

中华人民共和国国家标准

GB/T 21851—2008

化学品 批平衡法检测 吸附/解吸附试验

Chemicals—Adsorption-desorption using a batch equilibrium method

2008-05-12 发布

2008-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准等同采用经济合作与发展组织(OECD)化学品试验导则 No. 106(1998 年)《批平衡法检测 吸附/解吸附试验》(英文版)。

本标准做了下列编辑性修改:

——增加了规范性引用文件部分,所引用的文件来自于标准文本所提及。

——“本导则”一词改为“本标准”。

——将计量单位改为我国法定计量单位。

本标准的附录 A~附录 G 为资料性附录。

本标准由全国危险化学品管理标准化技术委员会(SAC/TC 251)提出并归口。

本标准负责起草单位:中国检验检疫科学研究院。

本标准参加起草单位:中国科学院生态环境研究中心。

本标准主要起草人:周新、陈会明、王军兵、于文莲、秦占芬、郑明辉、郝楠、王立峰、孙鑫、王峥。

本标准为首次发布。

OECD 引言

本标准基于 1993 年欧洲委员会提交的提案,并且考虑了各成员国就该提案提交的评议意见。为开发吸附试验,在欧盟进行了几次活动,包括一次由于德国联邦环保局[UBA]、Kiel 大学和欧洲委员会及其在意大利 Ispra 的联合研究中心通力合作完成的广泛调查^{[1],[2]}。1988 年,UBA 组织了一次环状试验,欧盟成员国中有 27 个实验室参加了此次试验^[3]。1995 年在意大利 Belgirate 召开了一次经济合作与发展组织土壤选择专题研讨会^[4]。专题达成一致将最新《OECD 试验指南 106》的主要内容用于吸附/解吸附试验,尤其是在试验中使用土壤类型的特征和选择方面达成了一致。

其他关于吸附/解吸附的指南仅存在于国家层面,并且主要被考虑在农药测试方面^{[5]~[11]}。在制定本标准时考虑到了这些文件及相关的大量文献。

吸附/解吸附研究对于获得关于化学物质迁移率和它们在土壤、水和空气等构成的生物圈中分布的必要信息很有帮助^{[12]~[21]}。这些信息可以在预测和估计化学降解的可用性^{[22],[23]}、生物体的转化和吸收^[24]、土壤透过率^{[16],[18],[19],[21],[25]~[28]}、在土壤中的挥发性^{[21],[29],[30]}以及水土流失率^{[18],[31],[32]}中使用。吸附数据也可以用于进行比较和建模^{[19],[33]~[35]}。

化学物质在土壤和水相之间的分布是一种复杂过程,取决于许多不同因素:这种物质的化学性质^{[12],[36]~[40]}、土壤的特性^{[4],[12]~[14],[41]~[49]}以及气候因素(例如降雨、温度、阳光和风力)。因此,许多在土壤吸附某种化学物质过程中涉及的现象和机制都不能被完全通过一种简化的实验室模型(如旧版的 OECD 导则)定义。但是,即使这种尝试不能涵盖所有可能出现的环境情况,也提供了关于某种化学物质吸附环境相关的宝贵信息。

本标准估算土壤中某种物质的吸附/解吸附行为而建立。其目的是获得一个可用来预测在多种环境状况下使用的吸附值;为此,化学物质在各种土壤上的平衡吸附系数被定义为土壤特性的函数(例如,有机碳量、黏土含量、土壤质地和 pH)。为了尽量广泛涵盖给定物质与天然土壤的相互作用,必须使用不同的土壤类型。

在本标准中,吸附表示一种化学物质吸附到土壤表面的过程;它不区分不同吸附过程(物理和化学吸附)和表面催化降解、体吸附或者化学反应等过程。由土壤中胶体粒子(直径小于 0.2 μm)产生的吸附不被计算在内。

