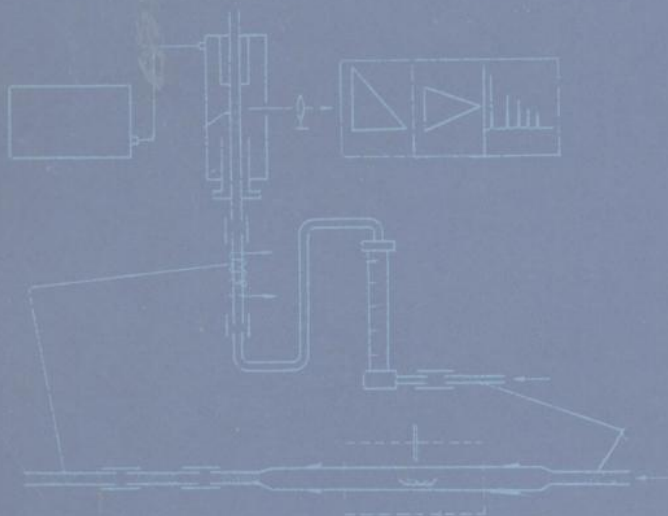


环境标准参考物质的 制备、分析和定值

河流沉积物

环境标准参考物质科研协作组 编



科学出版社

环境标准参考物质的 制备、分析和定值

河流沉积物

环境标准参考物质科研协作组 编

科学出版社

1986

内 容 简 介

本书介绍了环境标准参考物质河流沉积物的制备、分析和定值。用于定值元素砷、钡、镉、钴、铬、铜、铁、汞、锰、铅、硒、锌、铍、镍和钒的分析方法包括原子吸收、原子荧光、发射光谱、X射线荧光光谱、仪器中子活化、极谱、无机气相色谱和化学分析法等。本书可供从事环境分析化学的科研工作者参考。

环境标准参考物质的制备、分析和定值 河流沉积物

环境标准参考物质科研协作组 编

责任编辑 尚久方

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986 年 12 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1986 年 12 月第一次印刷 印张: 8 3/8 插页: 3

印数: 精 1,900 平 1,700 字数: 188,000

统一书号: 13031·3370

本社书号: 4570, 13-18

定价: 布脊精装 2.60 元
平 装 2.00 元

前 言

为了掌握环境污染的现状,监测环境的不利变化,表征污染物在环境中的分布,系统地研究无机和有机污染物在环境中的迁移、积累以及复杂污染过程的机理,就需要收集和分析大量的、各种不同类型的环境样品,而其首要条件就是要有非常可靠的分析方法。不可否认,近十年来,仪器分析取得了极大的进步。但有关环境和生物样品的元素分析数据仍然不是很可靠的。为了评价环境质量,“准确”的数据是头等重要的。此外,有关环境问题的决策,也需要“准确”的分析数据,以便判断环境污染是否必须加以控制和治理。但由于缺乏标准分析方法和合适的标准参考物质,所以各实验室提供的分析数据是不甚可靠的。

众所周知,河流沉积物是元素在水中循环的不可分割的重要一环。水中的重金属元素由于化学和生物作用而沉积在河床表面。也可能因吸附作用或和无机物表面的离子发生交换反应而积累。同时在微生物的作用下,重金属也可以从河流沉积物释出而进入水中。但一般而言,河流沉积物中重金属的含量比其在水中的含量要高得多,因而易于测定。这就是河流沉积物作为环境标准参考物质的优点之一。不言而喻,河流沉积物也有积累有机化合物,尤其是人工合成有机化合物的能力。一旦某种有机化合物开始合成和使用,河流沉积物中就会检出以往不曾存在的这种新有机化合物,且随着使用时间的延续,其在河流沉积物中的含量也逐渐增加。所以,河流沉积物能直接反映周围环境,是环境分析的最重要的样

