\mu\text{g/L}$ 。

3 实验方法

3.1 样品的预处理

(1) 称取 30.0g 的新鲜土壤(底质)样品置于 250mL 具塞锥形瓶中,加入 15.0mL 2%氯化汞溶液,摇匀。同时称取一定量的土样(底质)测定其含水率。

(2) 于锥形瓶中加入 80mL 无酚水,5mL 5%氯化钙溶液,在往复式振荡器上振荡 20min,将上述土壤悬浊液进行抽滤^[1],用无酚蒸馏水将锥形瓶及沉淀洗涤 3 次。

(3) 将滤液移入 500mL 蒸馏瓶中,用(1+3)硫酸溶液调节 $\text{pH}<4$ (以甲基橙为指示剂,使滤出液由黄色变为橙红色)。加入 5mL 10%硫酸铜溶液,再加入适量无酚蒸馏水至总体积为 250mL,摇匀,加入数粒玻璃珠,盖上磨口塞,在电炉上加热蒸馏,收集馏出液 200mL^[1]。

3.2 标准曲线的绘制

根据流动注射仪挥发酚测定的方法手册并结合实际需要,选择了表 1 中的 6 个浓度点,进行标准曲线的绘制。

3.3 样品的测定

取适量馏出液移入流动注射分析仪样品管中按仪器说明书进行测定。检测方法见图 1。以样品的积峰面积对浓度进行二次曲线拟合。根据仪器给出的浓度值,计算土壤中挥发酚的含量。