对于吸附有着最重要影响的土壤参数是:有机碳量^{[3],[4],[12]~[14],[41],[43]~[48]}、黏土含量和土壤质地^{[3],[4],[41]~[48]}以及离子化合物的 pH^{[3],[4],[42]}。其他可能影响到某种特殊物质的吸附/解吸附的土壤参数是:实际阳离子交换量[ECEC]、非晶态铁铝氧化物含量,特别是火山和热带土壤^[4],以及一些特殊表面的土壤^[49]。

本标准用于估计在有机碳量、黏土含量、土壤质地和 pH 范围不同的情况下,某种化学物质在不同土壤类型上的吸附。由三步组成:

第 1 步:初步研究,以便测定:

——土壤/溶液比;

——吸附平衡时间以及平衡状态下被吸附的受试物数量;

——试验容器表面上受试物的吸附作用以及受试物在试验期间的稳定性。

第 2 步:筛选试验:通过单一浓度吸附动力学,在 5 种不同土壤类型中研究吸附作用,并测定分布系数 K_d 和 K_{oc} 。

第 3 步:测定 Freundlich 吸附等温式,确定浓度对土壤吸附的影响。

通过解吸附动力学/Freundlich 解吸附等温式进行解吸附研究(附录 A)。

化学品 批平衡法检测 吸附/解吸附试验

1 范围

本标准规定了化学品批平衡法检测吸附/解吸附试验的范围、定义和单位、试验原理、受试物信息、试验适用性、试验方法、进行吸附/解吸附试验的必要条件、试验步骤、数据与报告。

本标准适用于采用批平衡法检测化学品在土壤中的吸附/解吸附行为。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

ISO 10381-6 土质 取样 第1部分：取样方法设计指南

ISO 10390-1 土壤质量 pH值的测定

3 定义和单位

定义和单位在第10章和附录B中规定。本标准方程式里提及的土样质量指烘干质量。

4 试验原理

在已经知道干重，且用0.01 mol/L氯化钙溶液平衡好了的土样中，加入已知体积的未标记或已标记的受试物，并且已知其在0.01 mol/L氯化钙溶液中的浓度。搅拌混合物一定时间。然后用离心法分离土壤悬浊液，如果需要，过滤并分析水相。吸附在土样上的受试物的量，等于受试物最初在溶液中的量与在实验结束时剩余的量之间的差(间接法)。

还有一种选择，吸附受试物的量也可以通过土壤分析直接测定(直接法)。虽然这使分析程序变得更加繁琐，涉及到用合适的溶剂进行逐步土壤萃取，因此建议在不能准确测定受试物的溶液浓度差的情况下才使用这种方法。例如下列情况：受试物在试验容器表面上的吸附、受试物在实验中不稳定、在溶液中产生浓度变化不大的弱吸附；以及产生不能被准确地测定的低浓度的强吸附。如果使用放射性标记物，可能会因为燃烧和液体闪烁计数对土相的分析而不必再进行土壤萃取。不过，液体闪烁计数是一种不确定的技术，无法把测试化学物质和它的转化产物区分开来；因此只有受试物在研究期间是稳定的时候，才应该使用这种方法。

5 受试物信息

使用分析纯的化学试剂。建议使用未标记的受试物(已知其成分，纯度至少为95%)，或者已用放射性标记过的受试物(已知其成分和放射纯度)。如果使用半衰期示踪剂，应采用衰变修正。

在进行吸附/解吸附试验之前，应掌握以下关于受试物的信息：

- a) 在水中的溶解度[OECD 105]；
- b) 蒸气压[OECD 104]和(或)亨利常数；
- c) 与pH有关的水解作用[OECD 111]；
- d) 正辛醇/水分配系数[OECD 107和117]；

- e) 快速生物降解性[OECD 301],或者土壤中需氧和厌氧的转换条件;
- f) 离子化合物的 pKa;
- g) 在水中的直接光解(即在水中的紫外可见吸收光谱,量子产率),以及在土壤中的光降解作用。

