



用户使用手册

USER MANUAL

目 录

Part 1 智感环境 DGT 产品介绍	5
1、薄膜扩散梯度 (DGT) 技术原理.....	5
2、DGT 产品发展	7
3、DGT 产品基本构成	7
4、DGT 产品规格	10
Part 2 DGT 产品土壤操作指南.....	14
1、土壤 DGT 装置组装	14
2、土壤 DGT 装置的保存及使用注意事项.....	14
3、土壤 DGT 的投放及步骤.....	14
4、固定膜分析与数据处理.....	16
4.1 磷含量分析.....	16
4.2 同步测定氨氮和硝态氮 (NH_4^+ 、 NO_3^-)	19
4.3 同步测定氨氮、硝态氮和磷酸根 (NH_4^+ 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-})	20
4.4 测定硫或同步测定磷硫(P、S(-II)).....	20
4.5 砷含量分析.....	21
4.6 同步测定 8 种氧化型阴离子 (Oxyanions)	21
4.7 同步测定 8 种金属阳离子 (Metals)	22
4.8 同步测定 16 种阴阳离子 (Oxyanions and Metals)	23
4.9 同步测定 17 种阴阳离子 (S(-II), oxyanions and metals)	24
4.10 同步测定 15 种稀土元素 (REE)	25
4.11 同步测定无机汞与甲基汞 (Hg^{2+} & CH_3Hg^+)	25
Part 3 DGT 产品沉积物操作指南	28
1、沉积物 DGT 装置组装.....	28
2、DGT 装置的保存及使用注意事项.....	28
3、沉积物 DGT 投放及步骤.....	28
3.1 柱状沉积物培养实验.....	28
3.2 现场原位投放.....	28
4、DGT 装置的回收与保存	29
5、固定膜分析与数据处理.....	30
5.1 磷含量分析.....	30
5.2 同步测定氨氮、硝态氮 (NH_4^+ 、 NO_3^-)	34
5.3 同步测定氨氮、硝态氮和磷酸根 (NH_4^+ 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-})	35
5.4 测定硫或同步测定磷硫(P、S(-II)).....	35
5.5 砷含量分析.....	36
5.6 同步测定 8 种氧化型阴离子 (Oxyanions)	37
5.7 同步测定 8 种金属元素 (Metals)	38
5.8 同步测定 16 种阴阳离子 (Oxyanions and metals)	39

5.9 同步测定 17 种阴阳离子 (S(-II), oxyanions and metals)	40
5.10 同步测定 15 种稀土元素 (REE)	41
5.11 同步测定无机汞与甲基汞 (Hg^{2+} & CH_3Hg^+)	41
Part 4 高分辨孔隙水采样器 HR-Peeper 产品操作指南	44
1、HR-Peeper 技术原理与发展	44
2、HR-Peeper 结构与组装	45
3、HR-Peeper 装置的保存及使用注意事项	46
4、HR-Peeper 投放与回收	46
5、HR-Peeper 样品收集	47
6、HR-Peeper 样品分析	48
7、HR-Peeper 应用实例	50
附录一: DGT 固定膜提取方法与提取率一览表	54
附录二: 目标离子在不同温度下扩散系数一览表	56
1、氧化型阴离子在不同温度下的扩散系数($\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ^a	56
2、金属阳离子在不同温度下的扩散系数($\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ^a	57
3、S(-II)在不同温度下的扩散系数($\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ^a	58
4、 NH_4^+ 与 NO_3^- 在不同温度下的扩散系数($\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	58
附录三: 技术论文清单	60

PART 1

智感环境 DGT 产品介绍



Part 1 智感环境 DGT 产品介绍

1、薄膜扩散梯度（DGT）技术原理

DGT 技术主要基于自由扩散原理（Fick 第一定律），通过定义扩散层的梯度扩散及其关联过程研究，获得目标离子在土壤、水体和沉积物等环境介质中的扩散通量、（生物）有效态含量和固-液交换动力学的信息^[1,2]。DGT 装置由固定层（即固定膜）和扩散层（扩散膜和滤膜）叠加组成，目标离子以扩散方式穿过扩散层，随即被固定膜捕获，并在扩散层形成线性梯度分布（图 1.1）。目标离子在 DGT 装置放置时间段的扩散通量（ F_{DGT} ）可用公式（1）和（2）计算：

$$F_{DGT} = \frac{M}{At} \quad (1)$$

$$F_{DGT} = \frac{DC_{DGT}}{\Delta g} \quad (2)$$

其中 t 为 DGT 装置放置时间， M 为 DGT 装置放置时间段固定膜对目标离子的积累量（ μg ）， A 为 DGT 装置暴露窗口面积（ cm^2 ）， Δg 表示扩散层厚度（ cm ）， D 为目标离子在扩散层中的扩散系数（ $cm^2 s^{-1}$ ）， C_{DGT} 为扩散层线性梯度靠近环境介质一端的浓度（ $mg L^{-1}$ ）。

将公式（1）和（2）结合，得到 C_{DGT} 的计算公式（3）：

$$C_{DGT} = \frac{M \Delta g}{DA t} \quad (3)$$

固定膜中目标离子积累量（ M ）一般采用溶剂提取的方法，根据公式（4）计算得到：

$$M = \frac{C_e (V_e + V_g)}{f_e} \quad (4)$$

上式中， C_e 为提取液浓度， V_e 为提取剂体积， V_g 为固定膜体积（土壤圆片一般记为 0.2mL，切片固定膜体积根据分辨率计算）， f_e 为提取剂对固定膜上目标离子的提取率。

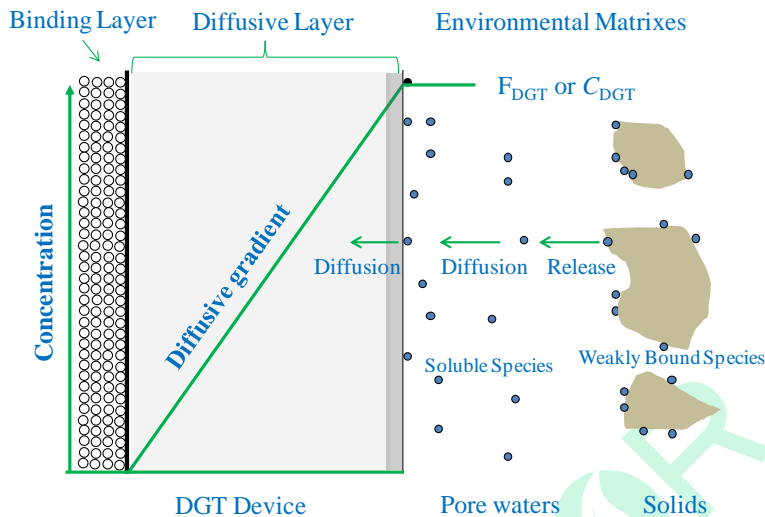


图 1.1 薄膜扩散梯度原理示意图

当DGT装置测定水体时，DGT吸收自由态离子，会促使弱结合态络合物的解离，因此 F_{DGT}/C_{DGT} 反映水体自由态目标离子的含量及络合物对该形态的动力学解离和缓冲能力（图1.2）。当DGT装置测定土壤、沉积物时，DGT吸收造成孔隙水中溶解态离子的减少，导致固相弱结合态离子通过解吸或溶解对溶解态离子进行缓冲，因此 F_{DGT}/C_{DGT} 反映土壤、沉积物中溶解态离子的含量及固相对其动力学的缓冲能力（图1.2）。

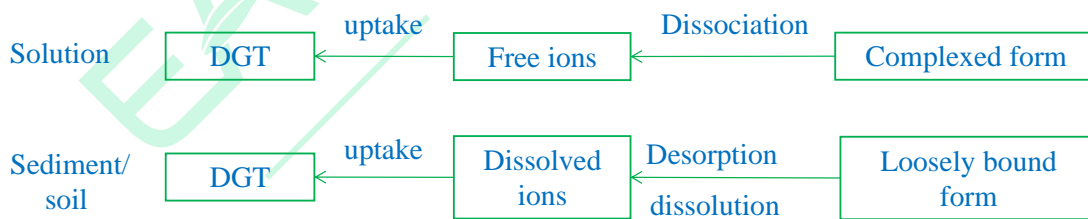


图1.2 DGT测定通量或浓度（ F_{DGT}/C_{DGT} ）的含义

与传统的破坏性测定技术相比，DGT 技术能够在原位状态下比较真实地反映环境介质中目标物的可移动性和生物可利用性，从而更好地反映环境介质的营养或污染水平。DGT 的富集过程可以模拟目标离子在环境中的迁移和生物吸收过程，分析结果更加科学可靠，而这一特点正是传统有效态测定方法所欠缺的，因此 DGT 是一

项革命性的技术。DGT 测定流程简单，操作环境要求低，具备很强的推广性，未来可替代传统分析方法，其应用前景非常广阔。

2、智感 DGT 产品发展

智感环境的 DGT 技术产品自 2010 年开始发展，至 2017 年形成完备的产品体系。自 2010 年以来，该技术已在 Environmental Science & Technology、Analytical Chemistry 和 Water research 等国际主流期刊发表论文 80 余篇，申请中国发明专利 18 件，授权 15 件，实用新型与外观专利 29 件。智感环境的 DGT 产品已被成功用于水体、沉积物、土壤等环境基质中多种元素单一或同步测定，应用对象可拓展到高污染、高营养、高 pH 的复杂环境介质中，满足了绝大多数土壤、水体和沉积物的监测要求，有力地推动了该技术在环境监测和农业肥力评价等领域的应用。

3、智感 DGT 产品基本构成

智感环境的 DGT 产品装置由固定膜、琼脂糖扩散膜和 PVDF 滤膜组成(图 1.3)，同时，针对不同目标物发展了多种类型的固定膜，对待测目标物具有很高的测定容量和优异的物理性能，同时操作简易方便（具体规格见下文第 4 部分介绍）^[5-9]。智感环境发展了琼脂糖凝胶扩散膜，扩散膜的标准组装厚度为 0.80 mm，水体监测时需要配合厚度 0.40 mm 和 1.20 mm 的扩散膜组合使用。琼脂糖扩散膜的厚度非常稳定，耐受的环境条件宽，可测定的目标物多^[4]。智感环境 DGT 产品的最外层为聚偏氟乙烯（PVDF）滤膜，其厚度稳定（0.10 mm），孔径分布均匀，化学惰性强，对琼脂糖扩散膜起到很好的保护作用^[4]。

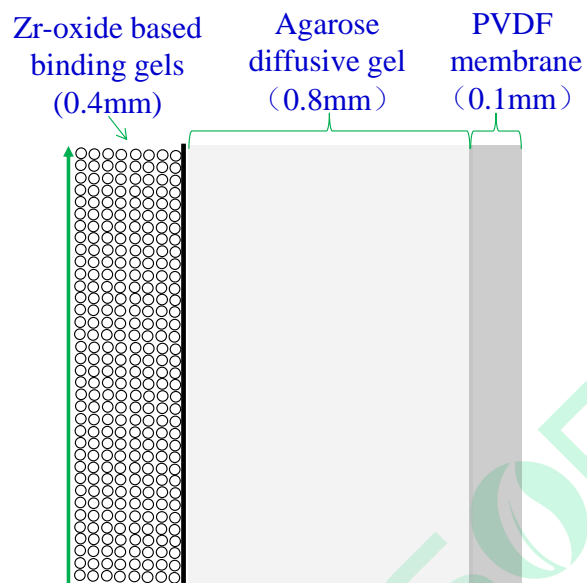


图 1.3 智感环境 DGT 产品的基本组成

智感 DGT 产品外壳分为两种类型，分别是圆形双模式和平板式^[3]。

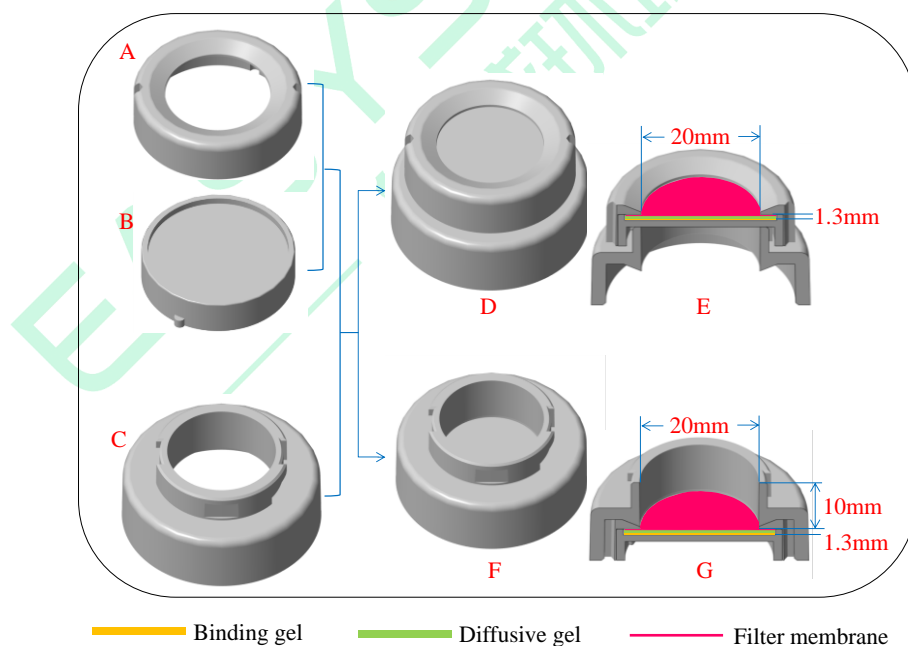


图 1.4 智感环境 DGT 产品的双模式外壳结构

圆形双模式见图 1.4。图中 A、B、C 为双模式结构的三个基础组件，B 凹槽用于放置三层膜（固定膜、琼脂糖扩散膜和 PVDF 滤膜），其高度为三层膜的总厚度；

A 为盖帽，其作用是将装好的三层膜固定在 B 凹槽内，固定后的 A 和 B 构成膜心（DGT Core），膜心外缘密封，膜心暴露窗口直接与环境介质接触，目标离子通过该窗口进入扩散层。

C 为支撑膜心的底座，与膜心有两种组装模式：①将膜心置于底座之上，形成传统的活塞模式（Piston type，图 1.4 D）。该模式适用于水体和溶液的检测，同时适用于传统的土壤检测。E 是 D 的横切面，暴露窗口直径为 20 mm，三层膜的总厚度为 1.30 mm；②将膜心镶嵌到底座下方的凹槽内，膜心朝上，形成内腔模式（Open cavity type，图 1.4 F）。G 即 F 的横切面，土层厚度为 10 mm。内腔模式是智感环境发展出的适用于土壤检测的新模式。测试时将土壤装入内腔，直至装满铺平，目标物通过 DGT 装置暴露面扩散进入 DGT 扩散层。在内腔模式出现之前，均采用活塞按压模式检测土壤，需将 DGT 暴露窗口按压到土层表面，容易造成土层密度的变化，影响目标离子向 DGT 装置的扩散，造成分析误差^[3]。使用内腔模式放置土壤时，土壤依靠重力与 DGT 装置暴露面接触，从而避免活塞按压等人为操作带来的误差。

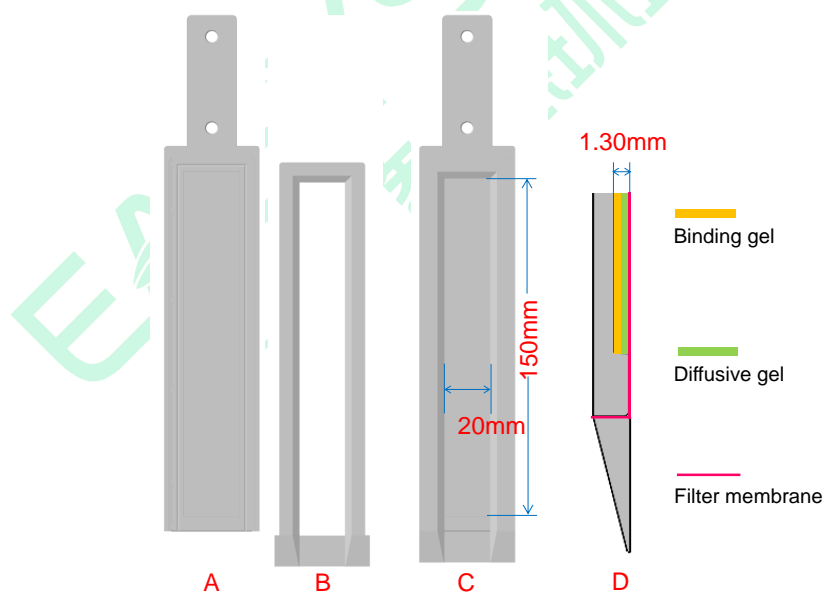


图 1.5 智感环境 DGT 产品的平板式外壳结构

平板式外壳见图 1.5。图中 A、B 为平板式结构的两个基础组件，A 为放置膜的

底板，内部凹槽高度 1.30mm（固定膜、琼脂糖扩散膜和 PVDF 滤膜三层膜的总厚度），B 为盖板，起到固定三层膜、密封底板外缘的作用，固定后的 A、B 构成平板装置 C，暴露窗口的长度 150mm、宽度 20mm，目标离子通过暴露窗口进入 DGT 扩散层。D 为装置底部的纵向结构，装置暴露面至底部完全处在一个平面上，背面呈 30 度角楔形，这种结构可以最大程度的减小装置插入对沉积物界面的破坏作用，同时 DGT 暴露面与沉积物贴合，减少插入时上覆水下灌对检测的干扰。因此，与传统的平板装置相比，该装置可以显著减小分析误差^[3]。

4、智感 DGT 产品规格

目前，智感环境的 DGT 产品由 9 种类型固定膜、3 种厚度的琼脂糖扩散膜和一种厚度的 PVDF 滤膜组成，基本信息如下表：

类型	产品名称 (产品编号)	目标物	优势	文献
固定膜	Zr-Oxide (DC/F-Z-01)	氧化型阴离子 (P, As, Cr, Mo, Sb, Se, V, W)	DGT 容量高，抗干扰能力强，可做到 mm-亚 mm 空间分辨、多目标物同步测定	[5,6]
	Chelex (DC/F-Z-02)	金属阳离子 (Fe, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) 稀土元素 (La, Pr, Eu, Tb, Ho, Tm, Lu, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Y)	DGT 容量高，物理性能好，固定剂分布均匀，可做到毫米高分辨、多种目标物同步测定	[4,7,12]
	AgI (DC/F-Z-03)	硫 (S(-II))	与电脑成像技术结合，二维、亚毫米收集信息	[8]
	ZrO-AgI (DC/F-Z-04)	磷砷硫同步 (P, As, S(-II))	DGT 容量高，同步获取，二维高分辨	[8,9]
	ZrO-Chelex (DC/F-Z-05)	阴阳离子同步(16 种) (P, As, Cr, Mo, Sb, Se, V, W, Fe, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn)	DGT 容量高，物理性能好，固定剂分布均匀，可做到毫米高分辨、16 种目	[10]

