

编者按：为深入贯彻党的二十大精神和全国生态环境保护大会精神，落实2024年全国生态环境保护工作会议要求，牢固树立人才是第一资源理念，大力弘扬劳模精神、劳动精神、工匠精神，努力建设一支政治强、本领高、作风硬、敢担当的生态环境保护队伍，培养造就一批素质优良、技术过硬、本领高强的生态环境监测人才，生态环境部、人力资源社会保障部、全国总工会、共青团中央、全国妇联和市场监管总局决定共同举办第三届全国生态环境监测专业技术人员大比武活动（以下简称第三届大比武活动）。

第三届大比武活动分为生态环境监测综合比武（以下简称综合比武）和辐射监测专项比武（以下简称专项比武）。综合比武设实验分析、污染源监测、应急监测、环境空气质量自动监测四个小组，专项比武设放射化学实验分析、辐射应急监测两个小组。重点考核参赛人员的理论知识、分析测试、仪器运维和综合评价等能力。本期封面故事将围绕第三届大比武活动六个小组赛展开，对比赛项目进行介绍。

综合比武实验分析组解读

Interpretation of Experimental Analysis Group in the comprehensive competition

实验室分析作为环境监测工作中重要环节数据的“生产者”，直接决定环境监测结果是否准确，实验分析技术水平直接影响着环境监测结果的准确性，对监测结果的“真”和“准”，起着决定性作用。在往届大比武活动中，实验分析一直是比赛内容，本届大比武活动中，实验分析是综合比武中的一个赛项。本文将对实验分析组中涉及的分析项目做相应介绍，并进行赛项解读。

一、土壤中镉的定量测量

（一）镉的基本性质

镉(Cd)是银白色、有光泽的金属，具有韧性和延展性。在高温下，镉与卤族元素反应激烈，形成卤化镉；也可与硫直接化合，生成硫化镉。镉可溶于酸，但不溶于碱。镉的毒性较大，被镉污染的空气和食物对人体危害严重，且它在人体内代谢较慢，日本因镉中毒曾出现“痛痛病”。

镉主要以硫镉矿的形式赋存于锌

矿、铅锌矿、铜铅锌矿石中。镉资源主要分布在澳大利亚、美国、中国、加拿大、哈萨克斯坦、墨西哥、秘鲁、日本、俄罗斯、德国、印度等国。中国探明镉矿资源占世界镉矿资源总量的20%以上,居世界第一位,主要分布在云南、四川、广东、湖南、广西、甘肃等省(区)。云南镉资源储量占中国镉资源总储量的50%左右。由于镉通常伴生于铅、锌、铜矿中,因此镉矿的资源潜力取决于铅锌矿的资源潜力。

蓄电池生产是镉的最大消费领域,占镉总消耗量的70%以上。镉用于钢、铁、铜、黄铜和其他金属的电镀。镉作为合金基本组元能配成很多合金,如特殊的易熔合金、耐磨合金、钎料合金,可用作钢结构的电镀防腐层、原子反应堆控制棒、光电池和制造颜料、塑料稳定剂、电工触头材料、钎料、印刷电路板、光学玻璃、荧光粉等。镉化合物还可用于杀虫剂、杀菌剂、油漆等制造业。在颜料生产、陶瓷制造等领域,镉都发挥着重要作用。

(二) 土壤中镉的分析方法

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)作为土壤中元素测量的利器,具有线性范围宽、分析速度快、灵敏度高、可多元素同时测定等优点,广泛应用于中国、美国、欧洲等国家和地区的标准体系中。我国已经颁布了ICP-MS测定水、气和固体废物中多种元素的标准方法,主要有《土壤和沉积物 19种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 1315—2023)、

《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 766—2015)、《土壤和沉积物 12种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》(HJ 803—2016)等。

二、水中有机氯农药(六六六)的定量测量

(一) 有机氯农药的基本性质

大多数有机氯农药(Organochlorine Pesticides, OCPs)为白色或淡黄色结晶或固体,不溶或微溶于水,易溶于脂肪及大多数有机溶剂,挥发性小,化学性质稳定,与酶和蛋白质有较高亲和力,在生物体内的富集作用极强。常见的OCPs具有如下特性:蒸气压低,挥发性小,会在环境中长时间存在;通常是疏水性的脂溶性化合物,在水中的溶解度较低;易吸附在颗粒上,尤其是易吸附在有机质含量丰富的土壤中,其滞留期可长达数年;进入动、植物体内消失缓慢,尤其是结构较为稳定的氯苯,不易为生物体内的酶系降解;在环境中发生氧化还原反应后的产物,也存在残留毒性,如DDT(1,1,1-三氯-2,2-双(对氯苯基)乙烷)的还原产物DDD【1,1-二氯-2,2-双(对氯苯基)乙烷】、环戊二烯类的环氧衍生物、DDT的脱氯化氢产物DDE【1,1-二氯-2,2-双(对氯苯基)乙烯】等。

