

环境土壤标准物质的研究与制备*

李保民

(黑龙江省环境监测中心站, 哈尔滨 150056)

摘要 用高铝陶瓷球磨机加工在 120℃ 下烘干 30h 的风砂土、黑土和暗棕壤土壤样品。用 X-射线荧光光谱法等分析样品中 Cu、Fe、Ti 等元素, 做均匀度检验, 结果表明样品均匀。定值分析采用 NA、ICP-MS 等 18 种不同原理的分析技术。在 1 年多时间里, 用 X-射线荧光光谱法做稳定性实验, 表明样品稳定。在 IBM 计算机上处理获取的全部数据。用 Grubbs、多重比较 S 法等剔除离群值, 求出最佳估计值。以最佳估计值按定值原则确定标准值。

关键词 环境土壤标准物质, 均匀度, 稳定性, 精度比较, 定值分析。

标准物质的研制推动和促进了痕量分析技术的发展; 痕量分析技术的发展又需要种类繁多的标准物质。所以, 近半个世纪来, 各国对标准物质研制都极为重视, 相继建立了制备与发行机构, 颁布了各种类别和种类标准物质。土壤标准物质在国内、外也相继研制, 但土壤类型不全, 数量有限。为适应全国、本省的应用, 笔者选择了有代表性的风砂土、黑土土壤类型, 从元素含量水平上选择低含量的风砂土, 高含量的暗棕壤, 以弥补已颁布的土壤标准物质中元素含量水平欠缺, 而研制了 GBW07409-07411 (即风砂土、黑土、暗棕壤) 系列环境土壤标准物质。

1 土壤样品采集及特性

1.1 土壤样品选择与采集

考虑样品基体成分、微量和痕量元素含量变化, 适应实际情况, 选择不同景观、地球化学背景下的风砂土、黑土和暗棕壤典型土壤类型, 在有代表性地段上采集土壤样品。本系列样品中元素含量水平, 低的 (风砂土中) 或高的 (暗棕壤中) 要低于或高于国内已颁布的水平。其具备多功能性, 应用广泛性, 土壤中所含元素齐全。暗棕壤在矿化带上采集, 满足元素含量高的要求。经光谱半定量分析结果表明采集的 3 个土壤样品基本达到要求。

确定土壤样品采集点除按上述原则外, 还考

虑了地质、地貌、植被、污染等。具体点位为: 风砂土, 北纬 45°50', 东经 126°40', 松花江江北; 黑土, 北纬 45°40', 东经 126°38', 哈双公路一侧农田; 暗棕壤, 北纬 47°30', 东经 129°15', 西林铅锌矿区。

点位布好后, 去掉表层土及植被, 在长 2.5 m, 宽 1.5 m 处, 均匀取 20—60 cm 深土壤样品, 装入聚乙烯塑料袋里, 用绳扎紧, 再装入布袋里, 附上标签、记录卡等, 封好运回实验室。按土壤发生学原理划分层次, 由剖面形态, 确定土壤类型, 做详细记录。

1.2 土壤样品矿物及粒级组成

对 3 个土壤样品矿物成分鉴定结果见表 1。

表 1 3 个土壤样品中矿物成分

样品名称 (采样地点)	矿物成分	粒级 (mm)
风砂土	主要矿物: 长石、石英	>0.074
(松花江北)	次要矿物: 黑云母、金云母、高岭石 微量矿物: 石榴石	
黑土	主要矿物: 软锰矿	>0.074
(哈双公路 农田)	次要矿物: 石英、长石	
暗棕壤	主要矿物: 软锰矿、褐铁矿、赤铁矿	>0.074
(西林铅 锌矿区)	次要矿物: 长石、石英 微量矿物: 云母	

* 黑龙江省“七五”重点科研课题

1993 年 5 月 2 日收到修改稿

表 2 3 个土壤样品混磨破碎情况

名称	混 磨	料重(kg)	出料(kg)	* 桶号	时间	粒度(%)
风砂土	混 一混料	51.85-3.3=48.55	48.05		7h45min	
	料 二混料	52.05-3.45=48.6+机内 0.5	24.5		7h	-200 目
	细 一细磨	一混 24.05+二混 24.6=48.65	1#31.2 2#14.8		21h	99.9
	磨 二细磨	一混 24+二混 24.5=48.5	2#14.2 3#32.2		21h	
黑 土	混 一混料	50-3.3=46.7	46		5h	
	料 二混料	49.8-2.85=46.95	23.55		3h	-200 目
	细 一细磨	一混 23+二混 23.55=46.55	1#29.5 2#14.5		25h	99.8
	磨 二细磨	一混 23+二混 23.55=46.55	2#15.8 3#30.5		25h	
暗棕壤	混磨	54	1#26.5 2#25.8		31h	-200 目
					20min	99.9