			标物同步测定
扩散膜	ZrO-CA (DC/F-Z-06)	硫和阴阳离子同步(17种) (S(-II), P, As, Cr, Mo, Sb, Se, V, W, Fe, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn)	DGT 容量高, 物理性能好, 固定剂分布均匀, 可做到毫米高分辨、17种目标物同步测定 [13]
	TCH-95 (DC/F-Z-07)	无机汞与甲基汞同步 (CH_3Hg^+ , Hg^{2+})	无机有机汞同步测定, 可区分形态, 提取率稳定高效 [11]
	AMP-TH (DC/F-Z-08)	氨氮与硝态氮同步 (NH_4^+ , NO_3^-)	DGT 容量高, 固定膜性能良好, 氮磷同步测定, 提取率稳定高效
扩散膜	ZrO-AT (DC/F-Z-09)	氨氮、硝态氮、磷酸根同步 (NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-})	DGT 容量高, 固定膜性能良好, 氮磷同步测定, 提取率稳定高效
	0.40mm	标准厚度为 0.80mm, 水体测试需三种厚度扩散膜同时使用	厚度非常稳定, 制作过程无毒性, 耐受条件广, 测试目标物多 [4]
	0.80mm		
	1.20mm		
滤膜	PVDF	厚度为 0.10mm	物理化学惰性强, 孔径分布均匀, 厚度稳定 [4]

参考文献:

1. Li C, Ding SM, Yang LY, Wang Y, Ren MY, Chen MS. Diffusive gradients in thin films: devices, materials and applications. Environmental Chemistry Letters, <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00839-9>.
2. Zhang CS, Ding SM, Xu D, et al. Bioavailability assessment of phosphorus and metals in soils and sediments: a review of diffusive gradients in thin films (DGT). Environmental Monitoring and Assessment, 2014, 186(11): 7367-7378.
3. Ding SM, Wang Y, Zhang LP, et al. New holder configurations for use in the diffusive gradients in thin films (DGT) technique. RSC Advances, 2016, 6(91): 88143-88156.
4. Wang Y, Ding SM, Gong MD, et al. Diffusion characteristics of agarose hydrogel used in diffusive gradients in thin films for measurements of cations and anions. Analytica Chimica Acta, 2016, 945: 47-56.

5. Ding SM, Xu D, Sun Q, et al. Measurement of dissolved reactive phosphorus using the diffusive gradients in thin films technique with a high-capacity binding phase. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(21): 8169-8174.
6. Ding SM, Xu D, Wang YP, et al. Simultaneous measurements of eight oxyanions using high-capacity diffusive gradients in thin films (Zr-Oxide DGT) with a high-efficiency elution procedure. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7572-7580.
7. Xu D, Chen YF, Ding SM, et al. Diffusive gradients in thin films technique equipped with a mixed binding gel for simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved iron. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(18): 10477-10484.
8. Ding SM, Sun Q, Xu D, et al. High-resolution simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved sulfide: the first observation of their simultaneous release in sediments. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(15): 8297-8304.
9. Sun Q, Zhang LP, Ding SM, et al. Evaluation of the diffusive gradients in thin films technique using a mixed binding gel for measuring iron, phosphorus and arsenic in the environment. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, 17: 570-577.
10. Wang Y, Ding SM, Shi L, et al. Simultaneous measurements of cations and anions using diffusive gradients in thin films with a ZrO-Chelex mixed binding layer. *Analytica Chimica Acta* 2017, 972: 1-11 (Featured article).
11. Ren MY, Wang Y, Ding SM, et al. Development of a new diffusive gradient in the thin film (DGT) method for the simultaneous measurement of CH_3Hg^+ and Hg^{2+} . *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(10): 7976-7983.
12. Yuan YM, Ding SM, Wang Y, et al. Simultaneous measurement of fifteen rare earth elements using diffusive gradients in thin films. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1031: 98-107.
13. Wang Y, Ding SM, Ren MY, et al. Enhanced DGT capability for measurements of multiple types of analytes using synergistic effects among different binding agents. *Science of the Total Environment*, 2019, 657: 446-456.

PART 2

DGT产品 土壤操作指南



Part 2 DGT 产品土壤操作指南

1、土壤 DGT 的装置组装

智感环境建议用户在检测土壤样品时，采用内腔模式（Open capacity type）放置土壤（Ding et al., 2016）。该模式与传统的活塞按压式相比，可以避免人为误差的干扰。内腔模式的特点与装置组装参照“智感环境 DGT 产品介绍”(Part 1)。

2、土壤 DGT 装置的保存及使用注意事项

- 1) DGT 装置在室温下保存，其中 AgI DGT 和 ZrO-AgI DGT 需要避光。已开封包装的 DGT 装置可放在装有少量 0.01M NaCl 溶液的自封袋中，保持袋中湿润，并定期检查。
- 2) 为防止 DGT 装置受到污染，使用前勿使装置长时间暴露空气中，勿用手或其他物件接触 DGT 装置暴露窗口。

3、土壤 DGT 的操作步骤

- 1) 土壤田间持水量的测定：供试土壤经风干或冷冻干燥过2mm尼龙筛，使用环刀法测定土壤的最大田间持水量。
- 2) 土壤的预平衡：称取10-30g土样加入塑料容器中（每个装置检测需土壤10g左右，如同时收集土壤溶液，土壤样品量需适当加大），加入最大田间持水量80%的去离子水，使用电动搅拌器搅拌3-5分钟，土壤表面可看到光滑平整的水膜，然后将保鲜膜覆盖到DGT装置表面，防止水分蒸发，在恒温下（一般25℃）放置平衡48h。
- 3) 土壤样品的放置：待土壤加水平衡后，用干净塑料勺取少量处理好的土壤（约3g）放入DGT装置的内腔中，在桌面上轻轻抖动，使得土壤与DGT装置暴露面充分接触，继续添加土壤直至填满内腔。将装好的DGT装置转移到事先放有少量去离子水的自封袋中，袋口处于半封闭状态。
- 4) DGT装置回收：DGT装置在恒温条件下放置24h后，取出膜心（DGT Core），利

用去离子水冲洗膜心表面，然后将膜心撬开，取出固定膜，直接放入离心管中提取，或者将固定膜放入自封袋中，并滴入少量去离子水密封后，4℃条件下保存待分析。

其他建议：

智感环境的 DGT 装置可以组装成活塞式，用户采用传统的按压方式放置土壤，取出膜心后，其他操作与内腔式相同，具体操作参考文献报道。

对 DGT 暴露前土壤含水量的调整，文献报道并不统一。对于旱作土壤，如调整的含水量过高，将造成厌氧环境，影响土壤性质，同时与原位条件有显著的差异，如调整的含水量过低，将造成 DGT 操作困难。考虑到不同类型土壤的差异，智感环境建议土壤含水量调整至最大田间持水量的 80%。

参考文献：

Ding SM, Wang Y, Zhang LP, et al. New holder configurations for use in the diffusive gradients in thin films (DGT) technique. RSC Advances, 2016, 6(91): 88143-88156.

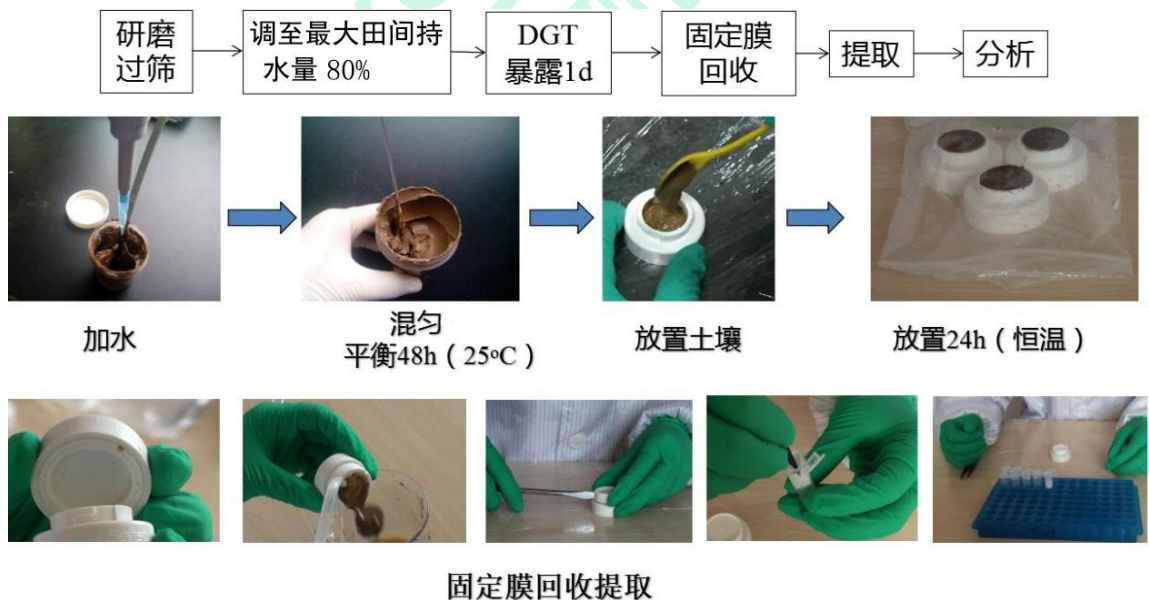


图 2.1 DGT 土壤检测流程图

4、固定膜分析与数据处理

4.1 磷含量分析

土壤磷的检测使用Zr-Oxide DGT装置。Zr-Oxide DGT经过土壤样品暴露后，按照以下流程测定磷。

4.1.1 溶液提取法

- 1) 回收固定膜：从装置中取出Zr-Oxide固定膜圆片，用少量去离子水冲洗膜表面。
- 2) 提取：将固定膜放入20mL的离心管中，加入10mL 1 mol L^{-1} NaOH，室温下静置提取24h取出固定膜，保存提取液待测定。
- 3) 磷测定：采用磷钼蓝显色法，紫外分光光度计测定；微量样品采用96微孔板分光光度计法，可在1分钟内一次性分析96个样品（Xu et al., 2012）。

微孔板分光光度法：

显色剂配置：量取 194.6mL 的浓硫酸，缓慢加到 500mL 的去离子中，待冷却，然后称取 20g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 和 0.5g 酒石酸锑钾 $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ 分别于 100mL 水中溶解，两者缓慢加入到上述稀释冷却后的浓硫酸中，定容至 1000mL。该溶液作为储备液贮存于棕色试剂瓶中，在冷处可保存数月。磷微量比色分析前，称取 1.5g 抗坏血酸溶于 100mL 储备液中。用于制备溶液的所有试剂均为分析级。

测定流程：吸取适量 NaOH 提取液至 96 孔酶标板微孔中，确定合适的稀释倍数，按样品与 $2\text{M H}_2\text{SO}_4$ 比例 4:1（体积比）加入 $2\text{M H}_2\text{SO}_4$ 进行酸碱中和，总体积为 $200 \mu\text{L}$ 。加入过程中若产生气泡，需进行离心消除。随后，按样品与显色剂 10:1（体积比）加入显色剂 $20 \mu\text{L}$ ，加样的酶标板置于 35°C 微型振荡器中恒温振荡显色 45min，然后通过微孔板分光光度计在 700nm 波长下读取每个微孔的吸光值，扣除该微孔的空白吸光值后，得到每个微孔中提取液的吸光度，根据标线换算成提取液浓度。

- 4) DGT 浓度（ C_{DGT} ）的计算采用如下公式：

$$M = \frac{C_e(V_e + V_g)}{f_e} \quad (1)$$

C_e 为提取液磷浓度， V_e 为提取剂体积， V_g 为固定相体积（土壤圆片一般记为 0.2mL ）， f_e 为磷提取率。

利用公式（2）计算 DGT 浓度：

$$C_{DGT} = \frac{M \Delta g}{DA t} \quad (2)$$

M 为固定膜中磷的累积量 (μg)， Δg 为扩散层厚度 (cm)， D 为磷酸根离子在 DGT 扩散层中的扩散系数 (cm^2s^{-1})， A 为每一个圆片膜的面积 (3.14cm^2)， t 为 DGT 装置的放置时间 (s)。

提取率和扩散系数参考附录一和二。

参考文献：

Ding SM, Xu D, Sun Q, et al. Measurement of dissolved reactive phosphorus using the diffusive gradients in thin films technique with a high-capacity binding phase. Environmental Science & Technology, 2010, 44(21): 8169-8174.

Xu D, Wu W, Ding SM, et al. A high-resolution dialysis technique for rapid determination of dissolved reactive phosphate and ferrous iron in pore water of sediments. Science of the Total Environment, 2012, 421-422(0): 245-252

4.1.2 固定膜着色法

该技术是将 Zr-Oxide 膜着色与电脑密度成像计量 (CID) 相结合，对磷进行二维高分辨测定。着色原理与溶液中磷钼蓝反应原理一致，在 Zr-Oxide 膜表面直接生成蓝色络合物，事先将扫描获得的灰度值与单位膜面积磷的累积量建立校正曲线，利用校正曲线将样品的灰度转换成积累量，从而实现沉积物中有效磷亚毫米分布信息的大批量获取。

主要仪器：

扫描仪 (Canon-5600F)、恒温水浴锅。

主要试剂：

KH_2PO_4 储备液 (100mg L^{-1})、钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、酒石酸锑钾 $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ 、抗坏血酸。

显色剂配置：

量取 194.6mL 的浓硫酸，缓慢加到 500mL 的去离子水中，待冷却，然后称取 20g 钼酸铵

$[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 和0.5g酒石酸锑钾 $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ 分别于100mL水中溶解, 两者缓慢加入到上述稀释冷却后的浓硫酸中, 定容至1000mL。该溶液作为储备液贮存于棕色试剂瓶中, 在冷处可保存数月。使用前称取1.5g抗坏血酸溶于100mL储备液中, 加去离子水1000mL。该溶液作为Zr-Oxide膜显色的显色剂, 需现配现用, 含0.113 M MoO_4^{2-} 和8.6mM Vc^- , pH 0.48。显色前, 将该溶液预热并稳定至35°C。

- 1) 膜着色: 将Zr-Oxide膜从DGT中取出, 湿滤纸擦干表面, 提前配置显色剂, 并置于35°C水浴锅中恒温, 待显色剂温度恒定后, 将膜正面朝上置于显色剂中, 35°C恒温显色45min, 每张圆片膜添加显色剂体积40mL。
- 2) 扫描和灰度获取: 着色后的Zr-Oxide膜立刻用4°C的凉水清洗数遍, 将表面残留的显色剂洗净, 继续浸泡在凉水里5min(促使显色反应停止)。取出Zr-Oxide膜, 用滤纸将表面的水擦净, 放置于扫描仪上(正面朝下), 设置分辨率为150 dpi(相当于 $0.169\text{mm} \times 0.169\text{mm}$)至600 dpi(相当于 $0.0423\text{mm} \times 0.0423\text{mm}$), 扫描获得图像后, 利用ImageJ软件(<https://imagej.nih.gov/ij/>免费下载)将图像转成灰度, 再利用事先建立的Zr-Oxide膜对磷累积量与表面灰度的校正曲线, 将得到的灰度转化成磷累积量。
- 3) DGT浓度(C_{DGT})计算:
固定膜中磷的单位累积量(M/A)通过以下校正曲线获得:

$$y = -177e^{-x/4.46} + 223 \quad (3)$$

x 为膜单位面积的累积量(M/A), 单位为 $\mu\text{g cm}^{-2}$, y 为对应的灰度值。

再利用公式(2)计算得到 DGT 浓度(C_{DGT})。

注意事项:

根据Ding等(2010)报道, 在着色之前需要将Zr-Oxide固定膜放在热水(85°C)中处理5天。

智感环境改进了Zr-Oxide固定膜的制备工艺, 使得颗粒分布更加均匀致密, 可以不需要加热直接进行着色。

温度是影响固定膜着色的重要因素, 在整个着色过程中必须严格控制。此外, 在加入显色剂之前确保Zr-Oxide膜的沉淀面朝上。

参考文献:

Ding SM, Xu D, Sun Q, et al. Measurement of dissolved reactive phosphorus using the diffusive

gradients in thin films technique with a high-capacity binding phase. Environmental Science & Technology, 2010, 44(21): 8169-8174.

Ding SM, Wang Y, Xu D, et al. Gel-Based Coloration Technique for the Submillimeter-Scale Imaging of Labile Phosphorus in Sediments and Soils with Diffusive Gradients in Thin Films. Environmental Science & Technology, 2013, 47(14): 7821-7829.