6 试验适用性

该试验适用于可以准确分析的化学物质。能影响到结果可靠性的一个重要的参数是(特别是采用间接法时,参见参考文献[5])受试物在试验中的稳定性。因此,在初步研究时检查其稳定性是一个必要条件;如果在试验中观察到有变化,建议同时通过土壤和水相分析来进行研究。

在对水溶解度较低($S_w < 10^{-4}$ g/L)的受试物以及高电性的物质进行试验时,可能会由于不能准确地测得水相里该物质的浓度而出现困难。在这种情况下,必须采取另外的措施。本标准的相关部分对如何处理这些问题提供了指南。

测试挥发性物质时,应该小心避免研究期间挥发造成的损失。

7 试验方法

7.1 仪器和化学试剂

标准实验室设备,特别包括:

- a) 进行实验的试管或者容器。这些试管或者容器特别需要具备条件是:
 - 可直接放入离心机中,尽可能地减少处理和转化错误;
 - 由惰性材料制成,尽量减少受试物在其表面上的吸附。
- b) 搅拌设备:高架搅拌器或者等效设备;搅拌设备应该在搅拌期间让土壤保持悬空。
- c) 离心机:最好是高转速的(例如,离心力大于 3 000 g),可控温,能除去水溶液中直径大于 0.2 μm 的颗粒。在搅动和离心的过程中容器应该盖好,避免挥发性和水流失。为了减少容器上的吸附作用,应使用聚四氟乙烯螺纹阀盖。
- d) 备选:过滤设备;0.2 μm 孔隙率的无菌单一用途过滤器。在选择过滤器材料时应该特别小心,避免受试物在其上的任何损失;对溶解性不好的受试物,建议不要使用有机过滤器材料。
- e) 分析仪器,适于测定受试物的浓度。
- f) 恒温箱,能将温度保持在 103℃~110℃。

7.2 土壤特征描述和土壤选择

土壤应该用认为对吸附能力影响最大的三个参数来描述其特征:有机碳量、黏土含量和土壤质地,以及 pH。正如已经在第 4 章中所提及的,土壤的其他物理化学性能可能对某种特殊物质的吸附/解吸附有影响,在这种情况下应考虑到这些因素。

用于土壤特征描述的方法非常重要,并且能显著影响到实验结果。因此,建议应该根据对应的 ISO 方法(ISO 10390-1)在 0.01 mol/L 氯化钙溶液中测量土壤 pH(在吸附/解吸附试验过程中使用的溶液)。同样建议根据标准方法测定其他相关的土壤特性(例如 ISO 的《土壤分析手册》;这样就可以在国际标准化土壤参数的基础上分析吸附数据。参考文献[50]~[52]中给出了关于土壤分析和特征描述现有标准方法的一些指南。对于土壤试验方法的校准,可以考虑使用参考土壤。

吸附/解吸附试验的土壤选择指南可参见表 1。选择的这七种土壤涵盖了温带地理分区中常见的典型土壤类型。对于可电离受试物,被选择的土壤应该涵盖大范围的 pH 值,以便评估该物质在其电离和未电离形式中的吸附作用。关于在检测不同阶段要使用多少土壤的指南,参见第 9 章。

有时候可能会有必要使用其他土壤类型来代表经济合作与发展组织各国更凉爽、温带和热带地区的土壤。因此,如果需要使用其他土壤类型,应该以相同的参数对它们加以特征描述,这些土壤应具有与表 1 中所描述相似的特性变化,即使不能与标准完全相符。

表 1 吸附-解吸附土样选择指南

土壤类型	pH 值范围 (在 0.01 mol/L 氯化钙溶液中)	有机碳含量/%	黏土含量/%	土壤质地 ^a
1	4.5~5.5	1.0~2.0	65~80	黏土
2	>7.5	3.5~5.0	20~40	黏壤土
3	5.5~7.0	1.5~3.0	15~25	粉砂壤土
4	4.0~5.5	3.0~4.0	15~30	肥土
5	4.0~6.0 ^b	0.5~1.5 ^{b,c}	10~15 ^c	壤质砂土
6	>7.0	<0.5~1.0 ^{b,c}	40~65	黏土壤土/黏土
7	<4.5	>10	<10	砂土/壤质砂土

