

微库仑法和离子色谱法测定土壤中可吸附有机卤素

王记鲁¹, 刘跃¹, 田雨¹, 郝苗青², 王鑫¹, 李静^{1*}

(1. 天津市生态环境监测中心, 天津 300191;

2. 天津市南开区生态环境监测中心, 天津 300112)

摘要:采用振荡吸附处理土壤样品,用微库仑法和离子色谱法分别测定土壤中的可吸附有机卤素(AOX)。通过优化样品前处理条件以提高 AOX 的提取效率,上述两种方法检出限分别为 15.3 mg/kg 和 16.3 mg/kg,4-氯苯酚作为标准物质的加标回收率分别为 92.2%~95.0% 和 77.7%~80.2%。两种方法测定实际土壤样品中 AOX,6 次测定结果的 RSD 为 5.4%~19.2%。GSS 系列标准土壤试验结果表明,振荡吸附处理样品,用微库仑法和离子色谱法在测定样品中 AOX 时测定结果区别不大,土壤中 AOX 含量与卤素含量无直接关系。

关键词:可吸附有机卤素;振荡吸附;微库仑法;离子色谱法;土壤

中图分类号:O657.12;O657.7*5

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2023)02-0051-04

Determination of Adsorbable Organic Halogen (AOX) in Soil by Microcoulometry and Ion Chromatography

WANG Ji-lu¹, LIU Yue¹, TIAN Yu¹, HAO Miao-qing², WANG Xin¹, LI Jing^{1*}

(1. Tianjin Eco-environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China;

2. Tianjin Nankai Eco-environment Monitoring Center, Tianjin 300112, China)

Abstract: Adsorbable organic halogens (AOX) in soil samples were pretreatment by oscillating adsorption, and determined by microcoulometry and ion chromatography, respectively. By optimizing sample pretreatment conditions to improve the extraction efficiency of AOX, the detection limits of the two methods were 15.3 mg/kg and 16.3 mg/kg, and the spiked recoveries of 4-chlorophenol reference material were from 92.2% to 95.0% and from 77.7% to 80.2%, respectively. The RSDs of 6 measurements of AOX in actual samples by the two methods ranged from 5.4% to 19.2%. The determination results of GSS series soil reference materials showed that there was no significant difference between the results by microcoulometry and ion chromatography, with oscillating adsorption pretreatment, and there was no direct relationship between AOX content and halogen content in soil.

Key words: Adsorbable organic halogen(AOX); Oscillating adsorption; Microcoulometry; Ion chromatography; Soils

可吸附有机卤素(AOX)是指可以被吸附在活性炭上的有机卤素化合物,AOX 作为有机卤化物污染程度的指标,已被应用于地表水、饮用水及工业废水的监测中。AOX 的分析最常用的方法是微库仑法和离子色谱法^[1-6],其原理是用活性炭吸附经硝酸酸化后水样中的有机卤化物,随后将活性炭在氧气流中燃烧,热解转化成卤化氢进行测定。不同的是微库仑滴定法将银电极上产生的 Ag⁺与卤化

氢反应,通过对电流的监测来测定卤化氢的质量浓度;而离子色谱法是把卤化氢用吸收液吸收后,用离

收稿日期:2022-05-10;修订日期:2023-02-21

基金项目:国家生态环境监测标准方法基金资助项目(2021-16)

作者简介:王记鲁(1988—),男,山东聊城人,工程师,硕士研究生,从事环境介质中元素检测分析工作。

* 通信作者:李静 E-mail: 110295856@qq.com

子色谱法分离测定。因此,不同的检测原理使得对 AOX 的界定也不尽相同,微库仑法(以氯计)只能测定 AOCl、AOBr 和 AOI 的总和,而无法测定 AOF,离子色谱法则可以测定 AOCl、AOBr、AOI 及 AOF。