4.2 同步测定氨氮和硝态氮 (NH_4^+ 、 NO_3^-)

利用智感环境最新发展的 AMP-TH DGT, 实现对氨氮和硝态氮的同步检测。

AMP-TH DGT 暴露土壤样品后, 按照以下流程测定氨氮和硝态氮。

- 1) 回收固定膜: 利用塑料镊子从 DGT 装置中取出固定膜, 去离子水冲洗膜表面。
- 2) 两步提取: 将固定膜放入 20mL 的离心管中 (膜的正面与提取液接触), 加入 10mL 1 mol L^{-1} NaCl 提取液, 室温下静置提取 24h, 收集提取液用于测定氨氮和硝态氮。
- 3) 测定: 利用微孔板分光光度法实现上述两种离子的测定。

氨氮测定流程:

吸取适量溶液样品至 96 微孔板中, 用去离子水稀释至 200 μL , 按样品与显色剂 10:1 (V:V) 加入水杨酸钠 20 μL , 再加 3 μL 次氯酸钠, 3 μL 铁氰化钠, 加完样的微孔板置于 35 $^{\circ}\text{C}$ 微型振荡器恒温振荡 15 分钟, 通过微孔板分光光度计在 697nm 波长下读取吸光值, 扣除该微孔的空白吸光值后得到每个微孔中溶液的吸光度, 根据标线换算成溶液中氨氮的浓度。

硝态氮测定流程:

吸取适量溶液样品至 96 孔石英微孔板中, 用去离子水稀释至 200 μL , 按样品与显色剂 50:1 (V:V) 加入 1 mol/L HCl 4 μL , 置于 35 $^{\circ}\text{C}$ 微型振荡器恒温振荡 10 分钟, 通过微孔板分光光度计在 210nm 波长下读取吸光值, 扣除对应微孔的空白吸光值后, 得到每个微孔中溶液的吸光度, 根据标线换算成溶液中硝态氮的浓度。

4.3 同步测定氨氮、硝态氮和磷酸根 (NH_4^+ 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-})

利用智感环境最新发展的 ZrO-AT DGT, 实现对氨氮、硝态氮和磷酸根的同时检测。ZrO-AT DGT 暴露土壤样品后, 按照以下流程测定氨氮和硝态氮。

- 1) 回收固定膜: 利用塑料镊子从 DGT 装置中取出固定膜, 去离子水冲洗膜表面。
- 2) 两步提取: 将固定膜放入 20mL 的离心管中 (膜的沉淀面与提取液接触), 加入 10mL 1 mol L^{-1} NaCl 提取液, 室温下静置提取 24h, 收集提取液用于氨氮和硝态氮的测定。固定膜用去离子水浸泡 2h, 加入 10mL 1 mol L^{-1} NaOH, 室温下静置提取 24h, 收集提取液用于磷的测定。
- 3) 测定: 氨氮与硝态氮的测定方法同 4.2, 磷酸盐测定方法同 4.1.1。
- 4) 计算: 同 4.1.1

4.4 测定硫或同步测定磷硫(P、S(-II))

还原态硫 S(-II) 的检测采用 AgI DGT, P 和 S(-II) 的同步检测采用 ZrO-AgI DGT。两种类型的 DGT 暴露土壤样品后, 对固定膜上 S(-II) 的分析采用电脑密度计量 (CID) 技术, 磷的分析采用溶剂提取-测定的方法。

- 1) 回收固定膜: 利用塑料镊子从 DGT 装置中取出固定膜。
- 2) 扫描: 用去离子水轻轻冲洗固定膜, 滤纸擦干表面, 放置于扫描仪上 (正面或沉淀面朝下), 设置分辨率为 150 dpi (相当于 $0.169\text{mm} \times 0.169\text{mm}$) 至 600 dpi (相当于 $0.0423 \text{ mm} \times 0.0423 \text{ mm}$), 扫描固定膜的正面。
- 3) 灰度校正: 利用 ImageJ 软件将扫描获得的图像转成灰度, 利用校正曲线将灰度转换成积累量:

$$y = -171e^{-x/7.23} + 220 \quad (4)$$

上式为校正曲线, x 为固定膜单位面积的累积量 (M/A), 单位为 $\mu\text{g cm}^{-2}$, y 为对应的灰度值。

- 4) 当使用 ZrO-AgI DGT 同时检测磷和 S(-II) 时, 扫描后的固定膜用氢氧化钠提取, 然后用微孔板分光光度法测定磷, 操作步骤同 4.1.1。
- 5) DGT 浓度 (C_{DGT}) 计算: 利用公式 (1) 和 (2) 进行计算, 提取率和扩散系数

参考附录一和二)。

参考文献:

Ding SM, Sun Q, Xu D, et al. High-resolution simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved sulfide: the first observation of their simultaneous release in sediments. Environmental Science & Technology, 2012, 46(15): 8297-8304.

4.5 砷含量分析

利用 Zr-Oxide DGT 可检测无机砷离子 (包括 As(III)和 As(V))。Zr-Oxide DGT 暴露土壤样品后, 按照以下流程进行操作。

- 1) 回收固定膜: 从装置中取出 Zr-oxide 固定膜圆片, 用少量去离子水冲洗膜表面。
- 2) 提取: 将固定膜放入 2.0mL 的离心管中, 加入 1.8mL 1M NaOH (淡水体系) 或者 1.0 M NaOH-1.0 M H₂O₂ (海水体系), 室温下静置提取 24h 后, 取出固定膜, 保存提取液待测定。
- 3) 砷测定: 取适量的提取液, 稀释后利用 HG-AFS 或者 ICP-MS 测定提取液中的砷含量。

DGT 砷浓度 (C_{DGT}) 计算: 同 4.1.1, 提取率和扩散系数参考附录一和二。

参考文献:

Sun Q, Chen J, Zhang H, et al. Improved diffusive gradients in thin films (DGT) measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters and soils using a hydrous zirconium oxide binding layer. Analytical Chemistry, 2014, 86(6): 3060-3067.

4.6 同步测定 8 种氧化型阴离子 (Oxyanions)

采用 Zr-Oxide DGT 对 8 种氧化型阴离子 (P、As、Cr、Mo、Sb、Se、V、W) 进行同步检测。Zr-Oxide DGT 暴露土壤样品后, 按照以下流程操作:

- 1) 回收固定膜: 利用塑料镊子将 Zr-Oxide 固定膜从 DGT 装置中取出, 去离子水冲洗膜表面。
- 2) 提取: 将固定膜放入 5mL 培养皿或离心管中 (膜的正面朝上), 加入 1.8mL 混

合提取剂 0.2M NaOH-0.5 M H₂O₂，放入冰箱，在 4°C 条件下提取，提取时间控制在 3 至 5 小时，取出固定膜，提取液待分析。

- 3) 测定：磷的测定采用磷钼蓝比色法，微量样品采用 96 微孔板分光光度法（同 4.1.1），提取液样品经 1-3% 的 HNO₃ 稀释后，利用 ICP-MS 对其他离子进行测定。
- 4) DGT 浓度（C_{DGT}）计算：同 4.1.1，提取率和扩散系数参考附录一和二。

注意事项：

0.2M NaOH-0.5 M H₂O₂ 混合提取剂由 0.4M NaOH 和 1.0 M H₂O₂ 等体积混合而成，需要现配现用。在混合前，事先需要将 NaOH 溶液、H₂O₂ 溶液和去离子水的温度稳定在 4°C。提取后的溶液在放置一段时间后可能出现沉淀，并可能造成分析误差。因此，提取结束后应尽快加入去离子水和 1-3% 硝酸进行稀释，分别用于磷的比色分析和其他元素的 ICP-MS 分析。

参考文献：

Ding SM, Xu D, Wang YP, et al. Simultaneous measurements of eight oxyanions using high-capacity diffusive gradients in thin films (Zr-Oxide DGT) with a high-efficiency elution procedure. Environmental Science & Technology, 2016, 50(14): 7572-7580.

4.7 同步测定 8 种金属阳离子（Metals）

利用对 8 种金属离子（Fe、Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn）进行检测。Chelex DGT 暴露土壤样品后，按以下步骤进行操作：

- 1) 固定膜回收：利用塑料镊子将固定膜从 DGT 装置中取出，利用去离子水冲洗膜表面。
- 2) 将固定膜放入 2mL 的离心管中（膜的沉淀面与提取液接触），加入 1.8mL 1.0M 的 HNO₃ 提取液，室温下静置提取 24h。
- 3) 测定：Fe(II)的测定可采用比色分析法，利用微孔板分光光度计检测。其它元素的测定采用 ICP-MS，提取液需经 1-3% HNO₃ 稀释。

微孔板分光光度法测定 Fe(II)：

采用改进的邻菲罗啉法，从 HNO₃ 溶液中吸取适量的提取液至 96 孔微孔板中，用去氧水稀释至 100 μL，按样品与显色剂 1:1 (V:V) 加入邻菲罗啉 100 μL，再按样品与还原剂 10:1 (V:V)

加入盐酸羟胺 10 μ L, 加完样的微孔板置于 35 $^{\circ}$ C 微型振荡器恒温振荡 30 分钟, 通过微孔板分光光度计在 520nm 波长下读取吸光值, 扣除空白吸光值后, 得到每个微孔中提取液的吸光度 (Xu et al., 2012)。

- 4) DGT 浓度 (C_{DGT}) 计算: 同 4.1.1, 其中提取率和扩散系数参考附录一和二。

参考文献:

Wang Y, Ding SM, Gong MD, et al. Diffusion characteristics of agarose hydrogel used in diffusive gradients in thin films for measurements of cations and anions. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 945: 47-56.

Xu D, Wu W, Ding SM, et al. A high-resolution dialysis technique for rapid determination of dissolved reactive phosphate and ferrous iron in pore water of sediments. *Science of the Total Environment*, 2012, 421-422(0): 245-252

4.8 同步测定 16 种阴阳离子 (Oxyanions and Metals)

利用 ZrO-Chelex DGT 对 16 种阴阳离子 (P、As、Cr、Mo、Sb、Se、V、W、Fe、Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn) 进行同步检测。ZrO-Chelex DGT 暴露土壤样品后, 按以下步骤进行操作:

- 1) 回收固定膜: 利用塑料镊子将固定膜从 DGT 装置中取出, 利用去离子水冲洗膜表面。
- 2) 分步提取: 第一步, 将固定膜放入 5mL 培养皿或离心管中 (膜的正面朝上), 加入 1.8mL 1 mol L⁻¹ HNO₃, 静置提取 24h, 取出固定膜, 提取液待分析; 第二步, 将取出的固定膜用超纯水冲洗数次后浸泡 2h (清洗表面残留的硝酸提取液); 第三步: ①若仅需要提取 P、As, 操作步骤同 4.1.1 和 4.5, ②若提取 8 种氧化型阴离子 (P、As、Cr、Mo、Sb、Se、V、W), 操作步骤同 4.8。
- 3) 测定: 对于 HNO₃ 提取的阳离子测定, Fe(II) 可采用比色分析方法, 操作步骤见 4.7, 其它元素的测定采用 ICP-MS, 提取液用 1-3% HNO₃ 稀释后上机。对于 NaOH 或混合提取液提取的阴离子测定, P 的测定采用磷钼蓝比色法, 操作步骤同 4.1.1, 其余七种阴离子采用 ICP-MS 测定, 样品用 1-3% HNO₃ 进行稀释后上机, 操作

步骤同 4.6。

4) DGT 浓度 (C_{DGT}) 计算: 同 4.1.1, 其中提取率和扩散系数参考附录一和二。

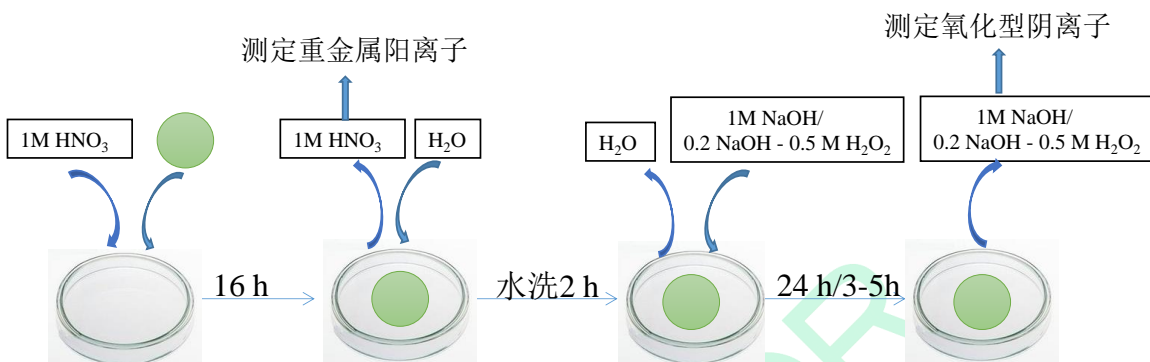


图 2.2 ZrO-Chelex 固定膜梯度连续提取流程

参考文献:

Wang Y, Ding SM, Shi L, et al. Simultaneous measurements of cations and anions using diffusive gradients in thin films with a ZrO-Chelex mixed binding layer. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 972: 1-11.

4.9 同步测定 17 种阴阳离子 (S(-II), oxyanions and metals)

利用智感环境最新发展的 ZrO-CA DGT 同步检测 17 种阴阳离子 (S(-II)、P、As、Cr、Mo、Sb、Se、V、W、Fe、Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn)。ZrO-CADGT 经土壤样品暴露后, 先扫描固定膜表面获得 S(-II) 的信息, 然后进行梯度提取, 依次获得阳离子和阴离子的信息。操作步骤如下:

- 1) 固定膜回收: 利用塑料镊子从 DGT 装置中取出固定膜。
- 2) 固定膜扫描: 用去离子水轻轻冲洗固定膜, 滤纸擦干表面, 放置于扫描仪上 (正面朝下), 设置分辨率为 150 dpi (相当于 $0.169\text{mm} \times 0.169\text{mm}$) 至 600 dpi (相当于 $0.0423\text{mm} \times 0.0423\text{mm}$), 扫描膜的正面。
- 3) 灰度校正: 利用 ImageJ 软件将扫描获得的图像转成灰度, 然后对灰度进行校正, 操作步骤见 4.4。
- 4) 提取和测定: 将扫描后的固定膜进行两步提取分别测定阳离子和阴离子, 操作

步骤见 4.8。

- 5) DGT 浓度 (C_{DGT}) 计算: 同 4.1.1, 其中提取率和扩散系数参考附录一和二。

参考文献:

Wang Y, Ding SM, Ren MY, et al. Enhanced DGT capability for measurements of multiple types of analytes using synergistic effects among different binding agents. Science of the total environment, 2019, 657: 446-456.

4.10 同步测定 15 种稀土元素 (REE)

利用 Chelex DGT 对 15 种稀土元素 (La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III), Sm (III), Eu (III), Gd (III), Tb (III), Dy (III), Ho (III), Er (III), Tm (III), Yb (III), Lu (III), and Y (III)) 进行检测。

Chelex DGT 经土壤样品暴露后, 操作步骤如下:

- 1) 固定膜回收: 利用塑料镊子从 DGT 装置中取出固定膜, 利用去离子水冲洗膜表面。
- 2) 提取: 将 Chelex 固定膜放入 2mL 的离心管中 (膜的正面与提取液接触), 加入 1.8mL 2 mol L^{-1} 的 HCl 提取液, 室温下静置提取 24h。
- 3) 测定: 提取液用 1-3% HNO_3 进行稀释, 样品用 ICP-MS 测定。

参考文献:

Yuan YM, Ding SM, Wang Y, et al. Simultaneous measurement of fifteen rare earth elements using diffusive gradients in thin films. Analytica Chimica Acta, 2018, 1031: 98-107.

4.11 同步测定无机汞与甲基汞 (Hg^{2+} & CH_3Hg^+)

利用 TCH-95 DGT 实现对无机汞与甲基汞的同步检测。TCH-95 DGT 暴露土壤样品后, 按照以下步骤进行操作:

- 1) 固定膜回收: 利用塑料镊子从 DGT 装置中取出固定膜, 利用去离子水冲洗膜表面。
- 2) 提取: 将 Tulsion® CH-95 固定膜放入 20mL 的离心管中 (膜的沉淀面与提取液接触), 加入 10mL 2% 硫脲-0.1N HCl 混合提取液, 室温下静置提取 24h。

- 3) 测定：提取液样品经稀释后，利用冷原子荧光测汞仪（HG-CVAFS）进行测定。

汞测定原理：

测定方法参考 《美国 EPA 1631 标准方法(E 版)》。用 Br 将所有形态 Hg 氧化成 Hg^{2+} ，然后用 SnCl 还原 Hg^{2+} 成气态 Hg^0 ，吹进仪器测定总汞的荧光值；用四乙基硼化钠与甲基汞反应生成气态的甲基乙基汞（可能是），吹进仪器测定甲基汞的荧光值，总汞和甲基汞的差值是无机汞。

参考文献：

Ren MY, Wang Y, Ding SM, et al. Development of a new diffusive gradient in the thin film (DGT) method for the simultaneous measurement of CH_3Hg^+ and Hg^{2+} . New Journal of Chemistry, 2018, 42(10), 7976-7983.

PART 3

DGT产品 沉积物操作指南



Part 3 DGT 产品沉积物操作指南

1、沉积物 DGT 的装置组装

沉积物的 DGT 测定采用平板式 (Flat type) 装置, 其结构组成及组装详细信息参照“智感环境 DGT 产品介绍” (Part 1)。

2、DGT 装置的保存及使用注意事项

- 1) DGT 装置在室温下保存, 其中 AgI DGT 和 ZrO-AgI DGT 需要避光。已开封包装的 DGT 装置需装在有少量 0.01M NaCl 溶液的自封袋中, 保持袋中湿润, 并定期检查。
- 2) 为防止 DGT 装置受到污染, 使用前不宜打开包装。若开封装置, 勿用手或其他物品接触 DGT 装置暴露膜窗口。

3、DGT 投放至沉积物的操作步骤

3.1 柱状沉积物培养实验

将已充氮去氧的装置垂直且缓慢插入沉积物中, 保留 2~4cm 在上覆水 (装置有效长度 15cm), 放置一段时间 (一般 24h), 记录水温。

3.2 现场原位投放

标记沉积物-水界面方法:

由于水流冲击的影响, 现场标记沉积物-水界面难度较大, 需配套使用界面标记装置。界面标记装置由海绵与塑料保护薄膜组成, 通过后盖板固定在 DGT 装置的背面。当 DGT 装置插入沉积物后, 沉积物颗粒渗透进入海绵孔洞中, 从而判别界面的位置。DGT 装置从沉积物中拔出时, 塑料薄膜立即覆盖装置的暴露面和背面, 保护渗入海绵孔洞的沉积物颗粒不被冲刷, 从而使得界面标记得到保存 (Ding et al., 2015)。

- 1) 在 DGT 装置顶部圆孔拴上鱼线，通过鱼线将装置固定到投放器底部，鱼线穿过投放器顶部圆孔与绳子并到一起。
- 2) 拉紧投放器绳子和鱼线，利用重力作用将投放器缓慢放到底部，DGT 在投放器的重力下插入沉积物中，待绳子不再受力（装置到达沉积物表面），拽住绳子缓慢取出投放器，DGT 装置留在沉积物中。
- 3) 在 DGT 装置鱼线末端系上浮标，确定投放地点的位置，同时进行 GPS 定位。记录投放时间，测定水温、水深等常规参数。
- 4) DGT 装置在沉积物中一般放置 24h。

参考文献：

Ding SM, Han C, Wang YP, et al. In situ, high-resolution imaging of labile phosphorus in sediments of a large eutrophic lake. Water Research, 2015, 74(0): 100-109.