品之一。

在考虑河流沉积物性质时，还必须考虑有机物对重金属的保留和络合作用。在许多情况下，有机物对痕量元素分布的影响是很重要的。痕量元素从水转移到河流沉积物的速率在一定程度上取决于死亡生物或其排泄产物的腐解速率，沉积物表面的微生物活性又能促进在沉积物-水界面有机物进一步的腐解。毫无疑问，许多反应是以微生物为介质而进行的。河流沉积物如此复杂的性质，常常影响其准确分析。由于河流沉积物是具有其自身特征、含有各种不同类型、不同颗粒大小的无机物和有机物的不均匀物质，元素的分布随其颗粒大小而变化，所以分析前必须仔细研磨，保证其均匀度。河流沉积物中的有机物常常影响测定，为了完全破坏有机物，分解样品时必须加入硝酸、高氯酸和氢氟酸。某些元素与有机物键合，生成金属有机化合物，在样品加热时可能损失。因此，必须严格选择干燥条件。总之，为了取得“准确”的分析数据，必须应用回收率和重演性好、经过严格验证的“准确”和“可靠”的分析方法。

综上所述，河流沉积物是环境分析的最重要的样品之一。由于其性质非常复杂、分析极其困难，所以很多国家和国际组织均以极大的努力从事其制备、分析和定值。不可否认，全世界已经进行了大量河流沉积物的分析，但在样品处理和分析方面仍有许多问题亟待解决。我国也十分重视环境标准参考物质的制备、分析和定值，以期适应我国国民经济的蓬勃发展，满足环境科学研究和控制以及治理环境污染的需要。一九八〇年中国科学院环境科学委员会和原国务院环境保护领导小组办公室决定开展中国环境标准参考物质的制备、分析和定值的研究工作，由中国科学院环境化学研究所会同中国科学院长春应用化学研究所、中国科学院上海冶金研究所、湖

南省环境保护研究所、中国计量科学院标准物质研究所、中国科学院高能物理研究所、中国科学院沈阳林业土壤研究所、北京市环境监测中心、国家地震局地质研究所、中国科学院植物研究所、核工业部原子能研究所、中国科学院广州化学研究所、中国科学院长春地理研究所、中国科学院地质研究所、中国科学院南京土壤研究所和西北大学测试中心组成环境标准物质科研协作组。由中国科学院环境化学研究所负责，协作组日常工作由华彦文和黄德济主持。一九八一年由湖南省环境保护研究所负责制备 81-101 河流沉积物，并由上述各研究所的四十多个实验室负责进行分析。所用方法包括仪器中子活化分析、火焰和无火焰原子吸收、发射光谱、X 射线荧光光谱、原子荧光、无机气相色谱、极谱和化学分析等。协作组汇总各实验室独立完成的分析结果，对有两种不同原理的分析方法或同一原理的分析方法，但有六个以上实验室提供的分析数据作统计处理，最后定值。一九八三年五月，中国科学院环境科学委员会和城乡建设环境保护部环境保护局联合召集二十六个单位六十多名有关专家在京开鉴定会。大会经过严格审查，一致认为“首次研制成功我国河流沉积物标准样品，对于推动我国环境监测与科研工作，提高分析测试水平，以及进行国际学术交流，具有重要的现实意义。”

本书由单孝全(样品制备、火焰和石墨炉原子吸收、数据处理)、洪水皆和黄敬豪(化学分析)、曾宪津(石墨炉发射、发射光谱、X 射线荧光光谱和仪器中子活化分析)、徐宝玲(冷原子吸收、原子荧光、荧光比色和无机气相色谱)和陆宗鹏(极谱)负责审编。最后由主编单孝全审定全稿。由于编者水平有限，时间仓促，错误和不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

