

TURANG HE
GUTI FEIWU WURANWU
FENXI CESHI FANGFA



环境监测分析方法
与检测技术丛书

土壤和固体废物污染物 分析测试方法

李国刚◎主编 吕怡兵 付强◎副主编



化学工业出版社

环境监测分析方法与检测技术丛书

土壤和固体废物污染物分析测试方法

李国刚 主 编
吕怡兵 付 强 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书系统介绍了土壤和固体废物中污染物监测技术的研究进展,对近年土壤、沉积物和固体废物介质中广为关注的常规污染物、无机污染物和有机污染物的分析测试方法的研究结果进行了介绍,分析方法中包括样品采集、前处理、分析测试、质量控制与保证、数据处理等分析的全过程。

本书可供从事环境保护、环境监测、分析测试等相关领域的技术人员、管理人员、科研人员阅读使用,也可供高等学校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

土壤和固体废物污染物分析测试方法/李国刚主编.
北京:化学工业出版社,2012.9
(环境监测分析方法与检测技术丛书)
ISBN 978-7-122-15039-4

I. ①土… II. ①李… III. ①土壤-污染物-分析方法②固体废物-污染物-分析方法③土壤-污染物-测试方法④固体废物-污染物-测试方法 IV. ①X53②X705

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 179915 号

责任编辑:刘兴春
责任校对:周梦华

文字编辑:荣世芳
装帧设计:韩 飞

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 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 16 $\frac{1}{4}$ 字数 376 千字 2013 年 2 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:80.00 元

版权所有 违者必究

《土壤和固体废物污染物分析测试方法》编委会

主 编：李国刚

副主编：吕怡兵 付 强

其他参编人员（排名不分先后）：

邢冠华 邢 核 陈 烨 谭 丽

张卫东 吴丽萍 郭志顺 胡冠九

李 娟 陈素兰 多克辛 王玲玲

张丽华 滕 曼 罗财红

前 言

2005 年, 为了建立与环境保护需要相适应的、较完善的环境监测分析方法和技术体系, 从而为各种环境有关的监测分析工作提供统一的方法和技术平台, 奠定各类监测分析数据的代表性、准确性、精密性、可比性和完整性的基础, 在科技部与原国家环保总局的支持下, 中国环境监测总站联合包括国家环保总局标准样品研究所, 江苏、辽宁、重庆等 18 个省市级环境监测站(含兵团监测站)和研究院所, 着手于科技部基础条件平台项目《环境监测分析方法与检测技术体系建设》的研究工作, 旨在分析我国现行环境监测方法体系与实际需求存在的差距, 开展国际通用方法的转化与急需方法的开发研究, 以及环境标准质控样品的研制工作。

整个项目主要有 183 人参加, 研究团队致力于五项主要工作: 一是研究建立重金属、非金属、有机污染物、生物学、物理学 5 类重点污染指标监测新方法; 二是对存在操作技术问题的方法进行修订研究, 并大力开展 ISO 等国际标准方法的转化; 三是研究建立二氧化硫、一氧化碳、可吸入颗粒物等 10 项在线连续自动监测方法; 四是开展检测管法、传感器法、便携式 GC、便携式红外法等现场快速应急监测方法研究; 五是研究开发环境标准质控样品的研究。经过研究团队 3 年的共同努力, 基本建立了从水与废水、环境空气与废气(包括降水)、土壤与沉积物、固体废弃物、噪声五大介质入手, 涵盖各种介质的理化指标——无机污染物、有机污染物、生物指标和放射性指标的分析测试方法, 不管是从研究内容的广度, 还是从对研究方法的探讨上, 可以说基本建立了相对较全面的监测方法体系框架。

环境监测分析方法研究与检测技术体系建设的过程, 是监测一线的人员进行方法转化、开发、优化研究的过程, 极大地锻炼了监测队伍的能力, 同时也是监测方法标准化一个卓有成效的前期准备过程, 通过科技部基础条件平台项目的研究, 筛选出来的比较成熟的方法多个列入环境保护科技标准制修订名录, 并陆续进入标准化程序, 极大地促进了监测方法标准体系的完善。

近年来, 土壤污染及其引发的环境和生态问题受到日益广泛的关注。特别是作为污染源与汇的土壤, 土壤环境质量达标与否在很大程度上影响着生态系统的安全与健康。此外, 固体废物的问题也屡屡发生。基于两种环境介质的复杂性, 国内外学者对其中各类污染物的检测手段进行了大量的研究。伴随着科学技术的发展, 土壤和固体废物污染物检测技术方法和手段不断丰富, 检测污染物数量不断增多, 精度不断提高。《土壤和固体废物污染物分析测试方法》一书系统介绍了土壤和固体废物中污染物监测技术研究进展,

对近年来土壤、沉积物和固体废物介质中广为关注的常规污染物、无机污染物和有机污染物的分析测试方法的研究结果进行了介绍，分析方法中包括样品采集、前处理、分析测试、质量控制与保证、数据处理等分析的全过程。本书为分析开展国际通用方法的转化与急需方法的开发研究提供了重要基础，具有一定的学术价值和实用价值，可供从事环境保护、环境监测、分析测试等相关领域的技术、科研人员和管理人员参考，也可供高等学校相关专业师生参阅。

