

自动在线监测仪测定地表水中 19 种挥发性有机物的适用性探讨

叶露¹, 俞华明¹, 邵菁菁¹, 阮育淑¹, 周轶慧^{2,3}

(1. 上海嘉定区环境监测站, 上海 201822; 2. 同济大学环境科学与工程学院长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 3. 同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:通过测定标准样品和实际样品,对自动在线监测仪测定地表水中 19 种挥发性有机物(VOCs)的适用性进行了探讨。结果表明,自动在线监测仪测定 19 种 VOCs 的检测限为 0.02 ~ 0.11 $\mu\text{g}/\text{L}$,相关系数 > 0.995,相对标准偏差为 1.2% ~ 3.6% ($n=6$),加标回收率为 91.9% ~ 102%,精密度和准确度良好,可以满足地表水痕量 VOCs 的测定需求。因干扰物的存在,在线仪器无法准确定性或定量某些目标物,特别是低沸点、出峰早的二氯甲烷和氯仿。从在线仪配置角度剖析了在线仪器测定不准确的原因,提出,通过测试复杂标准样品,建立备用色谱程序和建设超标留样系统,提升自动在线监测仪定性的准确性。

关键词:挥发性有机物;自动在线监测仪;气相色谱-质谱联用仪;地表水

中图分类号:X853

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2019)01-0026-06

Discussion on the Suitability for Determination of 19 Kinds of Volatile Organic Compounds in Surface Water by Automatic On-line Monitor

YE Lu¹, YU Hua-ming¹, TAI Jing-jing¹, RUAN Yu-shu¹, ZHOU Yi-hui^{2,3}

(1. Jiading District Environmental Monitoring Station, Shanghai 201822, China; 2. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment <Ministry of Education>, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Through the determination of standard and actual samples, the suitability for determination of 19 kinds of volatile organic compounds (VOCs) in surface water by automatic on-line monitor was discussed. The result showed that the detection limits of 19 kinds of volatile organic compounds by automatic on-line monitor were 0.02 ~ 0.11 $\mu\text{g}/\text{L}$, the correlation coefficients of calibration curve were more than 0.995, the relative standard deviations were 1.2% ~ 3.6% ($n=6$), the recoveries were 91.9% ~ 102%. The precision and accuracy were good that automatic on-line monitor can meet the need of the determination of trace VOCs in surface water. Because of the presence of interference, automatic on-line monitor can not accurately qualify or quantify certain components, such as dichloromethane and chloroform, which had low boiling point and short retention time. For testing complex standard samples, setting up standby chromatographic procedures and building a sample retention system, the qualitative accuracy can be improved, and the accuracy of data can be improved.

Key words: Volatile Organic Compounds; Automatic on-line monitor; GC-MS; Surface water

世界卫生组织将挥发性有机物(VOCs)定义为熔点低于室温、沸点范围为 50 ~ 260 $^{\circ}\text{C}$ 的挥发性有机化合物的总称。VOCs 种类繁多,是重要的化工原料、中间体和有机溶剂,广泛应用于化工、医药、农药等行业。在我国地表水环境质量标准中,集中式饮用水水源地特殊项目中 VOCs 占 27 种^[1]。

2005 年,原国家环境保护部对全国 56 个城市 206 个集中式饮用水水源地的有机污染物监测表

收稿日期:2018-06-29;修订日期:2018-07-19

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项基金资助项目(2017ZX07201004)

作者简介:叶露(1982—),女,工程师,硕士,从事环境监测工作。

明^[2]:水源地受到 132 种有机污染物污染,其中检出率较高的化合物中有 3 种是 VOCs,因此对生活饮用水中 VOCs 进行监测十分必要。

2008 年起,原国家环境保护部将地表水中有机物的测定列入每月常规监测项目,目前各级环境监测站对于饮用水水源中 VOCs 的例行监测,主要参照《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 639—2012)^[3],使用配备有吹扫捕集装置的台式气相色谱-质谱仪(GC-MS)进行监测分析。由于现场条件限制,GC-MS 尚未普遍应用于在线监测中。现通过仪器性能测试、标准样品测试、实际样品测试等方式,对自动在线监测仪性能进行考察,并针对其在实际应用中遇到的问题,分析测定结果不准确的原因和改进建议,以期提高在线监测仪测定 VOCs 的准确度和精密密度。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

