



中国环境监测总站

环境监测科技新进展

——第十次全国环境监测学术论文集

罗毅 主编

李国刚

王业耀

副主编

10th



化学工业出版社

环境监测科技新进展

——第十次全国环境监测学术论文集

罗毅 主编

李国刚 王业耀 副主编

10th



化学工业出版社

本书为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）2011年10月举办的第十次全国环境监测学术交流会的论文集。共收集论文200余篇，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以及相关专业高等学校师生使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

环境监测科技新进展——第十次全国环境监测学术论文集/罗毅主编. —北京: 化学工业出版社, 2011.10
ISBN 978-7-122-12356-5

I. 环… II. 罗… III. 环境监测-学术会议-文集
IV. X83-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 194450 号

责任编辑: 王 斌 邹 宁 徐 娟
责任校对: 宋 玮

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: 北京云浩印刷有限责任公司
880mm×1230mm 1/16 印张 58 字数 1980 千字 2011 年 10 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: 298.00 元

版权所有 违者必究

科研兴监测，监测能力强

环境监测专业是一个科技含量高的专业。国家要求通过监测业务的全部活动能准确说明国家及地区环境质量的现状及变化趋势，说明污染物的总量减排实施情况及效果，说明生态环境的安全风险状况，做好预警预测预报，为国家经济社会环境的协调和科学发展提供决策的技术支持。环境监测地位的重要性毋庸置疑。

为推动全国环境监测技术水平的提高，环境监测有许多重要和重大的科学课题需要解决，以满足国家的迫切需求。我们监测涉及的环境介质和时间空间更大了，需要监测的环境污染因素更多了（如 POPs、环境激素、痕量和超痕量重金属，环境二次污染物以及环境健康监测和污染应急事故监测等），如何提高环境监测的质量更重要了，如何对“海量”的监测数据进行深度科学处理更紧迫了，等等。这在客观上为实施“科研兴监测，监测能力强，人才兴监测，监测队伍强”的战略发展目标创造了条件。而且随着国家经济稳定快速地发展，从国家层面到地方政府支持环境监测发展的力度更大了。近十年展开了“973”、“863”、重大水专项、重大仪器仪表开发专项、公益性环保项目及重大的全国工业污染调查、土壤污染调查等，大量资金的提供使监测技术水平上了一个新台阶。同时，近年来环境监测仪器装备几乎全部更新换代，很多重点监测站装备了全新高精尖的监测仪器，针对这些仪器功能的开发和应用等诸多方面产生了一批重要的科研成果，可喜可贺。

全国环境监测专业委员会定期召开全国环境监测学术交流会并出版论文集，为全国监测技术人员搭建了一个交流合作的平台。全国还有许多环境科技期刊也是我们的平台、希望各位同仁能充分利用这些平台。促进我们的环境监测战线多出人才，多出成果，为国家的环境保护与经济社会可持续发展多做贡献。期望环境监测学术交流年会越办越好！

魏复盛

二〇一一年十月

为进一步推动环境监测工作的转型发展，提升环境监测技术与科研水平，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2011年10月在广西北海市召开第十次全国环境监测学术交流会，并组织监测技术人员编写了《环境监测科技新进展》论文集。本次学术交流会共收到论文406篇，经过评审，筛选出231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的特点非常突出。一是涉及面广，共有93个环境监测、科研机构的技术人员投稿，作者达1000余人。二是论题面宽，论题涉及环境监测各个领域，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。

论文集在筹划、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，编委会在此谨致衷心的感谢！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！本次会议得到了北海市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，切实推进环境监测技术的转型发展，更好地为环境管理工作提供技术支撑。由于稿件数量较多，时间紧，且编者水平有限，本书中难免存在不当之处，敬请作者和读者指正。

环境监测专业委员会
二〇一一年十月

第一篇 环境监测技术方法 (1)

气相色谱法测定水中敌百虫方法研究	蒋海威等 (2)
燃煤电厂烟气中汞的采样分析方法	陈敏敏等 (5)
简易瞬态工况条件下轻型汽油车的排放特性	农加进 (9)
固相萃取-高效液相色谱法测定水中多环芳烃	沈 明 (14)
水中粪大肠菌群(耐热大肠菌群)快速检测方法——固定底物酶底物法与多管发酵法和快速纸片法的比较	魏 轲等 (18)
电感耦合等离子体发射光谱法测定电路板制造废水中的铜、镍、锡	龙加洪等 (21)
污水处理厂半挥发性有机物前处理比较	罗星晔等 (24)
环境中总石油烃的测定方法及风险评估研究进展	吴诗剑等 (27)
城市建设时期大气污染物时间分布特征分析及建议	强 杰 (31)
罐采样 GC-MS 分析空气中挥发性有机物方法的研究及应用	姜建彪等 (34)
浸没式超滤膜在水质预处理中应用探讨	周武旋等 (39)
石墨炉原子吸收法测定饮用水中铈的探讨	刘 莺等 (43)
规模化畜禽养殖环境监测技术方法探讨	赵晓军等 (47)
QC8000 流动注射法对水样品中挥发酚的测定研究	吴 辉等 (50)
超高效液相色谱串联质谱法快速测定地表水和饮用水中 6 种氨基甲酸酯类农药	茅海琼 (54)
运用 PHYTO-PAM 测定不同氮磷比对铜绿微囊藻生长的影响	胡建林等 (58)
应急水样中酚类化合物的快速测定方法研究	徐能斌等 (64)
顶空-气相色谱法测定水和废水中的乙酸酯类和丙烯酸酯类	朱丽波等 (68)
水体中酚类化合物分析方法的比较研究	钱飞中等 (72)
固相微萃取-气质联用法快速测定水中有机磷农药方法研究	钱飞中等 (78)
利用 UPLC-MS/MS 检测水中苦味酸	冯加永等 (82)
机动车 PM _{2.5} 排放对道路两侧环境空气影响的研究	崔 杰等 (86)
固定底物酶底物法替代多管发酵法测定粪大肠菌群的可行性探讨	曾 嵘等 (89)
微波消解-分光光度法测定农用粉煤灰中的硼	徐玉宏等 (93)
土壤中有机氯农药监测方法研究综述	夏 新等 (96)
六六六、滴滴涕对过氧化氢酶的抑制作用	南淑清等 (100)
深圳市冬、夏两季大气中多氯联苯的研究	李志刚等 (105)
全封闭-土分析模式/吹扫捕集/气质联用法测定多种饮料中的挥发性有机物	王 荟等 (111)
机动车排放 PM ₁₀ 源解析采样方法的研究	马俊文等 (115)
液液萃取-气相色谱-质谱法同时测定水中双酚 A 和氯代酚	甘 杰等 (119)
ICP-MS 法同时测定地表水中 18 种金属元素	甘 杰等 (124)
亚甲基蓝分光光度法测定环境空气中硫化氢的研究	马 琳等 (127)