^a 根据 FAO(联合国粮食和农业组织)和美国体系^[85]。

^b 各变量应该尽可能地在所给出范围内。不过,如果很难找到适当土壤材料时,可以接受低于指明最小值的值。

^c 有机碳含量低于 0.3% 的土壤可能会干扰有机物含量和吸附之间的相互关系。因此,建议所选用的土壤有机碳含量不小于 0.3%。

7.3 土样的收集和储存

7.3.1 收集

没有建议具体的土壤取样技术或者工具;取样技术取决于研究目的^{[53]~[58]}。
应该考虑如下内容:

- a) 有必要了解关于现场的历史细节;这包括地理位置、植被覆盖率、农药和(或)肥料处理、生物添加剂或者偶然污染。在取样位置描述方面,应该遵守土壤取样的 ISO 标准建议(ISO 10381-6);
- b) 取样位置必须由 UTM(通用横墨卡托投影/欧洲水平数据库)或地理坐标来确定。这样就能在将来重新取样或在不同分类体系下确定土壤种类。同样,只应采集最深为 20 cm 的表层土。尤其对于 7 号土样,若水平面是土壤,则应包含在采样中。

土样应用容器运输,并且运输时应处于保证土壤初始性质不改变的温度条件下。

7.3.2 存储

最好用在现场采集的新鲜土壤。只有在无法使用现场采集土壤时,可使用保存在室温下干燥的环境中的土壤。保存时间没有限制。但保存 3 年以上的土壤,应在实验前对其有机碳含量、pH 和 CEC 重新进行分析。

7.4 试验土样的处理和准备

土壤在室温下(最好在 20℃~25℃)自然干燥。轻微用力使土壤解聚,以保证尽量减少对土壤原来质地的改变。土壤过筛后颗粒的大小应是小于或等于 2 mm。整个筛土过程应按 ISO 取样标准(ISO 10381-6)的建议进行。建议使用均匀的颗粒,增强试验结果的可重现性。

每种土壤的水分含量由三等份试样测得,将这些试样在 105℃加热,烘至恒重(约 12 h)。所有计算中土壤的质量均是指烘干质量,即除去水分的土壤质量。

7.5 应用土壤受试物的准备

受试物溶解于由蒸馏水或去离子水配制的 0.01 mol/L 氯化钙溶液中;氯化钙溶液作为溶剂相,以增加离心作用,减少阳离子交换。储备液的浓度最好是应比所使用分析方法检出限高三个数量级。这一阈值保证了有关遵循本标准(见第 9 章)方法的测量准确度;另外,储备液的浓度应比受试物在水中的溶解度低。

储备液最好是刚好在受试物施加到土样前准备好,并保存在 4℃ 阴暗处。保存时间依受试物的稳定性和浓度而定。

只有对于溶解度不佳的物质($S_w < 10^{-4}$ g/L),在受试物难以溶解时,才需要使用适当的助溶剂。这种助溶剂具备下列条件:

- a) 应易与水混合(如甲醇、丙酮);
- b) 其浓度不得超过储备液总浓度的 1%,并且浓度应小于将与土壤接触的受试物溶液中的含量($< 0.1\%$);
- c) 不应是表面活性剂,或不得与受试化学物质发生溶剂分解反应。使用助溶剂应在实验报告中加以说明。

对低溶解度情况的另一种处理方法是将受试物添加到测定体系:受试物溶于有机溶剂其中一份试样被加入土壤和由蒸馏水或去离子水配制的 0.01 mol/L 氯化钙溶液的系统。水相中有机溶剂的含量应尽量少,一般不超过 0.1%。但是,实验人员要记住从有机溶液加入会导致溶液的体积无法重现。