值得注意的是，所研究的方法虽然经过参加单位讨论确定，但由于时间、水平所限，难免存在缺陷和不足，为此，希望广大读者多多批评指正。

编者
2012 年 8 月

目 录

第 1 章 土壤和固体废物中污染物监测技术研究进展	1
1.1 我国土壤和固体废物污染现状	1
1.2 土壤中污染物监测分析方法进展	2
1.3 固体废物中污染物监测分析方法进展	10
第 2 章 土壤和沉积物中污染物监测技术方法	15
2.1 土壤 pH 的测定 水浸-ISE 法	15
2.2 氧化还原电位的测定 铂电极直接测定法	20
2.3 土壤质量 氨氮含量的测定	25
2.4 土壤质量 硝酸盐氮、亚硝酸盐氮总量的测定	32
2.5 土壤 可交换酸的测定 氯化钡法	41
2.6 土壤 易释放氰化物测定的前处理方法	48
2.7 土壤质量 矿物油的测定 红外光度法	51
2.8 土壤质量 可溶性硫酸盐的测定	56
2.9 土壤 有效磷的测定 分光光度法	64
2.10 土壤·沉积物 无机元素的测定 XRF 法	69
2.11 土壤·沉积物 汞的测定 原子吸收法	74
2.12 土壤·沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 原子荧光法	78
2.13 土壤·沉积物 痕量金属元素的测定 酸溶/ICP-AES 法	82
2.14 土壤·沉积物 挥发性有机物 顶空制备法	88
2.15 土壤·沉积物 有机物的提取	93
2.16 土壤·沉积物 挥发性有机物的测定 吹脱捕集/气相色谱质谱法	106
2.17 土壤·沉积物 挥发性卤代烃物的测定 吹脱捕集/GC-ECD 法	122
2.18 土壤·沉积物 挥发性芳香烃的测定 吹脱捕集/气相色谱法	126
2.19 土壤·沉积物 多环芳烃的测定	133
2.20 土壤·沉积物 有机氯农药的测定 加速溶剂萃取/GC-MS 法	143
2.21 土壤质量 多氯联苯的测定	166
2.22 土壤·沉积物 除草剂的测定 HPLC 法	180
2.23 底泥 多氯联苯的测定 气相色谱 (ECD) 法	185
第 3 章 固体废物中污染物监测技术方法	191
3.1 固体废物 矿物油的测定 红外光度法	191
3.2 固体废物 总有机碳 (TOC) 的测定 燃烧氧化红外吸收法	197
3.3 固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 原子荧光法	200

3.4	固体废物	痕量金属元素的测定	204
3.5	固体废物	挥发性有机物的提取 顶空制备法	216
3.6	固体废物	挥发性卤代烃的测定 吹脱捕集/GC-ECD 法	221
3.7	固体废物	挥发性芳香烃的测定 吹脱捕集/气相色谱法	227
3.8	固体废物	半挥发性有机物的测定 液固萃取、自动索式提取、 超声波萃取、微波萃取·氧化铝柱、硅酸镁柱、硅胶柱分离	234
附录			240
参考文献			248



第1章

土壤和固体废物中污染物监测技术研究进展

近年来，土壤污染及其引发的环境问题和生态问题受到日益广泛的关注，特别是作为污染物源与汇的土壤，环境质量达标与否在很大程度上影响着生态系统的安全与健康。此外，固体废物的问题也屡屡发生。基于两种环境介质的复杂性，国内外学者对其中各类污染物的检测手段进行了大量的研究。伴随着科学技术的发展，其监测物质数量增多，精确度不断提高，检测技术方法与手段不断丰富。

1.1 我国土壤和固体废物污染现状

1.1.1 我国土壤污染现状

目前，我国土壤污染的总体形势严峻，部分地区土壤污染严重，在重污染企业或工业密集区、工矿开采区及周边地区、城市和城郊地区出现了土壤重污染区和高风险区。土壤污染类型多样，呈现出新老污染物并存、无机有机复合污染的局面。由土壤污染引发的农产品质量安全问题和群体性事件逐年增多，成为影响群众身体健康和社会稳定的重要因素。初步统计，全国受污染的耕地约有 1000 万公顷，有机污染物污染农田达 3600 万公顷，主要农产品的农药残留超标率高达 16%~20%；全国 320 个严重污染区约有 548 万公顷土壤，大田类农产品污染超标面积占污染区农田面积的 20%，其中重金属污染占 80%，粮食中重金属镉、砷、铬、铅、汞等的超标率占 10%；固体废物堆存占地和毁田 13.3 万公顷。每年因土壤污染减产粮食超过 1000 万吨，造成各种经济损失约 200 亿元。因农田施用化肥，大多数城市近郊土壤都受到不同程度的污染，许多地方粮食、蔬菜、水果等食物中镉、砷、铬、铅等重金属含量超标或接近临界值。每年转化成为污染物而进入环境的氮素达 1000 万吨，农产品中的硝酸盐和亚硝酸盐污染严重。农膜污染土壤面积超过 780 万公顷，残存的农膜对土壤毛细管水起阻流作用，恶化土壤物理性状，影响土壤通气透水，影响农作物产量和农产品品质。此外，土壤污染会使污染物在植物体内积累，并通过食物链富集到人体和动物体中，危害人体健康，引发癌症和其他疾病。