流动注射法测定水中阴离子表面活性剂的方法研究	马 琳 (131)
亚甲蓝分光光度法测定水中阴离子表面活性剂方法的探讨	袁 菊等 (139)
多次顶空提取气相色谱法测定污染土壤中的 3,3-二甲基-2-丁酮	顾海东等 (143)
水生浮游昆虫多样性及在水环境监测中的应用	彭文彬等 (146)
顶空气相色谱法测定水中四乙基铅	范 磊等 (151)
基于 3S 技术的小流域非点源污染负荷估算	闫井玲等 (154)
土壤中重金属污染评价技术	石 卉等 (159)
原子荧光法测定水中汞实验条件的优化研究	马 伟等 (162)
ICP 法测定土壤中铜、铅、锌、镉、铬、锰、镍的不同消解方法的比较研究	文生仓等 (167)
连续流动分光光度法测定空气和废气中的氰化氢	余文卓等 (170)
热脱附-气相色谱质谱法测定室内空气中苯系物和挥发性卤代烃	秦宏兵等 (173)
碱回收炉废气监测中存在问题探讨	朱 晨等 (178)
吹扫捕集-气质联用法测定水中 9 种酯类物质	戴玄吏等 (182)
DNA 条形码技术在水生生物分类中的研究进展	薛银刚等 (186)
土壤重金属污染的生态毒理监测诊断研究进展	薛银刚等 (189)
原位乙酰化-吹扫捕集气相色谱/质谱法测定水中酚类化合物	余益军等 (193)
重金属胁迫下,不同氮磷条件对江蓠体内硝酸还原酶活性的影响	张 皓等 (198)
吹扫捕集-气质联用法测定水中三氯乙醛	褚春莹等 (201)
水中卤乙酸类化合物的测定方法研究进展	谭培功等 (204)
王水水浴消解-原子荧光光谱法测定土壤中汞、砷和硒	张婷婷等 (208)
环境空气中挥发性卤代烃的测定过程中干扰因素的研究	王 炜等 (211)
大连市环境空气中挥发性有机物的初步分析	李 洁 (214)
超高效液相色谱-串联质谱法快速测定地表水中微囊藻毒素-LR	高 博等 (219)
超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用对地表水中阿特拉津和西维因测定的研究	吴伟鹏等 (223)
电感耦合等离子体质谱法测定废水中多种金属元素	宣肇菲等 (226)
离子色谱法测定阴离子的方法研究	付翠轻等 (229)
室内空气中总挥发性有机物热脱附-气相色谱联用分析方法的研究	崔彩芬等 (232)
气象条件对城市空气质量影响机制分析	谭钦文等 (236)
pH 值对两种氨氮测定方法的影响	唐 颖等 (240)
ASE-GPC-GC-MS 快速分析土壤中的多环芳烃和酞酸酯	张厚勇等 (243)
土壤 pH 值对土壤多环芳烃纵向迁移影响的模拟实验研究	王 良 (247)
点位布设对功能区噪声自动监测的影响研究	李 艳等 (249)
超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用法测定水中的甲萘威	尹燕敏等 (253)
济南市湖库富营养化的生物、理化指标分析	杨晓钰等 (256)
7 种化合物对新月藻的毒性效应及敏感度差异研究	廖 翀等 (261)
APDC-NaDDTC/MIBK-环己烷萃取石墨炉原子吸收法测定海水中的镉、铜、铅	李玉博 (266)
GC-MS 法同时测定水中黄磷和有机磷	刘 晶等 (270)
离子色谱法测定水体溴离子与碘离子	窦艳艳等 (274)
环境空气细粒子 PM _{2.5} 中六价铬的采样和分析	杜 青等 (277)
加速溶剂萃取-气相色谱/串联质谱法测定土壤中 20 种有机氯农药	胡恩宇等 (281)
环境烟草空气中挥发性有机污染物成分解析	杨丽莉等 (285)
地表水特定项目优化检测技术研究	杨丽莉等 (290)
吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定水中痕量丁基黄原酸	王美飞等 (296)
原子荧光法测定固废浸出液中总汞的不确定度评定	杨正标等 (300)
液液萃取-气相色谱法同时测定水中吡啶、松节油和苯胺	吴丽娟等 (303)