目前,对于 AOX 的检测研究和控制标准集中于水体环境及纺织品等行业中^[7-14],由于 AOX 大都具有疏水亲脂性,导致其容易在土壤中富集,并可进入食物链对人类健康造成危害,故土壤中的 AOX 污染状况须引起高度重视。今将微库仑法和离子色谱法用于测定土壤中 AOX,并将测定结果做比对研究,以期为土壤中 AOX 检测的标准方法建立提供支撑。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

TE XPLORER 型总有机卤素分析仪; Thermo ICS-1100 型离子色谱仪; 卤素燃烧炉, 青岛鲁海光电科技有限公司; 0.45 μm 聚碳酸酯滤膜(直径 25 mm); 抽滤过滤器。

标准土壤样品选取 GSS 系列(GSS-29~GSS-35)标准样品, 涵盖我国长江、赣江、汉水、淮河、黄河、海河和黑龙江流域, 具有广泛的代表性。活性炭(碘值 > 1 050 mg/g, 粒径 10 μm ~ 50 μm); 17 g/L 的硝酸钠贮备液; 0.85 g/L 的硝酸钠洗脱液; 4-氯苯酚(优级纯), 4-碘苯酚、4-溴苯酚、2-氟苯酚(纯度 98%), 西亚试剂; 0.002 5 mol/L 的硼砂吸收液; 氧气(纯度 > 99.99%); 氩气(纯度 > 99.99%); 去离子水。

1.2 样品采集与前处理

实际样品选取天津市河西区某建设用地土壤, 样品的采集与制备参照《土壤监测技术规范》(HJ/T 166—2004), 称取过 0.150 mm 筛的样品进行测定。样品若不能及时测定, 则于室温下避光保存, 保存时间为 30 d。

1.3 试验方法

振荡吸附: 称取 50 mg ~ 100 mg 土壤样品和 50 mg 活性炭, 置于 100 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL 硝酸钠贮备液, 置于振荡器上室温振荡约 1 h。聚碳酸酯滤膜用于振荡后的混合溶液抽滤, 用硝酸钠洗脱液洗脱后将滤膜小心折叠, 待分析。测定实验室空白样品时, 除了不向锥形瓶中加入土壤样品, 其余按试样制备相同的步骤进行。

直接氧气燃烧: 称取 50 mg ~ 100 mg 土壤样品

置于样品舟中, 放入总有机卤素分析仪自动进样器上用微库仑法测定, 或放入卤素燃烧炉燃烧并经吸收液吸收后, 用离子色谱法测定。

微库仑法: 清洗样品杯, 用氯化钠标准溶液进行滴定池电极测试。再将包裹着土壤样品的滤膜放在干净的样品杯中, 置于总有机卤素分析仪的自动进样器上, 分析测定。

离子色谱法: 将燃烧炉升温至 1 000 $^{\circ}\text{C}$, 调节氧气压力和流量计, 控制向燃烧管内套管吹氧的流量为 120 mL/min, 向外管吹氧的流量为 60 mL/min。在燃烧管出口端连接内装 10.0 mL 硼砂吸收液的气泡式吸收管, 打开燃烧管样品入口的磨砂玻璃塞, 将盛放样品的陶瓷舟推入燃烧管预热区(管口处), 停留 2 min, 然后缓慢将样品舟推入高温区, 5 min 后将其拉到样品入口, 继续吹氧 5 min。取下吸收管, 用离子色谱仪测定吸收管中的 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理条件的优化

土壤称样量、振荡吸附时间及用于洗脱无机卤素的硝酸钠贮备液体积会影响土壤中 AOX 的测定。当称样量为 50 mg 和 100 mg 时, AOX 测定值分别为 58.3 mg/kg 和 55.4 mg/kg, 明显高于称样量为 150 mg 时 AOX 的测定值 42.9 mg/kg; 当活性炭振荡吸附时间为 1.0 h 时, AOX 的测定值为 53.7 mg/kg, 高于 0.5 h 且和 1.5 h 时结果相差不大; 当硝酸钠贮备液体积为 5 mL ~ 20 mL 时, 虽能去除无机卤素, 但加入的体积过小可能会使振荡混匀不充分。故将样品前处理条件设置为称样量 50 mg ~ 100 mg, 吸附振荡时间 1.0 h, 硝酸钠贮备液加入体积为 10 mL。