CMS 5000 型 VOCs 自动在线监测仪(美国 INFICON 公司,以下简称“在线仪”);DB-1 毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 4.0 μm,美国 INFICON 公司);DB-624 毛细管色谱柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm,美国 Agilent 公司);4552/4660 型吹扫捕集仪(美国 OI 公司);7890 A 型气相色谱仪(美国 Agilent 公司);5975 C 型质谱仪(美国 Agilent 公司)。

1.2 仪器分析条件

1.2.1 自动在线监测仪

吹扫时间 20 s,脱附时间 0.5 min;脱附后样品经气相色谱分离,利用微氩电离检测器(MAID)检测,标准谱图保留时间定性,外标法定量;升温程序:60 ℃(1 min)→4 ℃/min→90 ℃→6 ℃/min→135 ℃→20 ℃/min→200 ℃(0.75 min),溶剂延迟时间 15 s。

1.2.2 实验室仪器

吹扫时间 11 min,吹扫管温度 60 ℃,脱附时间 1 min,脱附温度 180 ℃。

气相色谱条件:高纯氮气为载气,恒流模式(2.0 mL/min),分流比 20:1;升温程序:35 ℃(2 min)→5 ℃/min→120 ℃→10 ℃/min→220 ℃(2 min),溶剂延迟时间 8 min;质谱扫描质量范围 35~550 amu,扫描模式为全扫描。

1.3 试剂

VOCs 标准样品 A 为 19 种化合物 VOCs 混标(1 000 mg/L,溶剂甲醇,美国 O2Si 公司)。组分包括:二氯甲烷、反-1,2-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、氯仿、苯、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、1,2-二氯丙烷、甲苯、四氯乙烯、氯苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、异丙苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯。A 样原液用空白纯水稀释 1 000 倍得到 A 样标准中间液,A 样标准中间液按照需求配制为质量浓度为 0~20 μg/L 的标准使用液,经在线仪测定得到在线仪校准曲线。

VOCs 标准样品 B 为 28 种化合物 VOCs 混标(100 mg/L,溶剂甲醇,美国 O2Si 公司)。组分除 A 样中 17 种(不含 1,2-二氯丙烷和异丙苯)外,还包括:氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、二氯溴甲烷、二溴氯甲烷、溴仿、1,2,4-三氯苯、六氯丁二烯、1,2,3-三氯苯、1,3,5-三氯苯。

VOCs 标准样品 C 为 56 种化合物 VOCs 混标(2 000 mg/L,溶剂甲醇,美国 O2Si 公司)。组分除 B 样中 28 种外,还包括:氯乙烯、氯丁二烯、1,2-二氯丙烷、氯溴甲烷、1,1-二氯丙烯、二溴甲烷、顺-1,3-二氯丙烯、反-1,3-二氯丙烯、1,1,2-三氯乙烷、1,3-二氯丙烷、二溴乙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、异丙苯、1,1,2,2-四氯乙烷、溴苯、1,2,3-三氯丙烷、正丙苯、2-氯甲苯、1,3,5-三甲苯、4-氯甲苯、叔丁基苯、1,2,4-三甲苯、异丁基苯、1,3-二氯苯、对甲基异丙苯、正丁苯、1,2-二溴-3-氯丙烷、萘。C 样原液用甲醇稀释 1 000 倍得到 C 样标准中间液,C 样标准中间液按照需求配制为质量浓度为 0~20 μg/L 的标准使用液,经实验室仪器测定得到校准曲线。

甲醇(农残级,德国默克公司)。空白纯水使用氮气吹扫 30 min,空白中目标物无检出。

2 实验方案

实验分为 3 个部分:一是仪器性能测试,采用 A 样配制标准溶液,稀释至质量浓度为 10.0 μg/L(A'样),在线仪上按照《地表水自动监测技术规范(试行)》(HJ 915—2017)^[4]要求进行仪器性能测试。二是标准样品测试,将标准样品 B 稀释至质量浓度为 10.0 μg/L(B'样),将标准样品 C 稀释至质量浓度为 1.0 μg/L(C'样),B'样和 C'样分别测定 3 次取平均值。使用在线仪测定稀释

用纯水,检出纯水中二氯甲烷质量浓度为 $0.06 \mu\text{g/L}$,其余目标物未检出。三是实际地表水样品测试。现场采集上海市嘉定区的蒲华塘华亭取水口实际水样,分别采用在线仪现场测定和送实验室测定进行比较。