液液萃取-气相色谱法同时测定地表水中 17 种硝基苯类和氯苯类化合物	王美飞等 (307)
微波消解石墨炉原子吸收法测定土壤和沉积物中的铍	任 兰等 (312)
土壤和沉积物中 21 种酚类化合物的测定法研究	杨丽莉等 (315)
傅立叶红外光谱测定仪测定地表水中石油类	杨 斌等 (319)
超临界水氧化技术用于固体废弃物的处理	康慧敏 (321)
液相色谱法测定水中苯胺分析方法讨论	王孝生等 (325)
土壤中砷前处理方法研究	孙 维等 (328)
土壤、底泥中重金属分析的样品预处理方法研究	张启辉等 (331)
微波消解-原子吸收光谱法在接装纸安全性能研究中的应用	周枫叶 (333)
集中式生活饮用水地表水源地中有机磷农药残留量的检测	许 峰 (336)
流动注射法测定水中阴离子表面活性剂的探讨	姜明华等 (339)
应用 ICP-MS 测定地表水中 Cu、Zn、As、Se、Cd、Pb 方法的研究	朱培瑜等 (342)
固相萃取技术在测定水质中甲萘威的应用探讨	侯家龙等 (347)
两种检测淡水藻类方法的比较	解 军等 (350)
水中大肠菌群监测方法——多管发酵法和酶底物法比较	常 缨等 (354)
环境水体中氨氮的现场快速测定	朱日龙等 (357)
液相色谱/质谱联用技术在水环境分析中的应用	宋俊密等 (360)
浅谈我国危险废物填埋场区地下水的监测	梁 宵等 (365)
微波消解——火焰原子吸收光谱法测定沉积物中锌和锰	戴秀丽等 (368)
检测管法与纳氏试剂光度法测定氨氮的比较研究	王玲玲等 (371)
分光光度法测定水中活性氯的方法研究与改进	王玲玲等 (374)

第二篇 环境监测质量管理 377

环境监测实验室实施质量监督的探讨	郑习健 (378)
论质量管理体系在环境监测实验室中运行和发展	王少毅等 (382)
浅谈水质自动站水样质控比对方法的改进	王经顺等 (386)
水中微生物监测的质量保证和质量控制探讨	陈红雨等 (388)
环境监测数据可信度研究	贺心然等 (391)
质量控制图在水质氨氮测试中的应用	周武旋等 (395)
环境监测中的质量保证和质量控制	余新田 (399)
原子吸收法测定水中铜的质量控制指标研究	彭刚华等 (405)
污染源在线监测数据质量诊断与故障识别系统的探讨	高 翔等 (410)
COD 在线监测仪器比对结果不合格的原因分析	徐玉宏 (413)
环境监测质量控制与档案管理	刘震谷等 (417)
烟气连续自动监测系统常见问题及质量保证探讨	明洪武等 (420)
室内空气检测中甲醛的质量控制	宋 扬 (424)
固相萃取-气相色谱法测定废水中烷基汞的质量控制	刘保献等 (427)
如何深化和细化实验室内部质量管理	陈凤凰 (431)
环境监测实验室内部审核的实施	龙 湘等 (435)
设区市级环境监测站质量管理能力建设探讨	周运听 (438)
关于建立空气自动站社会化运行质量保证体系的几点思考	刘 军等 (441)
餐饮油烟监测中的质量保证与控制	谢 馨等 (444)
监测人员上岗考核管理的实践与思考	袁 力 (446)
絮凝法预处理测定氨氮的加标方式探讨	朱文昌等 (449)
VOCs 在线监测的实验室质量控制方法	孟晓艳等 (453)

第三篇 综合信息评价	457
验收监测数据在污染源监管中应用的探讨	张 强等 (458)
山东省强化环境信息在环境管理中应用的实践与探索	毛 欣等 (461)
环保评价标准和监督管理技术规范的确证方法	张倩华等 (464)
基于改进模糊数学模型的太湖水质判别综合算法应用	郝 回等 (468)
宁波土壤中多环芳烃的健康风险评价	冯煥银等 (473)
湖南省环境统计数据综合分析现状及改善建议	许 晶等 (479)
西安交通大学长天软件应用研究	王广华 (483)
基于 Excel 和 Matlab 对应分析在环境监测中的应用	韩 波等 (486)
城市环境监测管理信息化建设中的问题分析与解决	李 维等 (489)
辽河流域水环境监测数据采集与传输系统研究	金福杰 (495)
人工湿地对农田退水中污染物去除能力分析	柳 辉等 (499)
河流健康概念与评价研究进展	嵇晓燕等 (503)
中国化学需氧量排放量的区域差异分析	李名升 (512)
重金属有效态的测定方法和土壤环境质量标准	陆泗进等 (516)
重点区域环境空气质量监测方案与评价方法探讨	王 帅等 (520)
简述日本“化学物质环境实态调查实施技术指南”——生物监测为例	陈 平等 (524)
污染源排放监测结果达标评价方法研究	唐桂刚等 (529)
第四篇 预警与应急监测	533
突发性死鱼事件应急监测案例分析及实施要求	陈鸿展等 (534)
生物安全预警系统在印染废水监控中的应用	赵建平等 (537)
银川市环境应急监测工作的对策与建议	郭小宁 (541)
重大环境污染事件信息分类与编码的思考	柏 松等 (544)
大连 7.16 输油管爆炸事故对舟山市生态环境安全的警示	王益鸣 (549)
北京市环境应急监测能力建设	林安国 (554)
我国近年来环境污染事故统计分析及对策研究 ¹	赵淑莉等 (557)
河流硅藻水华应急监测的探讨	刘 松等 (561)
不明水质污染事故排查案例分析	杨丽莉等 (565)
舟曲特大泥石流环境应急监测回顾与思考	陆 荫 (568)
关于对重大环境污染事件应急监测工作的思考	宋沿东等 (571)
第五篇 环境监测调查分析	(577)
“十一五”期间海河流域水质变化趋势分析	解 鑫等 (578)
京杭运河(苏州段)水质急性综合毒性研究	李继影等 (584)
广州城区冬季大气边界层气溶胶激光雷达探测	刘文彬等 (589)
广州市河涌综合整治水质评价体系的建立及应用	陈鸿展等 (594)
广州亚运会水环境质量保障监测系统的建立与应用	王宇骏等 (598)
增城市典型行业化学品使用调查	曾燕君等 (601)
太湖梅梁湾浮游植物群落结构特征分析	朱冰川等 (605)
无锡市区域空气质量动态发布关键技术研究	东 梅等 (609)
“引江济太”工程对贡湖水源地水质影响的研究	庄 严等 (613)
“十一五”期间河北省二氧化硫减排分析	孙 丽等 (617)
石家庄市“十一五”期间地下水环境质量状况分析	兰雅莉 (620)

