

实用新型专解决小进样量型号仪器的包样难题

王巧环

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 水质检测的数据质量是反映其安全等级数据可靠性的关键保障。只有在全面覆盖的质量控制体系框架下实施监测, 获得的数据才能真实、客观反映水质问题, 尤其开展复杂基质条件下痕量有毒有害污染物分析、青藏高原等极端环境中超痕量污染物分析时, 全面、严格的质量控制体系建设尤为重要

关键词: 水质检测;分析实验室

1 专业技术成果介绍

元素分析仪和液相色谱-串联质谱仪是生态要素分析实验室的重要分析仪器。本案例中, 在元素分析仪的应用上, 通过发明一套实用新型专利来解决小进样量型号仪器的包样难题, 利用元素分析仪研究了同步测定土壤总氮和有机碳的方法及改进了元素分析仪-银杯消解法测定土壤和沉积物有机碳元素的方法; 在液相色谱-串联质谱技术的研究中, 开发了一种在线固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定地表水中 8 种全氟化合物的方法。

1.1 元素分析仪包样辅助工具研制

德国 ELEMENTAR 公司 vario EL III 型元素分析仪是小进样量仪器, 样品称样量在 50mg 以下, 称样天平为百万分之一天平, 样品需要用锡舟或锡杯包样。仪器配备的样品勺为平勺, 而锡舟和锡杯都比较小, 装样进锡舟或锡杯时容易撒出。仪器厂家的包样方式是在纸张上进行操作, 样包不能固定。但用来包样的锡舟、锡杯轻小而软容易变形和破损, 而锡舟、锡杯包样要求样包包裹严实、无空隙、四周及表面平整、体积尽量小, 因此手工包样难度较大, 新使用者(流动科研人员)包样成功率低及样包质量较差, 容易损失样品导致实验数据缺失或失真, 并且浪费昂贵的耗材; 即使经过数小时的学习, 以上问题对新使用者仍然解决。针对以上不足, 研制的一套包样的辅助工具, 包括模板、镊子、勺、铲等共 8 件(图 1), 适用于小量样品的量取和锡舟、锡杯包样。其中样品勺的取样头为沟槽形状, 具有灵活量取微量样品及方便将样品装入小体积锡舟或锡杯的特点。包样方式分为两种方式, 一种方式是锡舟包样, 另一种方式是锡杯包样。锡舟包样时利用模板的长方形固定槽固定锡舟配合相应的镊子和按压工具(长方杵勺或长方杵铲), 在锡舟中加入适合的样品量后在固定槽中先将锡

舟四周封口，将样品按压在模板底板上，然后打开模板盖，在底板上折叠、按压成紧实规整的小体积样品包，即可完成锡舟包样程序；锡杯包样相比锡舟更简单一些，利用模板的圆形固定槽固定锡杯并配合圆杆弯头镊子，以圆杆一端按压锡杯进行封口和将样品按压到模具底板，随后用镊子整理样包形状并用模具盖板按压样品包使样包紧实，包出的样包通常接近圆饼形。

