



(21) 申请号 201510592017. 5

(22) 申请日 2015. 09. 17

(71) 申请人 中国科学院生态环境研究中心  
地址 100085 北京市海淀区双清路 18 号

(72) 发明人 单保庆 雷沛 张洪 孔学红

(51) Int. Cl.

G01N 1/10(2006. 01)

G01N 27/62(2006. 01)

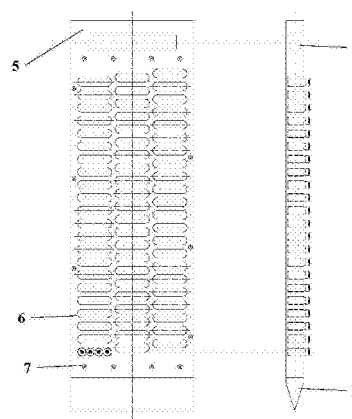
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种同步测定沉积物孔隙水无机及有机物浓度被动采样器

(57) 摘要

本发明公开了一种同步测定沉积物孔隙水无机及有机物浓度被动采样器,该发明属于环境研究领域,该装置包括被动采样系统和支撑框架。将采样小瓶中注满超纯水,按照测定污染物的不同分别预装不同的化学物质或物品,盖上 0.45 μm 微孔滤膜,用中孔的瓶盖盖紧。将采样小瓶放在支撑框架沟槽中,利用自重力将整个被动采样装置竖直放入水体沉积物中并静置。达到平衡后,取出被动采样装置和被动采样小瓶,分别按照相应的方法测定被动采样小瓶中水样的营养盐、重金属及有机污染物浓度,即可同步获得高分率的沉积物-水界面无机和有机污染物浓度。



1. 一种同步测定沉积物孔隙水无机及有机物浓度被动采样器,该装置包括被动采样系统和支撑框架组成。

2. 按照权利要求 1 所述,其特点在于:将被动采样小瓶中注满超纯水,按照测定污染物类别不同分别进行相应的前处理,放上微孔滤膜,用含中孔的瓶盖盖紧。

3. 按照权利 1 及权利 2 要求所述,其特点在于:将采样小瓶放在支撑框架沟槽中,利用自重力将整个被动采样装置竖直放入水体沉积物中并静置;达到平衡后,取出被动采样装置和被动采样小瓶,分别按照相应的方法测定被动采样小瓶中水样中营养盐、重金属和毒害有机污染物浓度。

4. 按照权利 1、权利 2 及权利 3 要求所述,其特点在于:同步获取沉积物-水界面高分辨率的无机和有机污染物浓度。

## 一种同步测定沉积物孔隙水无机及有机物浓度被动采样器

### 技术领域：

[0001] 本发明涉及一种测定沉积物孔隙水污染物浓度的被动采样装置，特别是对沉积物孔隙水中自由溶解态的无机和有机污染物进行同步测定。

### 背景技术：

[0002] 沉积物作为水环境中污染物主要蓄积库，可以反映水体受污染的状况。多数无机及有机污染物（如营养盐、重金属以及毒害有机物多环芳烃 PAHs、有机氯农药 OCPs 等）进入水体后被水体中的颗粒物吸附并最终在受纳水体底部沉积物中累积，一旦水体环境发生改变，这些会从沉积物中重新释放出来，导致水体“二次污染”。此外，沉积物也是底栖动物的栖息场所，其含有的污染物可直接或间接地对水生生物产生毒害作用，并通过食物链传递而威胁人类健康。沉积物中孔隙水是沉积物-水界面生物地球化学反应的灵敏指示剂，孔隙水中无机、有机污染物通过沉积物-水界面向上覆水扩散是内源营养盐释放的重要途径，对水体化学性质和组成有着重要影响。因此，测定沉积物-水界面（上覆水、孔隙水）污染物垂直剖面浓度分布有助于定量计算界面污染物扩散通量、准确评价沉积物对水质安全带来的潜在风险和制定环境修复方案提供依据。