石家庄市大气污染现状及影响因素分析	任振科	(623)
石家庄市典型乡镇饮用水源地水质状况调查	刘 洁	(627)
石家庄市环境辐射质量浅析	强 杰	(630)
济南市环境安全评价	王兆军等	(633)
南通市土壤放射性环境本地调查	杨 斌	(637)
贵州黔东南州三板溪水库春季拟多甲藻“水华”特征	龙胜兴	(641)
新型监测技术在大气二噁英调查中的应用	徐梦侠等	(646)
天津市典型道路交通污染现状研究	崔 杰等	(649)
天津市流动源排放对空气质量的影响评估	刘彩霞等	(653)
通榆河水环境质量区域补偿试点及对扬州的影响	曹茂林	(658)
莱州湾胶莱河口潮间带大型底栖动物群落生态监测与分析	曲红拥等	(661)
苏州市 2001~2010 年空气污染指数分析	史永松等	(667)
包头市农村牧区饮用水源地水质现状及优先整治方案	杜宇红	(671)
重庆市主城大气降尘中多环芳烃污染特征分析	张卫东等	(674)
地铁噪声室内影响监测实例	张中平等	(678)
2008~2009 年红枫湖水库水体富营养化及浮游植物群落结构特征	龙胜兴等	(682)
济南市南部山区地下水补给区森林生态系统服务功能价值评估	张华玲等	(688)
新疆土壤可蚀性 K 值计算及空间插值方法研究	仲嘉亮等	(692)
乌鲁木齐市米东污灌区农田土壤重金属污染评价	郑 江等	(696)
济南市大气颗粒物细粒子 ($PM_{2.5}$) 数值预报研究	吕 波等	(700)
2005~2009 年四川省生态环境质量动态评价	徐 亮等	(705)
广西钦州湾富营养化与经济发展的相关性分析	蓝文陆	(709)
桂林站在环境监测质量管理中的实践	刘三长等	(714)
桂林市农村环境质量试点监测村土壤环境质量调查	李桂祥等	(717)
结合桂林现状探讨《环境空气质量自动监测技术规范》中的几个问题	张近扬等	(721)
钦州湾 COD 与 TOC 分布特征及相关性研究	彭小燕等	(724)
城市主要交通路口环境空气质量调查与研究	孙 燕等	(728)
常州水系底泥中重金属分布特征及潜在生态风险	陈 桥等	(731)
蚌埠市区可吸入颗粒物污染特征分析	李 琨	(734)
浅析“十一五”期间大沽河流域水质状况	曹正梅等	(738)
京杭运河苏州市区段底栖动物种群特征与评价	王亚超等	(743)
长江口及浙江近岸海域溶解硅酸盐含量及分布特征	王益鸣等	(748)
“十一五”四川省大气降水的现状、问题与对策	史 箴等	(756)
河北省土壤污染状况调查样品流转与保存	邓静秋等	(760)
基于遥感解译的成都市地震前后生态环境质量变化分析	陈 曦等	(763)
胶州湾海域环境状况调查Ⅱ胶州湾海域富营养化状况分析	王艳玲等	(766)
胶州湾岸线及环湾区域土地利用类型变化分析	安文超等	(770)
泸州市典型企业周边土壤重金属污染初步调查与评价	赵 芯等	(775)
济南市湖库富营养化的生物、理化指标分析	杨晓钰等	(779)
2001~2010 年济南市降水酸化趋势及成因分析	刘玉堂等	(784)
南京市受沙尘影响期间污染物特征分析	朱志锋	(789)
南京市降尘污染现状及工地扬尘监测的探索	傅 寅等	(794)
南京市城市典型道路交通噪声控制措施效果初探	陈潇江等	(798)
南京黑碳气溶胶污染特征研究	陆晓波等	(803)
南京大气细颗粒中有机碳与元素碳污染特征	张予燕等	(808)

南京市西区环境空气 PM _{2.5} 中微量元素质量分布	杜 青等 (811)
马鞍山市“菜篮子”种植基地环境质量状况监测评价	危勤涛等 (814)
安徽省境内新安江流域氮污染特征初探	毕孟飞 (818)
污染减排对淮南市环境空气质量的影响分析	高玲莉 (821)
马鞍山市农村饮用水源水专题调查	何雪梅等 (825)
青岛市降水离子组分与大气主要污染物的关联性分析	孙 萌等 (828)
自动监测系统在建筑施工噪声在线监测中的应用	王寄凡等 (832)
城市地下水硫酸根含量变化趋势及来源分析	董 捷等 (837)
金沙江云南昭通段石油类污染调查分析	嵇晓燕等 (841)
2008~2010 年臭氧监测试点浓度特征分析	杜 丽等 (844)
试点城市灰霾状况分析	解淑艳等 (848)
第六篇 环境监测管理	851
无锡市放射性工作人员个人剂量监测管理现状及对策	张龙辉 (852)
湖泊湿地环境保护的生态补偿机制研究	李 冬 (855)
工业区规划环评中循环经济产业链分析研究	鹿 欣 (859)
台湾城市环境噪声管理与监测	张守斌等 (862)
建设项目竣工环境保护验收监测中的有关问题	徐玉宏 (865)
关于水环境管理的几点建议	徐晓力 (868)
苏州市水质自动监测站运行管理及几点建议	吕 清 (871)
地市级环境监测站现代化业务管理机制体系构建设想	李艳萍等 (874)
浅议中国环境监测总站技术合同的规范化管理	翟超英 (877)
关于加强环境空气中重金属监测的思考与实践	廖岳华等 (880)
我国海水水质标准存在的问题分析与建议	李俊龙等 (886)
青岛市大气中的二氧化氮污染及控制对策	王 静等 (889)
水质自动监测理念更新的探讨	张 苒等 (893)
浅谈环境监测在建设项目竣工验收中的双重作用	李 平 (897)
造纸入河污染物对辽河流域水质影响及防治对策研究	周丹卉等 (900)
国家环境空气质量监测网络发展历史与展望	孟晓艳等 (903)
分光光度法测定水中活性氯的方法研究与改进	王玲玲等 (907)
浅谈提高环境监测对探索环保新道路的支撑能力	高峰亮等 (910)
从中外环境监测比较浅谈我国环境监测发展创新策略	白 煜 (913)