1.1.2 我国固体废物污染现状

固体废物对环境的污染以及所造成的资源浪费，是当今世界环境保护与资源保护的主要问题之一。联合国环境规划署曾将固体废物污染控制列为全球重大的环境问题。随着生产的发展，我国固体废物产生量也越来越大，造成的环境污染也日益严重。据统计，1993 年全国工业固体废物的产生量约 6.2 亿吨，排放量为 0.2 亿吨，历年堆存量约 60 亿吨。堆存占

地 $5.2 \times 10^4 \text{ hm}^2$ 。危险废物约占整个工业固体废物的 5%。

由于我国固体废物处理处置技术发展不够完善,部分废物临时堆积或未经处理而直接排入环境,造成环境的严重污染。据调查,各企业临时堆放贮存的工业废物量约占生产量的 43%,每年有 1000 多万吨废物直接倾倒入江河湖海,每年从有色金属冶炼中流失砷约 5000t,镉 500t,汞约 50t,还有废涂料、电池、农药、有机溶剂和焦油制品等危险废物混入废物排入环境中。

1.2 土壤中污染物监测分析方法进展

1.2.1 土壤中无机污染物的监测

对土壤中无机污染物的监测主要采用分光光度法。目前广泛采用盐酸萘乙二胺分光光度法和酚二磺酸分光光度法用于硝酸盐和亚硝酸盐的监测;柳德华等采用在乙酸锌、酒石酸介质中蒸馏分离出土壤中氰化物然后用分光光度法测定氰化物含量。此外,人们探索用紫外分光光度法不经任何分离而同时测定 NO_3^- 和 NO_2^- 。姜美玉等将紫外光分光光度法、计算数学方法及计算机技术三者相结合,用现代数学分离方法代替烦琐的化学分离或掩蔽方法,同时测定试样中的 NO_3^- 和 NO_2^- 。该法具有较好的准确度和精密度,操作简便,计算准确,速度快,是一种很有应用前景的方法。

荧光光度法灵敏度高,近年来对荧光光度法的研究增多,杨景和等用硫酸肼作还原剂,研究了将 NO_3^- 还原为 NO_2^- 的条件,提出在水项中用 DNA (2,3-二氨基萘) 为荧光剂测定 NO_2^- 和 NO_3^- 的方法。该法在 $0 \sim 2 \mu\text{g/mL}$ 范围内 NO_x 与荧光强度呈线性关系,检出限为 $0.4 \mu\text{g/L}$,该法能够测定天然水中 NO_3^- 和 NO_2^- 。

催化光度法测定亚硝酸根,已报道了以溴酸钾作氧化剂,对氮蒽染料、偶氮染料、三苯甲烷染料和蒽醌染料作指示物质。其中郑肇生提出的溴酸钾氧化蒽醌染料-茜素绿催化光度法测定水中亚硝酸盐,线性范围 $0.01 \sim 0.12 \mu\text{g/mL}$, Sandell 灵敏度为 $9.4 \times 10^5 \mu\text{g/cm}^2$ 亚硝态氮,是目前动力学法测定亚硝酸最灵敏的反应之一。

此外,离子色谱法可用于无机离子的分析已有报道。朱瑞芝等采用国产离子色谱仪和阴离子分离柱同时测定 NO_2^- 和 NO_3^- 等 6 种无机离子,最低检出限为 0.043 mg/L 。辛梅华等报道了反相离子对色谱法-电化学检测测定 NO_2^- 等离子的方法。以峰高-外标法定量,样品中高倍量常见离子不干扰 NO_2^- 的测定,加标回收率为 $92.0\% \sim 94.5\%$ 。 NO_2^- 检出限为 0.55 ng/mL ,线性范围 $2.5 \sim 3.0 \mu\text{g/mL}$,相对标准差为 1.5% ,方法快速、灵敏、选择性强。

1.2.2 土壤中重金属的监测

重金属具有持久性、毒性和生物富集作用,由其引起的环境污染对生物和人类健康均会造成严重危害。形形色色的重金属污染中,土壤中的重金属污染因其具有滞后性、隐蔽性和长期性的特点,因此需采用先进的仪器分析方法对痕量元素进行定量分析才能获得较高的精密度和准确度。但是采用高灵敏度的仪器分析时,由于土壤处于不均匀非溶液状态,所以需要土壤进行溶解、分解或消解等预处理,使之变成适合仪器分析的溶液状态,并排除干扰

成分,使仪器能对样品进行准确的分析测定。因此,对土壤进行的预处理显得尤为重要。

1.2.2.1 土壤预处理方法

土壤样品中的被测物质一般以三种方式存在:存在于晶格中、表面吸附和离子交换吸附、金属离子难溶盐的共沉淀。对于金属的测定不仅要求知道金属的总量,还需要知道金属不同存在形态的量,因此测定不同形态的金属时,预处理方式也不同。中国目前对于金属的测定,采用的土壤消解方式有电热板加热消解、高压釜密闭消解、碱熔融和微波消解法等。