3 结果与讨论

3.1 仪器性能测试

实验室仪器按照《HJ 639—2012》^[3]建立测试方法,方法检出限为测定 7 次取样量为 25 mL 全扫描模式下质量浓度为 $2 \mu\text{g/L}$ 的空白加标样品(C 样稀释样),按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)^[5]计算其方法检出限。连续测定 6 个 VOCs 质量浓度分别为 5 和 $10 \mu\text{g/L}$

的空白加标样,得到精密度。测定 2 次添加质量浓度为 $10 \mu\text{g/L}$ 空白加标样品的加标回收率,得到准确度。

在线仪的方法检出限为测定 7 次取样量为 2 L 质量浓度为 $1 \mu\text{g/L}$ 的空白加标样品(A 样稀释样),计算其方法检出限。连续测定 6 个质量浓度为 $10 \mu\text{g/L}$ 的空白加标样,得到精密度。测定质量浓度为 $10 \mu\text{g/L}$ 空白加标样品的加标回收率,得到准确度。

实验室仪器和在线仪性能测试结果见表 1,在线仪的方法检出限、精密度和准确度结果与许秀艳^[6]等得出的结果相当。结果表明,在线仪可满足地表水痕量 VOCs 的测定需求,与实验室方法相比,具有更高的灵敏度和更低的方法检出限。

表 1 实验室仪器和在线仪性能测试结果

目标物	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定下限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	校准曲线		相对标准 偏差/%	加标回 收率/%
			线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相关系数		
1#二氯甲烷	0.06	0.24	0.5~20	0.999 7	1.9	95.8
2#反-1,2-二氯乙烯	0.05	0.20	0.5~20	0.997 5	1.4	98.5
3#顺-1,2-二氯乙烯	0.04	0.16	0.5~20	0.999 7	1.8	96.3
4#氯仿	0.02	0.08	0.5~20	0.999 7	2.1	97.1
5#1,2-二氯乙烷	0.04	0.16	0.5~20	0.999 9	2.4	91.9
6#苯	0.03	0.12	0.5~20	0.998 0	1.4	98.8
7#1,2-二氯丙烷	0.04	0.16	0.5~20	0.999 7	3.6	94.7
8#三氯乙烯	0.02	0.08	0.5~20	0.998 8	2.2	101.0
9#甲苯	0.06	0.24	0.5~20	0.997 7	1.5	102.0
10#四氯乙烯	0.04	0.16	0.5~20	0.998 2	1.5	102.0
11#氯苯	0.05	0.20	0.5~20	0.999 4	1.8	97.0
12#乙苯	0.05	0.20	0.5~20	0.998 9	1.2	98.5
13#/14#对/间二甲苯	0.11	0.44	0.5~20	0.995 9	1.3	96.5
15#苯乙烯	0.03	0.12	0.5~20	0.999 7	1.7	95.0
16#邻二甲苯	0.03	0.12	0.5~20	0.999 1	1.9	98.3
17#异丙苯	0.07	0.28	0.5~20	0.998 8	1.5	100.0
18#1,4-二氯苯	0.04	0.16	0.5~20	0.999 8	2.3	94.5
19#1,2-二氯苯	0.05	0.20	0.5~20	0.999 9	2.4	94.2
在线仪范围	0.02~0.11	0.08~0.44	0.5~20	>0.995	1.2~3.6	91.9~102
GC-MS 范围	0.12~1.67	—	1~20	>0.999	0.3~4.6	72.1~112

3.2 标准样品测试

在市售标准品中,B 样和 C 样的 VOCs 种类较全面,可以反映在线仪可能存在的干扰风险。实验选择中浓度水平 ($10.0 \mu\text{g/L}$) 和低浓度水平 ($1.0 \mu\text{g/L}$) 标样进行测定,考察在线仪在不同浓度水平下的精密度。

图 1 为 A' 样、B' 样和 C' 样的标准谱图,在本实验选定的色谱条件下,在线仪对 A' 样除 1,2-

二氯丙烷和异丙苯以外的其余 17 种组分均实现了完全分离,定性结果准确,间/对二甲苯(13#和 14#)无法分离。鉴于文献[1]中只对水中二甲苯总量给出限值,所以 2 个二甲苯出峰完全重合并不影响地表水 VOCs 监测需求。对组分复杂的 B' 样和 C' 样,在线仪识别出 B' 样中不含 1,2-二氯丙烷和异丙苯,但无法实现所有组分完全分离。