第一篇

环境监测技术方法

气相色谱法测定水中敌百虫方法研究

蒋海威, 褚春莹, 张婷婷, 房贤文

(青岛市环境监测中心站 山东 青岛 266000)

摘要: 水中的敌百虫难以被有机溶剂萃取, 比较有效地测定水中敌百虫的方法是在碱性条件下将敌百虫转化为敌敌畏, 萃取后用气相色谱测定, 但现有的国家标准方法提供的转化条件内容过于简单, 可操作性较差。本文通过实验, 确定了水样 pH 值、转化温度、转化时间等适宜的实验条件, 确保了使用该方法测定水中敌百虫的可操作性、精密度和准确性。

关键词: 气相色谱; 敌百虫; 敌敌畏

Studies on Trichlorfon in Water by Gas Chromatograph

JIANG Hai-wei, et al.

(Qingdao Environmental Monitoring Center, Shandong Qingdao 266003, China)

Abstract: Trichlorfon in water wasn't extracted by organic solvent. Effective determination of Trichlorfon in water was changed into dichlorovos, was extracted and detected by GC. But existing standard method is very simple. Studies was determined applicable experiment design, pH value, conversion temperature, conversion time, for example. It was maked sure of precision and accuracy to determine trichlorfon in water.

Keywords: Gas Chromatography; Trichlorfon; Dichlorovos

0 前言

敌百虫是一种在我国广泛使用的、高效的有机磷杀虫剂, 其化学名称为 *o,o*-二甲基-2,2,2-三氯-1-羟基乙基磷酸酯。分析方法有薄层层析-容量法、银量法、高效液相色谱法和气相色谱法。薄层层析-容量法操作繁琐、分析周期长; 银量法受杂质影响误差较大; 高效液相色谱法灵敏度不高、只适用于含量较高的产品检测^[1~3]。

敌百虫极性较强、水溶性较大, 水中的敌百虫难以被有机溶剂萃取, 而敌百虫在碱性水溶液中脱氯化氢, 可生成另外一种有机磷农药敌敌畏, 国家标准方法《GB 13192—1991 水质 有机磷农药的测定 气相色谱法》就是通过敌百虫的这一特性, 将水中的敌百虫转化为敌敌畏后间接测定, 但该方法在实验条件控制上过于简单、可操作性较差, 实验结果的稳定性和精密度不理想^[4~5]。本实验在现行的气相色谱法的基础上, 全面考虑了影响敌百虫转化效率的各种可能因素, 并通过大量的实验, 对其中的关键环节, 如: 敌百虫转化为敌敌畏时水样 pH 值、转化温度、转化时间以及萃取敌敌畏时水样 pH 值等实验条件进行了选

择和优化, 去除了不必要的步骤, 提高了实验效率, 确定了适宜的实验条件, 确保结果准确、可靠、稳定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A 气相色谱仪 (美国 Agilent 公司), 配备火焰光度 (FPD) 检测器、7683B 自动进样器、增强型化学工作站; RE-2000 旋转蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂); N-EVAP111 氮吹仪 (美国 Organomation Associates 公司); Inolab level 1 型 pH 计 (德国 WTW 公司); 1000mL 聚四氟乙烯塞分液漏斗。

敌百虫标准溶液: 1.01mg/mL (中国计量科学研究院); 敌敌畏标准溶液: 500 μ g/L (环境保护部标准样品研究所); 二氯甲烷: 色谱纯 (美国迪玛公司); 无水硫酸钠: 分析纯 (使用前 350 $^{\circ}$ C 灼烧 4h); 氢氧化钠: 优级纯; 水为超纯水。

1.2 色谱条件

HP-5 毛细管色谱柱 (30m $\times$ 0.32mm $\times$

0.25 μ m); 进样口温度 250℃; 检测器温度 270℃; 程序升温为 100℃ 下保持 4min, 以 5℃/min 升至 200℃; 不分流进样, 进样量 1.0 μ L; 载气为高纯氮气 (纯度 99.999%), 流速 1.0mL/min; 氢气 (99.999%), 流速 75mL/min; 空气 (99.999%), 流速 100mL/min。

1.3 样品处理

量取 500mL (或酌情少取) 经二氯甲烷萃取后除去敌敌畏的水样, 用氢氧化钠溶液调至碱性, 转移至旋转蒸发器样品瓶中, 将旋转蒸发器设至所需温度, 以 100~150r/min 的速度旋转, 将水样中的敌百虫转化为敌敌畏, 将试样冷却至室温, 转移至 1000mL 分液漏斗, 用二氯甲烷萃取三次, 每次加入 25mL 二氯甲烷, 振荡 5min, 静置分层, 合并二氯甲烷, 经无水硫酸钠脱水, 用旋转蒸发器、氮吹仪定容至 1.0mL, 供气相色谱分析。