(1) 电热板加热消解法

电热板加热消解法即酸分解法,是测定土壤中重金属常用的方法。分解土壤样品常用混合酸体系(盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸、硝酸-氢氟酸-高氯酸、硝酸-硫酸-高氯酸、硝酸-硫酸-磷酸等)进行消解,为加快土壤欲测组分的溶解还可以加入其他氧化剂或还原剂,如高锰酸钾、五氧化二钒、亚硝酸钠等。电热板加热消解是普遍采用的消解方法,不受土样多少的限制,简单,易操作,容易添加试剂和样品,易于监视,价格低廉。但电热板消解样品较慢,消解使用的酸易带入微量杂质,挥发性元素在消解过程中容易损失,酸性气体对人体健康有危害,对环境污染较大,试剂消耗量大,样品可能被空气中飘浮的微粒沾污,有时微量金属会从消解容器中渗出,采用高氯酸处理有机质高的土样会产生爆炸。电热板加热消解法适用于不易挥发的金属元素的大量分解。

(2) 高压釜密闭消解

高压釜密闭消解在外套不锈钢的密封容器中进行,消解温度可达约 300℃,分解完的产物仍留在容器中,酸液不会蒸发或失去,用酸量少,酸性气体不会逸出容器外,没有外部环境因素的污染,同时可以进行批量试样分解。但高压釜密闭消解是在高压下的样品消化,若土壤超过 0.5g 则比较困难,样品消解前的称量也比较麻烦,而且消化速度缓慢,装配及清洗消化样品极为费时,外套不锈钢和所用 PTFE 价格较贵,特别是分解含有有机质较多的土壤时,在使用高氯酸的场合下,容易发生爆炸。高压釜分解法常适用于锆、砷、硼和汞等因发生反应而生成挥发性氯化物的分解,减少挥发性元素的损失,从而不影响结果的精确性。

(3) 熔融法

熔融法是将土壤样品与助熔剂(碱性助熔剂、酸性助熔剂和氧化还原助熔剂)混合,在高温下熔融,使样品在器皿中分解的方法。碱熔融操作简单,无需经常监视,消化样品速度较快,样品数量无限制,且不会产生大量的酸气。但碱熔融使用试剂量大,会引入大量的可溶性盐使空白值偏高,也易引进污染物质严重污染分析溶液,样品溶液中的高盐浓度,可能会阻塞火焰原子吸收光谱仪的燃烧器头或进样管路,影响 AAS、ICP 的雾化效率,样品中出现了高盐浓度,不易进行背景校正,碱熔融导致重金属在高温下的挥发损失,而且所用容器昂贵(铂坩埚)。熔融法适用于大量电热板无法消解的土样的完全消解。

(4) 微波消解法

微波消解法是将土壤样品和混合酸放入聚四氟乙烯容器中,置于微波炉内,以土壤样品与酸的混合液作为发热体从内部加热分解的方法。微波消解热效率较高,与电热板消解相比效率提高 4~100 倍,消解温度可达 270℃,由于消解酸类不会因为其成分蒸发而降低或失去消解效果,在许多消解过程中可避免使用高氯酸,还可以消除外部环境导致的试样沾污,

挥发性元素不会发生损失,且智能化,对人危害较小,采用透明材质的消解罐,可以观察反应过程和消解效果。但微波消解是正在发展中的技术,尚未十分完善,仪器和消解管清洗较为费时,某些元素(氯、钡等)在高压下会渗入聚四氟乙烯容器中,土样用量较少,一般在0.1~0.3g,超过0.5g往往难以一次完成消解,整个微波系统价格较贵,有时消解完成后,当消解液冷却时,还会析出盐类等不溶物。微波消解适用于少量的铜、铅、锌、镉、镍等金属的一次性消解,准确度和精密度较高。

目前针对土壤金属中可溶出的金属,采用的预处理方法是“浸提法”、分级提取法。浸提法即选用不同的浸提液萃取样品中的金属离子,使其以某一形态的离子进入液相,从而可以测定它的含量。常用的浸提剂有水、盐溶液、螯合剂、酸等。有的浸提剂适用于一种金属,有的适用于多种金属。浸提法适用于溶出性金属的某一形态的离子提取,如铜、铅、锌、镉等单一形态含量的测试。分级浸提法即在一定时间内,采用某种试剂溶液经往返振荡、离心取出澄清溶液(供分析使用),土壤残渣用去离子水洗涤,离心去除洗涤水后再次投加另一种提取液,反复操作,以取得各种浸提条件下的测试样品。分级浸提法多用于金属离子铜、铝、锌、镉等各种形态含量的测试,与总量的误差一般在10%以内。

1.2.2.2 土壤金属测试方法

随着科技的发展,对光谱学的不断研究使得重金属的分析由原先单一的原子吸收法发展到目前原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)、X-射线荧光法、等离子体光谱法(ICP)等多种方法。

(1) 原子吸收光谱法

原子吸收光谱仪是由光源、原子化系统、光学系统、检测系统和显示装置五大部分组成的,其中原子化系统在整个装置中具有至关重要的作用,原子化效率的高低直接影响到测量的准确度和灵敏度。无论是传统的原子化法,还是近些年才有的原子化法,都为不同元素的测定提供了较为高效的原子化方式,以下将对不同的原子化法分别讨论。