表 3 方差分析计算公式

变差源	平方和	自由度	均方
样品间	$SS_1 = \frac{\sum_i (\sum_m X_{im})^2}{b} - \frac{(\sum_{im} X_{im})^2}{a \cdot b}$	$a-1$	$V_1 = \frac{SS_1}{a-1}$
分析间	$SS_2 = \sum_{im} X_{im}^2 - \frac{\sum_i (\sum_m X_{im})^2}{b}$	$a(b-1)$	$V_2 = \frac{SS_2}{a(b-1)}$
总变差	$SS_{\Sigma} = \sum_{im} X_{im}^2 - \frac{(\sum_{im} X_{im})^2}{a \cdot b}$	$ab-1$	$S = \sqrt{\frac{SS_{\Sigma}}{a \cdot b - 1}}$

采用水筛法进行粒级分析

2 土壤样品加工

2.1 土壤样品制备

加工过程参见文献[1]。样品加工后,在防尘干燥室内,通过有机玻璃漏斗分装入已洗涤洁净、干的中性玻璃瓶内,旋紧内、外盖,加封胶圈,封存。加工情况见表 2。

2.2 土壤样品均匀度检验

2.2.1 加工后均匀度检验

取样品随机编码。选易污染、不易混匀、不同存在状态、不同浓度,有代表性元素如 Zn、Fe、Mn、Zr 等元素。用精度较高的 X-射线荧光光谱法测试。以 2 层套合方差分析作为基本统计检验,公式见表 3。式中 X_{im} 为抽取第 k 个样品第 m 次分析结果, a 、 b 为分析该样品抽取子样数及每个子样重复分析次数, $a=25$ 、 $b=2$ 。

均匀度判断原则: $F_{\text{实测}} < F_{\alpha}$ 时,表明包括抽样和分析误差的总方差与分析间的方差无统计学上明显差异,样品均匀。 F_{α} 为显著水平为 5% 时, F 列表值, $F_{\text{实测}} = V_1/V_2$ 。 $F_{\text{实测}} > F_{\alpha}$ 时,且变异

表 4 混匀细磨出机后均匀度检查结果¹⁾

样品	元素	X_{α}	$X_{\max}$	$X_{\min}$	S	$F_{\text{实测}}$
风砂土	Zn	33.7	36	31	1.16	0.94
	Ti	2623	2669	2593	16.5	0.75
	Pb	17.4	21	15	1.37	0.79
	Fe ₂ O ₃	2.19	2.21	2.12	0.01	0.50
	Zr	307.5	319	293	6.19	1.33
	Mn	297.6	307	290	3.80	0.51
	Sr	269.6	278	257	4.79	2.30
黑土	Zn	74.4	77	72	1.12	1.55
	Ti	4943	4983	4886	22.9	2.43
	Pb	31.6	34	29	1.12	0.67
	Fe ₂ O ₃	5.31	5.36	5.25	0.02	1.28
	Zr	344.6	352	333	4.17	1.05
	Mn	779.6	791	762	6.92	1.53
	Sr	194.4	198	192	1.38	0.70
暗棕壤	Zn	3566	3588	3544	9.74	1.87
	Ti	4621	4665	4588	18.6	1.78
	Pb	2714	2738	2695	10.1	1.84
	Fe ₂ O ₃	9.66	9.71	9.6	0.02	1.95
	Zr	197.5	202	194	1.83	0.78
	Mn	8935	8972	8898	18.3	1.22
	Sr	136.6	139	134	1.06	0.60

1) Fe₂O₃ 单位为 10⁻²,其余皆为 10⁻⁶

系统较大,样品可能不均,重混磨样品。但如果变

异系数较小,又与方法精度一致,认为样品均匀,结果见表 4。

2.2.2 分装灭菌后均匀度检验

为考察分装小瓶的样品是否属同一总体,有无代表性,样品经放射性⁶⁰Co 较长时间辐照,对其组成、含量是否产生影响,用 X-射线荧光光谱法测定了样品中 Cu、Fe、Ca 等元素,(见表 5)。

从表 4、5 看出,用 F-分布检验法计算,被检

验元素除黑土中 Ti 的 $F_{\text{实测值}}$ 外,其他均小于查表所得 95%置信度的 F 值,表明用 2 层套合方差分析及 2 组比对^[4]检验法的均匀度检查结果相同,总体方差有一致性,样品均匀,且⁶⁰Co 辐照对样品无明显影响。用 t -分布检验法检查,除暗棕壤样品中 Ti 外,其他均小于查表所得 95%置信度的 t 值,尽管 Ti 元素 $t_{\text{实测值}}$ 高于查表 t 值,但精度很好、且很小,又与方法精度一致,2 种检查法