先后改变、选择和优化敌百虫转化时水样 pH 值、转化反应时间、转化反应温度、萃取敌敌畏时水样 pH 值等实验条件。

2 结果与讨论

2.1 敌百虫转化为敌敌畏的水样的 pH 值范围的选择和优化

在碱性水溶液中, 敌百虫能脱去氯化氢, 生成毒性更强的另外一种有机磷农药敌敌畏^[6], 通过不同 pH 值水样的实验数据表明, 敌百虫转化为敌敌畏的效率与水样的 pH 值有着密切的联系, 低于或高于适宜的 pH 值范围, 其转化效率都会显著降低, 从图 1 水样 pH 值与敌百虫回收率的关系中, 可以确定在 8.70~9.70 的 pH 值 (应以 pH 计测量, 而不能用 pH 试纸) 的范围内, 可以获得较高的转化效率。

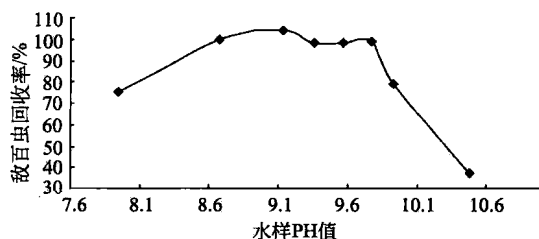


图 1 水样 pH 值与敌百虫回收率的关系

2.2 敌百虫转化温度、转化时间的选择和优化

水样的温度过低或转化的时间过短会导致敌百虫转化不完全, 回收率偏低, 而水样的温度过高或转化

的时间过长也会导致生成的敌敌畏分解, 进而导致实验数据结果偏低。将转化的时间固定为 10min, 逐步提高水样温度, 实验数据表明: 24~52℃ 范围内, 回收率较好; 将转化温度固定为 50℃, 逐步增加转化时间, 实验数据表明: 在 5~25min 范围内, 回收率较好。为慎重起见, 将适宜的转化温度设为 30~50℃, 将适宜的转化时间设为 10~20min, 确保即使在最低的转化温度、最短的转化时间以及最高的转化温度、最长的转化时间的条件下, 均能获得满意的实验结果。转化温度、转化时间与敌百虫回收率的关系见图 2、图 3。

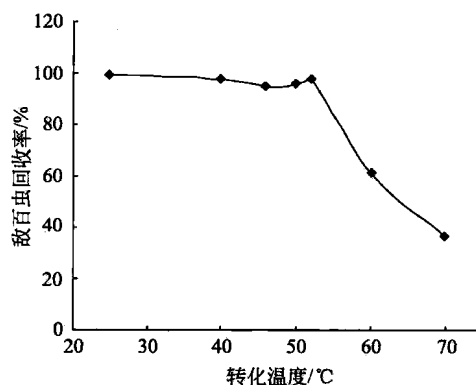


图 2 转化温度与敌百虫回收率的关系

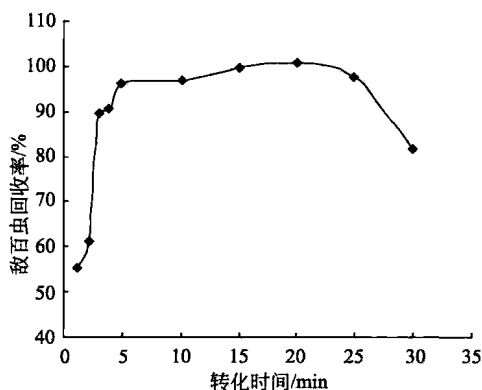


图 3 转化时间与敌百虫回收率的关系

2.3 萃取敌敌畏时水样的 pH 值范围的选择和优化

在水样 pH 值为中性及碱性时, 敌敌畏均能被二氯甲烷萃取, 通过不同 pH 值水样的敌敌畏萃取实验数据表明, 在 6.00~10.00 的 pH 值范围内回收率较好。这个范围完全覆盖了 2.1 所确定的敌百虫转化的 8.70~9.70 的 pH 值范围, 因而可以省略掉 GB 13192—1991 中所提到的敌敌畏萃取前“调 pH 至 6.5”的步骤, 可将敌百虫转化后的水样冷却至室温后直接用二氯甲烷萃取其中的敌敌畏。pH 值与敌敌畏回收率的关系见图 4。

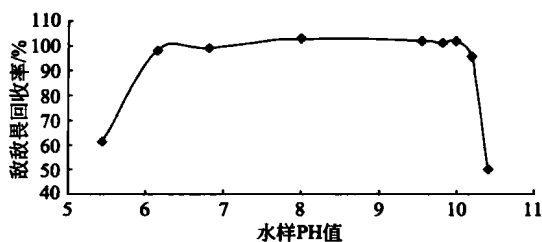


图4 水样 pH 值与敌敌畏回收率的关系

2.4 精密度和准确度

对敌百虫含量为 $2.0\mu\text{g/L}$ 的 6 个样品进行精密度分析, 变异系数为 4.8%。

对敌百虫含量分别为 $0.2\mu\text{g/L}$ 、 $1.0\mu\text{g/L}$ 、 $3.0\mu\text{g/L}$ 的 3 个样品进行加标实验, 回收率分别为 96.2%、102%、101%。

3 结论

本方法以旋转蒸发器代替手工振荡, 在 $100\sim 150\text{r/min}$ 的转速下, 在 pH 值为 $8.70\sim 9.70$ 、温度为 $30\sim 50^\circ\text{C}$ 、转化时间 $10\sim 20\text{min}$ 的转化条件下, 可确保敌百虫高效地转化成敌敌畏。与现行国家标准方法《水质 有机磷农药的测定 气相色谱法》(GB 13192—1991) 中敌百虫的测定方法相比, 本方法细