① 火焰原子化法 适用于测定易原子化的元素,是原子吸收光谱法应用最为普遍的一种,对大多数元素有较高的灵敏度和检测极限,且重现性好,易于操作。

② 石墨炉原子化法 火焰原子化虽好,但缺点在于仅有10%的试液被原子化,而90%由废液管排出,这样低的原子化效率成为提高灵敏度的主要障碍,而石墨炉原子化装置可提高原子化效率,使灵敏度提高10~200倍(肖波等,2007)。该法一种是利用热解作用,使金属氧化物解离,它适用于有色金属、碱土金属;另一种是利用较强的碳还原气氛使一些金属氧化物被还原成自由原子,它主要针对易氧化难解离的碱金属及一些过渡元素。另外,石墨炉原子化又有平台原子化和探针原子化两种进样技术,用样量都在几个微升到几十微升之间,尤其是对某些元素测定的灵敏度和检测限有极为显著的改善。

③ 氢化物原子化法 对某些易形成氢化物的元素,如Sb、As、Bi、Hg和Sn用火焰原子化法测定时灵敏度很低,若采用在酸性介质中用硼氢化钠处理得到氢化物,可将检测限降低至ng/mL级的浓度(刘晶,2006)。

原子吸收光谱法(AAS)是土壤痕量金属分析中应用最广泛的方法之一,重金属光谱分析仪测定方法简便,操作简单,省时省力,速度快,准确度高,可满足大部分重金属检测的要求。

(2) 原子荧光光谱法 (AFS)

原子荧光光谱法与原子吸收光谱法相比,具有仪器简单、灵敏度高、气相干扰少、适合多元素同时分析的特点。原子荧光光谱法(HG-AFS)灵敏度高,具有很低的检出限,重现性好,是一种值得推广的分析技术之一。冷原子荧光光谱法的应用,使操作更加简便、迅速。李仲根等在水浴中,王水消解-冷原子荧光法测定土壤和沉积物中的总汞,经土壤和沉积物标准样品检验,其相对误差为4.6%~10.1%,回收率为91.1%~111.6%;该方法精确度高,易于操作。

对于Hg、As等金属元素的测定,原子荧光光谱法显示出其独特的优点,这主要是由于这些元素的主要荧光光谱线位于200~290nm之间,正好是目前光电倍增管灵敏度最好的波段。另一方面,这些元素可以形成气态氢化物,不但可以与大量基体相分离,大大降低了基体干扰,而且是气体进样方式,极大地提高了进样效率。原子荧光光谱法(AFS)作为灵敏度高、操作简单、仪器成本低的监测手段已经在汞的测定中发挥了很大作用。

(3) 等离子体光谱法 (ICP)

等离子体光谱法对于一般元素的检出限与经典光谱法相近,但对于难熔元素,其具有较好的检出限。在精密度方面等离子体光谱法优于经典光谱法,且具有低的干扰水平、高的准确度和较大的线性范围。电感耦合等离子体焰炬温度可达6000~8000K,当将试剂由进样器引入雾化器,并被氩气载气带入焰炬时,则试样中组分被原子化、电离、激发,以光的形式发射出能量。不同元素的原子在激发或电离时发射不同波长的特征光谱,故根据特征光的波长可进行元素的测定。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)在测定环境中痕量汞样品时具有检出限低、干扰少、分析精度高、分析速度快等优点,近年来发展非常迅速。Lewen等采用ICP-MS测定药物中的重金属,其中汞的回收率为89%~102%,与美国药典(USP)标准方法比较该方法可选择性好、分析精度高,能满足痕量汞分析的要求。农晋琦等用ICP-MS同时测定聚合氯化铝中的Hg及Cd、Mn、As等元素,该方法具有测定快速、样品前处理简单、干扰少等特点,而且灵敏度、精密度和准确度都较好。蔡玲等采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定硬聚氯乙烯(PVC-U)饮水管材(件)中的痕量汞,检出限为0.0033 $\mu\text{g/L}$,具有较高的精密度和准确度,完全满足分析要求。电感耦合等离子体质谱技术(ICP-MS)灵敏度高,精密度好,谱线相对简单,动态线性范围宽,可同时进行多元素快速分析,分析性能优异,已被广泛地应用于地质、冶金、环境等各个领域。

(4) 联用技术

与单一的金属形态分析技术比较,联用技术一般集中了几种方法的优点,因而其选择性、灵敏度都比较高。常用的联用技术一般是用气相色谱法或液相色谱法分离各种不同形态的金属,并用原子特征检测器如AAS、HG-FAAS、AFS、ICP-MS和ICP-AES等进行检测,这样就可以很容易地进行金属监测的分析。近年来,许多研究者发现HPLC-ICP-MS联用技术具有灵敏度超高、可以连续测定等许多优点,因而该方法发展十分迅速,已逐渐成为目前多数金属形态分析的重要手段之一。特别是将LC与AFS的联用,已经成为检测砷、铈等元素不同化学形态的最灵敏手段之一,其检测能力甚至已经接近或超过了价格昂贵的一些重金属监测分析仪器。近年来,色谱和各种检测器的联用技术在汞的形态分析中得到了越

来越广泛的应用。气相色谱-原子吸收联用技术利用了气相色谱的高分辨率和原子吸收的高灵敏度及高选择性,具有灵敏、特效的优点,是汞形态分析有力的工具之一。梁淑轩等以聚四氟乙烯为内管线连接色谱柱和原子吸收光谱仪,并自制石英炉原子化器,改进气相色谱的分离条件及原子吸收的测定条件,选用 0.5m 的短柱,控制原子化温度为 700℃,4min 内同时分离测定甲基汞、二甲基汞,其检出限分别为 0.09ng、0.06ng。