目 录

前言.....	v
第一章 河流沉积物标准参考物质的制备.....	1
第二章 河流沉积物分析方法.....	17
1. 铬和锰的火焰原子吸收光谱法测定.....	17
2. 火焰原子吸收法测定铜和锌.....	21
3. 火焰原子吸收法测定铜、铁、锰和锌.....	24
4. 火焰原子吸收法测定铜、锌、铁和锰.....	27
5. 火焰原子吸收法测定铅、镉和钴.....	30
6. 火焰原子吸收法测定铜和锌.....	34
7. 火焰原子吸收法测定铜、铁、锰和锌.....	36
8. 原子吸收法测定锰、锌、铜、铅和镉.....	40
9. 火焰原子吸收法测定铜、铅和锌.....	43
10. 火焰原子吸收法测定镉、铅和铜.....	45
11. 石墨炉原子吸收法测定铅、铜、镉和铬.....	49
12. 石墨炉原子吸收法测定钒.....	54
13. 石墨炉原子吸收法测定铅、镉和铬.....	57
14. 应用砷共振线 197.2 毫微米石墨炉原子吸收基体 改进效应测定砷.....	62
15. 石墨炉原子吸收法测定镉和铅.....	66
16. 石墨炉原子吸收法测定钴.....	70
17. 高温石墨炉原子吸收法测定铍.....	72
18. 石墨炉原子吸收法测定铍.....	75
19. 石墨炉原子吸收法测定铅和镉.....	77
20. 氢化物-原子荧光法测定硒和砷.....	81
21. 冷原子荧光光度法测定汞.....	85

22. 氢化物发生-原子吸收法测定砷和硒	88
23. 氢化物发生-加热石英管原子吸收法测定硒	92
24. 还原气化冷原子吸收法测定总汞	94
25. 无火焰原子吸收法测定汞	97
26. 荧光光度法测定硒	101
27. 荧光法测定硒(一)	103
28. 荧光法测定硒(二)	107
29. 荧光法测定铍	110
30. 气相色谱法测定铍	114
31. 气相色谱法测定硒(一)	117
32. 气相色谱法测定硒(二)	120
33. 新型测砷器在土壤和沉积物中微量砷分析中的应用	123
34. 分光光度法测定钴	126
35. 铝片还原-重铬酸钾容量法测定铁	128
36. 重铬酸钾容量法测定铁	131
37. 容量法测定铁	134
38. 重铬酸钾容量法测定铁	136
39. 二乙基二硫代氨基甲酸银比色法测定砷(一)	138
40. 二乙基二硫代氨基甲酸银比色法测定砷(二)	140
41. 分光光度法测定锰	142
42. 锰的比色测定	144
43. 铬和锰的比色法测定	146
44. 钒的比色测定	148
45. 分光光度法测定钒	150
46. 铅和镉的二次导数阳极溶出分析	153
47. 悬汞电极微分脉冲极谱阳极溶出法同时测定铜、铅、 镉和锌	158
48. 阳极溶出法测定铅和镉	161
49. 微分脉冲阳极溶出伏安法测定铜、铅和镉	164
50. 金膜电极阳极溶出伏安法测定砷	168

51. 阳极溶出法测定砷·····	170
52. 催化示波极谱法测定砷·····	174
53. 用黄金电极二次导数阳极溶出伏安法测定铜·····	179
54. 镍的催化极谱测定·····	182
55. 仪器中子活化分析法测定砷、钡、钴、铬、铁和锌·····	184
56. 仪器中子活化分析法测定 25 个元素 ·····	188
57. X 射线荧光光谱法测定铁、镍、锌和镉·····	191
58. 高频电感耦合等离子体发射光谱法多元素同时测定·····	196
59. 电感耦合等离子体发射光谱法顺序测定钡、锶、钒、 锰、铬和铜 ·····	202
60. ICP 发射光谱法测定钡、铬、钒、铜和锰·····	207
61. 微波等离子体发射光谱法测定汞·····	210
62. 平头粉末发射光谱法测定钡、铍、钴、铁、锰和镍·····	215
63. 溶液干渣发射光谱法测定钡、铍、铜、镍和铅 ·····	220
64. 原子发射石墨炉法测定钡·····	224
第三章 定值数据的统计处理·····	228
附录 定值元素的原始分析数据·····	246

第一章 河流沉积物标准参考物质的制备

黄敬豪 冯小平

(湖南省环境保护研究所)

环境问题是全球人类共同关心的问题。为了掌握环境质量状况,环境污染程度,了解污染物的迁移转化规律,寻求控制和治理环境污染的途径,就要对分布广泛、形态各异、组成复杂、欲测组分含量变化大的环境样品进行分析。但往往在各实验室之间,各种测试手段、分析方法以及不同分析人员之间出现测定结果差异甚大的现象,不能正确反映污染程度,难以作为制定正确的环境对策的根据。因此评价实验室的分析水平、判断测试数据的优劣,是至关重要的问题。而标准物质正具有解决这类问题的功能,它是传递准确量值的有效手段。研制适合我国国情的标准物质不仅可提高我国环境监测质量,也会促进国内环境科学研究的发展。