化、规范了实验条件, 增强了方法的可操作性; 省略了萃取敌敌畏前调节水样 pH 值的步骤, 提高了实验效率, 减少了过多实验环节可能引入的误差; 提高了实验的一致程度和可比性。

实验过程中应按照与样品前处理相同的步骤绘制工作曲线, 进行定量计算, 并尽可能使各个条件保持一致, 以保证实验的准确度和精密度。

参考文献

- [1] GB 334—2001. 敌百虫原药 [S].
- [2] 中国农业科学院植保所等. 《农药分析》(第三版) [M]. 北京: 化学工业出版社. 1990: 59-66.
- [3] 赵英, 刘迎贵, 亚萍等. 高效液相色谱法测定兽用敌百虫的含量 [J]. 中国兽药杂志, 2005, 39 (3): 23-25.
- [4] GB 13192—1991. 水质 有机磷农药的测定 气相色谱法 [S].
- [5] EPA8141A Organophosphorus Compounds By Gas Chromatography [S].
- [6] 叶玫, 余颖, 贺学荣, 等. 气相色谱法测定水产品中敌百虫、敌敌畏残留量 [J]. 上海海洋大学学报, 2010, 19 (4): 31-36.

作者简介: 蒋海威 (1971—), 山东青岛人, 本科, 高级工程师 从事环境监测工作。

燃煤电厂烟气中汞的采样分析方法

陈敏敏, 唐桂刚, 景立新, 万婷婷

(中国环境监测总站, 北京 100012)

摘要: 通过阐述燃煤电厂烟气中的气态汞的排放在全球排放中的较高比例及我国的煤中汞的特性, 指出了测定燃煤电厂烟气汞浓度的必要性。分析了燃煤电厂烟气中汞的形态分布, 综述了各种形态汞浓度的采样分析方法, 并对各方法的优缺点进行了比较, 并详细介绍了广泛使用的安大略方法和活性炭吸附管方法。

关键词: 燃煤电厂; 烟气中汞; 汞采样分析方法

Article Name: Sampling and Analysis Methods for Mercury Emissions from Coal-fired Power Plants

CHEN Min-min, et al.

(China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China)

Abstract: This article points out the necessity of the mercury determination in the coal-fired power plants through laying stress on the scale of mercury emissions load in the coal-fired power plants in the global emission load and the feature of mercury in china coal. The form of mercury in coal-fired plant is introduced and the different sampling and analyzing methods of mercury are summarized along with comparisons among various mercury analytical methods. The Ontario Hydro Method and Carbon Sorbent Traps Method used widely are focused in detail.

Keywords: Coal-fired power plant; Mercury in stack gas; Mercury sampling and analysis methods

汞是一种剧毒性物质, 在环境中容易在生物体内积聚, 很难被捕获, 且在大气中停留时间长, 其危害已受到世界各国研究学者的高度重视, 而燃煤电厂已经成为全球最大的人为汞排放源之一。根据 UNEP (United Nations Environment Programme) 的资料显示^[1], 2005 年全球人为源大气汞排放量约为 1930t。其中, 最大的排放源是化石燃料燃烧, 占总量的 45%, 主要是电力、工业和民用锅炉、采暖锅炉和民用炉灶的煤炭燃烧。2005 年, 燃煤电厂和工业锅炉排放的汞占全球人为源汞排放的 26% (每年的汞排放为 500 吨)。美国环境保护署在 1997 年提交给国会的报告中也指出, 有 33% 的人为排放的汞是来自燃煤电厂^[2]。

世界范围内煤中汞含量一般在 0.012 ~ 0.33mg/kg, 平均汞含量约为 0.13mg/kg, 我国煤中汞的平均含量为 0.22mg/kg^[3], 与世界平均水平相比, 汞含量普遍偏高。我国是燃煤大国, 2009 年我国煤炭消费量超过 30 亿吨, 其中 50% 用于火力发电, 由此引起的汞排放污染问题也开始受到重视, 在《火电厂大气污染物排放标准》(二次征求意见稿) 中增加了汞排放标准。因此, 为有效

控制燃煤电厂烟气中汞的排放, 掌握煤燃烧时汞的赋存特性和分布特征, 选取合适的采样分析方法来准确测定烟气中的汞是控制汞污染的关键之一。

1 烟气中汞的形态分布

汞以不同的形态和浓度存在于煤中, 煤中汞的存在形态可分为无机汞、有机汞, 其中无机汞由于其较强的亲硫特性而主要分布在黄铁矿中。燃煤电厂烟气中汞的形态分布主要受到煤种及其成分、燃烧方式及燃烧器类型、锅炉运行条件 (如锅炉负荷、过量空气系数、燃烧温度、烟气成分、烟气的氮、低温下停留时间等) 和除尘脱硫系统的布置等多种因素的影响。

通常在电厂煤粉锅炉中, 炉膛温度范围大约是 1200 ~ 1500℃, 元素汞 Hg^0 是汞的热力稳定形式, 大部分汞的化合物在温度高于 800℃ 时处于热不稳定状态, 分解成元素汞 Hg^0 。因此, 在炉内几乎所有煤中的汞转变为 Hg^0 并以气态形式停留于烟气中。烟气从炉膛出口流向烟囱出口的过程中, 随着烟气流经各换热设备, 烟气温度逐步降低, 此时烟气中汞的形