由图 1 可见,出峰早的目标物受干扰明显。

B' 样中二氯甲烷(1#)出峰处有其他杂峰, 氯仿(4#)与前一个化合物没有实现完全分离, 1,4-二氯苯(18#)出峰前后均有杂峰, 峰型不佳。C' 样中

二氯甲烷(1#)可见明显拖尾, 氯仿(4#)和 1,4-二氯苯(18#)出峰前有杂峰, 图中 19 种 VOCs 序号对应的名称参照表 1。

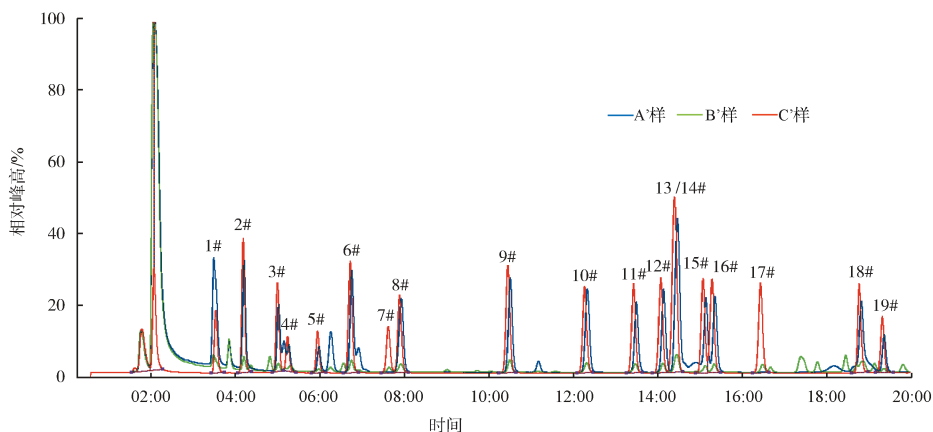


图 1 A' 样、B' 样和 C' 样标准谱图

表 2 列出在线仪测定 A' 样、B' 样和 C' 样平均值与配制值相对误差。B' 样和 C' 样中相对误差 ≤ 30% 的目标物分别占比 88% 和 61%, C' 样中 78% 的目标物相对误差 ≤ 50%。其中 B' 样和 C' 样的二氯甲烷测定结果的相对误差分别为 356% 和 332%。C' 样中氯仿相对误差为 -73%, 1,4-二氯苯测定结果相对误差为 94%。B' 样和 C' 样的三氯

乙烯测定结果的相对误差分别为 51% 和 42%。

按出峰时间, 分析可能干扰二氯甲烷、氯仿、1,4-二氯苯和三氯乙烯的化合物。二氯甲烷干扰可能来自氯乙炔、氯丁二烯或 1,1-二氯乙烯。氯仿干扰可能来自氯溴甲烷或 1,1,1-三氯乙烯。1,4-二氯苯可能受异丙基甲苯干扰。三氯乙烯干扰可能来自二氯溴甲烷。

表 2 在线仪标样测定结果^①

目标物序号	A' 样		B' 样		C' 样	
	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对 误差/%	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对 误差/%	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对 误差/%
1#	11.6	16	45.6	356	4.32	332
2#	10.0	0	11.9	19	1.14	14
3#	10.8	8	11.3	13	0.967	-3
4#	10.8	8	13.0	30	0.275	-73
5#	14.9	49	11.1	11	1.10	10
6#	10.1	1	11.7	17	0.952	-5
7#	11.9	19	—	—	1.55	55
8#	10.3	3	15.1	51	1.42	42
9#	10.5	4	11.8	18	1.39	39
10#	9.9	-1	12.1	21	1.24	24
11#	10.9	9	11.3	13	1.36	36
12#	10.7	6	11.9	19	1.16	16
13#/14#	22.2	11	23.8	19	2.44	22
15#	11.1	11	10.7	7	0.744	-26
16#	11.1	11	11.3	13	1.00	0
17#	11.4	14	—	—	1.05	5
18#	11.5	15	12.6	26	1.94	94
19#	12.1	21	10.8	8	0.869	-13