近十多年来,国际上对环境标准物质的研制与应用已产生极大的兴趣,许多专门机构开展制备、分析定值和推广使用工作,并取得了很大的进展。毫无疑问,研制和应用标准物质已成为环境科学和技术的重要领域。

河流沉积物是水环境研究的要素之一,河流沉积物的组成及特性可直接反映其周围环境的现状及其变化。为了正确描述水体的污染状况,特别是重金属元素沉积及其分布规律,探索并掌握环境背景与环境容量,正确反映所研究的客观世界,在国内开展并研制出河流沉积物标准物质已变得日益

迫切。

1980年12月在北京召开了环境标准参考物质工作会议。按会议安排,根据我国国情,我所于1981年开始,研究制备81-101河流沉积物标准样品。

一、样品的采集

湖南是我国的有色金属之乡,有丰富的有色和稀有金属矿藏。在开采、选矿、冶炼中排出大量的有害废水,直接或间接进入湘江,在不同江段形成各种金属元素含量高低不同的沉积物。经过多次调研,为使制备的样品成分大体适合于一般环境监测工作实际情况,我们把第一个河流沉积物标准物质的采集地点选在湖南湘阴樟树港的湘江段左岸。

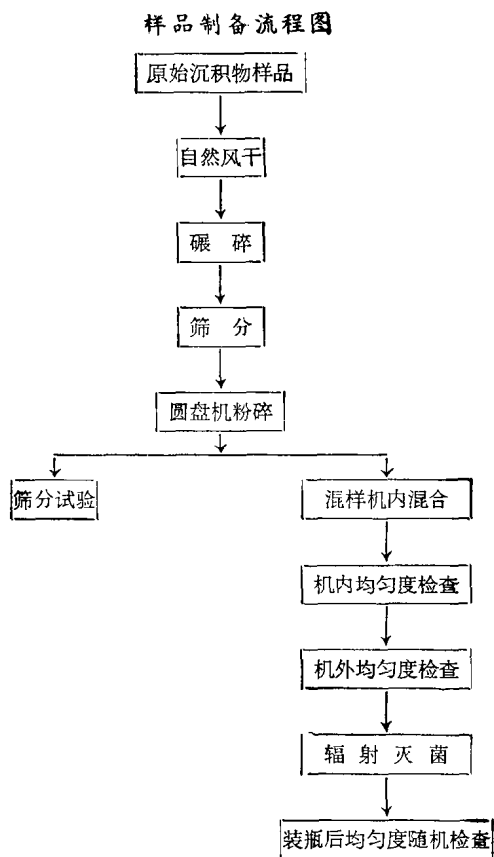
湖南地处亚热带,雨量充沛,但分布不均匀,一年中湘江水位变化可达10米之多,于枯水期采集河流沉积物较为方便。1981年2月,在距岸约60米处采集。采样点河床泥层厚度约30厘米,采样时先铲除较薄表层,然后采集沉积较紧的中部厚约20厘米泥层,共采集了湿重约450公斤的原始河流沉积物样品,当即封装运回实验室。

二、样品的制备*

固体环境标准物质的制备是将不均匀的物质加工成相对均匀,一定粒度,适于测试且具有代表性的、稳定的粉末样品。在加工过程中除选择有效的加工机械及合理的样品加工流程外,同时应尽可能采取必要的防止样品沾污的措施。81-101河流沉积物标准物质的制备过程遵循了上述原则。由于条件的限制,样品加工过程还不免有劳动强度较大的手工操作,但经实践证明,制备过程还是切实可行的。

* 韩孔军同志参加了部分工作。

样品制备过程见如下示意图。



1. 样品的加工

采集的河流沉积物样品运回实验室后，全部倒在经清洗符合要求的塑料布上，均匀摊开，待至半干状态时，压碎泥块。清除草根、石块、贝壳等夹杂物后铺为薄层。待自然风干后，用有机玻璃棒研磨、碾碎泥样；过 20 及 40 目尼龙筛，以除