态分布也发生变化,在飞灰或者其他添加剂的表面,一部分 Hg^0 发生一系列化学物理反应,最终烟气中汞主要以气相汞(元素态汞 Hg^0 和氧化态汞 Hg^{2+})和固相颗粒汞(Hg_p)形式存在。气相汞在小于 400°C 以 HgCl_2 为主,大于 600°C 以 Hg^0 为主, $400\sim 600^\circ\text{C}$ 之间二者共存。有研究表明^[1],电厂烟气中汞的形态分布各具特色,元素态汞 Hg^0 与氧化态汞 Hg^{2+} 的比例从 9:1 到 1:9 不等,大约在 7:3 左右。固相汞指的是与颗粒表面结合的那部分汞,它较容易被除尘器脱离。

2 烟气中汞的采样分析方法

当前国际上已有多种烟气中汞的采样分析方法,这些方法可归纳为两大类:一类是手动分析法,另一类是在线分析法;根据测试流程及所选测试手段,手动分析测定方法可分为湿化学方法和干法吸附剂吸附法。

2.1 湿化学分析方法

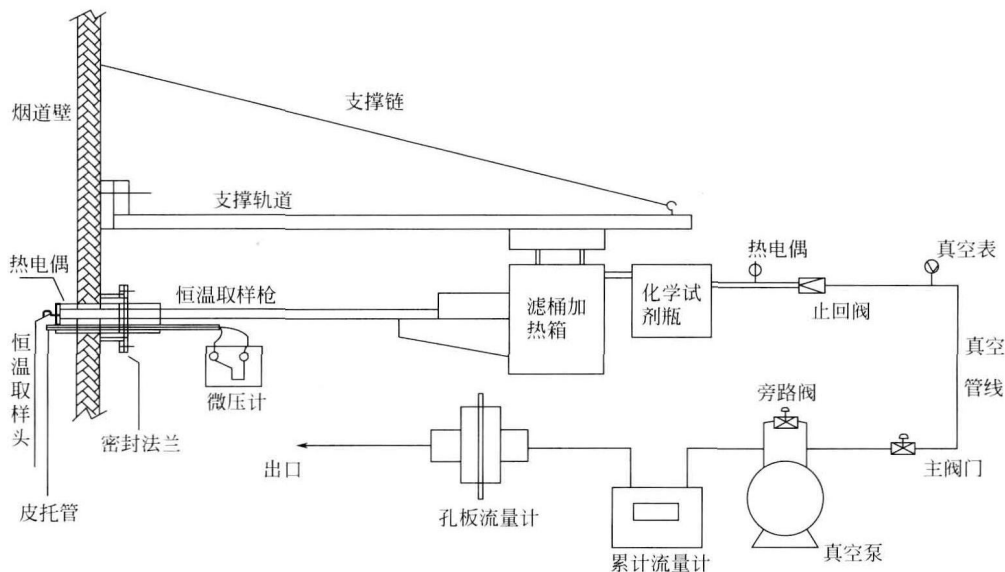


图1 OHM方法烟气汞等速取样系统

(CVAFS)或冷原子吸收光谱法(CVAAS)分析测定样品中的痕量汞。

2.1.2 美国EPA方法29

EPA方法29采用等速采样方法,使烟气通过加热的石英纤维滤膜和一组7个冰浴的吸收瓶。烟气中颗粒态汞被吸附在滤膜上,吸收瓶系列包括2个空吸收瓶、2个5% (V/V) $\text{HNO}_3 \cdot 10\%$ (V/V) H_2O_2 、2个4% (W/V) $\text{KMnO}_4 \cdot 10\%$ (V/V) H_2SO_4 吸收瓶和1个装有硅胶的吸收瓶。气相汞通过滤膜进入各吸收瓶中的吸收溶液中,其中5% (V/V) $\text{HNO}_3 \cdot$

2.1.1 安大略方法(OHM, Ontario Hydro Method)

近年来,安大略方法(OHM)被认为是采集和分析燃煤电厂烟气中不同形态汞的有效方法,被美国环保署(EPA)和能源部(DOE)等机构推荐为美国的标准方法。安大略方法(OHM)装置示意图见图1^[2]。

采样时,在烟囱取样口插入等速取样枪,抽气泵进行烟气等速取样。为了防止冷凝,探枪和采样滤网出口的气温维持在 120°C 以上。抽取的烟气经等速取样枪和连接加热软管进入颗粒过滤器由石英纤维滤纸捕获固相颗粒汞(Hg_p);元素态汞 Hg^0 和氧化态汞 Hg^{2+} 由浸于冰槽的8个吸收瓶收集。

氧化态汞 Hg^{2+} 由3个盛有 1mol/L KCl 的吸收瓶收集,元素态汞 Hg^0 由1个装有5% (V/V) $\text{HNO}_3 \cdot 10\%$ (V/V) H_2O_2 和3个装有4% (W/V) $\text{KMnO}_4 \cdot 10\%$ (V/V) H_2SO_4 溶液的吸收瓶收集,最后由盛有硅胶干燥剂吸收烟气中的水分。取样结束后,对灰样和各吸收液样品进行消解;最后用冷蒸汽原子荧光光谱法

10% (V/V) H_2O_2 吸收 Hg^{2+} , 4% (W/V) $\text{KMnO}_4 \cdot 10\%$ (V/V) H_2SO_4 吸收 Hg^0 。吸收液和滤膜中的汞含量用冷原子吸收光谱法(CVAAS)分析测定。

2.1.3 英国BS EN 13211

《空气质量-固定源排放-总汞手工测定方法》(BS EN 13211)^[6]采用滤膜吸附颗粒态的汞,利用2个2% (m/m) $\text{KMnO}_4 \cdot 10\%$ (m/m) H_2SO_4 或4% (m/m) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 20\%$ (m/m) HNO_3 吸收瓶吸收气态汞(包括 Hg^0 和 Hg^{2+})。滤膜和吸收液的汞经消解后用冷原子吸收光谱法测定。