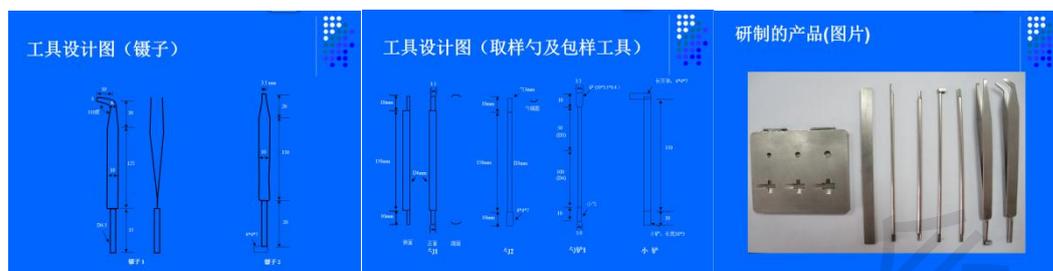


图1 设计图纸及产品

采用本套工具的优点：（1）节约包样时间；（2）提高称样准确度和减少称样难度；（3）减少样品浪费。本套工具获得了实用新型专利一项（图2）。

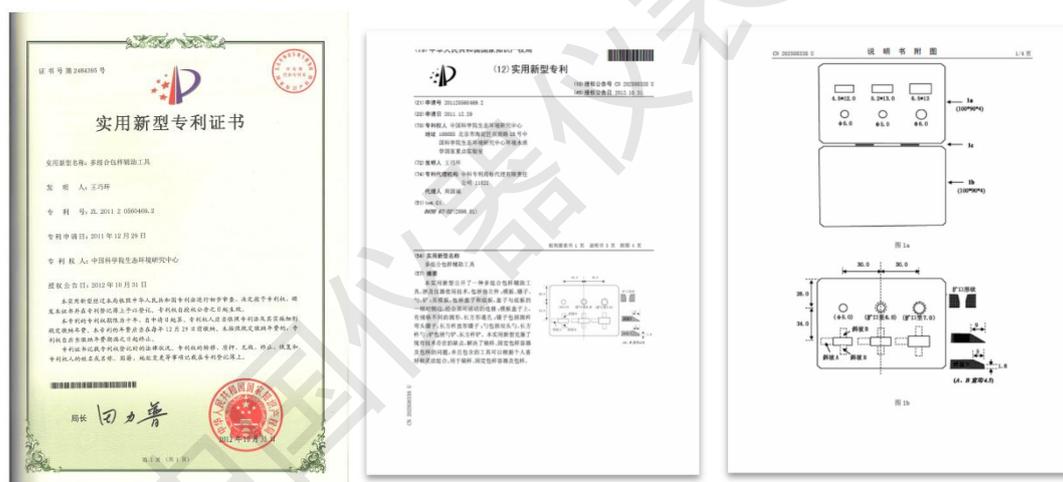


图2 专利证书

1.2 土壤中全氮和有机碳元素分析仪同步测定技术

土壤氮素和有机质是土壤的重要组成部分，了解土壤全氮和有机质对研究与土壤依存的生物与环境的生态关系有及其重要的作用。

现有测定土壤全氮和有机碳的技术主要以容量法及比色法为主，这些方法使用的器皿、试剂和步骤都比较多，而且使用的试剂容易污染环境，并且不能够同步测定，测定过程较为耗时。

为了解决元素分析仪同步测定总氮及有机碳的问题，本研究分别对酸性土壤及石灰性土

壤的总氮和有机碳测定方法进行了探索，采用不同酸度的 HCl 预处理土壤，以去除无机碳保留有机碳和全氮（图 3,4），最后利用 Vario EL III 元素分析仪以 CN 模式进行测定，实现土壤全氮及有机碳同步测定。本技术已经公开发表了论文“元素分析仪同时测定土壤中全氮和有机碳.分析试验室，2013,32(10):41-45.”并已经应用到实际工作中。