因此,由于受试物与助溶剂浓度在各个实验中均不同,将会引入另一种误差。

8 进行吸附/解吸附试验的必要条件

8.1 分析方法

影响吸附测量准确度的关键参数包括:分析液相和吸附相的分析方法、受试物稳定性和纯度、达到吸附平衡、溶液浓度变化大小、土壤/溶液比和平衡过程中土壤结构的变化等分析方法的准确度。有关准确度问题的例子见附录 C。

必须在试验过程中可能出现的浓度范围内检查所使用分析方法的重现性。实验人员应可以自由开发具有适当准确度、精密度、重现性、检出限和回收率的适当方法。如何进行这种试验,下面的实验中给出了一些指导方法。

适当体积的 0.01 mol/L 氯化钙溶液(如 100 mL)与一定质量的土样(如 20 g 高吸附度,即高有机碳含量和黏土含量)搅拌 4 h;这些重量和体积根据分析的需要可以有所不同,但 1:5 的土壤/溶液比是一个很适宜的起点。混合物离心后,水相被滤出。在水相中加入一定体积的受试物储备液,使其浓度达到在试验过程中可能会出现的浓度范围。该体积不得超过该水相最终体积的 10%,以尽量减小对预平衡溶液性质的改变。分析所得到的溶液。

须进行一个土样+氯化钙溶液(无受试物)的空白实验,以便检验分析方法结果和土壤的基体效应。

可用于吸附测量的方法包括气相色谱法(GC)、高效液相色谱法(HPLC)、光谱法(如 GC/质谱, HPLC/质谱)和液体闪烁计数法(测定放射性标记物)。无论用的是什么分析方法,如果回收率在标准值的 90%~10%之间,则是适用的。为了进行分离后的检测和评估,分析方法的检出限应至少比正常浓度低两个数量级。

可用于进行吸附研究的分析方法,其特征和检出限对确定试验条件和试验的整个实验性能尤为重要。本标准遵循一般的实验路线,并对选择其他解决方案提供了建议和指导,这些方案中分析方法和实验设备可能施加一些限制。

8.2 最佳土壤/溶液比的选择

吸附研究中选择适当土壤/溶液比取决于分配系数 K_d 和所需要的相对吸附程度。在检测溶液化学物质浓度中,溶液中物质浓度的变化决定了基于吸附方程的形式和分析方法测量的统计准确度。因此,在一般的情况下,设定几个固定比率很有用,其中吸附百分比高于 20% 并且最好是大于 50%^[62],同时,应小心保持受试物在水相中的浓度足以满足精确测量的需要。在高吸附百分比情况下,此点尤为重要。

关于上述评论,一种选择合适的土壤/含水率的方便方法是,通过初步研究或者确定估计技术来估计 K_d 值(附录 D)。这样根据一个固定吸附百分比的土壤/溶液比对 K_d 的图(见图 1)就可以选择适当

比率。在该图中,假定吸附方程是线性的¹⁾。重新整理 K_d 方程式(4)得到的方程式形式适用式(1):

$$\frac{V_0}{m_{soil}} = \left(\frac{m_0}{m_s^{ads}(eq)} - 1 \right) K_d \quad \dots\dots\dots (1)$$

或对数形式,假设

$$R = m_{soil}/V_0, A_{eq}/100 = \frac{m_s^{ads}(eq)}{m_0}$$

那么

$$\lg R = -\lg K_d + \lg \left(\frac{A_{eq}/100}{1 - A_{eq}/100} \right) \quad \dots\dots\dots (2)$$