2.2 土壤中 AOX 检出限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020), 分别取 7 个实验室空白样品, 用上述两种方法测定。

计算 7 次测定的标准偏差 S , 按照 $\text{MDL} = S \times 3.143$ 计算方法检出限, 得到微库仑法和离子色谱法测定土壤中 AOX 的检出限分别为 15.3 mg/kg 和 16.3 mg/kg, 离子色谱法测定 AOF、AOCl、AOBr、AOI 的检出限分别为 3.6 mg/kg、15.0 mg/kg、1.5 mg/kg、0.1 mg/kg。表明两种方法测定土壤 AOX 的检出限基本一致。

2.3 精密度与准确度

配制 1 000 mg/L 的 4-氯苯酚(以氯计)、4-溴苯酚(以溴计)、4-碘苯酚(以碘计)、2-氟苯酚(以氟计)标准溶液,准确移取 10 μ L 加入空白样品和实际土壤样品中,按 1.3 所述分别用微库仑法和离子色谱法做加标回收试验,结果见表 1。

表 1 微库仑法和离子色谱法加标回收试验结果 %
Table 1 Recovery test results by microcoulometry and ion chromatography %

化合物	微库仑法		离子色谱法	
	空白加标	样品加标	空白加标	样品加标
2-氟苯酚	—	—	74.0	71.9
4-氯苯酚	92.2	95.0	77.7	80.2
4-溴苯酚	62.5	47.8	64.8	68.8
4-碘苯酚	80.5	61.7	70.1	64.3

由表 1 可知,微库仑法测定时,4-氯苯酚的空白和样品加标回收率分别为 92.2% 和 95.0%,而 4-溴苯酚和 4-碘苯酚的加标回收率在 80% 及以下;离子色谱法测定时,4-氯苯酚、4-溴苯酚、4-碘苯酚和 2-氟苯酚的回收率范围为 64.3%~80.2%,这是由于离子色谱法前处理过程步骤较多、吸收效率低。两种测定方法都是 4-氯苯酚的回收率较高,这可能是由于 2-氟苯酚、4-溴苯酚和 4-碘苯酚的吸附效率和稳定程度不如 4-氯苯酚,同时燃烧炉的燃烧温度和时间等条件也并非是其最佳条

件所致。试验结果表明,4-氯苯酚为标准物质两种方法能够满足样品 AOX 准确测定的要求。

将微库仑法和离子色谱法用于测定某实际土壤,平行测定 6 次,微库仑法测定 AOX 的 RSD 为 7.9%,离子色谱法测定 AOF、AOCl、AOBr、AOI 和 AOX 的 RSD 为 5.4%~19.2%。虽然微库仑法相比离子色谱法测定 AOX 的稳定性更好,但两种方法都能够满足土壤样品 AOX 测定精密度的要求。

2.4 标准土壤样品中的 AOX 与卤素测定

选取 7 个 GSS 系列标准土壤,采用振荡吸附-微库仑法和振荡吸附-离子色谱法分别测定土壤中的 AOX。同时,为探究土壤中的 AOX 与卤素含量是否存在关联,使用直接氧气燃烧-微库仑法和直接氧气燃烧-离子色谱法测定这 7 个土壤中的卤素以作比对。标准土壤测定结果见表 2。

由表 2 可知,振荡吸附-离子色谱法测定 AOCl、AOBr、AOI 的总和与振荡吸附-微库仑法 AOX 测定值的相对偏差为 4.9%~14.4%,表明两种方法测定结果相差不大。振荡吸附-微库仑法 AOX 值占直接氧气燃烧-微库仑法卤素元素的比例为 5.5%~81.6%,振荡吸附-离子色谱法 AOX 值占直接氧气燃烧-离子色谱法卤素元素的比例为 32.1%~97.0%,表明在土壤中以 AOX 形式存在的卤素含量与土壤卤素总含量并无直接关系,且直接氧气燃烧-微库仑法和离子色谱法无法准确定量土壤中卤素。