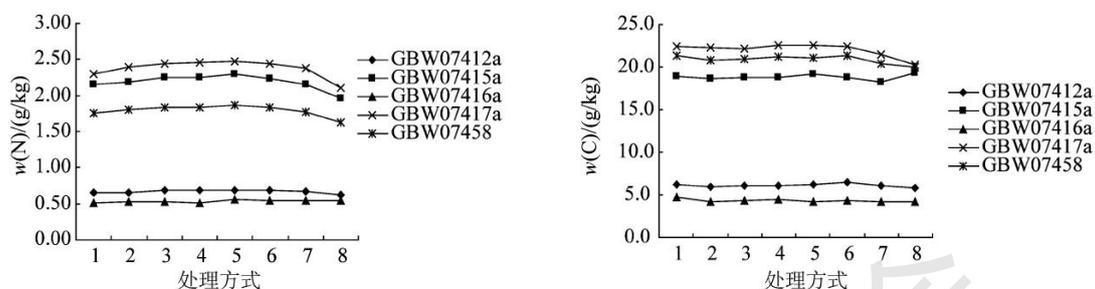


图 3 不同酸度 HCL 处理后酸性土壤 N,C 值

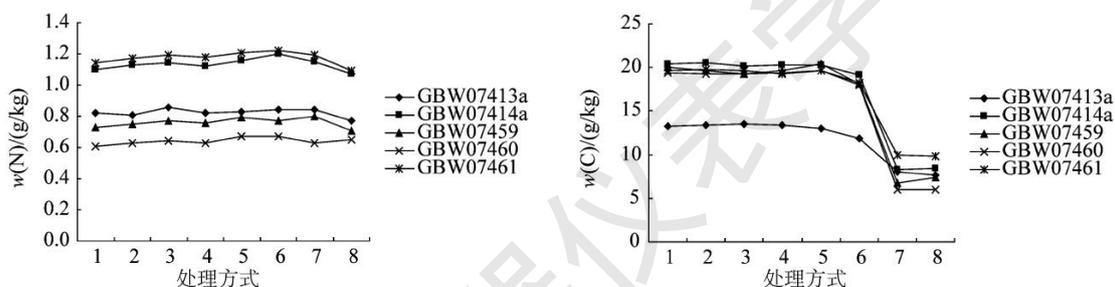


图 4 不同酸度 HCL 处理后碱性土壤 N,C 值

1.3 元素分析仪-银杯消解法测定土壤和沉积物有机碳元素的方法改进

元素分析仪和 TOC 仪都可以通过对土壤样品进行前处理后测定土壤有机碳。现有土壤有机碳测定的方法主要依据标准方法“土壤有机碳的测定 燃烧氧化-非色散红外法 HJ 695-2014”，该方法采用 TOC 仪定量，制作标准曲线时需要配制标准系列溶液进样，土壤前处理用磷酸去除碳酸盐。而元素分析仪只能进固体样品，不能像 TOC 仪一样可以液体进样也可以固体进样，元素分析仪也不适合用磷酸去除碳酸盐。为了探索元素分析仪测定土壤和沉积物的方法，本研究对 HJ 695-2014 标准方法进行了改进。

本研究参考了“岩石有机物质中碳、氢、氧、氮元素分析法 GB/T19143-2017”中标准曲线的制作方法，并结合 HJ 695-2014 方法，采用盐酸去除碳酸盐银杯消解的前处理方法进行方法改进。改进后的方法不仅适合于土壤有机碳（或有机质）测定，也可以测定沉积物有机碳（或有机质）。方法适用于含无机碳 1.6% 以内的土壤和沉积物样品，应用该方法参加能力验证（图 5），取得了满意的结果，保证数据准确可靠。

1.4 水体中多种 PFCs 在线固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同步分析技术

环境水样 PFCs 含量一般都比较低，通常采用液相色谱串联质谱法进行分析，目前通常采用离线固相萃取-液相色谱质谱质联用的方法，前处理过程需要对样品进行富集浓缩和净化。前处理一般需要 0.5-1.0 L 大量的水样、并使用大量有机试剂、步骤多而繁杂，而且长距离采样时运输大量样品极为不便。本研究开发了一种在线固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法的技术，用于同步分析不同水体中的 8 种 PFCs，与离线方法相比，样品用量、有机试剂用量及前处理步骤大大减少，提高了工作效率及减轻工作量，具有良好的实用性。该方法以同位素作为内标物，使用内标法进行定量，大大地消除了 ESI 源电离抑制效应引起的误差，分析结果表明该方法灵敏度和准确度高、线性范围宽，是一种快速、可靠的 PFCs 检测方法（图 6）。

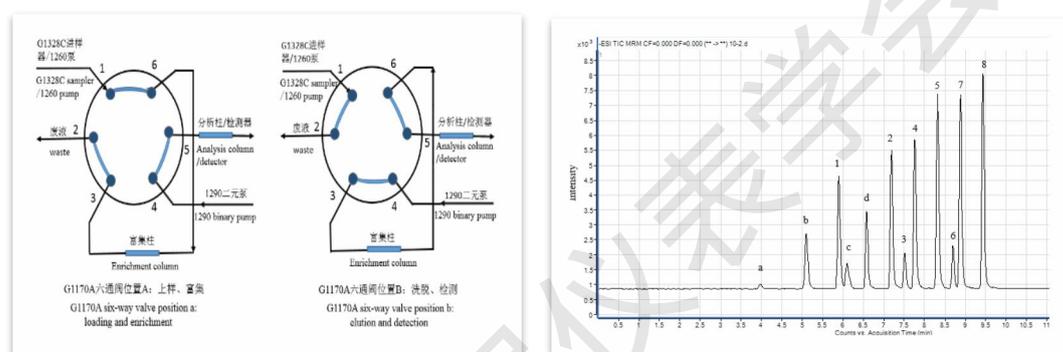


图 5 On-line SPE 流路及色谱图

2 专业技术人员介绍

2.1 个人简介

王巧环，女，工程师。1991 年 6 月毕业于中南民族学院化学系，获得理学学士学位。1991 年 9 月在海南省农垦中心测试站参加工作；2004 年 4 月至今就职于中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室，从事实验室管理及实验技术工作。2009 年至 2020 年为城市与区域生态专业技术平台的主管；2018 年以来担任土壤分析测试中心质量负责人。主持了“元素分析仪包样辅助工具的研制”和“在线固相萃取系统在分析地表水中全氟化合物的应用”项目，参与了“土壤有机污染物环境容量与承载力精细化核算方法”、“北京城市生态系统研究站前期建设”、“连载措施和氮素水平对桉树林碳氮耦合特征的影响机制及其效应”、“基于城乡环境梯度的街尘及其降雨冲刷的重金属污染研究”等项目。承担及参加科研项目及课题 10 项，发表论文 13 篇、获得专利 2 项。