表 5 分装、灭菌后均匀度检验¹⁾

样品	参数	Cu		Zn		Fe ₂ O ₃		Ti		Mn		CaO	
		检查	比对	检查	比对	检查	比对	检查	比对	检查	比对	检查	比对
风砂土	测定次数	24	11	24	11	24	11	24	11	24	11	24	11
	$\bar{X}$	6.1	6.6	35.3	34.8	1.85	1.85	2233	2226	287	287	1.18	1.18
	S	1.01	0.94	0.76	0.73	0.007	0.007	19.8	16.1	3.52	4.82	0.005	0.005
	$F_{\text{实验值}}$	1.14		1.09		1.50		1.51		0.53		0.67	
	$t_{\text{实验值}}$	1.39		0.11		0		1.17		0		0	
黑 土	n	24	11	24	11	24	11	24	11	24	11	24	11
	$\bar{X}$	23.1	22.4	71.9	72.8	4.63	4.63	4048	4045	824	822	1.34	1.34
	S	1.52	1.68	1.27	1.47	0.01	0.02	26.3	15.3	5.14	4.90	0.006	0.005
	$F_{\text{实验值}}$	0.82		0.74		0.77		2.95		1.10		1.33	
	$t_{\text{实验值}}$	1.22		1.86		0		0.35		1.08		0	
暗棕壤	n	24	11	24	11	24	11	24	11	24	11	24	11
	$\bar{X}$	65.9	65.5	3607	3597	8.07	8.06	4231	4251	10058	10032	4.40	4.40
	S	1.39	1.91	27.7	21.9	0.02	0.01	17.9	17.5	43.3	30.8	0.11	0.01
	$F_{\text{实验值}}$	0.53		1.59		2.08		1.05		1.97		1.62	
	$t_{\text{实验值}}$	0.70		1.05		1.89		3.08		1.78		0	

1) Fe₂O₃·CaO 单位为 10⁻²,其余为 10⁻⁶; $F_{\text{列数}}=2.18$; $t_{\text{列数}}=2.06$

表 6 某些元素在 200 目筛上、下样品中含量¹⁾、比例(%)

元素	风砂土				黑 土				暗棕壤			
	+200		-200		+200		-200		+200		-200	
	含量	比例	含量	比例	含量	比例	含量	比例	含量	比例	含量	比例
Cu	7.7	0.09	8.7	99.9	22.9	0.22	20.7	99.7	60.5	0.11	54.9	99.8
Pb	19.7	0.09	21.3	99.9	29.6	0.13	44.3	99.8	2783	0.10	2662	99.9
Zn	38.7	0.11	37.4	99.8	66.5	0.17	76.3	99.8	3611	0.09	3666	99.9
Mn	322.6	0.13	250.1	99.8	842.9	0.24	695.7	99.7	12648	0.12	10415	99.8
CaO	1.24	0.09	1.38	99.9	1.28	0.18	1.38	99.8	3.77	0.09	4.10	99.9
MgO	0.39	0.09	0.41	99.9	1.07	0.18	1.20	99.8	3.98	0.11	3.71	99.8

1)CaO、MgO 单位为 10⁻²,其余为 10⁻⁶

不同时高于查表值,故确认 2 组间没有统计学上显著性差异,表明样品有良好均匀性。

2.3 最小取样量

用原子吸收光谱法、极谱法分析样品中 Cu、Zn、Mn 等元素。称取 0.5000g 样品,按比对组法,用 F-分布及 t-分布检验法检验。

2.4 某些元素在 2 种粒级中含量

土壤样品破碎、混匀后,称取 100.0g 样品,过 200 目尼龙筛,称量筛上(+200 目)、筛下(-200 目)样品重量,然后分析筛上、下样品中 Cu 等元素含量,计算所占比例,结果见表 6。由此看出,筛上样品中所含元素占的比例极小,不会由

于较大粒级给测定结果带来不利影响,这又说明,取样量为 0.5000g 已有足够代表性。

2.5 均匀度检验精度与定值精度比较

土壤样品破碎出机、分装灭菌后均匀度检验精度与定值精度比较(表略去)可参见均匀度检验和应用部分的标准值。结果表明 2 次均匀度检

验精度都远远小于定值精度,说明样品达到技术要求。

2.6 土壤样品的稳定性

用 X-射线荧光光谱法,在近 1.5 年时间里,对 3 个样品中 Pb、Fe 等元素进行 2 次稳定性实验,对测定结果以 *t*-分布检验判断其稳定性,结

表 7 土壤样品稳定性实验¹⁾

样 品	参 数	1989 年 12 月						1991 年 4 月					
		Cu	Pb	Zn	Fe ₂ O ₃	Mn	CaO	Cu	Pb	Zn	Fe ₂ O ₃	Mn	CaO
风砂土 (GBW07409)	<i>n</i>	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	$\bar{X}$	6.5	16.5	34.8	1.85	294*	1.18	6.5	16.4	35.2	1.85	292	1.18
	<i>S</i>	0.18	0.50	0.43	0.006	2.11	0.005	0.22	0.23	0.36	0.004	2.24	0.005
	$\bar{S}$ (合并)	0.20	0.39	0.40	0.005	2.17	0.005	0.20	0.39	0.40	0.005	2.17	0.005
	<i>t</i> 实测值	0	0.51	2.01	0	1.84	0	0	0.51	2.01	0	1.84	0
黑 土 (GBW07410)	<i>n</i>	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	$\bar{X}$	24.2	29.9	73.0	4.65	769	1.35	24.1	27.8	72.5	4.65	736	1.35
	<i>S</i>	0.19	0.32	0.50	0.03	4.65	0.01	0.43	0.35	0.51	0.01	7.65	0.005
	$\bar{S}$ (合并)	0.33	0.34	0.51	0.36	6.33	0.008	0.33	0.34	0.51	0.36	6.33	0.008
	<i>t</i> 实测值	0.60	0.59	1.97	0	1.90	0	0.60	0.59	1.97	0	1.90	0
暗棕壤 (GBW07411)	<i>n</i>	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	$\bar{X}$	68.0	2729	3577	8.04	8936	4.33	67.7	2725	3578	8.05	8952	4.34
	<i>S</i>	0.21	4.94	4.64	0.01	44.3	0.01	0.67	16.4	11.2	0.008	12.6	0.03
	$\bar{S}$ (合并)	0.50	12.1	8.55	0.01	32.6	0.02	0.50	12.1	8.55	0.01	32.9	0.02
	<i>t</i> 实测值	1.21	0.66	0.23	2.00	0.98	14.7	1.20	0.66	0.24	2.00	0.98	14.7