①: 19 种 VOCs 目标物序号对应的名称参照表 1。

3.3 实际样品测试

在线仪对上海市嘉定区的蒲华塘华亭取水口实际水样进行测定,在取水口每天采集 4 个水样,连续采集 5 d,共 20 个水样,测定 19 种 VOCs,其中检出 9 种,结果见表 3。

由表 3 可见,检出物平均质量浓度为 0.03 ~ 1.89 $\mu\text{g/L}$ 。其中二氯甲烷平均质量浓度为 0.68 $\mu\text{g/L}$,检出率 100%。1,2-二氯乙烷平均质量浓度为 0.63 $\mu\text{g/L}$,检出率 95%。甲苯平均质量浓度 0.10 $\mu\text{g/L}$,检出率 95%。

表 3 在线仪实际水样中 9 种检出 VOCs 测定结果^① ($n=20$)

水样编号	目标物序号								
	1#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	13#/14#
1	0.14	—	—	0.13	—	—	—	0.13	—
2	0.43	—	0.07	0.34	—	—	—	0.08	—
3	0.49	—	0.07	0.38	—	—	—	0.07	—
4	0.32	—	—	—	—	—	—	0.07	—
5	0.54	—	—	0.31	—	—	0.03	0.08	—
6	0.62	—	—	0.32	—	—	—	0.20	0.12
7	0.64	—	—	0.34	—	—	—	—	—
8	0.63	—	—	0.37	—	—	—	0.10	—
9	0.62	—	—	0.38	—	—	—	0.09	—
10	0.63	—	—	0.36	—	—	0.04	0.09	—
11	0.26	—	—	0.15	—	—	—	0.17	—
12	0.57	—	—	0.38	0.04	—	—	0.10	—
13	0.61	—	0.08	0.35	0.04	—	—	0.10	—
14	0.63	—	—	0.39	0.04	—	—	0.09	—
15	0.72	—	—	0.43	0.07	—	—	0.12	—
16	0.21	—	—	0.22	—	—	—	0.12	—
17	1.36	—	0.18	1.89	—	0.28	—	0.07	—
18	1.38	0.04	0.16	1.86	—	0.28	—	0.07	—
19	1.38	—	0.16	1.80	—	0.29	—	0.06	—
20	1.32	—	0.16	1.63	—	0.25	0.08	0.07	—

① 9 种 VOCs 目标物序号对应的名称参照表 1。

实际水样在实验室仪器上只检出二氯甲烷,其余 VOCs 均未检出。

4 在线仪实际应用中的问题与建议

4.1 在线仪实际应用中的问题

从在线仪配置角度剖析,测定结果不准确的原因主要有以下 3 个方面:

(1) 在线仪配备的气相色谱柱分离能力有限。在线仪使用的 DB-1 毛细管色谱柱为非极性柱,对极性目标物峰易拖尾。在线仪色谱柱长 30 m,对低沸点化合物的分离时间太短,对极性相近的化合物分离能力不足,因而目标物定性和定量时受干扰不准确。如二氯甲烷极性、沸点低,用在线仪测量出峰早、分离度差,且极易受到极性相近化合物的干扰。

(2) 在线仪配备非选择性的微氩电离检测器(MAID)^[7],其工作原理为以氩气作为载气,以镍

(Ni-63)作为放射源,当氩气流过检测器时,氩原子能至激发态,当有机物分子进入检测器后与激发态氩碰撞。碰撞过程中能量转移给有机物分子,有机物被电离,在检测器电场中电离后有机物产生电流,被放大和记录,得到色谱峰。氩的激发能为 11.7 eV,所以电离势 < 11.7 eV 的有机物均可以被微氩电离检测器检测到,属于非选择性检测器。在线仪对目标物的定性依据为标准样品保留时间和色谱分离情况。一旦色谱分离受到干扰,就会导致测定结果产生偏差,进而影响定量和定性结果的准确性。

(3) 在线仪程序初始升温条件过高。初始温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,对于低沸点目标物过高,影响分离效果。

4.2 在线仪实际应用中的建议

在线监测设备的定位与实验室分析仪器不同,要求也不尽相同。实验室分析仪器以准确定性定

量为第一要求。在线仪不仅需要较强的定性定量能力,还应满足实时在线、有限分析周期和野外稳定运行等要求。在线仪选择分析技术时,在色谱柱、程序升温条件及检测器选择方面受到制约^[5]。此外,作为仪器应用方,还要考虑在线监测数据的应用。选择默认色谱条件,便于全国范围内各个监测站点 VOCs 在线监测数据的横向比较,因此,推荐使用本实验采用的在线仪默认色谱条件。