4、DGT 装置的回收与保存

4.1 柱状沉积物培养实验

待放置结束后，取出 DGT 装置，标记沉积物-水界面位置，记录水温，充分清洗装置表面，保证装置表面泥土完全去除，将洗净装置放入自封袋中，加入少量的去离子水保湿。若装置表面泥土难以洗净，可将固定膜取出后，装入自封袋内，滴入几滴去离子水保湿后，密封保存待分析。

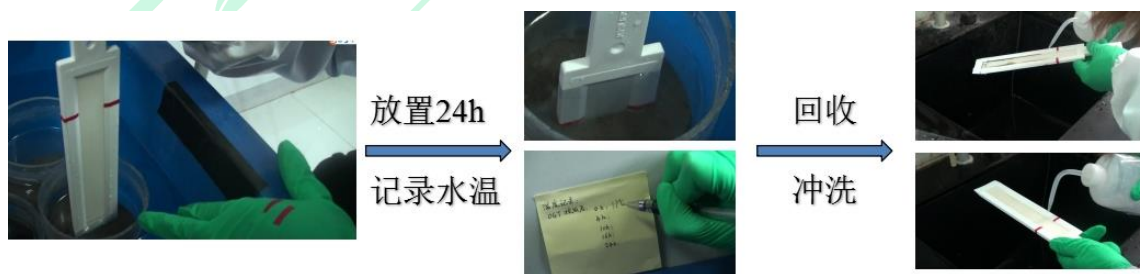


图 3.1 DGT 在柱状沉积物中的投放与回收流程图

4.2 现场原位投放

通过 GPS 和浮标找到 DGT 装置位置，拽住鱼线拔出装置，通过界面识别附

件的水泥印记标记界面位置，记录水温。充分清洗装置表面，保证装置表面泥土完全去除，将洗净装置放入自封袋中，加入少量的去离子水保湿。若装置表面泥土难以洗净，可将固定膜取出后，装入自封袋内，滴入几滴去离子水保湿后，带回实验室，密封保存待分析。

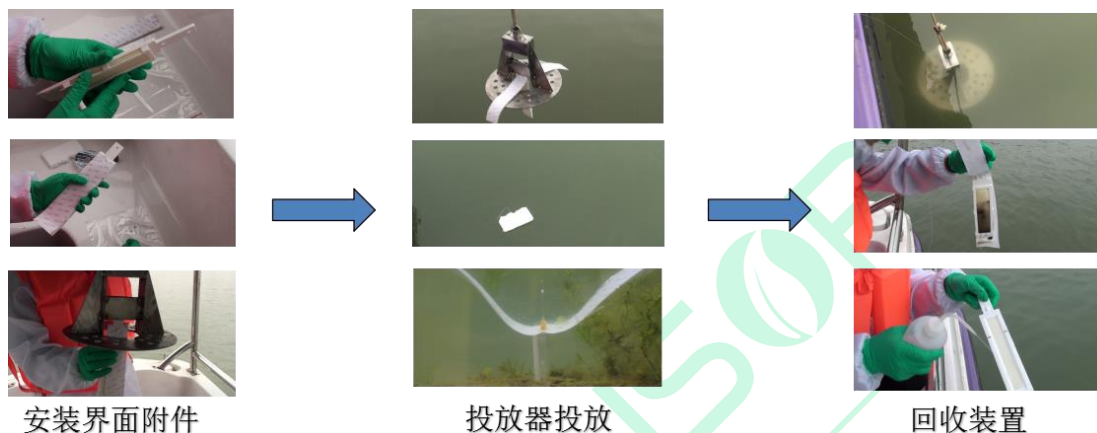


图 3.2 现场原位投放与回收流程图

5、固定膜分析与数据处理

5.1 磷含量分析

沉积物中磷的检测使用Zr-Oxide DGT装置。Zr-Oxide DGT经过沉积物暴露后，按照以下流程测定磷。

5.1.1 溶液提取法

- 1) 切片：沿暴露窗口将膜切开，去除滤膜与扩散膜，将底层固定膜置于一组陶瓷切片刀上，按一维（垂向）方向切成长条状（切刀分辨率1-5mm）。
- 2) 提取：将每个条状的膜依次放到离心管中，加入 1mol L^{-1} NaOH（提取液体积用量根据固定膜切片宽度决定，1/2/3/4/5...mm固定膜相应需要0.4/0.8/1.2/1.6/2mL...提取液），确保固定膜完全浸没，室温下静置提取16h以上。
- 3) 磷测定：采用磷钼蓝比色法测定，微量样品采用96微孔板分光光度计法，可在1分钟内一次性分析96个样品（Xu et al., 2012）。

微孔板分光光度法：

显色剂配置：量取 194.6mL 的浓硫酸，缓慢加到 500mL 的去离子水中，待冷却，然后称取 20g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 和 0.5g 酒石酸锑钾 $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ 分别于 100mL 水中溶解，两者缓慢加入到上述稀释冷却后的浓硫酸中，定容至 1000mL。该溶液作为储备液贮存于棕色试剂瓶中，在冷处可保存数月。磷微量比色分析前，称取 1.5g 抗坏血酸溶于 100mL 储备液中。用于制备溶液的所有试剂均为分析级。

测定流程：吸取适量 NaOH 提取液至 96 孔酶标板微孔中，确定合适的稀释倍数，按样品与 2M H_2SO_4 比例 4:1（体积比）加入 2M H_2SO_4 进行酸碱中和，总体积为 200 μL 。加入过程中若产生气泡，需进行离心消除。随后，按样品与显色剂 10:1（体积比）加入显色剂 20 μL ，加样的酶标板置于 35°C 微型振荡器恒温显色 45min，通过微孔板分光光度计在 700nm 波长下读取每个微孔的吸光值，扣除该微孔的空白吸光值后得到每个微孔中提取液的吸光度，根据标线换算成提取液浓度。

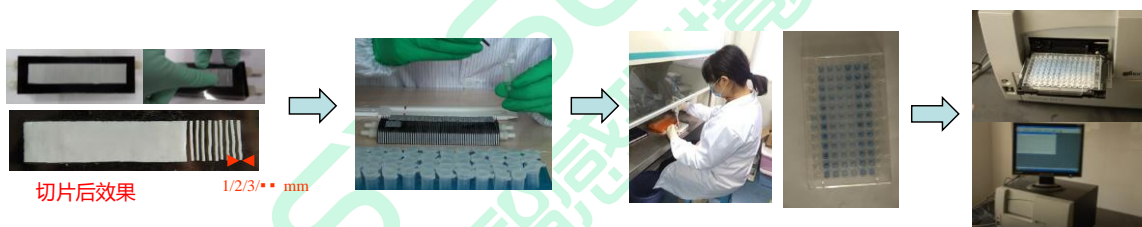


图 3.3 固定膜切片-提取-微量比色测定流程图

4) DGT 磷浓度 (C_{DGT}) 计算过程如下：

$$M = \frac{C_e V_e}{f_e} \quad (1)$$

C_e 为提取液磷浓度， V_e 为提取剂体积， f_e 为磷提取率。

利用公式 (2) 计算 DGT 浓度：

$$C_{\text{DGT}} = \frac{M \Delta g}{DA t} \quad (2)$$

M 为固定膜中磷的累积量 (μg)， Δg 为扩散层厚度 (cm)， D 为磷在扩散层中扩散系数 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)， A 为每一个条装膜的面积 (cm^2)， t 为 DGT 装置的放置时

间(s)。

5) 提取率和扩散系数参考附录一和二。

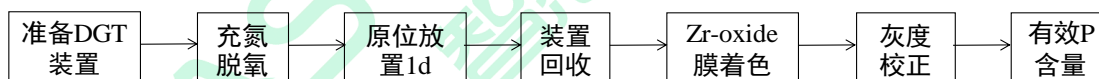
参考文献:

Ding SM, Xu D, Sun Q, et al. Measurement of dissolved reactive phosphorus using the diffusive gradients in thin films technique with a high-capacity binding phase. Environmental Science & Technology, 2010, 44(21): 8169-8174.

Xu D, Wu W, Ding SM, et al. A high-resolution dialysis technique for rapid determination of dissolved reactive phosphate and ferrous iron in pore water of sediments. Science of the Total Environment, 2012, 421-422(0), 245-252.

5.1.2 固定膜着色法

该技术是将Zr-Oxide膜着色与电脑密度成像计量 (CID) 相结合, 对磷进行二维高分辨测定。着色原理与溶液中磷钼蓝反应原理一致, 在Zr-Oxide膜表面直接生成蓝色络合物, 事先将扫描获得的灰度值与单位膜面积磷的累积量建立校正曲线, 利用校正曲线将样品的灰度转换成积累量, 从而实现沉积物中有效磷亚毫米分布信息的大批量获取。



主要仪器:

扫描仪 (Canon-5600F)、恒温水浴锅。

主要试剂:

KH_2PO_4 储备液 (100mg L^{-1}), 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、酒石酸锑钾 $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ 、抗坏血酸。

显色剂配置:

量取194.6mL的浓硫酸, 缓慢加到500mL的去离子水中, 待冷却, 然后称取20g钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 和0.5g酒石酸锑钾 $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ 分别于100mL水中溶解, 两者缓慢加入到上述稀释冷却后的浓硫酸中, 定容至1000mL。该溶液作为储备液贮存于棕

色试剂瓶中，在冷处可保存数月。使用前称取1.5g抗坏血酸溶于100mL储备液中，加去离子水1000mL。该溶液作为Zr-Oxide膜显色的显色剂（300mL显色剂/Zr-Oxide固定膜），需现配现用，含0.113 M MoO_4^{2-} 和8.6mM Vc^- ，pH 0.48。显色前，将该溶液预热并稳定至35°C。

- 1) 膜着色：将Zr-Oxide膜从DGT中取出，湿滤纸擦干表面，提前配置显色剂，取300mL显色剂于显色槽中，并置于35°C水浴锅中恒温，待显色剂温度恒定后，将膜正面朝上置于显色剂中，35°C恒温显色45min，显色剂体积为300mL。
- 2) 扫描和灰度获取：着色后的Zr-Oxide膜立刻用4°C的凉水清洗数遍，将表面残留的显色剂洗净，继续浸泡在凉水里5min（促使显色反应停止）。取出膜，用滤纸将表面的水擦净，放置于扫描仪上（沉降面朝下），设置分辨率为150 dpi（相当于0.169mm×0.169mm）至600 dpi（相当于0.0423mm×0.0423 mm，扫描获得图像后，利用ImageJ软件（<https://imagej.nih.gov/ij/>免费下载）将图像转成灰度，再利用事先建立的Zr-Oxide膜对磷累积量与表面灰度的校正曲线，将得到的灰度转化成磷累积量。
- 3) DGT浓度（ C_{DGT} ）计算：

固定膜上磷单位面积的累积量(M/A)通过以下校正曲线获得：

$$y = -177e^{-x/4.46} + 223 \quad (3)$$

x 为膜单位面积的累积量(M/A)，单位为 $\mu\text{g cm}^{-2}$ ， y 为对应的灰度值。

再利用公式（2）计算得到 DGT 浓度（ C_{DGT} ）。

注意事项：

根据Ding等（2010）报道，在着色之前需要将Zr-Oxide固定膜放在热水（85°C）中处理5天。

智感环境改进了Zr-Oxide固定膜的制备工艺，使得颗粒分布更加均匀致密，可以不需要加热直接进行着色。

温度是影响固定膜着色的重要因素，在整个着色过程中必须严格控制。此外，在加入显色剂之前确保Zr-Oxide膜的沉淀面朝上。

参考文献：

Ding SM, Xu D, Sun Q, et al. Measurement of dissolved reactive phosphorus using the diffusive gradients in thin films technique with a high-capacity binding phase. Environmental Science

&Technology, 2010, 44(21): 8169-8174.

Ding SM, Wang Y, Xu D, et al. Gel-Based Coloration Technique for the Submillimeter-Scale Imaging of Labile Phosphorus in Sediments and Soils with Diffusive Gradients in Thin Films. Environmental Science & Technology, 2013, 47(14): 7821-7829.

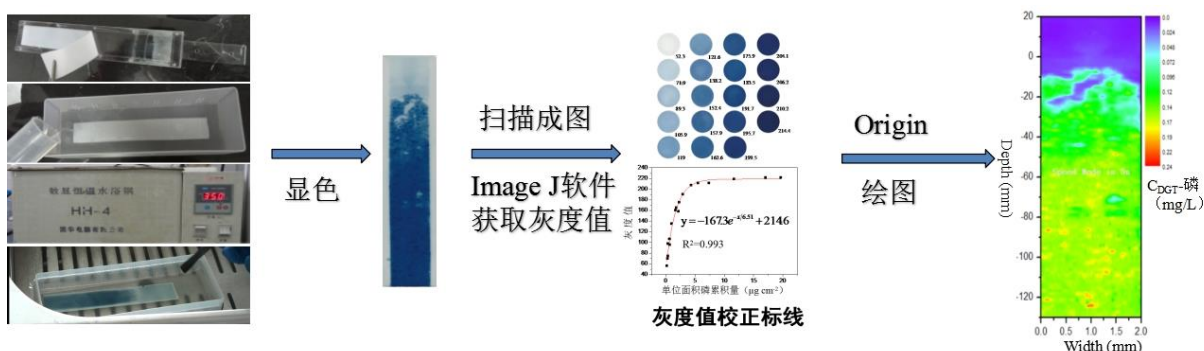


图 3.4 固定膜着色——电脑密度成像计量技术高分辨测定磷流程图

5.2 同步测定氨氮、硝态氮 (NH_4^+ 、 NO_3^-)

利用智感环境最新发展的 AMP-TH DGT，实现对氨氮和硝态氮的同步检测。AMP-TH DGT 暴露沉积物样品后，按照以下流程测定氨氮和硝态氮。

- 1) 回收固定膜：利用塑料镊子从 DGT 装置中取出固定膜，去离子水冲洗膜表面。
- 2) 切片-两步提取：将取出后的膜置于陶瓷切片刀上，轻轻按压切成条状，切片后的所有条状固定膜依次放到离心管中，加入 1 mol L^{-1} NaCl 提取液（提取液体积用量根据固定膜切片宽度决定，1/2/3/4/5...mm 固定膜相应需要 0.4/0.8/1.2/1.6/2mL...提取液），室温下静置提取 24h，收集提取液用于测定氨氮和硝态氮。
- 3) 测定：利用微孔板分光光度法实现上述两种元素的测定。

氨氮测定流程：

吸取适量溶液样品至 96 微孔板中，用去离子水稀释至 200 μL ，按样品与显色剂 10:1 (V:V) 加入水杨酸钠 20 μL ，再加 3 μL 次氯酸钠，3 μL 铁氰化钠，加完样的微孔板置于 35 $^{\circ}\text{C}$ 微型振荡器恒温振荡 15 分钟，通过微孔板分光光度计在 697nm 波长下读取吸光值，扣除该微孔的空白吸光值后得到每个微孔中

溶液的吸光度，根据标线换算成溶液中氨氮的浓度。

硝态氮测定流程：

吸取适量溶液样品至 96 孔石英微孔板中，用去离子水稀释至 200 μ L，按样品与显色剂 50:1 (V:V) 加入 1 mol/L HCl 4 μ L，置于 35 $^{\circ}$ C 微型振荡器恒温振荡 10 分钟，通过微孔板分光光度计在 210nm 波长下读取吸光值，扣除对应微孔的空白吸光值后，得到每个微孔中溶液的吸光度，根据标线换算成溶液中硝态氮的浓度。

5.3 同步测定氨氮、硝态氮和磷酸根 (NH_4^+ 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-})

利用智感环境最新发展的 ZrO-AT DGT，实现对氨氮、硝态氮和磷酸根的同时检测。ZrO-AT DGT 暴露沉积物样品后，按照以下流程测定氨氮和硝态氮。

- 1) 回收固定膜：利用塑料镊子从 DGT 装置中取出固定膜，去离子水冲洗膜表面。
- 2) 切片-两步提取：将取出后的膜置于陶瓷切片刀上，轻轻按压切成条状，切片后的所有条状固定膜依次放到离心管中，加入 1 mol L⁻¹ NaCl 提取液（提取液体积用量根据固定膜切片宽度决定，1/2/3/4/5...mm 固定膜相应需要 0.4/0.8/1.2/1.6/2mL...提取液），室温下静置提取 24h，收集提取液用于氨氮和硝态氮的测定。然后，固定膜用去离子水清洗 2h，倒出水，在装膜的离心管中加入 1 mol L⁻¹ NaOH，室温下静置提取 24h，收集提取液用于磷的测定。
- 3) 测定：氨氮和硝态氮的测定同 5.2，磷酸盐测定同 5.1.1。
- 4) 计算：同 5.1.1

5.4 测定硫或同步测定磷硫(P、S(-II))

还原态硫 S(-II) 的检测采用 AgI DGT, P 和 S(-II) 的同步检测采用 ZrO-AgI DGT。两种类型的 DGT 暴露沉积物后，对固定膜上 S(-II) 的分析采用电脑密度计量 (CID) 技术，磷的分析采用溶剂提取-测定的方法。

- 1) 固定膜回收：利用塑料镊子从 DGT 装置中取出固定膜。
- 2) 扫描：用去离子水轻轻冲洗固定膜，滤纸擦干表面，放置于扫描仪上（正面朝

下），设置分辨率为 150 dpi（相当于 $0.169\text{mm} \times 0.169\text{mm}$ ）至 600 dpi（相当于 $0.0423\text{mm} \times 0.0423\text{mm}$ ），扫描固定膜的正面。

- 3) 灰度校正：利用 Image J 软件将扫描获得的图像转成灰度，利用校正曲线将灰度转换成 S(-II) 积累量：

$$y = -171e^{-x/7.23} + 220 \quad (4)$$

上式为校正曲线，x 为膜单位面积的累积量（M/A），单位为 $\mu\text{g cm}^{-2}$ ，y 为对应的灰度值。

- 4) 当使用 ZrO-AgI DGT 同时检测磷和 S(-II) 时，扫描后的固定膜通过切片、提取、比色的方法测定磷，操作步骤同 5.1.1。
- 5) DGT 浓度（ C_{DGT} ）计算：利用公式（1）和（2）进行计算，提取率和扩散系数参考附录一和二）。

参考文献：

Ding SM, Sun Q, Xu D, et al. High-resolution simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved sulfide: the first observation of their simultaneous release in sediments. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(15): 8297-8304.