[0003] 沉积物孔隙水中污染物的自由溶解态浓度是其在环境中迁移和分配以及在生物中累积的驱动力，是评价污染物生物有效性的一个关键参数。目前，对水体沉积物孔隙水获取多为主动采样技术（active sampling），即对获取沉积物柱芯进行分层，然后对分层鲜样进行过滤或离心处理来获取孔隙水进而测定其浓度。主动采样多为耗尽式采样，所得浓度多为总浓度，而不是自由溶解态浓度，难以准确反映污染物的生物效应。主动采样一般为瞬间采样，难以反映不断变化的环境状况；大的采样量也使得增加采样频率从而使采样成本大幅度增加。同时，由于主动采样获取样品的垂向分辨率不高，无法准确获取界面附近的线性浓度变化梯度，导致界面扩散通量计算存在较大误差。近年来，被动采样技术（passive sampling）将样品采集、目标物分离和富集成一步，简化了采样预处理过程，同时不需要任何动力装置，能自动连续采样，操作简便、结果可靠、体现了采样过程中简单化、快速化的趋势。而现在最常用的被动采样技术有半渗透膜萃取（semi-permeable membrane devices, SPMDs），固相微萃取（solid-phase micro-extraction, SPME）和薄膜梯度扩散技术（diffusion-gradient in thin-films, DGT），但都只能针对某一类污染物（如疏水性有机污染物和金属离子等）进行单独的测定。因此，本发明设计一种被动采样器，能原位同步测定沉积物-水界面无机、有机污染物自由溶解态浓度，获取高分辨率的浓度剖面曲线，为后续的沉积物-水界面通量计算等科学研究提供基础的数据支持。

### 发明内容：

[0004] 本发明提供了一种同步测定沉积物孔隙水无机及有机物浓度被动采样器，能原位同步测定沉积物-水界面无机、有机污染物自由溶解态浓度，从而沉积物-水界面无机、有机物扩散通量定量计算提供数据支持。

[0005] 本发明由两个部分组成,被动采样系统(按照一定方式平行排列的采样小瓶)和支撑框架。具体操作为,将采样小瓶中注满超纯水,按照测定污染物的不同分别预装不同的化学物质或物品,在瓶口盖上 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜,再利用中孔的瓶盖进行盖紧。然后每个独立的采样小瓶放置在支撑框架的沟槽中,实现被动采样小瓶在垂向上高分辨率排列。将整个系统竖直放入水体沉积物中,利用自重力达到相应的深度静置。被动采样小瓶内超纯水与沉积物中孔隙水会由于分子扩散逐渐达到平衡,达到平衡后,取出被动采样装置和被动采样小瓶,分别按照相应的方法测定被动采样小瓶中水样的营养盐、重金属及有机污染物浓度,即可获得高分率的沉积物-水界面无机和有机污染物浓度。

[0006] 被动采样系统由三个部分组成,敞口的棕色玻璃小瓶、 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜和与瓶口配套的含有中孔的瓶盖。需要测定孔隙水中营养盐的被动采样小瓶在采样前预装超纯水;需要测定孔隙水中重金属的被动采样小瓶在采样前预装超纯水,同时添加3%(体积分数)优级纯硝酸使;需要测定孔隙水中有机污染物的被动采样小瓶在采样前向瓶中添加对疏水性有机污染物(如多环芳烃 PAHs、有机氯农药 OCPs 等)具有良好吸附作用的片状低密度聚乙烯(low-density polyethylene, LDPE)膜,然后加入超纯水。各采样小瓶预装完毕,再依次盖上 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜,盖紧含有中孔的瓶盖。

[0007] 支撑框架整体由不锈钢组成,在表面开挖一定深度和椭圆形沟槽,用于放置被动采样小瓶。沟槽呈阶梯渐升排列,每个沟槽中心间距5mm,确保被动采样小瓶采集的孔隙水在沉积物-水界面的垂向分辨率为5mm。4个被动采样小瓶(分别用于测定营养盐、重金属及毒害有机物 PAHs 和 OCPs)为一组,水平放入椭圆形沟槽中。所有沟槽中都放入了被动采样小瓶,即可将整套装置置于水体沉积物中进行原位被动采样。达到采样平衡后,取出被动采样装置,分别对被动采样小瓶中样品进行不同污染物测试分析。

[0008] 本发明的主要优点:

[0009] (1) 能同步测定沉积物-水界面中上覆水、孔隙水中无机污染物(营养盐、重金属)和毒害有机污染物(PAHs 和 OCPs)的自由溶解态浓度;

[0010] (2) 具有较高的垂向分辨率,达到5mm;

[0011] (3) 被动采样单元相互独立,避免孔隙水中污染物的垂向交换;