1) Fe₂O₃、CaO 单位为 10⁻²,其余为 10⁻⁶; *t*临界值 = 2.15

果见表 7。结果表明样品稳定性良好。

2.7 土壤样品加工、分装后的灭菌

用⁶⁰Co 辐照技术杀灭活菌。⁶⁰Co 辐射穿透力强,杀菌均匀彻底,室温下进行,不存在热量和气流问题,无残留毒物,无二次污染,对样品无影响。经实验,对土壤样品进行吸收剂量大于 15kGy 照射。经检测,灭菌均匀彻底,灭菌率达 100%,满足研制标准物质的技术要求。

3 土壤样品定值分析

分析测试元素和方法选择见表 8 和表 9

对 3 个土壤样品定值分析采用分析方法、代号见表 9。

定值分析共获 2022 组数据组,经多种方法检验,剔除 39 组,数据利用率达 98.1%。

4 分析数据统计处理、定值

4.1 分析数据统计处理

目前,在国内、外标准物质研制中,定值还没有一种统一原则,通常采用方法仍是绝对法、几种不同原理分析方法对照、多个实验室协作分析测试,这样很容易产生各种偶然误差。室内、分析方法间系统偏倚,使分析数据较离散。因此,用算术平均值确定标准物质的标准值可能不太准确、科学。为使本系列环境土壤标准物质定值结果客观、稳定、准确、可靠,借前人经验^[1],用几种不同原理分析方法进行对照及多个实验室协作分析测试,采用最佳估计值,按定值原则审核确定标准值。全部数据统计处理在 IBM 型计算机上进行。数据处理程序为:

(1)首先审核取得原始数据所采用的分析方法,将有明显问题的分析方法所取得的数据剔除。

(2)用 Grubbs、Dixon、*t* 检验法^[5]及分析允许误差,检验各实验室的分析数据,当超出分析允许误差,又在 3 种检验法中有 2 种被剔除者,即

为剔除,否则保留。

(3) 求出各实验室每种分析方法数据的算术平均值、标准偏差、变异系数,然后用 Dixon 检验法,检验数据组间是否离群。

(4) 用平均对数偏差-Grubbs 检验法^[6],检验

3 个土壤样品中某一元素是否存在实验室-方法间系统偏倚,若存在,再检验每个土壤样品是否离群,要有一个土壤样品不离群,则保留其一,否则全部剔除。

(5) 用多重比较 S 检验法^[6]及 Dixon 检验

表 8 170 种元素定值分析采用的分析方法¹⁾

元素	采用分析方法	元素	采用分析方法
Ag	AAN ₆ ES ₅	Ni	ICP-AES ₄ XRF ₄ AAS ₇
As	NA ₁ XRF ₁ AAH ₁ AF ₈ COL ₁	P	ICP-AES ₂ XRF ₄ AAS ₁ COL ₅
B	ICP-AES ₃ COL ₂ ES ₅	Pb	ICP-AES ₃ XRF ₅ AAS ₇
Ba	NA ₁ ICP-AES ₅ XRF ₅ ES ₁	Pr	ICP-AES ₇
Be	ICP-AES ₅ AAN ₂ COL ₁ ES ₂	Ra	GRS ₁
Bi	ICP-MS ₁ ICP-AES ₁ AF ₈ ES ₁	Rb	NA ₁ ICP-MS ₁ ICP-AES ₁ XRF ₅ AAS ₄ AA-ES ₁
Br	XRF ₁ COL ₁	S	IC ₂ VOL ₄
Cd	ICP-MS ₁ ICP-AES ₂ AAS ₂ AAN ₆ ES ₂	Sb	NA ₁ AF ₈ ES ₁
Ce	NA ₁ ICP-AES ₈	Sc	NA ₁ ES ₁ ICP-AES ₆
Cl	IC ₂ COL ₂	Se	NA ₁ AF ₅ POL ₁
Co	NA ₁ ICP-AES ₃ XRF ₅ AAS ₆	Sm	NA ₁ ICP-AES ₇
Cr	NA ₁ ICP-AES ₅ XRF ₅ AAS ₃	Sn	POL ₃ ES ₆
Cs	NA ₁ ICP-MS ₁ ICP-AES ₁ AAS ₃ AA-ES ₁	Sr	NA ₁ ICP-AES ₄ XRF ₆ AAS ₁ ES ₁
Cu	ICP-AES ₆ XRF ₅ AAS ₆	Ta	NA ₁
Dy	NA ₁ ICP-AES ₇	Tb	NA ₁ ICP-AES ₇
Er	ICP-AES ₇	Te	AF ₃ POL ₂
Eu	NA ₁ ICP-AES ₇	Th	NA ₁ ICP-AES ₂ ICP-MS ₁ XRF ₅ COL ₁ GRS ₁
F	IC ₂ ISE ₆	Ti	NA ₁ ICP-AES ₄ XRF ₅ COL ₄
Ga	ICP-AES ₃ XRF ₂ COL ₃ ES ₂	Tl	ICP-MS ₁ ICP-AES ₁ AAN ₁ COL ₃ ES ₃
Gd	NA ₁ ICP-AES ₇	Tm	NA ₁ ICP-AES ₇
Ge	COL ₃ ES ₂	U	NA ₁ COL ₂ LF ₄ GRS ₁
Hg	AAH ₁ AF ₇	V	NA ₁ ICP-AES ₅ XRF ₆ POL ₁ ES ₁
Hf	NA ₁	W	NA ₁ ICP-MS ₁ ICP-AES ₁ POL ₈
Ho	ICP-AES ₇	Y	ICP-AES ₉ XRF ₆ ES ₁
I	COL ₃	Yb	NA ₁ ICP-MS ₁ ICP-AES ₈ ES ₁
In	AAN ₁ COL ₂ ES ₂	Zn	NA ₁ ICP-AES ₄ XRF ₅ AAS ₆
La	NA ₁ ICP-AES ₉ XRF ₄	Zr	NA ₁ ICP-AES ₄ XRF ₆ COL ₁ ES ₂
Li	ICP-AES ₁ XRF ₅ AA-ES ₂	Al ₂ O ₃	NA ₁ ICP-AES ₂ XRF ₅ VOL ₆
Los	GR ₁	Cao	NA ₁ ICP-AES ₃ XRF ₅ AAS ₃ VOL ₄
Lu	NA ₁ ICP-AES ₇	Fe ₂ O ₃	NA ₁ ICP-AES ₄ XRF ₄ AAS ₁ COL ₅ VOL ₁
Mn	NA ₁ ICP-AES ₆ XRF ₅ AAS ₃ COL ₁	FeO	VOL ₁
Mo	ICP-MS ₁ ICP-AES ₁ XRF ₁ POL ₈ ES ₂	K ₂ O	NA ₁ ICP-AES ₂ XRF ₅ AAS ₄ ES ₁ AA-ES ₁
N	VOL ₄	MgO	NA ₁ ICP-AES ₅ XRF ₄ AAS ₄ VOL ₂
Nb	ICP-MS ₁ ICP-AES ₃ XRF ₆ COL ₂ ES ₁	Na ₂ O	NA ₁ ICP-AES ₂ XRF ₅ AAS ₄ ES ₁ AA-ES ₁
Nd	NA ₁ ICP-AES ₇	SiO ₂	ICP-AES ₁ XRF ₃ GR ₆

1) 方法代号右下脚数字,表示用本法获取的数据组数

法,检验方法间获取的数据是否有明显系统偏倚,只有当 2 种检验法均存在系统偏倚时,才确定为离群数据而剔除。

(6) 将全部数据组及各种分析方法数据组分别从小到大排列。

(7) 分别计算全部数据组及各种分析方法数据组的 4 种中央数值,即算术平均值、几何平均值、选择平均值(1S 内的数据平均值)、中位值。

表 9 定值分析采用分析方法、代号

代号	采用分析方法
NA	中子活化分析法
ICP-MS	等离子体焰质谱法
ICP-AES	等离子体焰发射光谱法
XRF	X-射线荧光光谱法
AAS	火焰原子吸收光谱法
AAN	石墨炉原子吸收光谱法
AF	原子荧光光谱法
IC	离子色谱法
GRS	γ 能谱法
ISE	离子选择电极法
COL	比色法
POL	极谱法
ES	发射光谱法
LF	激光荧光法
AAH	氢化物-原子吸收光谱法
AA-ES	原子吸收-火焰发射法
VOL	容量法
GR	重量法

(8)计算原始数据峰度、偏度。公式为:

偏度 = $\sum_{i=1}^n (X_i - X_s)^3 \cdot \sqrt{\frac{n}{[\sum_{i=1}^n (X_i - X_s)]^3}}$

峰度 = $n \cdot \sum_{i=1}^n (X_i - X_s)^4 / [\sum_{i=1}^n (X_i - X_s)^2]^2$

(9)由全部数据组的 4 种中央数值的选择平均值与分析方法数据组的 4 种中央数值的选择

表 10 含量与不确定度关系

含量(10 ⁻⁶)	相对不确定度(%)
>100000	≤1
10000—10000	≤5
1000—1000	≤10
100—10	≤15
10—0.1	≤20
<0.1	≤25