尽管我国和世界上大多数国家已经停止生产和使用高毒性的OCPs,但曾经长期大量的使用使得



OCPs还将在环境中转化、残留相当长的一段时间。目前,在土壤、大气、水体、底泥等各类环境介质甚至动物和人体中均检出了OCPs,对全球生态安全及人类健康构成了风险。

(二) 有机氯农药的分析方法

目前,对于OCPs含量的测定普遍采用气相色谱法和气相色谱质谱法,气相色谱法通过配置电子捕获检测器(ECD)进行测定,该检测方法简便、仪器普及率高,但是干扰因素较多。质谱法(MS)采用选择性离子监测模式(SIM)进行化合物的定量分析,既降低了定量分析对分离度的要求,也提高了灵敏度,应用较为普遍。我国关于水中OCPs的环境监测标准主要有《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 699—2014)、《水质 六六六、滴滴涕的测定 气相色谱法》(GB 7492—1987)等。

三、水中硫化物的定量测量

(一) 硫化物的基本性质

天然水中一般不含硫化物,地下水(特别是温泉水)及生活污水,通常含有硫化物,如硫磺泉等。当大量生活污水排入水系或下水道,由于含硫有机物受微生物作用而分解出硫化物,所释放出的硫化氢是造成管道维修工人丧命的主要罪魁祸首。某些工业废水如石油炼制、人造纤维、印染、制革、炼焦、造气、选矿和造纸等产生的废水中,亦可发现含硫有机物。在厌氧菌的作用下,硫酸盐亦可还原成硫化物。

水中存在的硫化物,包括溶解性的 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} ,存在于悬浮物中的可溶性硫化物、酸可溶性金属硫化物,以及未电离的有机、无机硫化物。当用絮凝沉淀法把悬浮固体除去之后,剩余的为溶解的硫化物。通常测定的水中硫化物是指溶解的 H_2S 和 S^{2-} ,以及酸溶性金属硫化物。

水中的硫化物易逸散于空气中,产生臭味,且毒性很大。它可与人体细胞色素、氧化酶及该类物质中的二硫键作用,影响细胞氧化过程,造成细胞组织缺氧,危及人的生命。水中硫化氢会消耗水中的氧气,导致水生生物死亡。硫化氢除自身能腐蚀金属外,还可被污水中的微生物氧化成硫酸,进而腐蚀下水道等。因此,硫化物是衡量水体污染的一项重要指标。

(二) 水中硫化物的分析方法

水中硫化物的分析方法,主要有流动注射分析(FIA)-化学发光法、FIA-电化学法、离子色谱-电化学法等,这些方法的应用与发展不仅提高了测定方法的灵敏度和选择性,同时也提高了操作的自动化程度。关于硫化物的测定分析方法有许多种,离子选择电极法适用于现场采样测定;气相分子吸收光谱法、薄膜扩散梯度技术和流动注射法适用于实验室分析,但需要使用大型仪器;碘量法的检出限较高,适用于分析硫化物浓度比较高的样品;直接显色分光光度法操作过程繁琐,误差较大,使用较少;亚甲基蓝分光光度法因为具有灵敏度高、简单、快速等优点,得到了广泛的应用。我国关于水中硫化物的环境监测标准主要有《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(HJ 1226—2021)、《水质 硫化物的测定 碘量法》(HJ/T 60—2000)、《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ 200—2023)等。

四、实验分析组解读

综合比武实验分析组分为前置分析项目比武和现场操作项目比武两个部分。前置分析项目侧重考察实验室的综合分析测试能力,全面反映实验室日常分析技术水平。从实验室分析常见的水、土壤等监测领域的需求出发,结合我国环境领域关注的热点,并考虑各级监测站的装备情况和技术能力现状,选取适合的指标作为前置分析项目,如选取土壤中镉和水中有机氯农药(六六六)作为前置分析项目,依据《土壤和沉积物 19种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 1315—2023)和《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 699—2014)进行测定。

现场操作项目依据《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(HJ 1226—2021),采用比色法对水中硫化物进行测定。水中硫化物是支撑水环境管理的重要指标,是地表水、地下水考核的项目,通过大比武活动,能够充分考察竞赛人员的基本操作技能,进一步提升全国监测队伍的技术水平。

2024年9月24—25日,全国31个省(区、市)和新疆生产建设兵团共32支代表队,圆满完成两个前置分析项目比武。

(本文由中国环境监测总站提供)