2.2 专业技术研究方向

主要从事分析化学工作，研究方向为相关领域的新技术、新设备及应用。熟悉元素分析

仪、气相色谱仪、液相色谱、气质联用仪及液质联用仪技术及应用。

2.3 承担科技项目及代表论著

2.3.1 承担科技项目

1.在线固相萃取系统在分析地表水中全氟化合物的应用.生态环境研究中心仪器创新研制及新功能开发项目。批准号：2015yyxm03，项目主持人和研发人。

2.元素分析仪包样辅助工具的研制.生态环境研究中心仪器创新研制及新功能开发项目。项目主持人和研发人。

3.北京城市生态系统研究站前期建设，院野外观测研究台站网路创新三期建设。批准号：2AKZCX2-YW-Y421，主要人员。

4.土壤有机污染物环境容量与承载力精细化核算方法，编号：2021YFC1809103（国家重点研发计划课题），主要人员。

5.污染物在典型城市下垫面的可迁移势及滞尘机理研究，编号：41771529（国家自然科学基金面上基金），主要人员。

6.基于粒径阈值的街尘重金属污染指数研究，批准号：41471417，参与人员。

7.基于城乡环境梯度的街尘及其降雨冲刷的重金属污染研究，批准号：41171395，参与人员。

8.从土壤微生物的反馈调节剖析外来种对土壤碳氮循环过程影响机理，批准号：40871130，参与人员。

9.连载措施和氮素水平对桉树碳氮耦合特征的影响机制及其效应，批准号：31170425，参与人员。

10.大气 O₃ 浓度升高对农田生态系统土壤碳动态的影响过程研究，批准号：30670387，参与人员。

2.3.2 发表论文

王俊杰，王巧环*，熊满艳.基于 Olsne 法使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定土壤中的有效磷.中国土壤与肥料.已录用待刊发。

傅慧敏，王巧环，孟龄，苏芝敏.轻稳定同位素环境检测样品的采集和前处理方法.环境监测管理与技术，34（4）:10-14.

熊满艳，王巧环*，王俊杰.分子印迹固相萃取技术及其在环境中多环芳烃测定中的应用进展.环境化学，2022,41（5）:1-8.

王巧环，江均平*，傅慧敏，孟龄，李虹.绿豆、红小豆和黑豆种皮 18 种元素分析.食品

科学, 2015,36 (20):126-129.

王巧环, 任玉芬*, 孟龄, 李虹, 傅慧敏, 王华锋. 元素分析仪同时测定土壤中全氮和有机碳.分析试验室, 2013,32(10):41-45.

王巧环, 陈卫平, 王效科*, 任玉芬, 张焯. 城市绿化草坪再生水灌溉对地下水水质影响研究.环境科学, 2012,33(12):4127-4132.

王巧环, 刘志崑, 王甲因. 海南农垦胶园土壤养分现状及平衡施肥.热带农业科学, 1999, (5):8-14.

王巧环, 倪燕, 周川海, 卢海青, 张小琪.海南五个芒果品种种仁的营养成分及应用价值分析.食品科学, 1998,19(9):39-41.

孟龄, 王效科*, 欧阳志云, 任玉芬, 王巧环.北京城区气传花粉季节特征及与气象条件关系.环境科学, 2016, 37 (2): 452-458.

傅慧敏, 周益奇, 王巧环. 氢化物发生—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定环境样品中痕量硒.理化检验-化学分册, 2015,51(2):157-159.

任玉芬*, 王效科, 欧阳志云, 王巧环, 侯培强. 北京城区道路沉积物污染特性.生态学报, 2013, 33(8):2365-2371.

傅慧敏*, 周益奇, 王巧环. 氢化物发生电感耦合等离子体原子发射光谱同时测定土壤中十四种微量元素.环境化学, 2013,32(6):1094-1095.

江均平, 王巧环.大豆种皮过氧化物酶在酚类废水处理中的应用.化工环保, 2006, 26(5): 382-385.

2.3.3 专利

1.王巧环.多组合包样辅助工具.专利号 ZL 201120560469.2, 2011 年.

2.孟龄, 王巧环, 傅慧敏. 多功能采样鼓自动涂胶装置.专利号 ZL 2021 2 0586531.9, 2021 年.