高效液相色谱(HPLC)与气相色谱相比,汞化合物的分离在室温下和在水溶液中进行,避免了气相色谱方法中化合物的分解所引起的溶剂挥发对人体的危害,可分离低挥发性或非挥发性的汞化合物,因此高效液相色谱与多种检测技术联用,如原子吸收、原子荧光、原子发射和等离子体质谱,可以测定环境样品和生物样品中的汞化合物,以满足不同程度的测定要求。殷学锋等、徐青等用液相色谱及反高效液相色谱分离测定不同形态的汞,研究表明回收率和灵敏度均较高。陈登云等应用 HPLC-ICP-MS 联用技术进行 Hg 的形态分析研究,具有极低的检出限。

(5) 其他方法

X 射线荧光法不需对固体样品进行预消化处理,操作简便,可以同时测定多种元素,效率较高,而且是一种非破坏性的分析方法,样品可重复利用。高扬等通过对标准样品的元素分析,比较了 X 射线荧光法和原子吸收光谱法在元素分析中的相对误差,结果显示,XRF 分析的误差范围是 2%~12%,而实验室原子吸收法的误差范围是 2%~6%,两者的相对偏差并不显著。陈翠华开展区域水系沉积物的重金属污染研究,在德兴地区 4800km 的范围内,系统采集水系沉积物样品 330 个。同时,采用 X 荧光光谱法、等离子原子发射光谱法等现代测试技术,分析了土壤和水系沉积物中重金属(As、Hg、Cd、Cr、Zn、Cu、Pb)的含量。

1.2.3 土壤中有有机物的监测

监测有机污染物在环境中的含量水平与时空分布特征一直是个热点,它不但具有理论意义,而且对从根本上控制环境污染和治理有着指导意义。环境样品中痕量有机污染物的测定是分析化学中最复杂的领域,主要原因是需分离和测定的残留有机污染物往往是在 ng、pg 甚至在 fg 级,并且一次成功的分析需综合应用前处理技术和分析测试技术。下面就此类有机污染物检测的前处理技术的新进展做一些介绍。

1.2.3.1 土壤有机物预处理方法

(1) 目标物的提取

沉积物土壤中有有机物的前处理方法主要有索氏提取、微波辅助溶剂萃取、超声萃取、超临界流体萃取、加速溶剂萃取等。

索氏提取法采用虹吸原理,保持提取溶剂与提取样品充分反应,经过多次回流使得污染物被提取出来。由于设备花费低、提取样品范围广、易于操作,与微波辅助萃取、快速溶剂萃取特别是超临界流体萃取相比其回收率高而被广泛应用。杨永亮等用甲苯作溶剂 16h 索氏提取青岛近海沉积物和贝类中的 PCBs;袁东星等和麦碧娴等分别用二氯甲烷作溶剂 24h 和 72h 提取厦门西港和闽江口以及珠江三角洲表层沉积物中的多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)和有机氯农药(OCPs)。索氏提取耗时较长,一般提取时间为 16~72h 不等,且受提取物干扰影响较大,提取过程需要消耗大量溶剂,易对环境造成新的污染,因而该技术不

适于处理大批量的样品。索氏提取法也叫完全提取，是一种传统的液-固相萃取方法，该方法的缺点是所需有机试剂量大（300mL 以上），耗时（通常为 10~24h），长时间的加热使提取液干扰物质较多。

超声波提取法通常以水相作为能量的传递介质，对样品产生巨大压力且反复冲击，能够破坏目标污染物和沉积物中其他成分之间的表面吸附，使有机污染物从样品中提取出来，且产生的微波和辐射力也起到搅拌作用。该方法在常温下能够提取且提取时间相对较短，一般为 30~60min，克服了索氏提取回流温度过高而引起的损失，该方法提取效率高、设备投资小、运行操作简单，适于对样品的批量操作。胡雄星等用二氯甲烷：丙酮（1：1）混合液超声萃取 30min、重复两次的方法来提取苏州河沉积物中 OCPs；袁旭音等用甲醇-正己烷（1：2）超声萃取 1h、正己烷超声萃取 1h 来提取太湖表层沉积物中的 PAHs。该方法简单且成本较低，节约时间，在广泛使用有机氯农药时期，曾长期被用来提取土壤和植物中的有机污染物，但所需要的有机溶剂的量仍然很大，与 SE 法相当，不符合环保趋势。

超临界流体萃取是利用流体在其临界点附近既具有液体的溶解性，又具有气体的流动性和较小的黏性，在一定的溶解助剂作用下，能够有效提取出样品中的有机污染物，目前常用的流体为二氧化碳、水。Rienks 等以甲苯作助剂，对底泥中 PAHs 进行超临界二氧化碳提取，结果总 PAHs 去除率为 70%~80%，其中含四个环或五个环的 PAHs 浸出率为 40%，而含 2~3 个环的 PAHs 浸出率为 99%。Mannila M 等利用 CO₂ 在 400atm、100℃ 条件下提取沉积物中的 PCBs 等有机污染物，PCBs 的回收率与索氏提取相近。与其他方法相比，超临界液体提取具有更好的选择性，而且能耗较低、操作时间短、节省溶剂，避免了二次污染的产生，现已普遍用于农药残留量分析中样品的提取。