表 2 标准土壤测定结果

Table 2 Determination results of soil reference materials

标准样品 编号	直接氧气燃烧- 微库仑法卤素	振荡吸附- 微库仑法 AOX	直接氧气燃烧-离子色谱法				振荡吸附-离子色谱法			
			F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	AOF	AOCl	AOBr	AOI
GSS-29	72.9	30.5	65.6	95.9	3.63	1.52	44.4	36.2	2.93	1.67
GSS-30	46.7	24.5	143	23.7	0.61	0.67	143	18.8	0.56	0.65
GSS-31	47.3	33.3	165	36.3	1.06	0.92	147	26.6	0.83	1.12
GSS-32	21.2	17.3	80.7	18.1	2.17	2.72	59.5	15.2	1.71	2.19
GSS-33	243	33.6	107	174	1.44	1.01	80.6	23.9	1.03	0.83
GSS-34	849	46.4	178	463	4.33	1.53	166	37.1	3.25	1.25
GSS-35	33.2	26.5	101	33.0	7.06	4.67	77.4	11.9	7.33	3.90

3 结语

建立了微库仑法和离子色谱法测定土壤中 AOX 的分析方法,方法检出限分别为 15.3 mg/kg 和 16.3 mg/kg,其中离子色谱法测定 AOF、AOCl、AOBr、AOI 的检出限分别为 3.6 mg/kg、15.0 mg/kg、

1.5 mg/kg、0.1 mg/kg,均能够满足土壤 AOX 的测定需求。两种方法在测定土壤的 AOX 时有较好的精密度,离子色谱法测定土壤中 AOX 的加标回收率较微库仑法低,振荡吸附-微库仑法和离子色谱法在测定实际样品 AOX 时测定结果区别不大。直

接氧气燃烧-微库仑法和离子色谱法无法准确定量土壤中的卤素。上述两种测定方法的建立为土壤 AOX 的环境监测工作的开展,以及相关标准物质的研制提供了参考依据。

[参考文献]

- [1] 生态环境部. 水质可吸附有机卤素(AOX)的测定 微库仑法: HJ 1214—2021[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2021.
- [2] 国家环境保护总局. 水质可吸附有机卤素(AOX)的测定 离子色谱法: HJ/T 83—2001[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001.
- [3] 宋冰冰, 田耘, 李仁勇, 等. 碳酸盐体系离子色谱法快速测定水体中碘化物[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(4): 50-52.
- [4] 窦艳艳, 杨丽莉, 胡恩宇, 等. 离子色谱法测定水中溴离子与碘离子[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(6): 50-52.
- [5] UNE-EN. ISO 9562—2005 Water quality-determination of adsorbable organically bound halogens (AOX) [S]. Geneva: ISO, 2005.
- [6] 吴勇民, 陈新才, 楼洪海, 等. 印染废水中可吸附有机卤素

(AOX)处理的研究进展[J]. 工业水处理, 2014(9): 6-9.

- [7] 任丽萍, 宋玉芳, 周启星. 微库仑法测定环境水体中可吸附有机卤化物[J]. 农业环境保护, 2002, 21(2): 166-168.
- [8] 胡雄星, 张文英, 韩中豪, 等. 水样中可吸附有机卤化物(AOX)的测定[J]. 中国环境监测, 2006, 22(3): 15-17.
- [9] 曹霞霓, 张立尖, 张青. 微库仑法测定水中可吸附有机卤素的改进[J]. 中国给水排水, 2007, 23(4): 79-82.
- [10] 印成, 李显芳, 张继蓉, 等. 固相萃取离子色谱法测定污水中可吸附有机卤素[J]. 广州化工, 2017, 45(18): 115-117.
- [11] 沈锦玉, 朱红梅, 孙杰. 振荡提取-离子色谱法测定纺织品中 AOX 含量的方法探讨[J]. 纺织科技进展, 2018, 207(4): 33-36.
- [12] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 制浆造纸工业水污染物排放标准: GB 3544—2008[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [13] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 纺织染整工业水污染物排放标准: GB 4287—2012[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [14] 黄芷君, 龚婷婷, 鲜敏鸣. 燃烧裂解-离子色谱法测定工业废水中的可吸附有机卤素[J]. 中国测试, 2021, 47(1): 62-67.