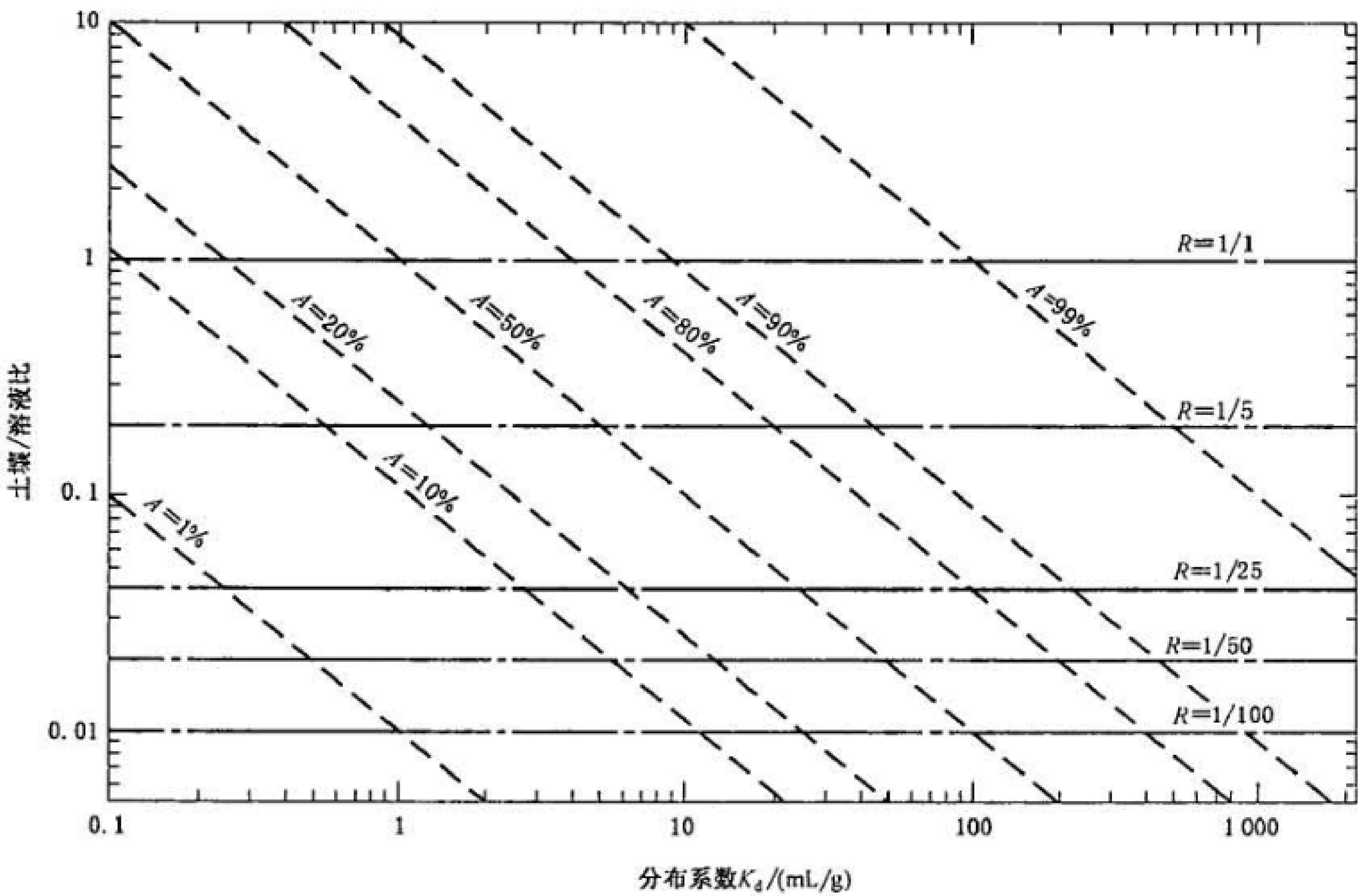


图 1 不同吸附率下土壤/溶液比与 K_d 的关系

图 1 显示,土壤/溶液比作为不同吸附程度时 K_d 的函数。例如,土壤/溶液比为 1 : 5 且 K_d 为 20 时,吸附程度就会是约 80%。相同的 K_d 时要达到吸附程度为 50%,土壤/溶液比应为 1 : 25。这一选择土壤/溶液比的方法使得实验人员可以灵活满足实验需要。