快速溶剂萃取法（ASE）是通过升高温度（温度范围：室温至 200℃）和压力（1000~3000psi 或者 10.3~20.6MPa）（高温可增加待测物的溶解度、增加扩散速率、降低溶质与基质活性点位间的相互作用、降低溶剂的黏度、降低溶剂与基质间的表面张力等；高压可以使溶剂保持液态，并迫使溶剂进入常压下无法接触到的基质内部）使得溶剂对固体样品中的有机成分进行萃取，然后用压缩氮气将提取液吹扫收集于瓶中。该方法是目前最新的全自动萃取方法，可在无人照看下全自动连续萃取 24 个样品，且在两样品之间自动清洗系统，以避免样品交叉污染，它增大了实验室样品的处理量，提高了工作效率。该法的突出优点是有机溶剂用量少、快速、回收率高（与索氏萃取相当），已成为样品前处理的最佳方式之一，并被美国环保局（EPA）选定为推荐的标准方法（标准方法编号 3545），已广泛用于农药残留分析。在有机氯农药检测方面，ASE 技术可一次性提取土壤中多种有机氯农药，且对土壤中滴滴涕的回收率明显高于 SE 法，对土壤中的 HCH 的提取能力与 SE 法相当；ASE 的结果也有明显改善，且溶剂用量少，萃取速度快，无需净化。

MASE 是指利用微波能强化溶剂萃取效率，即利用微波加热来加速溶剂对固体样品中目标萃取物的萃取过程。其操作方法是将样品置于不吸收微波的密闭容器中，用微波加热的方法进行萃取。目前该方法成为气相、液相萃取的辅助手段，被美国环保局认定为标准方法（EPA3546），应用于挥发性有机物和半挥发性有机物的萃取，与 ASE 快速溶剂萃取技术（EPA3545）标准方法并行采用。同时 MASE 技术也符合 ASTM D5765 和 ASTM D6010，分

别用于密闭式微波萃取土壤及沉积物中的总石油烃类化合物和密闭式微波萃取固体材料中的有机物。微波辅助萃取法是在微波消解的基础上优化改进而来的,它是在微波能的作用下,选择性地将样品中的目标污染物以其初始形态的形式萃取出来的一种技术。它具有选择性加热,且加热均匀、高效,不破坏被测物质,消耗溶剂小,无污染等特点。

同时与索氏萃取法做对比,结果表明该方法采用表面活性溶剂比索氏提取法所采用的有机溶剂代价低,毒性小,产生的二次污染小、节省时间、效率高。

(2) 样品的净化

层析柱净化技术是环境样品预处理过程中又一关键性技术,主要用于去除萃取液中非目标物对目标物定性定量的影响。纯化分离通常采用柱层析法,常用的柱层析吸附剂有氧化铝、硅胶和弗罗里土,通常不单纯使用氧化铝作吸附剂,而是采用硅胶/氧化铝混合柱。硅胶使用前须先活化,可以采用 400℃ 下活化 2h,也可以采用在 130℃ 下活化 16h,先用正烷烃或者石油醚洗脱饱和烃类,再通过正己烷/二氯甲烷、正己烷/丙酮或者正己烷/异丙醇洗脱柱上的非极性 PAHs 及中极性和极性的 PCBs 和 OCPs。弗罗里土柱层析法是将提取液中的目标物和干扰组分吸附于弗罗里土上,然后用 1:1 的二氯甲烷和丙酮 (V/V) 浸泡再洗脱,洗脱液浓缩至小体积后进样分析。弗罗里土柱层析法操作简单,重复性较高,较适合于分离 PAHs。高效液相色谱 (HPLC) 通过梯度洗脱能够达到更好的分离效果,近年来逐渐应用到沉积物样品的纯化分离中。

对于不同的目标分析物,USEPA 提供了不同的样品净化方法。其中 METHoD3630 硅胶柱净化方法适用于固体中多环芳烃的净化,但商品化的硅胶柱价格十分昂贵。采用廉价的自制国产硅胶层析柱替代昂贵的进口硅胶柱,并达到相似的净化效果,这有待研究。

1.2.3.2 土壤有机物监测技术

目前,国内已经对土壤与水体沉积物中的有毒有机污染物如 PAHs、PCBs 和 OCPs 开展了监测研究,所采用的监测方法主要有气相色谱 (GC-FID、GC-ECD)、气相色谱-质谱联用 (GC-MS)、高效液相 (HPLC) 等。为了保证监测数据的准确性、精密性、代表性、完整性及可比性,在整个分析过程要进行质量控制与保证 (QA/QC) 监控:方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样、样品平行样和标准参考物质等,并通过样品中指示物回收率监测样品的预处理和基质对检测的影响;以混合标样在多次平行样测定时的保留时间和各色谱峰进行定性分析,以内标法和多点标准校正曲线技术进行目标物质的定量分析。