表 11 应用分析结果¹⁾

元素	风 砂 土		黑 土		暗 棕 壤	
	标 准 值	测 得 值	标 准 值	测 得 值	标 准 值	测 得 值
Be	2.1±0.18	2.2±0.18	2.6±0.18	2.6±0.12	2.3±0.1	2.4±0.26
Cd	0.068±0.014	0.055±0.006	0.09±0.018	0.095±0.01	28.2±0.8	29.7±1.9
Cr	26.4±1.1	25.2±1.5	66.0±2.4	64.4±2.1	59.6±2.7	62.6±3.8
Mn	262±15	250	706±16	690	9683±281	9670
Mo	0.43±0.04	0.51±0.01	0.84±0.07	0.82±0.03	1.5±0.19	1.6±0.08
Ni	9.3±0.5	9.5±0.8	27.6±1.4	26.4±1.2	24.2±1.1	24.6±0.9
Sr	270±9	276±6.4	188±5	173±8.8	130±7.7	125±6.4
V	34.7±2.7	35.0±1.9	82.7±2.1	78.8±1.5	88.5±3.7	88.7±2.0
As	2.9±0.1	3.15	10.5±0.47	10.6	205±6.8	217.4
Sb	0.21±0.02	0.17	0.93±0.2	0.93	9.2±0.8	9.02
Bi	0.10±0.007	0.009	0.37±0.027	0.36	1.7±0.2	1.67
Hg	0.015±0.004	0.016	0.066±0.008	0.072	0.148±0.015	0.154
Zn	34.2±1.7	34.8	72.8±2.3	78.0	3764±143	3800
Ag	0.067±0.008	0.064	0.11±0.01	0.097	5.4±0.6	5.55
CaO	1.3±0.03	1.31	1.4±0.05	1.35	4.3±0.09	4.31
Ti	2513±102	2490	4585±147	4540	4079±135	3970
SiO ₂	73.3±0.1	73.36	65.6±0.2	65.79	48.0±0.4	48.32
Al ₂ O ₃	12.9±0.1	12.98	14.6±0.1	14.54	12.0±0.28	12.19
K ₂ O	3.4±0.06	3.33	2.6±0.04	2.51	2.0±0.05	1.99
Rb	97.4±2.1	101	109±2.6	112	111±4	115
Nb	13.0±0.7	12.9	17.1±1.2	16.7	15±1.9	10.3
Zr	300±14.6	307	337±10.8	337	192±9	193

1) 不确定度:标准值以 $t_{(0.05, n-1)} \frac{S}{\sqrt{n}}$ 表示,测得值以 ±1S 表示;SiO₂、Al₂O₃、CaO、K₂O、单位为 10⁻²,其余为 10⁻⁶平均值的平均值

均为最佳估计值。

开发研究适合国情、经济、适用的城市生活垃圾堆肥技术是今后我国城市生活垃圾堆肥技术所面临的战略任务。在过去几年中,尽管已取得了令人瞩目的成绩,但仍存在不少亟待解决的技术问题,今后的发展研究方向是:

(1)确定今后的重点研究和攻关技术,要体现出有高技术水平,有发展前景的特点。有些是针对现有堆肥技术存在问题而提出的,另一些则是为了适应将来发展的需要,必须现在列入开发研究计划的。

(2)将堆肥专用机械设备的研发列入重点攻关科研计划,形成适合我国国情的多种类、低能耗、低成本的成套机械设备,以适应,满足各种工艺流程的选用。并逐渐向产品化、系列化、标准化方向发展。

(3)将动态堆肥工艺和其它各种新工艺的研究列入重点攻关计划,以适应高有机质含量组成的城市生活垃圾处理的需要。重视和加强城市生活垃圾堆肥技术的应用基础研究,它将有助和加快我国城市生活垃圾堆肥技术水平的提高,

并达到国际先进水平。

(4)制定城市生活垃圾堆肥技术有关的标准和规范,例如:动态好氧堆肥工艺技术规程、堆肥厂设计规范、堆肥技术中各项物理、化学、工艺参数等测定技术的规范化等。

参考文献

- 1 北京市环境卫生科学研究所. 城市垃圾粪便无害化处理及其综合利用. 北京: 化学工业出版社, 1988
- 2 陈世和等. 上海环境科学. 1989, 8(8): 17
- 3 李国建等. 城市环境卫生通讯. 1985, 2: 39
- 4 李国建等. 同济大学 80 周年校庆学术论文集. 上海: 同济大学出版社, 1988: 166
- 5 李国建等. 全国城市环境卫生科学论文集. 北京: 中国环境科学出版社, 1988: 337
- 6 陈世和等. 上海环境科学. 1987, 6(1): 16
- 7 陈世和等. 上海环境科学. 1991, 10(12): 10
- 8 陈世和等. 上海环境科学. 1992, 11(5): 13
- 9 张所明等. 上海环境科学. 1988, 7(10): 9
- 10 陈世和等. 城市垃圾堆肥原理与工艺. 上海: 复旦大学出版社, 1990
- 11 聂梅生等. 城市垃圾处理技术推广项目. 北京: 中国建筑工业出版社, 1992

(上接第 24 页)