[0012] (4) 被动采样小瓶体积较小,与沉积物中孔隙水交换为微耗式采样,不会破坏污染物在各相中原有的平衡。

**附图说明:**

[0013] 图1:被动采样单元;

[0014] 图2:被动采样装置支撑框架主视图与左视图;

[0015] 图中:1-含中孔的瓶盖,2- $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜,3-被动采样小瓶,4-低密度聚乙烯膜,5-不锈钢支撑框架,6-放置采样小瓶的椭圆形沟槽,7-固定螺丝,8-拉绳固定凹槽,9-楔形导入尖端。

**具体实施方式:**

[0016] 1. 采样前,对被动采样小瓶进行前处理。如图1所示,向待测孔隙水中营养盐采样小瓶3中加满超纯水( $\text{TOC}<1\text{ppb}$ );向待测孔隙水中重金属的采样小瓶加入超纯水和硝酸

(优级纯),并使硝酸的体积分数为3%;对多环芳烃 PAHs、有机氯农药 OCPs 等疏水性有机污染物具有吸附作用的成片低密度聚乙烯 (LDPE) 膜,切割成条状,置于二氯甲烷、甲醇和纯水中浸泡 48h、24h 和 24h 去除杂质。然后将条状 LDPE 膜 4 置于被动采样小瓶 3 中,加满超纯水。各采样小瓶预装完毕,再依次盖上 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜 2,盖紧含有中孔的瓶盖 1。

[0017] 2. 如图 2 所示,将 4 个被动采样小瓶(分别用于测定营养盐、重金属及毒害有机物 PAHs 和 OCPs)为一组,水平放被动采样器支撑框架 5 的椭圆形沟槽 6 中,将所有椭圆形沟槽装满相应的被动采样小瓶,用固定螺丝 7 固定。

[0018] 3、达到选定的样点后,在拉绳固定凹槽 8 上系上拉绳,从水面缓慢向下放入整套被动采样装置,利用自重力使楔形导入尖端 9 垂直插入一定深度的沉积物中,确保整个被动采样装置呈竖直状态。

[0019] 4、将被动采样装置原位静置,至瓶内超纯水和沉积物中孔隙水达到交换平衡。竖直取出被动采样装置,收集被动采样小瓶并进行编号,用纯水洗净外壁污泥,拧开中孔瓶盖 1,除去微孔滤膜 2,加上密封隔垫再盖紧瓶盖,将含有样品的被动采样小瓶置于 4℃ 车载冰箱保存,尽快运回实验室。

[0020] 5、对被动采样小瓶中的样品进行不同污染物指标分析,其中,营养盐指标(如氨氮、硝氮、亚硝氮、正磷酸盐)直接用全自动化学分析仪进行测定;重金属指标(如 Cd、Cu、Pb、Zn、Cr、Ni 等)电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)直接进行测定;有机污染物指标(PAHs 和 OCPs)测定前,用不锈钢镊子去除 LDPE 膜,用洁净定量滤纸擦干膜表面的水分,经电子天平记录重量后,将 LDPE 膜置于正己烷/二氯甲烷(体积比,50:50)混合有机溶剂中,用超声提取 10 分钟,然后更换新溶剂,再超声,重复操作 3 次,最后合并 3 次的提取液并完成转移至 K-D 浓缩瓶中,进行氮吹浓缩、定容,并在气相质谱(GC-MS)进行上机测试。