5.5 砷含量分析

利用 Zr-Oxide DGT 可检测无机砷离子（包括 As(III) 和 As(V)）。Zr-Oxide DGT 暴露沉积物样品后，按照以下流程进行操作。

- 1) 切片：将固定膜从暴露窗口处切开，按一维（垂向）方向用陶瓷切片刀切成长条状（宽度 1-5mm）。
- 2) 提取：将每条切片依次放到离心管中，加入 1mol L^{-1} NaOH（淡水体系）或混合提取剂（V(1M NaOH):V(1.0 M H_2O_2) = 1:1）（海水体系）（提取液体积用量根据固定膜切片宽度决定，1/2/3/4/5...mm 固定膜相应需要 0.4/0.8/1.2/1.6/2mL...提取液），确保固定膜完全浸没，室温下静置 24h 后，取出固定膜，提取液待测定。
- 3) 砷测定：取适量的提取液，稀释后利用 HG-AFS 或者 ICP-MS 测定提取液中的砷含量。

- 4) DGT 浓度 (C_{DGT}) 计算: 利用公式 (1) 和 (2) 进行计算, 提取率和扩散系数参考附录一和二。

参考文献:

Sun Q, Chen J, Zhang H, et al. Improved diffusive gradients in thin films (DGT) measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters and soils using a hydrous zirconium oxide binding layer. Analytical Chemistry, 2014, 86(6): 3060-3067.

5.6 同步测定 8 种氧化型阴离子 (Oxyanions)

采用 Zr-Oxide DGT 对 8 种氧化型阴离子 (P、As、Cr、Mo、Sb、Se、V、W) 进行同步检测。Zr-Oxide DGT 暴露沉积物样品后, 按照以下流程操作:

- 1) 切片: 将固定膜从暴露窗口处切开, 按一维 (垂向) 方向用陶瓷切片刀切成长条状 (宽度 1-5mm)。
- 2) 提取: 将每条切片依次放到离心管中, 加入混合提取剂 (提取液体积用量根据固定膜切片宽度决定, 1/2/3/4/5...mm 固定膜相应需要 0.4/0.8/1.2/1.6/2mL...提取液), 确保固定膜完全浸没, 4°C 条件下提取, 提取时间控制在 3 至 5 小时, 取出固定膜, 保存提取液待测定。
- 3) 测定: 磷的测定采用磷钼蓝比色法, 同 5.1.1; 提取液样品经 1-3% HNO_3 稀释后, 利用 ICP-MS 对其他离子进行测定。
- 4) DGT 浓度 (C_{DGT}) 计算: 利用公式 (1) 和 (2) 进行计算, 提取率和扩散系数参考附录一和二。

注意事项:

0.2M NaOH-0.5 M H_2O_2 混合提取剂由 0.4M NaOH 和 1.0 M H_2O_2 等体积混合而成, 需要现配现用。在混合前, 事先需要将 NaOH 溶液、 H_2O_2 溶液和去离子水的温度稳定在 4°C。提取后的溶液在放置一段时间后可能出现沉淀, 并可能造成分析误差。因此, 提取结束后应尽快加入去离子水和 1-3% 硝酸进行稀释, 分别用于磷的比色分析和其他元素的 ICP-MS 分析。

参考文献:

Ding SM, Xu D, Wang YP, et al. Simultaneous measurements of eight oxyanions using high-capacity diffusive gradients in thin films (Zr-Oxide DGT) with a high-efficiency elution procedure. Environmental Science & Technology, 2016, 50(14): 7572-7580.

5.7 同步测定 8 种金属元素 (Metals)

利用对 8 种金属离子 (Fe、Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn) 进行检测。Chelex DGT 暴露沉积物样品后, 按以下步骤进行操作:

- 1) 切片: 将固定膜从暴露窗口处切开, 按一维 (垂向) 方向用陶瓷切片刀切成长条状 (宽度 1-5mm)。
- 2) 提取: 切片后的所有条状固定膜依次放到离心管中, 加入浓度为 $1\text{mol L}^{-1}\text{M HNO}_3$ (提取液体积用量根据固定膜切片宽度决定, 1/2/3/4/5...mm 固定膜相应需要 0.4/0.8/1.2/1.6/2mL...提取液), 确保固定膜完全浸没, 室温静置提取 16h 以上, 取出固定膜, 保存提取液待测定。
- 3) 测定: Fe(II)的测定采用微孔板分光光度法检测, 其它元素的测定采用 ICP-MS, 提取液需用 1-3% HNO_3 进行稀释。

Fe(II)测定:

采用改进的邻菲罗啉法, 从 HNO_3 溶液中吸取适量的提取液至 96 孔微孔板中, 用去氧水稀释至 100 μL , 按样品与显色剂 1:1(V:V)加入邻菲罗啉 100 μL , 再按样品与还原剂 10:1(V:V)加入盐酸羟胺 10 μL , 加完样的微孔板置于 35 $^{\circ}\text{C}$ 微型振荡器恒温振荡 30 分钟, 通过微孔板分光光度计在 520nm 波长下读取吸光值, 扣除空白吸光值后, 得到每个微孔中提取液的吸光度。

- 4) DGT 浓度 (C_{DGT}) 计算: 利用公式 (1) 和 (2) 进行计算, 提取率和扩散系数参考附录一和二。

参考文献:

Wang Y, Ding SM, Gong MD, et al. Diffusion characteristics of agarose hydrogel used in diffusive gradients in thin films for measurements of cations and anions. Analytica Chimica Acta, 2016, 945: 47-56.

5.8 同步测定 16 种阴阳离子 (Oxyanions and metals)

——固定膜切片-分步提取-测定(Wang et al., 2017)

利用 ZrO-Chelex DGT 对 16 种阴阳离子 (P、As、Cr、Mo、Sb、Se、V、W、Fe、Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn) 进行同步检测, 操作步骤如下:

- 1) 切片: 将固定膜从暴露窗口处切开, 按一维 (垂向) 方向用陶瓷切片刀切成长条状 (宽度 1-5mm)。
- 2) 固定膜分步提取 (图 3.5): 第一步: 提取 8 种金属离子 (Fe、Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn), 切片后的所有条状固定膜依次放到离心管中, 加入 1 mol L⁻¹ HNO₃ (提取液体积用量根据固定膜切片宽度决定, 1/2/3/4/5...mm 固定膜相应需要 0.4/0.8/1.2/1.6/2mL...提取液), 确保固定膜完全浸没, 室温静置提取 16h 以上, 将提取液吸出转移至另一空白离心管中, 提取液保存待分析; 第二步: 加入一定体积超纯水浸没固定膜 2 小时 (水洗离心管中残留的 HNO₃ 提取液), 2 小时后吸出水洗液 (废弃); 第三步: ①若只需要提取 P 或者 As, NaOH 作为提取液, 同 5.1.1 和 5.5, ②若同时提取 8 种氧化型阴离子, 用混合溶液作为提取剂, 同 5.6。
- 5) 测定: 对于 HNO₃ 提取的阳离子测定, Fe(II) 可采用比色分析方法, 操作步骤见 5.7, 其它元素的测定采用 ICP-MS, 提取液用 1-3% HNO₃ 稀释后上机。对于 NaOH 或混合提取液提取的阴离子测定, P 的测定采用磷钼蓝比色法, 操作步骤同 5.1.1, 其余七种阴离子采用 ICP-MS 测定, 样品用 1-3% HNO₃ 进行稀释后上机, 操作步骤同 5.6。
- 6) DGT 浓度 (C_{DGT}) 计算: 同 4.1.1, 其中提取率和扩散系数参考附录一和二。

参考文献:

Wang Y, Ding SM, Shi L, et al. Simultaneous measurements of cations and anions using diffusive gradients in thin films with a ZrO-Chelex mixed binding layer. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 972: 1-11.

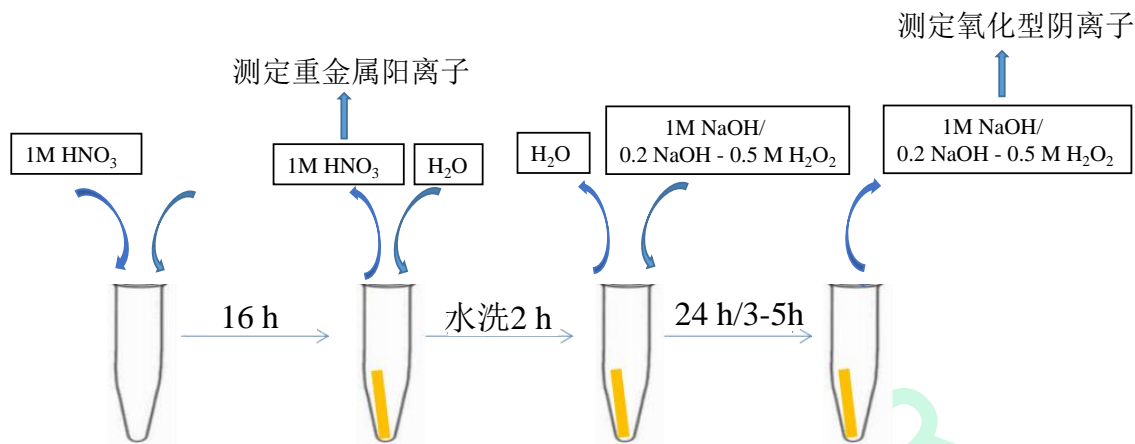


图 3.5 ZrO-Chelex 固定膜梯度连续提取法流程

5.9 同步测定 17 种阴阳离子 (S(-II), oxyanions and metals)

利用智感环境最新发展的 ZrO-CA DGT 同步检测 17 种阴阳离子 (S(-II)、P、As、Cr、Mo、Sb、Se、V、W、Fe、Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn)。ZrO-CA DGT 经沉积物样品暴露后, 先扫描固定膜表面获得 S(-II) 的信息, 然后进行梯度提取, 依次获得阳离子和阴离子的信息。操作步骤如下: :

- 1) 固定膜回收: 利用塑料镊子从 DGT 装置中取出固定膜。
- 2) 固定膜扫描: 用去离子水轻轻冲洗固定膜, 滤纸擦干表面, 放置于扫描仪上 (正面朝下), 设置分辨率为 150 dpi (相当于 $0.169\text{mm} \times 0.169\text{mm}$) 至 600 dpi (相当于 $0.0423\text{mm} \times 0.0423\text{mm}$), 扫描膜的正面。
- 3) 灰度校正: 利用 Image J 软件将扫描获得的图像转成灰度, 然后对灰度进行校正, 操作步骤见 5.4。
- 4) 切片: 将扫描后的固定膜按一维 (垂向) 方向用陶瓷切片刀切成长条状 (宽度 1-5mm)。
- 5) 固定膜分步提取和测定: 将扫描后的固定膜进行两步提取分别测定阳离子和阴离子, 操作步骤见 5.8
- 6) DGT 浓度 (C_{DGT}) 计算: 见 5.8。

参考文献:

Wang Y, Ding SM, Ren MY, et al. Enhanced DGT capability for measurements of multiple types of analytes using synergistic effects among different binding agents. Science of the total environment, 2019, 657: 446-456.

5.10 同步测定 15 种稀土元素 (REE)

——固定膜切片-提取-测定(Yuan et al., 2018)

利用 Chelex DGT 对 15 种稀土元素 (La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III), Sm (III), Eu (III), Gd (III), Tb (III), Dy (III), Ho (III), Er (III), Tm (III), Yb (III), Lu (III), and Y (III)) 进行检测, Chelex DGT 经沉积物暴露后, 操作步骤如下:

- 1) 切片: 将固定膜从暴露窗口处切开, 按一维 (垂向) 方向用陶瓷切片刀切成长条状 (宽度 1-5mm)。
- 2) 提取: 切片后的所有条状固定膜依次放到离心管中, 加入浓度为 2mol L^{-1} HCl (提取液体积用量根据固定膜切片宽度决定, 1/2/3/4/5...mm 固定膜相应需要 0.4/0.8/1.2/1.6/2mL...提取液), 确保固定膜完全浸没, 室温静置提取 24h 以上, 取出固定膜, 保存提取液待测定。
- 3) 测定: 提取液用 1-3% HNO_3 进行稀释, 样品用 ICP-MS 测定。

参考文献:

Yuan YM, Ding SM, Wang Y, et al. Simultaneous measurement of fifteen rare earth elements using diffusive gradients in thin films. Analytica Chimica Acta, 2018, 1031, 98-107.

5.11 同步测定无机汞与甲基汞 (Hg^{2+} & CH_3Hg^+)

利用 TCH-95 DGT 实现对无机汞与甲基汞的同步检测。TCH-95 DGT 暴露沉积物样品后, 按照以下步骤进行操作:

- 1) 切片: 将固定膜从暴露窗口处切开, 按一维 (垂向) 方向用陶瓷切片刀切成长条状 (宽度 1-5mm)。
- 2) 提取: 切片后的所有条状固定膜依次放到离心管中, 加入混合提取剂 2% 硫脲-0.1N HCl, (先用水溶解硫脲后再加盐酸混合) (提取液体积用量根据固定膜切

片宽度决定，1/2/3/4/5...mm 固定膜相应需要 0.4/0.8/1.2/1.6/2mL...提取液），确保固定膜完全浸没，室温静置提取 24h 以上，取出固定膜，保存提取液待测定。

- 4) 测定：提取液样品经稀释后，利用冷原子荧光测汞仪（HG-CVAFS）进行测定。

汞测定原理：

测定方法参考《美国 EPA 1631 标准方法(E 版)》。用 Br 将所有形态 Hg 氧化成 Hg^{2+} ，然后用 SnCl 还原 Hg^{2+} 成气态 Hg^0 ，吹进仪器测定总汞的荧光值；用四乙基硼化钠与甲基汞反应生成气态的甲基乙基汞（可能是），吹进仪器测定甲基汞的荧光值，总汞和甲基汞的差值是无机汞。

参考文献：

Ren MY, Wang Y, Ding SM, et al. Development of a new diffusive gradient in the thin film (DGT) method for the simultaneous measurement of CH_3Hg^+ and Hg^{2+} . New Journal of Chemistry, 2018, 42(10), 7976-7983.

PART 4

高分辨孔隙水扩散平衡 HR-Peeper产品介绍



Part 4 高分辨孔隙水扩散平衡

HR-Peeper 产品操作指南

1、HR-Peeper 技术原理与发展

1976 年, Hesslein 根据内外膜渗透平衡原理发明了 Peeper 采样技术, 在研究孔隙水物化特性方面得到了广泛的应用。Peeper 装置的主体由很多相同体积的小室组成, 小室两侧分别覆盖一层滤膜 ($0.45\mu\text{m}$), 小室内预先封装采样介质(如去离子水或电解质溶液), 并进行充氮去氧后插入沉积物中。利用滤膜的特性, 使沉积物孔隙水中一些可溶离子和分子通过滤膜与 Peeper 装置中的采样介质进行物质交换, 放置一段时间后达到平衡, 通过测定小室内溶液浓度来计算孔隙水中离子浓度。

Peeper 技术的主要优点是可从湿地土壤或沉积物等环境界质中分离出可溶性目标物质, 采样过程不影响环境界质的原有特性, 不对环境造成污染。Peeper 技术采样的空间分辨率一般为厘米级, 平衡时间 20d 以上, 对于空间异质性异常突出、界面附近反应较为剧烈的沉积物而言, 其时空分辨率是远远不够的, 也使得通过孔隙水剖面计算得到的界面交换通量存在较大的误差。

针对以上不足, 智感环境发明了高分辨 Peeper (High-resolution Peeper, HR-Peeper), 其突出优势是具有很高的时空分辨率, 仅需要在沉积物中平衡 2 天, 所获得目标物的垂向分辨率达到 5mm, 可用于检测孔隙水中 30 种以上的溶解态目标物, 极大地满足了沉积物孔隙水快速、高分辨获取的要求。

参考文献:

- Xu D, Wu W, Ding S M, et al. A high-resolution dialysis technique for rapid determination of dissolved reactive phosphate and ferrous iron in pore water of sediments. *Science of the Total Environment*, 2012, 421–422(0): 245-252.
- Li C, Ding SM, Yang LY, Wang Y, Ren MY, Chen MS. Diffusive gradients in thin films: devices, materials and applications. *Environmental Chemistry Letters*, <https://doi.org/10.1007/s10311-018->

[00839-9.](#)

2、HR-Peeper 结构与组装

2.1 HR-Peeper 结构

HR-Peeper 的结构见图 4.1，其中(a)为正面各组成部分，1/2/3/4 依次叠加，同时两边覆盖一层滤膜（PVDF，孔径 $0.45\mu\text{m}$ ），形成垂向排列的小室；(b)为 HR-Peeper 组装后的横切面与正面效果图。图 4.2 为组装后的实物图，其中暴露面的长度 200mm，宽度 40mm，垂向排列 36 个小室，单个小室获得的孔隙水体 $400\mu\text{L}$ 左右。

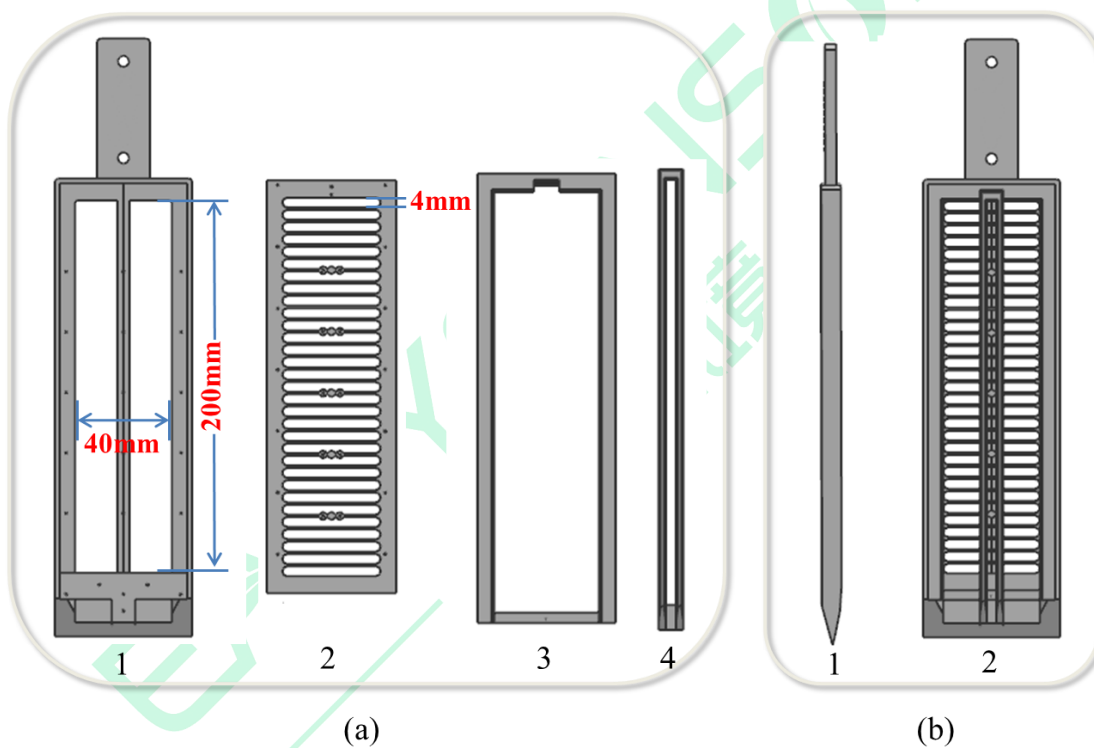


图 4.1 HR-Peeper 结构图



图 4.2 HR-Peeper 组装后实物图

2、HR-Peeper 装置的保存及使用注意事项

- 1) HR-Peeper 装置在室温下保存，已开封包装的装置需浸泡在洁净的去离子水中，避免脱水与剧烈震动，并定期检查。
- 2) 为防止装置受到污染，使用前不宜提前打开包装。若开封装置，勿用手或其他物品接触滤膜表面。
- 3) HR-Peeper 装置插入沉积物前，需对装置充氮气去氧 16h 以上。