(10) 用 $t_{(0.05, n-1)} \frac{S}{\sqrt{N}}$ 计算标准值的不确定度。

4.2 定值原则

GBW07409-07411 环境土壤标准物质定值由各元素的最佳估计值, 据下列原则审核, 确定标准值。

(1) 参加统计数据组不少于 7 组。

(2) 相对不确定度见表 10。

(3) 参加统计数据组中, 有 2 种(含 2 种)以上不同原理分析方法的结果, 且分析方法间无明显系统偏倚。

(4) 若数据一致性好, 相对不确定度优于要求的一个等级, 不同原理分析方法不少于 3 种, 参加统计数据组不少于 6 组时, 亦定为标准值。

5 GBW07409-07411 环境土壤标准物质的应用

GBW07409-07411 环境土壤标准物质定值后, 在环保、农业、医疗卫生、地矿、科研、大专院校等部门, 采用以分散剂溶散样品、固体进样, 石墨炉原子吸收光谱法, 氢化物-无色散原子荧光光谱法, 普通发射光谱法, 火焰原

子吸收光谱法, 等离子焰发射光谱法, X-射线荧光光谱法等不同原理的不同分析方法, 进行了应用分析测试, 结果见表 11。

从应用分析测试结果看出, GBW07409-07411, 环境土壤标准物质定值结果准确、可靠、稳定, 样品加工均匀, 符合标准物质要求。

致谢 陈万峰、许丽娟、刘洪年、尹占熙、张显辉、周连池等参加了工作。

参考文献

- 1 地球化学标准参考样研究组. 地球化学标准参考样的研制与分析方法. 北京: 地质出版社, 1987: 3
- 2 韩恒斌等. 环境化学. 1985, 1975—1985 专辑: 104
- 3 陈超五. 中国环境监测. 1990, 6(1): 23
- 4 黄敬豪等. 环境化学. 1984, 3(3): 43
- 5 邓勃. 数理统计方法在分析测试中的应用. 北京: 化学工业出版社, 1984: 51—63
- 6 地球化学标准参考样研究组. 地球化学标准参考样的研制与分析方法. 北京: 地质出版社, 1986: 176

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Emission of Isoprene from Deciduous Forest. Zhang Fuzhu, Miao Hong, Lu Chun (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 1—5

A measurement of isoprene emission from deciduous forest was finished in North China. Three groups were classified according to their isoprene emission rates. The high emission species, Liaodong Oak, was found to have an obvious variation from day to night. There were the maximum emission rates ($1.92\mu\text{g/g} \cdot \text{h}$) at 14:00 and the minimum (-0) at 2:00. In several environmental factors, light has significant correlation ($r=0.86$) with the emission rates of Liaodong Oak. Factors could be ranked by the following order in terms of the degrees of their impacts on plant emission: light > leaf temperature > ambient temperature > humidity. In deciduous broadleaf forest, the concentration of isoprene varied from 13.6×10^{-6} to 26.7×10^{-6} with time and height. By the energy balance ratio method, the flux of isoprene above canopy was about $4800 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ in the morning. This research collected a new gas analysis system. Using GC-PID gas chromatograph, the untreated air samples could be measured directly.

Key words: isoprene, emission, deciduous forest.

Determination of Toluene and Xylene using a Piezoelectric Crystal Sensor Coated with Crown Ethers. Huang Zaifu, Xie Yuhua et al. (Department of Environmental Science, Wuhan University 430072); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 6—9

The vibrational frequency of a piezoelectric crystal will be decreased as a gaseous pollutant is absorbed on its coat, and under the test conditions, the decrease of frequency is proportional to the concentration of the gas. In this paper, three of the crown ethers were used as a coat for monitoring toluene and xylene first, and they can selectively adsorb the particular gas, the concentration of that gas can be determined quantitatively. The absorption-desorption is reversible process rapidly, the response sensitivity is quite good. The low molecular hydrocarbons do not interfere with this determination.

Key words: crown ether, piezoelectric crystal, toluene, xylene.

Metabolic Model of Plankton Communities in Eutrophication Classification in The Waters of Shanghai. Yin Haowen, Zhao Huaqing (Shanghai Research Institute of Environmental protection, Shanghai 200233); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 10—14

Under the standard conditions, the oxygen production rates (P) and respiratory rates (R) of natural plankton communities were measured. Meanwhile, chemical and biological characteristics were tested in water, such as T-N, T-P, CHLa. Data sets were handled by means of variance analysis, correlation analysis, and multiple regression. The F value, $\text{SQRT}(P \times (P/R))$, was determined as the suit metabolic rate index in evaluating eutrophication. Having based on probability, the opening classification with F and a judgement model which could partition nutrient type were set up quickly and accurately.

Key words: plankton communities, eutrophication, judgement model, waters of Shanghai.

Experimental Studies on Removal of SO_2 and NO by Positive Pulse Corona and Ammonia Spirit. Ning Cheng, Li Jin et al. (Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 15—18

Pulse corona for removing SO_2 and NO from Coal-burning exhaust gas is a newly developed technology. Removal of SO_2 and NO from a simulated flue gas, which was made by combining SO_2 and NO with air, was studied to understand the relationship between removal efficiency, the amount of added ammonia spirit, corona, and temperature, by utilizing high voltage positive pulse produced by a nanosecond pulse voltage generator. Removal efficiency for SO_2 was 95%. The same efficiency can be obtained even if the gas temperature is higher by increasing amount of injected ammonia spirit. Pulse corona enhanced the reaction of ammonia and sulfur oxides and raised the stability-heat of by products. NO can't be removed by ammonia alone. Oxidation efficiency of NO was 31% by using pulse corona.