(1) 气相色谱法

气相色谱法是目前分析大部分有机污染物如有机氯农药、有机磷农药、多氯联苯等常用的有效方法,一方面是因为它具有高效、灵敏、快速等优点;另一方面是近年来高效毛细管柱 CC 和新型检测器的广泛开发,可用于多种有机物的痕量分析。到目前为止,气相色谱仪主要的检测器有 ECD、FID、FPD、NPD 等。

(2) GC-MS

GC-MS 则利用 GC 的高分离能力和质谱的高灵敏、高鉴别能力,特别是选择离子扫描定量测定 PAHs,其仪器检出限可以达 2×10^{-9} g/g,是近年环境样品中痕量 PAHs 分析的主要手段。GC-MS 具有样品量小、检测限低、选择性高、操作方便快捷等优点。但是 GC-MS

分析也存在样品分析温度较高,组分分离不尽理想的困难。

陈啓荣等建立了加速溶剂萃取-凝胶色谱净化-气质联用同时测定土壤中 15 种有机氯农药的分析方法。结果表明,15 种有机氯农药在 $0.03\sim 6.0\text{mg/L}$ 范围内具有较好的线性,相关系数达 0.999 以上,方法的检出限为 $0.1\sim 5.0\text{g/kg}$,定量下限为 $0.4\sim 16.0\text{g/kg}$ 。采用该方法对实际样品进行加标回收率实验,土壤样品的加标回收率为 $68\%\sim 122\%$,相对标准偏差为 $1.2\%\sim 5.9\%$ 。该方法简单、快捷、灵敏度高,已用于实际土壤样品的检测。

(3) 高效液相色谱 (HPLC)

HPLC 分析不需要汽化,适用于沸点较高的组分分析,特别是 HPLC 与荧光检测器 (FLR) 联用,对 PAHs 这类含有荧光特性物质有很高的选择性和灵敏度。与 GC 比较,HPLC 不受 PAHs 挥发和热稳定性的限制,15 种 PAHs 仪器检出限在 $1\times 10^{-11}\sim 1\times 10^{-10}\text{g/g}$,是分析 PAHs 理想的检测手段。饶竹等通过色谱柱优化,用高效液相色谱荧光-紫外串联测定土壤中 16 种 PAHs,实现各组分的完全基线分离。特别是荧光分析条件的优化使 15 种 PAHs 均能用荧光检测,完全满足土壤等环境样品中超痕量 15 种 PAHs 定量分析的需要 (16 种 PAHs 中二氢苊荧光无吸收)。在优化的实验条件下,荧光检测器的检出限为 $0.015\sim 0.8\text{g/L}$;紫外检测器检出限为 $0.4\sim 30\text{g/L}$;方法精密度的 $0.58\%\sim 1.36\%$ (荧光)/ $1.13\%\sim 5.48\%$ (紫外);样品加标回收率为 $76.4\%\sim 111\%$ 。Liu Ying 等用 HPLC 二极管阵列检测器测定河流表面沉积物中的 16 种 PAHs,检出限为 $1.1\sim 18.3\text{ng/g}$,加标回收率 $87\%\sim 113\%$,除苊外其他多环芳烃含量为 $10.1\sim 250.6\text{ng/g}$,RSD 不超过 10% ,显示出良好的灵敏度和精确度。

(4) 高效液相-质谱法 (LC-MS)

尽管 HPLC、GC 在有机物的检测中已被广泛采用,但对有机化合物的确认可能存在问题。特别是对土壤和农作物等复杂介质的样品进行分析时,这样的问题更加突出。另外,用 HPLC、GC 对样品进行测定时,要使样品的色谱峰完全分离有时也相当困难。氨基甲酸酯类农药对高温的不稳定特性,也使得 GC 对其测定更加有局限性。将 HPLC 或 GC 与 MS 联机 (HPLC-MS、GC-MS) 使用,无疑可以更好地解决化合物确认和色谱峰分离等问题。用 HPLC-MS 分析沉积物和土壤中的 PAHs,即使被分析混合物在色谱上没有完全分离开,但通过 MS 的特征离子质量色谱图也能分别给出它们各自的色谱图来进行定性定量,并且 HPLC-MS 使用的液相色谱柱为窄径柱,缩短分析时间,因此 HPLC-MS 具有检测限低、分析时间快、自动化程度高的优点。测定 PAHs 常用的离子源有大气压光电离源 (APPI 源)、大气压化学电离源 (APCI 源)。其中 APPI 源通过紫外灯的照射使带有共轭双键的化合物选择性电离,由于灵敏度高,选择性好,常应用于 PAHs 这类有强紫外吸收的共轭化合物。Nobuyasu Itoh 等用 LC-APPI-MS 分析 16 种 PAHs,在反相条件下增强电离效率,仪器为二元梯度泵的岛津液相色谱仪 (LC-10ADVP, Shimadzu),结果表明,甲苯:苯甲醚 ($99.5:0.5$, 体积分数) 的溶剂最合适,检出限可达 $0.79\sim 168\text{ng/mL}$,比用纯甲苯低 $3.8\sim 40$ 倍。另外 APCI (大气压化学电离源) 用于 PAHs 分析的情况也偶见报道。

(5) 全二维气相色谱法

20 世纪 80 年代开发出一种新的多维气相色谱方法——全二维气相色谱是气相色谱技术的一次突破性进展。由于其突出的分离性能而受到广泛关注,具有分辨率高、峰容量大、灵