3、HR-Peeper 投放与回收

- 1) 投放：将已充氮去氧的装置标记界面位置，垂直且缓慢插入湿地土壤或沉积物中，保留装置暴露面 2~4cm 在上覆水，放置 48h。
- 2) 回收：待放置结束后，沿垂直方向缓慢取出 HR-Peeper 装置，用湿滤纸轻轻擦拭装置表面残留的土壤或沉积物颗粒，然后通过移除最表层的薄膜，去掉绝大部分的土壤或沉积物颗粒，用湿滤纸擦拭 PVDF 滤膜表面直至完全去除残留的土壤或沉积物颗粒。



图 4.3 HR-Peeper 装置的投放与回收

4、孔隙水样品收集

HR-Peeper 小室中的样品需及时取出保存，以免被氧化。将清洁后的 HR-Peeper 装置平放在干净台面上，盖上一层干净的保鲜膜，用 200 μ L 的移液枪从上至下依次将孔隙水样品取出，装到密封的离心管中。根据要检测的目标物，向孔隙水样品中加入酸或其他试剂进行保存，冷藏或冷冻后待分析。

注意事项：

收集单个小室的孔隙水样品时，先用移液枪的枪头在小室的一端戳破上层的 PVDF 滤膜，然后将枪头插入到小室的另外一端抽取孔隙水样品（注意枪头只戳破表层的 PVDF 滤膜，底层的 PVDF 滤膜应保持完整，避免孔隙水样品从底部泄露）。

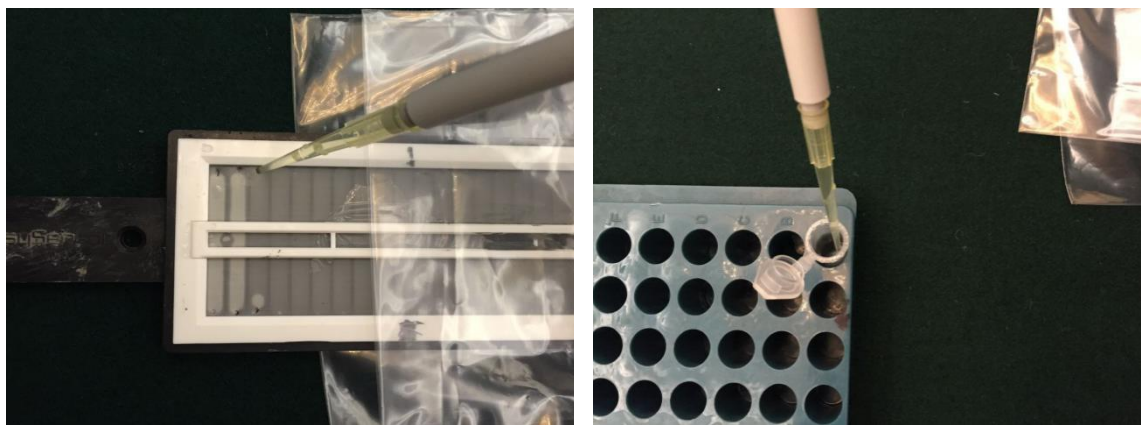


图 4.4 HR-Peeper 样品收集

5、孔隙水样品分析

HR-Peeper 单个小室可收集 0.4ml 左右的样品。由于样品量较少，可采用微孔板分光光度计法测定常规的元素，剩余样品经过稀释后，用 ICP-MS 进行测定。

5.1 磷测定

磷含量的测定采用磷钼蓝微孔板分光光度法，微量样品采用 96 微孔板，可在 1 分钟内一次性分析 96 个样品 (Xu et al., 2012)。

- 1) 吸取适量溶液样品至 96 孔酶标板微孔中，确定合适的稀释倍数，加入去离子水进行稀释，总体积为 200 μL 。加入过程中若产生气泡，需进行离心消除。
- 2) 随后，按样品与显色剂 10:1 (体积比) 加入显色剂 20 μL ，加样的酶标板置于 35 $^{\circ}\text{C}$ 微型振荡器恒温显色 45min，通过微孔板分光光度计在 700nm 波长下读取每个微孔的吸光值，扣除该微孔的空白吸光值后得到每个微孔中溶液的吸光度，根据标线换算成孔隙水的浓度。

5.2 亚铁测定

亚铁含量的测定采用邻菲罗啉微孔板分光光度法 (Xu et al., 2012)。步骤如下：

- 1) 吸取适量溶液样品至 96 孔酶标板微孔中，用去氧水稀释至 100 μL ，按样品与显色剂 1:1 (V:V) 加入邻菲罗啉 100 μL ，再按样品与还原剂 10:1 (V:V) 加入盐酸羟胺 10 μL 。

- 2) 加完样的微孔板置于 35℃微型振荡器恒温振荡 30 分钟, 通过微孔板分光光度计在 520nm 波长下读取吸光值, 扣除该微孔的空白吸光值后得到每个微孔中溶液的吸光度, 根据标线换算成孔隙水的浓度。

注意事项:

孔隙水中的 Fe 极易被氧化, 样品取出后应尽快测定, 且测定前用去氧水稀释样品或配置试剂。

5.3 三氮测定

用微孔板分光光度计法在不同波长下可测定氨氮、硝态氮和亚硝态氮样品。氨氮采用纳氏试剂法, 硝态氮采用酚二磺酸光度法, 亚硝态氮采用对氨基苯磺酸胺法。

1) 氨氮测定流程:

吸取适量溶液样品至 96 孔酶标板微孔中, 用去离子水稀释至 200 μ L, 按样品与显色剂 10:1 (V:V) 加入水杨酸钠 20 μ L, 再加 3 μ L 次氯酸钠, 3 μ L 铁氰化钠, 加完样的微孔板置于 35℃微型振荡器恒温振荡 15 分钟, 通过微孔板分光光度计在 697nm 波长下读取吸光值, 扣除该微孔的空白吸光值后得到每个微孔中溶液的吸光度, 根据标线换算成孔隙水的浓度。

2) 硝态氮测定流程:

吸取适量溶液样品至 96 孔石英酶标板微孔中, 用去离子水稀释至 200 μ L, 按样品与显色剂 50:1 (V:V) 加入 1 mol/L HCl 4 μ L, 置于 35℃微型振荡器恒温振荡 10 分钟, 通过微孔板分光光度计在 210 波长下读取吸光值, 扣除该微孔的空白吸光值后得到每个微孔中溶液的吸光度, 根据标线换算成孔隙水的浓度。

3) 亚硝态氮测定流程:

吸取适量溶液样品至 96 孔酶标板微孔中, 用去离子水稀释至 200 μ L, 按样品与显色剂 50:1 (V:V) 加入 4 μ L 苯磺酸氨显色剂, 置于 35℃微型振荡器恒温振荡 15 分钟, 通过微孔板分光光度计在 540nm 波长下读取吸光值, 扣除该微孔的空白吸光值后得到每个微孔中溶液的吸光度, 根据标线换算成孔隙水的浓度。

备注:

上述常规离子的测定方法与分光光度计法一致,可参考《水与废水监测第四版》。

5.4 测定微量重金属和类金属

金属元素的测定采用 ICP-MS 或其他设备,溶液需用 1-3% HNO_3 进行稀释至所需测定体积(通常 3~5ml),溶液上机测试。

6、HR-Peeper 应用实例

6.1 苦草生长不同阶段溶解态 Mn 和 As 的浓度变化与相关关系

该应用以室内种植的苦草为研究对象,采用 HR-Peeper 收集沉积物孔隙水,观测苦草生长不同阶段溶解态 Mn 和 As 的浓度变化。结果表明(如图 4.5): Mn 和 As 的垂向分布存在差异,浓度峰值和浓度变化趋势在不同阶段呈现不同的规律。在生长初期和繁盛期, Mn 和 As 浓度分布呈现同步变化的现象,同时升高或降低,而在衰亡期两者不同步。Mn 的浓度随着深度的增加变化趋势不一致,在初期先升高后降低,繁盛期升高后保持稳定(微小的波动),而衰亡期浓度持续缓慢增加。As 的浓度随着深度的增加变化趋势也不一致,在初期先升高后降低,在繁盛期和衰亡期升高后保持稳定(微小的波动)。从不同阶段两者的变化趋势可以推断,在生长初期和繁盛期, As 的释放受 Mn 的控制, Mn 还原可导致 As 的释放,而在衰亡期,大量有机质降解, As 的释放不再受 Mn 的控制,有机质可能是影响 As 移动性的主要原因。

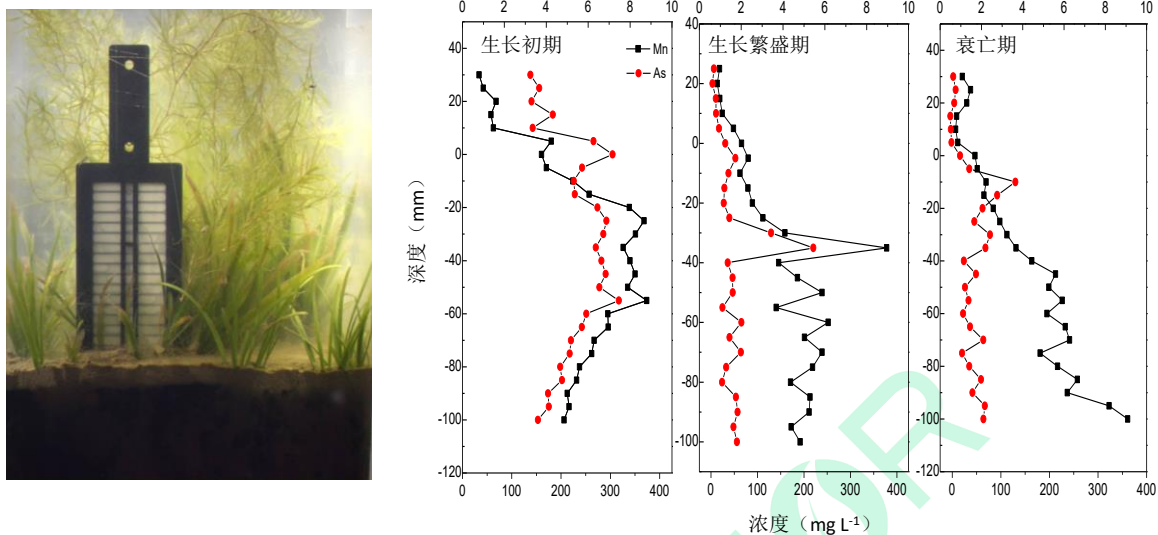


图 4.5 苦草生长不同阶段溶解态 Mn 和 As 的变化规律

6.2 温度对沉积物中磷迁移的影响

室内培养柱状沉积物，研究不同温度下溶解态磷的迁移规律。采用 HR-Peeper 收集不同温度条件下的沉积物孔隙水，结果如下图 4.6 所示：在不同温度下，SRP 与溶解态 Fe 之间呈显著正相关($p < 0.001$)，表明 Fe 氧化还原循环控制 P 的移动性，还原导致 P 向上覆水中的释放。同时，温度升高，微生物的活性增加，所以沉积物表面藻类物质的积累和降解可能会对磷的释放产生非常大的影响。结果表明，温度对沉积物中磷的迁移及其向上覆水中释放具有重大影响。

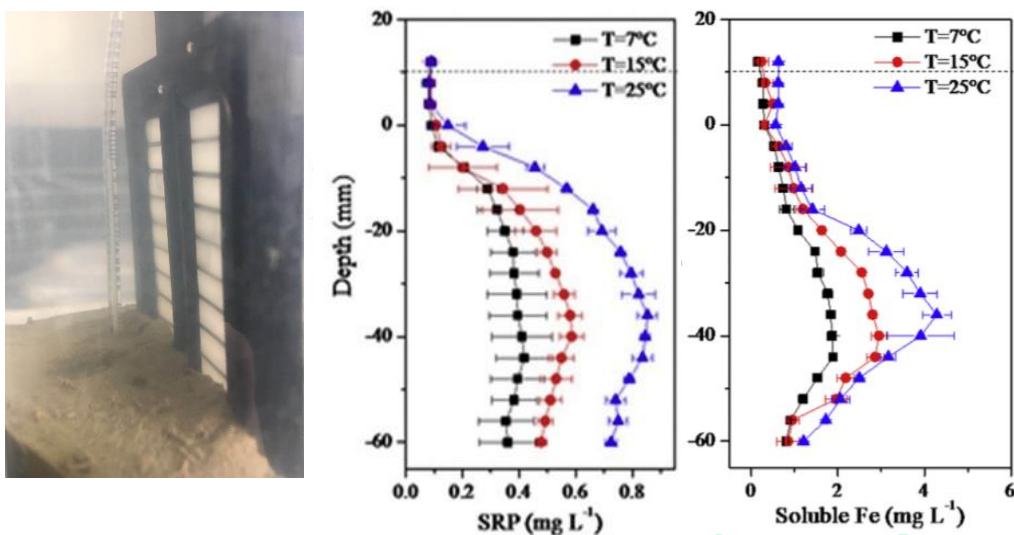


图 4.6 不同温度下沉积物中溶解态磷和铁的垂向分布

6.3 Phoslock®覆盖处理后，溶解态磷和铁含量随覆盖时间的变化

该研究使用 Phoslock®覆盖剂，观察覆盖时间对孔隙水中磷含量变化的影响。结果表明（如下图 4.7）：Phoslock®覆盖剂可以有效降低上覆水和沉积物中磷的浓度，随着覆盖时间的增加，孔隙水中磷的浓度逐渐降低，而铁的含量变化不大。

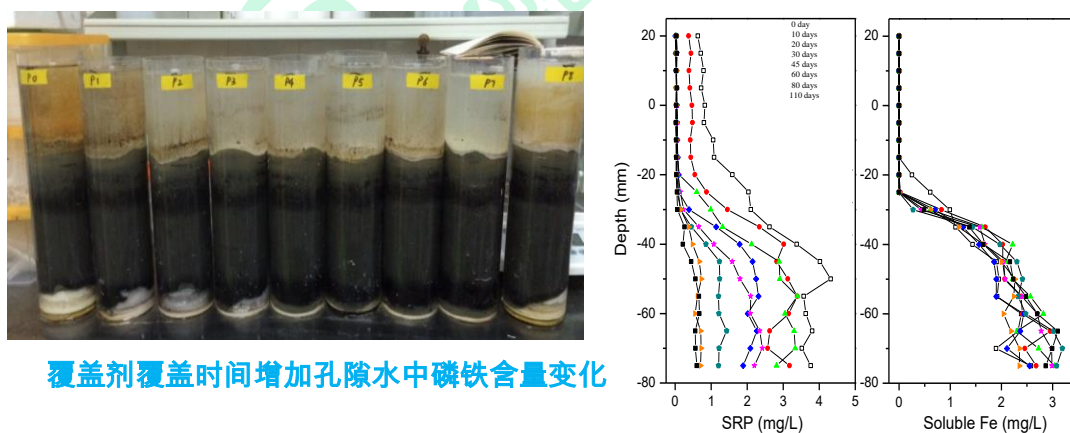


图 4.7 溶解态磷和铁含量随覆盖时间的变化

6.4 太湖沉积物孔隙水中 16 种元素的垂向分布

HR-Peeper 可以同时测定多种元素，避免不同装置带来的空间错位。图 4.8 显

示了 16 种元素在沉积物剖面的垂向分布规律，不同元素呈现一致或不一致的分布规律，这反映了天然沉积物中化学物质的分布具有很高的异质性。在这些元素中，沉积物中的 Co、Cd、V、Se、Sb 和 W 浓度一直处于低浓度水平，并且在剖面上表现出很小的变化。Ni、Cu、Zn、Pb、Cr、As 和 Mo 可分为浓度较高的第二组，P、Fe、Mn 元素含量最高。同时，Fe、Mn、P 和 As 在沉积物中表现出类似的垂直分布，界面处浓度先增加，然后到达最高阶段，浓度开始下降直至剖面的底部。Co 和 Ni、Zn 和 Pb、V 和 Cr、Se 和 Mo 以及 Sb 和 W 之间也观察到类似的分布，表现在相同深度处出现局部浓度峰或谷。这些分布的相似性可能是由于它们拥有相同的固相结合物，使它们具有类似的迁移行为，从而控制其在沉积物中的迁移机制。