Key words: pulse corona, SO_2 , NO, ammonia spirit.

Study and Preparation of Environmental Soils Standard Reference Materials. Li Baomin (Environmental Monitoring Centre of Heilongjiang Province); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 19—24

The samples of sandy soil, dark soil and dark brown podzolic soil were collected, dried at 120°C for 30 hours, and then ground in a high-alumina ceramic ball mill. X-ray fluorescence spectrometry was used to test the homogeneity of Cu, Zn, Fe, Mn, Ti, Sr, V, Zr, etc. A two-level nested variance analysis and comparison, F-test and t-test were carried out. The results showed that the samples were homogeneous. Eighteen different techniques were used for certification, including plasma spectrometry, atomic

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

absorption spectrometry, plasma mass spectrometry, X-ray fluorescence, neutron activation, etc. For each of most elements, two or more different, reliable analytic methods were adopted. A computer was used to process the data obtained by statistical method. Any group-outliers were rejected by using Grubbs, T, Dixon, Multi-level comparative S method, average geometric variation-Grubbs test. The best estimated values were obtained by taking the averages of preferred averages of all the data and analytic data as the four central values. The best estimated values thus calculated and complied with the certified values rule are taken as standard values. An evaluation of stability of the samples was made by X-ray fluorescence spectrometry during one year period. The results indicated that the storage stability of this standard reference material was satisfactory.

Key words: environmental soils standard reference material, stability, minimal amount of sampling, comparison of precision, certified values analysis, four central values.

The Optimisation of Grey non-linear River water Pollution Control System Using A Two Level Method. Zhang Xiangwei (Water Quality Research Center of China Beijing 100044); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(1), 1994, pp. 25—30

This paper focuses on the water quality planning problem of grey non-linear river water pollution control system using ideas of the grey system theory. Grey non-linear model and a two level method have been developed, which not only can describe the imperfection of water quality planning information but also can provide a new approach of dealing with the higher order, higher dimension and non-linear water quality planning model. The major studies involved are of three aspects: (1) Grey convex set, grey convex function and grey convex programme are defined; (2) Kuhn-Tucker condition for grey non-linear planning model has been given and (3) the optimisation of grey non-linear river water pollution control planning model using a two level method.

Key words: grey system theory, water pollution control system, two level method.

Sediment Oxygen Demand in the Yuancun Reach of the Pearl River in Guangzhou. Liu Fuqiang, Qi Sang (Institute of Aquatic Ecoscience, Jinan University, Guangzhou 510632); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(1), 1994, pp. 31—35

The physical properties, characteristics of oxygen demand, proportions of chemical oxidation and biological respiration in the total oxygen demand of

sediments from the Yuancun Reach of the Pearl River in Guangzhou, were studied in laboratory during mean water and high water seasons. Results indicate that the sediment only consumed oxygen initially over the first six hours in mean water season, while in high water season, the sediment continuously consumed oxygen at a comparatively low rate. It is doubt less that chemical oxygen demand plays a main role in total oxygen demand in both hydrological seasons. At the same temperature and water flow rate, the rate of sediment oxygen uptake in high water season is significantly higher than that in mean water season. In addition, the rates of sediment oxygen demand are related to the temperature and flow rate and their equations are: $SOD_M = 0.4945 \times 1.0058^{T-20}$, $SOD_H = 0.6155 \times 1.0234^{T-20}$, $SOD_M = 0.1623 \times 1.0912$, $SOD_H = 0.2393 \times 1.0857$.

Key words: Pearl River, sediment, biological oxygen demand, non-biological oxygen demand.

Study on the Treatment of Chrome-Leather Scraps as a Resource; VIII Toxicological Test of Feed Collagen Protein. Jiang Tingda, Zhang Chunping (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(1), 1994, pp. 36—38

The feed collage protein powder has a $LD_{50} > 10g/kg$, and can be assessed to be in an actually nontoxic grade. It has an accumulative coefficient $K > 5.28$, which is considered to be weakly accumulative. The Ames test result of mutagenesis is negative, either with or without adding S-9 mixed liquid. The micronucleus test and spermatozoon malformation test also showed a negative reaction when dosage exceeded 5g/kg.

Key words: feed collage protein, toxicology.

Kitchen Wastewater Treatment by Iron-Carbon Flocculating Bed. He Weiguang, Guan Yaochu et al. (Chemistry Department of Zhongshan University); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(1), 1994, pp. 39—41

Kitchen wastewater can be treated by iron-carbon flocculating bed equipment. It was found that this method can be used to remove the animal and vegetable oils, COD, and BOD from kitchen wastewater with high removal rates, for example, of 96%, 72.5% and 90%, respectively.

Key words: iron-carbon flocculating bed, kitchen wastewater.

The Adsorption-Flocculation Method Using Bentonite for Treatment of Organic Dye-Containing Wastewater. Hang Hu, Hu Bolu et al. (Dept. of