去约 1 毫米及 0.45 毫米以上的砂砾和其它杂物。反复研磨，筛分泥样。所得一定粒度的样品用红外灯照射 4—5 小时，分装于聚乙烯塑料袋中，封口暂存。然后再经直径为 175 毫米的圆盘粉碎机研磨样品一次，过 200 目筛后，用马蹄形大磁铁反复吸除样品中金属夹杂物。

表 1 河流沉积物样品机械研磨前后粒度分布

粒度(目)	>140	140—160	160—180	180—200	<200
研磨前(占样品%)	19.25	1.25	8.75	10.75	60.0
研磨后(占样品%)	2.0	0.20	3.65	7.15	87.0

2. 样品的混合

为使通过 200 目筛的样品有良好均匀性，将已加工的全部样品投入清洗干净、容积为 0.34 米³ 的筒形不锈钢混样机内，按 15 转/分的速度运转 8 小时后停机。

在混样机内按上、中、下三个断面，每个断面抽取 10 份样品进行均匀度初步检查。样品抽取后，混样机继续运转约 4 小时，当证实机内样品中含量较高的铁已混合均匀，停机。将全部已混合的样品取出，按每袋 5—6 公斤分装于 22 个聚乙烯袋内，每袋抽取一份一定重量的样品，待作均匀度检查。

在样品混合前后，分别抽取样品用原子吸收法测定铜、铅、锌、镉和锰，混合前的相对标准偏差分别为 10.1%、10.95%、10.61%、14.56% 和 15.35%，混合后的相对标准偏差分别为 1.27%、3.31%、1.02%、2.71% 和 2.06%，证实混样机内混合样品的效果良好。

混合后河流沉积物样品的粒度分布情况是绝大部分样品可通过 280 目尼龙筛（见表 2）。在显微镜鉴定下，样品单个

颗粒全部在 9 微米以下 (见表 3), 这将有助于提高样品均匀程度及改善样品测定过程。

表 2 河流沉积物混合后样品粒度分布

编 号	不同粒级所占比例 (%)				
	200—220目	220—240目	240—260目	260—280目	<280目
81-101	2.22	2.93	6.47	4.54	83.84

表 3 河流沉积物混匀样品颗粒大小分布

编 号	81-101
颗粒百分组成 (%)	
0.5 μ	3
1.0 μ	9
1.5 μ	17
2.0 μ	22
2.5 μ	18
3.0 μ	9
3.5 μ	7
4.0 μ	3
4.5 μ	3
5.0 μ	2
5.5—9 μ	7

3. 样品的辐射灭菌

在河流沉积物中除含各种无机组分外, 其颗粒表面能吸附有机组分。河流沉积物中各种微生物借此可生长、发育、完成新陈代谢过程。经过制备加工后的样品中, 倘若存在数量众多、有生物活性的微生物, 则样品难以长期保存。

为使混合均匀的样品有较长期的稳定性, 除尽可能保持样品的干燥外, 我们采用每袋装 1 公斤左右的聚乙烯袋包装。在密闭状态下, 应用辐射穿透力强, 样品处理均匀的放射性同

位素技术杀灭微生物。

放射性同位素辐射灭菌采用源强为2万克镭当量的 ^{60}Co ，辐射时样品含碳约1%，含水分1.6%。

由表4可知，河流沉积物样品中的革兰氏阳性芽孢杆菌较难杀灭，只有当辐射剂量达1兆伦琴时，才有极满意的辐射效果，为使样品内生物活性减至最小，辐射剂量选用2兆伦琴。

样品经辐射后，其放射性强度并未引起变化，与未辐射时一样，仍在本底水平，不会产生放射性污染，使用是安全可靠的。

表4 辐射河流沉积物样品灭菌效果

样品名称	辐射剂量 (千伦)	辐射前活菌数 (千个/克)	辐射后活菌数 (个/克)	灭菌效率 (%)
原始样品	—	5360	—	
袋装混匀样品	106.6	245	81000	66.94
	205.4		26200	89.31
	293.8		8100	96.69
	586.8		1600	99.27
	983.3		30	99.99
	1516.8		20	>99.99
	2000.0		0	100
瓶装混匀样品	2000.0	245	10	>99.995