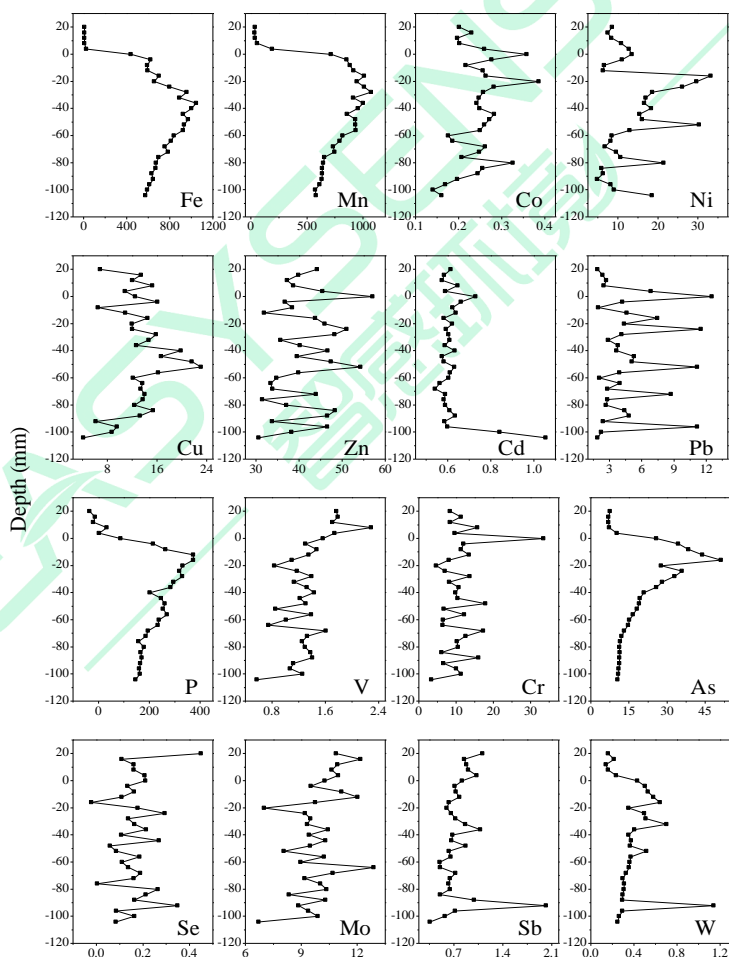


图 4.8 太湖沉积物孔隙水中 16 种元素的垂向分布

附录一 DGT 固定膜提取方法与提取率一览表

目标离子	固定膜类型	提取方法	提取率	参考文献
磷	Zr-Oxide	1M NaOH (16h)	0.950	[1]
		1.0M NaOH (淡水) (16h)	0.877	
砷	Zr-Oxide	1.0 M NaOH-1.0 M H ₂ O ₂ (海水) (16h)	0.917	[2]
阴离子同步	Zr-Oxide	0.2 M NaOH-0.5 M H ₂ O ₂ (3-5h)	V: 0.754 Cr: 0.948 As: 0.741 Se: 0.963 Mo: 0.981 Sb: 0.512 W: 0.780 P: 0.862	[3]
阳离子同步	Chelex	1.0 M HNO ₃ (16h)	Mn: 0.967 Co: 0.975 Ni: 1.05 Cu: 1.03 Zn: 0.88 Cd: 0.938 Pb: 0.955 Fe: 0.889	[4]
阴阳离子同步	ZrO-Chelex	第一步 1.0 M HNO ₃ (16h) 第二步 水洗 (2h) 第三步 0.2 M NaOH-0.5 M H ₂ O ₂ (3-5h)	阳离子同 Chelex 膜 阴离子同 Zr-Oxide 膜	[6]
稀土元素	Chelex	2M HCl (16h)	La:0.865; Dy:0.896 Ce:0.872; Ho:0.913 Pr:0.887; Er:0.916 Nd:0.902; Tm:0.911 Sm:0.916; Yb:0.918 Eu:0.90; Lu:0.924 Gd:0.891; Y:0.894 Tb:0.938	[7]
无机汞与甲基汞	TCH-95	2% 硫脲-0.1M HCl (16h)	CH ₃ Hg ⁺ : 1 Hg ²⁺ : 0.536	[8]

氨氮与硝态氮	AMP-TH	1M NaCl (16h)	NH ₄ ⁺ :0.843 NO ₃ ⁻ :1.03
氨氮、硝态氮和磷同步	ZrO-AT	第一步 1M NaCl (24h) 第二步 水洗 (2h) 第三步 1M NaOH (16h)	NH ₄ ⁺ :0.843 NO ₃ ⁻ :1.03 P: 0.955

EASYSENSOR
智感环境

附录二 目标离子在不同温度下扩散系数一览表

1、氧化型阴离子在不同温度下的扩散系数($\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)^a

温度(℃)	V(V)	Cr(VI)	As(V)	Se(VI)	Mo(VI)	Sb(V)	W(VI)	P(V)
1	4.03	3.71	3.06	3.15	3.22	3.12	3.49	3.20
2	4.18	3.85	3.18	3.27	3.34	3.24	3.62	3.32
3	4.34	4.00	3.30	3.39	3.47	3.36	3.75	3.45
4	4.50	4.14	3.42	3.52	3.60	3.49	3.89	3.57
5	4.67	4.29	3.54	3.64	3.73	3.61	4.03	3.70
6	4.83	4.45	3.67	3.78	3.86	3.74	4.18	3.84
7	5.00	4.60	3.80	3.91	3.99	3.87	4.32	3.97
8	5.18	4.76	3.93	4.04	4.13	4.01	4.47	4.11
9	5.35	4.93	4.06	4.18	4.27	4.14	4.63	4.25
10	5.53	5.09	4.20	4.32	4.42	4.28	4.78	4.39
11	5.72	5.26	4.34	4.47	4.57	4.43	4.94	4.54
12	5.90	5.43	4.48	4.61	4.71	4.57	5.10	4.69
13	6.09	5.61	4.63	4.76	4.87	4.72	5.27	4.84
14	6.29	5.79	4.77	4.91	5.02	4.87	5.44	4.99
15	6.48	5.97	4.92	5.07	5.18	5.02	5.61	5.15
16	6.68	6.15	5.08	5.22	5.34	5.18	5.78	5.31
17	6.89	6.34	5.23	5.38	5.50	5.33	5.96	5.47
18	7.10	6.53	5.39	5.54	5.67	5.49	6.13	5.63
19	7.31	6.72	5.55	5.71	5.83	5.66	6.32	5.80
20	7.52	6.92	5.71	5.87	6.01	5.82	6.50	5.97
21	7.74	7.12	5.87	6.04	6.18	5.99	6.69	6.14
22	7.96	7.32	6.04	6.22	6.36	6.16	6.88	6.32
23	8.18	7.53	6.21	6.39	6.53	6.34	7.07	6.50
24	8.41	7.74	6.38	6.57	6.72	6.51	7.27	6.68
25	8.64	7.95	6.56	6.75	6.90	6.69	7.47	6.86
26	8.87	8.17	6.74	6.93	7.09	6.87	7.67	7.05
27	9.11	8.38	6.92	7.12	7.28	7.06	7.88	7.23
28	9.35	8.61	7.10	7.31	7.47	7.24	8.09	7.43
29	9.60	8.83	7.29	7.50	7.66	7.43	8.30	7.62
30	9.84	9.06	7.47	7.69	7.86	7.62	8.51	7.82
31	10.10	9.29	7.66	7.89	8.06	7.82	8.73	8.02
32	10.35	9.52	7.86	8.09	8.27	8.01	8.95	8.22
33	10.61	9.76	8.05	8.29	8.47	8.21	9.17	8.42
34	10.87	10.00	8.25	8.49	8.68	8.42	9.40	8.63
35	11.13	10.24	8.45	8.70	8.89	8.62	9.62	8.84

36	11.40	10.49	8.66	8.91	9.10	8.83	9.86	9.05
37	11.67	10.74	8.86	9.12	9.32	9.04	10.09	9.27
38	11.95	10.99	9.07	9.33	9.54	9.25	10.33	9.48
39	12.22	11.25	9.28	9.55	9.76	9.46	10.57	9.70
40	12.50	11.51	9.49	9.77	9.99	9.68	10.81	9.93

^a 扩散层为琼脂糖+PVDF，厚度 0.90mm。

2、金属阳离子在不同温度下的扩散系数($\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)^a

温度(℃)	Mn(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Fe(II)
1	2.76	3.05	3.05	3.07	3.21	2.98	3.92	2.99
2	2.86	3.16	3.17	3.19	3.34	3.09	4.07	3.10
3	2.97	3.28	3.29	3.31	3.46	3.21	4.23	3.22
4	3.08	3.40	3.41	3.43	3.59	3.32	4.38	3.33
5	3.19	3.53	3.53	3.56	3.72	3.45	4.54	3.46
6	3.31	3.65	3.66	3.69	3.85	3.57	4.70	3.58
7	3.42	3.78	3.79	3.82	3.99	3.69	4.87	3.71
8	3.54	3.91	3.92	3.95	4.13	3.82	5.04	3.83
9	3.66	4.05	4.05	4.08	4.27	3.95	5.21	3.96
10	3.78	4.18	4.19	4.22	4.41	4.09	5.39	4.10
11	3.91	4.32	4.33	4.36	4.56	4.22	5.56	4.23
12	4.04	4.46	4.47	4.50	4.71	4.36	5.75	4.37
13	4.17	4.61	4.61	4.65	4.86	4.50	5.93	4.51
14	4.30	4.75	4.76	4.80	5.01	4.64	6.12	4.66
15	4.44	4.90	4.91	4.95	5.17	4.79	6.31	4.80
16	4.57	5.05	5.06	5.10	5.33	4.94	6.51	4.95
17	4.71	5.21	5.21	5.25	5.49	5.09	6.71	5.10
18	4.85	5.36	5.37	5.41	5.66	5.24	6.91	5.26
19	5.00	5.52	5.53	5.57	5.83	5.40	7.11	5.41
20	5.14	5.68	5.69	5.74	6.00	5.55	7.32	5.57
21	5.29	5.85	5.86	5.90	6.17	5.71	7.53	5.73
22	5.44	6.01	6.02	6.07	6.35	5.88	7.75	5.89
23	5.60	6.18	6.19	6.24	6.52	6.04	7.96	6.06
24	5.75	6.36	6.37	6.41	6.71	6.21	8.19	6.23
25	5.91	6.53	6.54	6.59	6.89	6.38	8.41	6.40
26	6.07	6.71	6.72	6.77	7.08	6.55	8.64	6.57
27	6.23	6.89	6.90	6.95	7.27	6.73	8.87	6.75
28	6.40	7.07	7.08	7.13	7.46	6.91	9.10	6.93
29	6.56	7.25	7.26	7.32	7.65	7.09	9.34	7.11
30	6.73	7.44	7.45	7.51	7.85	7.27	9.58	7.29
31	6.91	7.63	7.64	7.70	8.05	7.45	9.83	7.48

32	7.08	7.82	7.83	7.89	8.25	7.64	10.07	7.67
33	7.26	8.02	8.03	8.09	8.46	7.83	10.32	7.86
34	7.43	8.21	8.23	8.29	8.67	8.03	10.58	8.05
35	7.61	8.41	8.43	8.49	8.88	8.22	10.84	8.25
36	7.80	8.62	8.63	8.70	9.09	8.42	11.10	8.44
37	7.98	8.82	8.83	8.90	9.31	8.62	11.36	8.65
38	8.17	9.03	9.04	9.11	9.53	8.82	11.63	8.85
39	8.36	9.24	9.25	9.32	9.75	9.03	11.90	9.05
40	8.55	9.45	9.46	9.54	9.97	9.23	12.17	9.26

^a 扩散层为琼脂糖+PVDF，厚度 0.90 mm。

3、S(-II)在不同温度下的扩散系数($\times E-6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)^a

温度(℃)	S(-II)	温度(℃)	S(-II)	温度(℃)	S(-II)	温度(℃)	S(-II)
1	8.41	11	11.92	21	16.14	31	21.06
2	8.73	12	12.31	22	16.60	32	21.59
3	9.06	13	12.71	23	17.07	33	22.12
4	9.39	14	13.11	24	17.54	34	22.67
5	9.73	15	13.52	25	18.02	35	23.22
6	10.08	16	13.94	26	18.51	36	23.78
7	10.43	17	14.37	27	19.00	37	24.34
8	10.80	18	14.80	28	19.51	38	24.92
9	11.16	19	15.24	29	20.02	39	25.49
10	11.54	20	15.69	30	20.53	40	26.08

^a 由于准确测定 S(-II)扩散系数难度较大，一般直接采用水体扩散系数代替[5]。

4、 NH_4^+ 与 NO_3^- 在不同温度下的扩散系数($\times E-6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

温度(℃)	NH_4^+	温度(℃)	NH_4^+	温度(℃)	NO_3^-	温度(℃)	NO_3^-
1	9.33	21	17.91	1	2.93	21	5.63
2	9.69	22	18.42	2	3.05	22	5.79
3	10.05	23	18.94	3	3.16	23	5.96
4	10.42	24	19.47	4	3.28	24	6.12
5	10.80	25	20.00	5	3.40	25	6.29
6	11.19	26	20.54	6	3.52	26	6.46
7	11.58	27	21.09	7	3.64	27	6.63
8	11.98	28	21.65	8	3.77	28	6.81
9	12.39	29	22.21	9	3.90	29	6.99
10	12.81	30	22.79	10	4.03	30	7.17
11	13.23	31	23.37	11	4.16	31	7.35
12	13.67	32	23.96	12	4.30	32	7.53
13	14.11	33	24.55	13	4.44	33	7.72

14	14.55	34	25.16	14	4.58	34	7.91
15	15.01	35	25.77	15	4.72	35	8.10
16	15.47	36	26.39	16	4.87	36	8.30
17	15.95	37	27.02	17	5.01	37	8.50
18	16.42	38	27.65	18	5.17	38	8.70
19	16.91	39	28.29	19	5.32	39	8.90
20	17.41	40	28.94	20	5.47	40	9.10

参考文献:

1. Ding SM, Xu D, Sun Q, et al. Measurement of Dissolved Reactive Phosphorus Using the Diffusive Gradients in Thin Films Technique with a High-Capacity Binding Phase. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(21): 8169-8174.
2. Sun Q, Chen J, Zhang H, et al. Improved diffusive gradients in thin films (DGT) measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters and soils using a hydrous zirconium oxide binding layer. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(6): 3060-3067.
3. Ding SM, Xu D, Wang YP, et al. Simultaneous Measurements of Eight Oxyanions Using High-Capacity Diffusive Gradients in Thin Films (Zr-Oxide DGT) with a High-Efficiency Elution Procedure. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7572-7580.
4. Wang Y, Ding SM, Gong MD, et al. Diffusion characteristics of agarose hydrogel used in diffusive gradients in thin films for measurements of cations and anions. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 945: 47-56.
5. Li YH, Sandra G. Diffusion of ions in seawater and deep sea sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 1974, 38: 703-714.
6. Wang Y, Ding SM, Shi L, et al. Simultaneous measurements of cations and anions using diffusive gradients in thin films with a ZrO-Chelex mixed binding layer. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 972: 1-11.
7. Yuan YM, Ding SM, Wang Y, et al. Simultaneous measurement of fifteen rare earth elements using diffusive gradients in thin films. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1031, 98-107.
8. Ren MY, Wang Y, Ding SM, et al. Development of a new diffusive gradient in the thin film (DGT) method for the simultaneous measurement of CH_3Hg^+ and Hg^{2+} . *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(10), 7976-7983.

附录三 技术论文清单

(截止目前, 发展和使用智感环境 DGT 产品发表的论文共 86 篇, SCI 论文 81 篇, 其中 **Environmental Science & Technology**、**Water Research**、**Analytical Chemistry**、**Journal of Hazardous Materials** 等权威期刊论文 17 篇)

1. Ding SM, Xu D, Sun Q, Yin HB, Zhang CS. Measurement of dissolved reactive phosphorus using the diffusive gradients in thin films technique with a high-capacity binding phase. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(21): 8169-8174.
2. Ding SM, Jia F, Xu D, Sun, Q, Zhang L, Fan C, Zhang CS. High-resolution, two-dimensional measurement of dissolved reactive phosphorus in sediments using the diffusive gradients in thin films technique in combination with a routine procedure. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(22): 9680-9686.
3. Xu D, Ding SM, Sun Q, Zhong J, Wu W, Jia F. Evaluation of in situ capping with clean soils to control phosphate release from sediments. *Science of the Total Environment*, 2012, 438(0): 334-341.
4. Ding SM, Sun Q, Xu D, Jia F, He X, Zhang CS. High-resolution simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved sulfide: the first observation of their simultaneous release in sediments. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(15): 8297-8304.
5. Ding SM, Wang Y, Xu D, Zhu C and Zhang C. Gel-based coloration technique for the submillimeter-scale imaging of labile phosphorus in sediments and soils with diffusive gradients in thin films. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(14): 7821-7829.
6. Xu D, Chen Y, Ding SM, Sun Q, Wang Y and Zhang C. Diffusive gradients in thin Films technique equipped with a mixed binding gel for simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved iron. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(18): 10477-10484.
7. Sun Q, Chen YF, Xu D, Wang Y, Ding SM. Investigation of potential interferences on the measurement of dissolved reactive phosphate using zirconium oxide-based DGT technique. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2013, 25(8): 1592-1600.
8. Zhang CS, Ding SM, Xu D, Tang, Y, Wong, MH. Bioavailability assessment of phosphorus and metals in soils and sediments: a review of diffusive gradients in thin films (DGT). *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(11): 7367-7378.
9. Sun Q, Chen J, Zhang H, Ding SM, Li Z, Williams PN, Cheng H, Zhu YX, Wu LH, Zhang CS. Improved diffusive gradients in thin films (DGT) measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters and soils using a hydrous zirconium oxide binding layer. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(6): 3060-3067.
10. Sun Q, Chen J, Ding SM, Yao Y, Chen YF. Comparison of diffusive gradients in thin film technique with traditional methods for evaluation of zinc bioavailability in soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(10): 6553-6564.
11. Ding SM, Han C, Wang Y, Yao L, Wang YP, Xu D, Sun Q, Williams P N, Zhang CS. In situ, high-resolution imaging of labile phosphorus in sediments of a large eutrophic lake. *Water Research*,