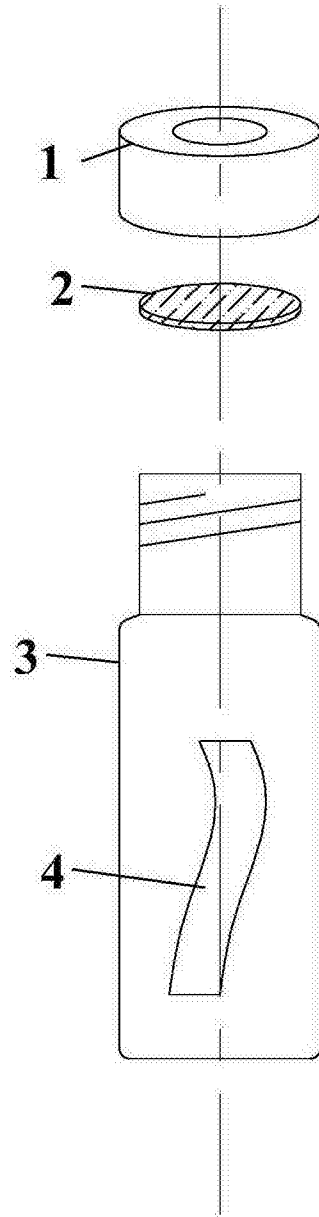


图 1

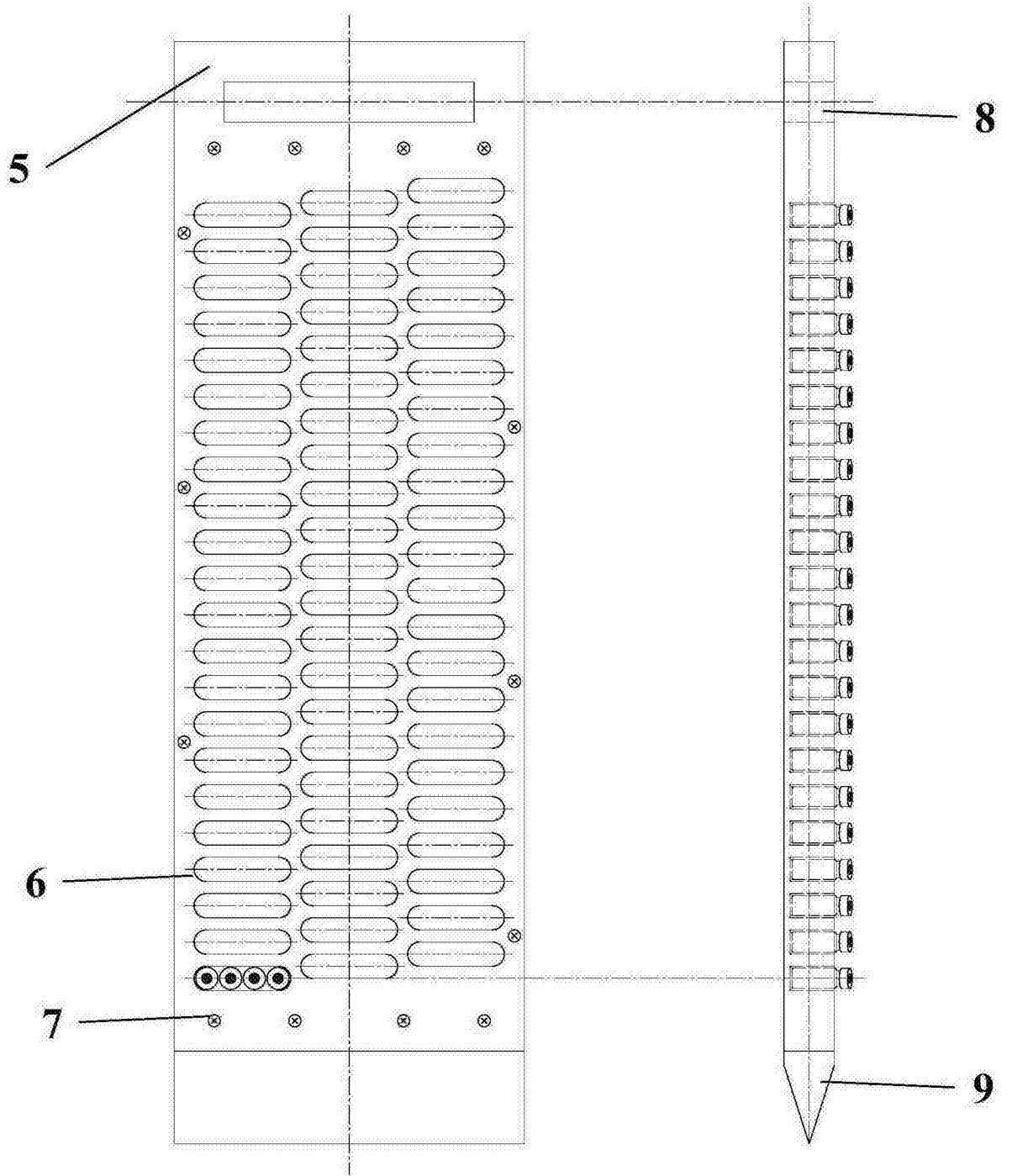


图 2