但在实际监测工作中,水中 VOCs 的种类会超出地表水标准中涉及的 VOCs 目标物。在线仪在实际应用时存在假阳性和定量不准的风险,可从以下几个方面改进:

(1) 测试多种 VOCs 标准品,帮助在线仪查找日常工作条件下定性定量的风险点。后期还可测试含卤素 VOCs 和苯系物类 VOCs 等针对性更强、分类更细的 VOCs。

(2) 在在线仪上建立针对高频检出物的备用色谱条件,一旦检测到浓度较高或超标的情况,可及时用在线仪测定以防误判。

(3) 建设在线设备超标留样系统,便于送实验室确认,用实验室仪器能够准确定性定量的优势,弥补在线监测仪的不足。

此外,随着“水十条”的颁布,VOCs 在线监测仪需求量会不断增长,对在线仪测试的精密度和准确度要求也不断提升,从仪器开发的角度分析,应通过使用双柱(如极性更强的色谱柱 DB-624 等)或双检测器等方式,从根本上提升在线仪性能,进而提高定性的准确度。

5 结语

在线仪的灵敏度、方法检出限、准确度和精密度符合在线监测要求,可满足地表水中痕量 VOCs 的检测需求。且可以做到实时监控,有效预警预报环境状况,符合未来环境监测发展趋势。上海市嘉定区的蒲华塘华亭取水口实际水样中检出 9 种 VOCs,检出物平均质量浓度为 0.03 ~ 1.89 $\mu\text{g/L}$,其中二氯甲烷、1,2-二氯乙烷和甲苯检出率均 $\geq 95\%$ 。在线仪对低沸点、出峰早的 VOCs 测定结果准确性较差,在地表水数据审核中应重点关注二氯甲烷和氯仿。

[参考文献]

- [1] 环境保护部. 地表水环境质量标准: GB 3838—2002 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [2] 郑丙辉, 付青, 刘琰. 中国城市饮用水源地环境问题与对策 [J]. 环境保护, 2007, 381(19): 59-61.
- [3] 环境保护部. 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法: HJ 639—2012 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [4] 环境保护部. 地表水自动监测技术规范(试行): HJ 915—2017 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [5] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [6] 许秀艳, 朱擎, 谭丽, 等. 水中挥发性有机物的分析方法综述 [J]. 环境科学, 2011, 12(32): 3606-3612.
- [7] 张奇磊, 李燕萍, 李春玉. 常州饮用水源地挥发性有机物预警监控和健康风险评估研究 [J]. 环境科学与管理, 2016(1): 86-89.
- [6] 王婷, 王静, 孙红文, 等. 天津农田土壤镉和汞污染及有效态提取剂筛选 [J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(1): 119-124.
- [7] 张羽, 成杰民. PAN 分光光度法测定潮土有效态钒的提取条件筛选 [J]. 贵州农业科学, 2014, 42(5): 137-139.
- [8] 王晓丽, 崔建宇, 唐傲寒, 等. ICP-AES 法测定模拟 M3 土壤浸出液中养分的最佳条件研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(9): 2564-2666.
- [9] 靳霞, 王莉. M3 法测定土壤有效态 Cd, Cr, Pb 和 Ni [J]. 中国环境监测, 2013, 29(4): 116-124.
- [10] 郝冠军, 周建强, 方海兰, 等. AB-DTPA 法测定我国典型土壤多元有效态含量的适用性分析 [J]. 上海农业学报, 2016, 32(6): 100-107.
- [11] 孙鸣镛, 方海兰, 郝冠军, 等. AB-DTPA, CaCl₂-DTPA 两种方法分析土壤 8 种元素的有效态含量 [J]. 土壤与作物, 2014, 3(2): 50-55.
- [12] 刘肃, 李西开. Mehlich3 通用浸提剂的研究 [J]. 土壤学报, 1995, 32(2): 132-141.
- [13] ZHANG M, ZHOU C, HUANG C. Relationship Between Extractable Metals in Acid Soils and Metals Taken Up by Tea Plants [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2004, 37(3): 347-361.
- [14] 刘妹, 顾铁新, 程志中, 等. 10 个土壤有效态成分分析标准物质研制 [J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 536-544.

(上接第 25 页)