本栏目编辑 吴珊

(上接第 50 页)

过度分割或者阴影残留。SR 法不仅适用于清澈水体,对于浑浊水体、浅水河滩等不同水体类型也适用,更加具有普适性。当冬季太阳高度角较低时,SR 法也能够有效消除山体阴影对水体信息提取的影响。

SR 法计算过程简单,运算速度快,阈值获取容易。经过对 OLI 遥感影像进行试验,当阈值取 2.0 时,可以获得较好的效果。故而,SR 法可以实现更少的人工干预,更加适合应用于水体自动化提取、水域动态变化和洪涝的自动化监测系统。由于使用的 Landsat 8 OLI 遥感影像分辨率为 30 m,对于较小尺寸的水体,比如零星分布于乡村的堰塘沟渠可能会有遗漏。

[参考文献]

- [1] ELSAHABI M, NEGM A, TAHAN A H M H E. Performances evaluation of surface water areas extraction techniques using Landsat ETM+ data: case study Aswan High Dam Lake (AHDL) [J]. Procedia Technology, 2016, 22: 1205-1212.
- [2] 吴园玲, 赵焕, 贾兴, 等. 基于遥感方法的巢湖水华月平均强度评价方法研究[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(6): 33-36.
- [3] 崔伟, 马晓勇. 基于光谱分析的重金属污染废水遥感监测方法[J]. 环境监测管理与技术, 2022, 34(3): 53-56.

- [4] 方圣辉, 张加晋. 不同泥沙含量水体光谱特性分析[J]. 测绘地理信息, 2007, 32(6): 47-49.
- [5] 江晖. 水体信息自动提取遥感研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2006.
- [6] 魏之皓, 贾克斌, 贾晓未. 多尺度特征融合的多源异构遥感数据水体提取[J]. 遥感信息, 2021, 36(5): 41-48.
- [7] 邓开元, 任超. 多光谱光学遥感影像水体提取模型[J]. 测绘学报, 2021, 50(10): 1370-1379.
- [8] 赵紫薇. 基于 OSTU 算法利用新型水体指数进行 Landsat 数据自适应阈值水体自动提取研究[J]. 测绘与空间地理信息, 2016, 39(9): 57-60.
- [9] 张明华. 用改进的谱间关系模型提取极高山地区水体信息[J]. 地理与地理信息科学, 2008, 24(2): 14-16.
- [10] 王蕾, 黄翀, 刘高焕, 等. 基于 Landsat 8 QA 云标识的云影识别方法研究[J]. 地球信息科学学报, 2018, 20(1): 89-98.
- [11] SINGH K V, SETIA R, SAHOO S, et al. Evaluation of NDWI and MNDWI for assessment of waterlogging by integrating digital elevation model and groundwater level[J]. Geocarto International, 2015, 30(6): 650-661.
- [12] 童李霞, 燕琴, 骆成凤, 等. 基于 NDWI 分割与面向对象的水体信息提取[J]. 地理空间信息, 2017, 15(5): 57-59.
- [13] MCFEETERS S K. The use of the normalized difference water index (NDWI) in the delineation of open water features[J]. International Journal of Remote Sensing, 1996, 17(7): 1425-1432.
- [14] XU H Q. Modification of normalized difference water index (NDWI) to enhance open water features in remotely sensed imagery [J]. International Journal of Remote Sensing, 2006, 27(14): 3025-3033.