4. 样品的分装

选用质地优良的60毫升中性玻璃瓶分装已辐射灭菌、均匀度检查合格的河流沉积物样品。

玻璃瓶及内外瓶盖的清洗：先用自来水清洗瓶的内外壁及内外盖。再用洗涤剂洗涤，并用自来水冲洗干净后，放入盛有 40 升 5% 稀硝酸的塑料桶中浸泡一天。取出，用自来水先冲洗至无沾污的痕迹，然后将玻璃瓶倒置于铺有已洗净的塑料布的平面上，沥尽水分，再用蒸馏水冲洗干净，放入搪瓷盘，在烘箱内烘干，备用。

样品分装过程：为尽可能防止外界沾污，我们是在紫外线照射，防尘条件较好，比较干燥的实验室进行样品分装。样品通过有机玻璃漏斗进入瓶内，塞紧内外盖，在盖与瓶的接口部分加密封胶圈(帽)。待其硬化后，将样品瓶移入柜内保存，每瓶样品重量 50 克。

分装后，任意抽取瓶装样品，检查样品中活菌数为 20 个/克。说明在此条件下分装样品还是可行的。

三、样品的均匀度检查

标准物质必须具备的基本条件之一是该物质应具有良好的均匀性。对于固态粉末性样品，其均匀性检查为研制中极重要的一环。只有在确认了标准物质的均匀性良好后，其分析定值工作才有意义。

按环境标准物质工作会议的要求，用测定样品中铁、铬和钴的含量以检查其均匀性。其方法系在制备的不同阶段，按不同方式抽取样品，采用精密度较好的方法或手段进行测试，运用统计学方法进行检验，即可判断出所制备的样品是否有较好均匀性。

1. 机外样品的均匀度检查

为了证实经混合的样品已混合均匀，我们采用 F 检验及 t 检验的统计方法判断被检查的三种元素的均匀性。

表 5 机外均匀度检查数据统计

测定元素	Fe(%)			Cr($\mu\text{g/g}$)			Co($\mu\text{g/g}$)		
	检查组		对比组	检查组		对比组	检查组		对比组
测定数据	4.04	4.02	3.95	87.8	86.6	87.3	22.0	22.0	22.0
	4.02	4.06	4.04	87.6	87.8	89.3	22.0	22.0	22.0
	4.02	4.00	4.06	86.6	87.8	87.8	22.5	22.5	22.0
	4.02	4.02	3.98	86.6	89.0	89.0	22.0	22.0	22.0
	3.95	4.04	4.02	89.0	86.6	86.8	21.5	21.5	21.5
	4.04	4.04	4.02	90.7	87.8	87.8	21.0	22.0	22.0
	4.06	4.04	4.04	89.0	87.8	89.0	22.0	22.0	22.0
	4.06	3.94	3.98	89.0	86.6	88.8	22.0	22.5	22.0
	3.98	3.94	4.06	89.0	86.6	87.8	22.5	22.5	22.0
	4.06	3.98	3.98	87.8	86.6	85.9	23.0	23.0	22.5
	4.02	3.93		87.8	87.8	87.8	27.0	22.0	22.0
测定次数	22		10	22		11	22		11
端值范围	3.93—4.06		3.95—4.06	86.6—90.7		85.9—89.3	21.0—23.0		21.0—22.5
平均值	4.01		4.01	87.77		87.94	22.11		21.91
标准偏差 S	0.0418		0.0383	1.136		1.038	0.461		0.375
S^2	0.001747		0.001467	1.290		1.077	0.2125		0.1406
相对标准偏差 (%)	1.04		0.96	1.29		1.18	2.09		1.71
F 实验值	1.19			1.20			1.51		
F 表列值	>2.92			>2.75			>2.75		
t 实验值	0			0.44			0.82		
t 表列值	2.04			>2.02			>2.02		