- 2015, 74 (0): 100-109.
12. Han C, Ding SM, Yao L, Shen QS, Zhu CG, Wang Y, Xu D. Dynamics of phosphorus-iron-sulfur at the sediment-water interface influenced by algae blooms decomposition. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 329-337.
13. Chen MS, Ding SM, Liu L, Xu D, Han C, Zhang CS. Iron-coupled inactivation of phosphorus in sediments by macrozoobenthos (*chironomid larvae*) bioturbation: Evidences from high-resolution dynamic measurements. *Environmental Pollution*, 2015, 204: 241-247.
14. Sun Q, Zhang LP, Ding SM, Li C, Yang JY, Chen J, Wang, PF. Evaluation of the diffusive gradients in thin films technique using a mixed binding gel for measuring iron, phosphorus and arsenic in the environment. *Environmental Science-Processes & Impacts*, 2015, 17(3): 570-577.
15. Yao Y, Sun Q, Wang C, Wang PF, Ding SM. Evaluation of organic amendment on the effect of cadmium bioavailability in contaminated soils using the DGT technique and traditional methods. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 1-10.
16. Wang JF, Chen JA, Ding SM, Luo J, Xu Y. Effects of temperature on phosphorus release in sediments of Hongfeng Lake, southwest China: an experimental study using diffusive gradients in thin-films (DGT) technique. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(7): 5885-5894.
17. Chen MS, Ding SM, Liu L, Xu Di, Gong MD, Tang H, Zhang CS. Kinetics of phosphorus release from sediments and its relationship with iron speciation influenced by the mussel (*Corbicula fluminea*) bioturbation. *Science of the Total Environment*, 2016, 542: 833-840.
18. Chen MS, Ding SM, Liu L, Wang Y, Xing XG, Wang Dan, Gong MD, Zhang CS. Fine-scal bioturbation effects of tubificid worm (*Limnodrilus hoffmeisteri*) on the lability of phosphorous in sediments. *Environmental Pollution*, 2016, 219: 604-611.
19. Ding SM, Wang Y, Wang D, Li YY, Gong MD, Zhang CS. In situ, high-resolution evidence for iron-coupled mobilization of phosphorus in sediment. *Scientific Reports*, 2016, 6: 24341.
20. Ding SM, Xu D, Wang YP, Wang Y, Li Y, Gong MD, Zhang CS. Simultaneous measurements of eight oxyanions using high-capacity diffusive gradients in thin films (Zr-Oxide DGT) with a high-efficiency elution procedure. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7572-7580.
21. Wang C, Yao Y, Wang PF, Hou J, Qian J, Yuan Y, Fan XL. In situ high-resolution evaluation of labile arsenic and mercury in sediment of a large shallow lake. *Science of The Total Environment*, 2016, 541: 83-91.
22. Sun Q, Ding SM, Wang Y, Xu L, Wang D, Chen J, Zhang CS. In-situ characterization and assessment of arsenic mobility in lake sediments. *Environmental Pollution*, 2016, 214: 314-323.
23. Yao Y, Wang C, Wang PF, Hou J, Wang T, Liu C, Yuan Y. In situ, high resolution ZrO-Chelex DGT for the investigation of iron-coupled inactivation of arsenic in sediments by macrozoobenthos bioturbation and hydrodynamic interactions. *Science of The Total Environment*, 2016, 562: 451-462.
24. Gao YL, Tao Lianga, Shuhan Tiana, Wang LQ , Peter E. Holmc, Hans Christian Bruun Hansenc. High-resolution imaging of labile phosphorus and its relationship with iron redox state in lake sediments. *Environmental Pollution*, 2016, 219: 466-474.
25. Sun QY, Sheng YQ, Yang J, Marcello Di Bonito, Robert J.G. Mortimer. Dynamic characteristics of sulfur, iron and phosphorus in coastal polluted sediments, north China. *Environmental Pollution*,

- 2016, 219: 588-595.
26. Yao Y, Sun Q, Wang C, Wang PF, Miao LZ, Ding SM. The combination of DGT technique and traditional chemical methods for evaluation of cadmium bioavailability in contaminated soils with organic amendment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2016, 13(6): 595.
27. Wang Y, Ding SM, Gong MD, Xu SW, Xu WM, Zhang CS. Diffusion characteristics of agarose hydrogel used in diffusive gradients in thin films for measurements of cations and anions. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 945: 47-56.
28. Wang JF, Chen JA, Ding SM, Guo J, Christopher D, Dai ZH, Yang H. Effects of seasonal hypoxia on the release of phosphorus from sediments in deep-water ecosystem: A case study in Hongfeng Reservoir, Southwest China. *Environmental Pollution* 2016, 219: 858-865.
29. Wang J, Chen J, Dai Z, et al. Microscale chemical features of sediment-water interface in Hongfeng Lake. *Journal of Earth Science*, 2016, 27(6): 1038-1044.
30. Wang D, Gong MD, Li YY, Xu L, Wang Y, Jing R, Ding SM, Zhang CS. In Situ, High-resolution profiles of labile metals in sediments of Lake Taihu. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2016, 13 (9): 884.
31. Yao Y, Meng XZ, Wu CC, Bao LJ, Wang FC, Zeng EY. Tracking human footprints in Antarctica through passive sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons in inland lakes. *Environmental Pollution*, 2016, 213: 412-419.
32. Chen MS, Ding SM, Zhang L, Li YY, Sun Q, Zhang CS. An investigation of the effects of elevated phosphorus in water on the release of heavy metals in sediments at a high resolution. *Science of the Total Environment*. 2017, 575: 330-337.
33. Wang Y, Ding SM, Shi L, Gong MD Xu SW. Zhang CS. Simultaneous measurements of cations and anions using diffusive gradients in thin films with a ZrO-Chelex mixed binding layer. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 972:1-11.
34. Wang Y, Ding SM, Wang D, Sun Q, Lin J, Shi L, Chen MS, Zhang CS. Static layer: A key to immobilization of phosphorus in sediments amended with lanthanum modified bentonite (Phoslock®). *Chemical Engineering Journal*, 2017, 325: 49-58.
35. Lin J, Sun Q, Ding SM, Wang D, Wang Y, Tsang DCW. First observation of labile arsenic stratification in aluminum sulfate-amended sediments using high resolution Zr-Oxide DGT. *Science of the Total Environment*, 2017a, 609: 304-310.
36. Lin J, Sun Q, Ding SM, Wang D, Wang Y, Tsang DCW. Mobile phosphorus stratification in sediments by aluminum immobilization. *Chemosphere*, 2017b, 186: 644-651.
37. Xu L, Sun Q, Ding SM, Gong MD, Zhang CS. Simultaneous measurements of arsenic and sulfide using diffusive gradients in thin films technique (DGT). *Environ. Geochem. Health*, 2017, 1-11.
38. Zhang LP, Sun Q, Ding SM, Chen X, Liu Q, Zhang CS. Characterization of arsenic availability in dry and flooded soils using sequential extraction and diffusive gradients in thin films (DGT) techniques, *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(18): 15727-15734.
39. Liu Q, Ding SM, Chen X, Sun Q, Chen MS, Zhang CS. Effects of temperature on phosphorus mobilization in sediments in microcosm experiment and in the field, *Applied Geochemistry*, 2018, 88, 158-166.

40. Chen X, Sun Q, Ding SM, Chen MS, Fan XF, Zhang LP, Zhang CS. Mobile arsenic distribution and release kinetics in sediment profiles under varying pH conditions, *Water Air Soil Pollution*, 2017, 228: 413.
41. Wang PF, Yao Y, Wang C, Hou J, Qian J, Miao LZ. Impact of macrozoobenthic bioturbation and wind fluctuation interactions on net methylmercury in freshwater lakes, *Water Research*, 2017, 124: 320-330.
42. Pan F, Liu HT, Guo ZR, Li ZW, Wang B, Gao AG. Geochemical behavior of phosphorus and iron in porewater in a mangrove tidal flat and associated phosphorus input into the ocean, *Continental Shelf Research*, 2017, 150: 65-75.
43. Ren MY, Wang Y, Ding SM, Yang LY, Sun Q, Zhang LP. Development of a new diffusive gradient in the thin film (DGT) method for the simultaneous measurement of CH_3Hg^+ and Hg^{2+} . *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(10), 7976-7983.
44. Yuan YM, Ding SM, Wang Y, Zhang LP, Ren MY, Zhang CS. Simultaneous measurement of fifteen rare earth elements using diffusive gradients in thin films. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1031, 98-107
45. Chen MS, Ding SM, Chen X, Sun Q, Fan XF, Lin J, Zhang CS. Mechanisms driving phosphorus release during algal blooms based on hourly changes in iron and phosphorus concentrations in sediments. *Water research*, 2018, 133, 153-164.
46. Ding SM, Sun Q, Chen X, Liu Q, Wang D, Lin J, Zhang CS, Tsang DCW. Synergistic adsorption of phosphorus by iron in lanthanum modified bentonite (Phoslock®): New insight into sediment phosphorus immobilization. *Water research*, 2018, 134: 32-43.
47. Ding SM, Chen MS, Cui JZ, Wang D, Lin J, Zhang CS, Tsang DCW. Reactivation of phosphorus in sediments after calcium-rich mineral capping: Implication for revising the laboratory testing scheme for immobilization efficiency. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 720-728.
48. Meng YT, Ding SM, Gong MD, Chen MS, Wang Y, Fan XF, Shi L, Zhang CS. Submillimeter-scale heterogeneity of labile phosphorus in sediments characterized by diffusive gradients in thin films and spatial analysis. *Chemosphere*, 2018, 194: 614-621.
49. Xing XG, Ding SM, Liu L, Chen MS, Yan WM, Zhao LP, Zhang CS. Direct evidence for the enhanced acquisition of phosphorus in the rhizosphere of aquatic plants: A case study on *Vallisneria spiralis*. *Science of the Total Environment*, 2018, 616: 386-396.
50. Chen MS, Cui JZ, Lin J, Ding SM, Gong MD, Ren MY, Tsang DCW. Successful control of internal phosphorus loading after sediment dredging for 6 years: A field assessment using high-resolution sampling techniques. *Science of The Total Environment*, 2018, 616: 927-936.
51. Gao L, Gao B, Zhou Y, Xu DY, Sun K. Predicting remobilization characteristics of cobalt in riparian soils in the Miyun Reservoir prior to water retention. *Ecological Indicators*, 2017, 80: 196-203.
52. Sun H, Gao B, Gao L, Xu DY, Sun K. Assessing Cu remobilization in reservoir riparian soils prior to water impoundment using DGT and geochemical fractionation. *Geoderma*, 2018, 327: 55-62.
53. Gao L, Gao B, Yin SH, Xu DY, Gao JJ. Predicting Ni dynamic mobilization in reservoir riparian soils prior to water submergence using DGT and DIFS. *Chemosphere*, 2018, 195: 390-397.
54. Gao B, Gao L, Xu DY, Zhou Y, Lu J. Assessment of Cr pollution in tributary sediment cores in

- the Three Gorges Reservoir combining geochemical baseline and in situ DGT. *Science of the Total Environment*, 2018, 628: 241-248.
55. Xu QY, Gao L, Peng WQ, Gao B, Xu DY, Sun K. Assessment of labile Zn in reservoir riparian soils using DGT, DIFS, and sequential extraction. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2018, 160: 184-190.
56. Gao L, Gao B, Peng WQ, Xu DY, Yin SH. Assessing potential release tendency of As, Mo and W in the tributary sediments of the Three Gorges Reservoir, China. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2018, 147: 342-348.
57. Ding SM, Chen MS, Gong MD, Fan XF, Qin BQ, Xu H, Gao SS, Jin ZF, Tsang DCW, Zhang CS. Internal phosphorus loading from sediments causes seasonal nitrogen limitation for harmful algal blooms. *Science of the Total Environment* 2018, 625: 872-884.
58. Fan XF, Ding SM, Gong MD, Chen MS, Gao SS, Jin ZF, Tsang DCW. Different influences of bacterial communities on Fe (III) reduction and phosphorus availability in sediments of the cyanobacteria- and macrophyte-dominated zones. *Frontiers in Microbiology* 2018, 9-14.
59. Sun Q, Ding SM, Zhang LP, Chen X, Liu Q, Chen MS, Wang Y. Effect of phosphorus competition on arsenic bioavailability in dry and flooded soils: comparative study using diffusive gradients in thin films and chemical extraction methods. *Journal of Soils and Sediments* 2018, 1-9.
60. Wang JF, Chen JA, Guo J, Sun Q, Yang H. Combined Fe/P and Fe/S ratios as a practicable index for estimating the release potential of internal-P in freshwater sediment. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(11): 10740-10751.
61. Wang Y, Ding SM, Ren MY, Li C, Xu SW, Sun Q, Xu LG. Enhanced DGT capability for measurements of multiple types of analytes using synergistic effects among different binding agents. *Science of the Total Environment*. 2019, 657: 446-456.
62. Li C, Ding SM, Yang LY, Wang Y, Ren MY, Chen MS. Diffusive gradients in thin films: devices, materials and applications. *Environmental Chemistry Letters*, 2018: 1-31.
63. Zeng LQ, Yang F, Yan C, Wang X. High-resolution characterization of labile phosphorus, iron, and manganese in sediments of different trophic waters in Lake Taihu, China. *Water Science and Technology*, 2018, 77(2): 286-295.
64. Chen MS, Ding SM, Wu YX, Fan XF, Jin ZF, Tsang DCW, Wang Y, Zhang CS. Phosphorus mobilization in lake sediments: Experimental evidence of strong control by iron and negligible influences of manganese redox reactions. *Environmental Pollution*, 2019, 246: 472-481.
65. Jin ZF, Ding SM, Sun Q, Gao SS, Fu Z, Gong MD, Wang Y. High resolution spatiotemporal sampling as a tool for comprehensive assessment of zinc mobility and pollution in sediments of a eutrophic lake. *Journal of hazardous materials*, 2019, 364: 182-191.
66. Ren MY, Ding SM, Fu Z, Yang LY, Tang W, Tsang DCW, Wang Y. Seasonal antimony pollution caused by high mobility of antimony in sediments: In situ evidence and mechanical interpretation. *Journal of hazardous materials*, 2019, 367: 427-436.
67. Chen MS, Ding SM, Wu Y, Fan XF, Jin ZF, Tsang DCW, Wang Y, Zhang CS. Phosphorus mobilization in lake sediments: Experimental evidence of strong control by iron and negligible influences of manganese redox reactions. *Environmental Pollution*, 2019, 246: 472-481.
68. Chen MS, Ding S, Gao SS, Fan XF, Jin ZF, Tsang DCW, Wang Y, Zhang CS. Long-term effects of

- sediment dredging on controlling cobalt, zinc, and nickel contamination determined by chemical fractionation and passive sampling. *Chemosphere*, 2019, 220: 476-485.
69. Chen MS, Ding SM, Lin J, Fan XF, Jin ZF, Tsang DCW, Wang Y, Zhang CS. Seasonal changes of lead mobility in sediments in algae-and macrophyte-dominated zones of the lake. *Science of The Total Environment*, 2019, 660: 484-492.
70. Chen MS, Ding SM, Gao SS, Fan XF, Jin ZF, Tsang DCW, Wang Y, Zhang CS. Efficacy of dredging engineering as a means to remove heavy metals from lake sediments. *Science of The Total Environment*, 2019.
71. Fan XF, Ding SM, Chen MS, Fan XF, Jin ZF, Tsang DCW, Wang Y, Zhang CS. Peak chromium pollution in summer and winter caused by high mobility of chromium in sediment of a eutrophic lake: in situ evidence from high spatio-temporal sampling. *Environmental Science & Technology*, 2019.
72. Wang Y, Yuan JH, Chen H, Zhao X, Wang D, Wang SQ, Ding SM. Small-scale interaction of iron and phosphorus in flooded soils with rice growth. *Science of The Total Environment*, 2019.
73. Lin JW, He S, Zhang H, Zhang Z. Effect of zirconium-modified zeolite addition on phosphorus mobilization in sediments. *Science of The Total Environment*, 2019, 646: 144-157.
74. Pan F, Liu H, Guo ZR, Li Z, Wang B, Cai Y, Gao A. Effects of tide and season changes on the iron-sulfur-phosphorus biogeochemistry in sediment porewater of a mangrove coast. *Journal of Hydrology*, 2019, 568: 686-702.
75. Zeng LQ, Yan C, Guo J, Zhen Z, Zhao Y, Wang D. Influence of algal blooms decay on arsenic dynamics at the sediment-water interface of a shallow lake. *Chemosphere*, 2019, 219: 1014-1023.
76. Liu J, Diao ZH, Xu XR, Xie Q, Ni ZX. In situ arsenic speciation and the release kinetics in coastal sediments: A case study in Daya Bay, South China Sea. *Science of The Total Environment*, 2019, 650: 2221-2230.
77. Yu JH, Chen QS, Zhang J, Zhong JC, Fan CX, Hu L, Zhang Y. In situ simulation of thin-layer dredging effects on sediment metal release across the sediment-water interface. *Science of The Total Environment*, 2019, 658: 501-509.
78. Wang JF, Chen JA, Chen Q, Yang H, Zeng L, Yu PP, Jin Z. Assessment on the effects of aluminum-modified clay in inactivating internal phosphorus in deep eutrophic reservoirs. *Chemosphere*, 2019, 215: 657-667.
79. Chen Q, Chen JA, Wang JF, Guo J, Jin Z, Yu P, Ma Z. In situ, high-resolution evidence of phosphorus release from sediments controlled by the reductive dissolution of iron-bound phosphorus in a deep reservoir, southwestern China. *Science of The Total Environment*, 2019, 666: 39-45.
80. Yu PP, Wang JF, Chen JA, Guo J, Yang H, Chen Q. Successful control of phosphorus release from sediments using oxygen nano-bubble-modified minerals. *Science of the Total Environment*, 2019, 663: 654-661.
81. Li C, Ding SM, Yang LY, Zhu QZ, Chen MS, Tsang DCW, Cai G, Feng C, Wang Y, Zhang CS. A Two-Dimensional Imaging Technique for Studying Spatial-Temporal Dynamics of Solutes in Sediment and Soil. *Earth-Science Reviews*. 2019, <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.102916>.
82. 罗婧, 陈敬安, 王敬富, 丁士明. 利用薄膜扩散梯度技术估算红枫湖沉积物磷释放通量. 矿

物岩石地球化学通报, 2015, 34(5).

83. 陈浩, 汪玉, 袁佳慧, 朱文彬, 王慎强等. 太湖稻麦轮作区减施磷肥对土壤供磷和小麦吸收磷的影响. 农业环境科学学报, 2018, 37(4): 741-746.
84. 荣楠, 朱家亮, 周道坤, 陈中颖, 刘晓伟, 卢文洲. 黑臭河流沉积物磷, 铁, 硫的 DGT 同步分析研究. 环境科学学报, 2018, 38(7): 2599-2606.
85. 龚梦丹, 金增锋, 王燕, 林娟, 丁士明. 长江中下游典型浅水湖泊沉积物—水界面磷与铁的耦合关系. 湖泊科学, 2017, 29(5), 1103-1111.
86. 李财, 任明漪, 石丹, 王燕, 杨丽原, 丁士明等. 薄膜扩散梯度 (DGT)——技术进展及展望. 农业环境科学学报, 2018, 37(12): 2613-2628.