最难处理的是那些对化学物质的吸附非常轻微或高的地方。吸附不高时,建议采用 1 : 1 的土壤/溶液比。虽然对一些有机物多的土壤类型,可能有必要采用较低的比率来获得泥浆。在任何情况下都必须小心地采用适当分析方法来测量溶液浓度的小变化;否则吸附测量将不准确。另一方面,当分布系数 K_d 很大时,可采用 1 : 100 的土壤/溶液比,以便在溶液中保留一定量的化学物质。但是,必须注意保证混合均匀且提供足够长的系统平衡时间。在适当分析方法失效时,还有一种处理这些极端情况的方法是,应用基于 P_{ow} 值的估计技术来预测 K_d 值(见附录 D)。这种方法对于 $P_{ow} < 20$ 的低吸附/极性化学物质和 $P_{ow} > 10^4$ 的亲脂性/高吸附性化学物质尤其有用。

9 试验步骤

9.1 试验条件

所有实验都应在室温下进行,尽可能在介于 20℃~25℃ 之间恒定温度下进行。

1) 线性关系为 $C_s^{ads}(eq) = K_d C_{aq}^{ads}(eq)$ 。

离心的条件应是满足去除溶液中大于 $0.2\ \mu\text{m}$ 的颗粒。这个值被认为是固体颗粒的最小值,也是固体和胶体颗粒的限值。关于如何确定离心条件的指南请参见附录 E。

如果离心设备不能保证去除大于 $0.2\ \mu\text{m}$ 的粒子,那么可联合使用离心机与 $0.2\ \mu\text{m}$ 过滤器过滤。这些过滤器应由合适的惰性材料制成,以免造成受试物的损失。任何情况下都要证明过滤时受试物没有损失。

9.2 第 1 步:初步研究

进行初步研究的目的已经在范围部分给出。下面建议的实验给出了设置这样一种试验的指南。

9.2.1 选择最佳土壤/溶液比

使用了两类土壤和三种土壤/溶液比(6 次实验)。一种土壤具有高有机碳和低黏土含量,另一种则具有低有机碳和低黏土含量。建议采用如下土壤/溶液比。但是,与这些比例对应的绝对土壤质量和水溶液体积可能会由于实验室的不同而有所不同:

- 50 g 土壤和 50 mL 受试物水溶液(比例 1/1);
- 10 g 土壤和 50 mL 受试物水溶液(比例 1/5);
- 2 g 土壤和 50 mL 受试物水溶液(比例 1/25)。

可以根据实验室设施和所使用的分析方法来决定实验用土壤的最小量。但是,建议至少为 1 g,最好为 2 g,以便获得可靠的试验结果。

0.01 mol/L 氯化钙溶液中只有受试物的一个对照样品(无土壤),须在与试验体系相同的步骤下精确进行,以便检查受试物在氯化钙溶液中的稳定性及其在试验容器表面可能产生的吸附。

每种具有相同数量的土壤和总体积为 50 mL 的 0.01 mol/L 氯化钙溶液的空白实验须遵守相同的试验程序。这是为了在分析检测干扰混合物或污染土壤时进行背景控制。

所有实验,包括对照实验和空白实验,都应至少做两次平行。准备用于研究的样品总量可以用后面所述方法来计算。

初步研究和主要研究的方法总的来说是一样的,除了提到的以外。

通过摇晃自然干燥后的土样和最小体积为 45 mL 的 0.01 mol/L 氯化钙溶液加以平衡,在实验之前放置一个晚上(12 h)。然后,加入一定体积的受试物储备液,目的是把最终体积调整到 50 mL。加入的储备液体积:

- a) 不得超过水相最终体积 50 mL 的 10%,以便尽可能不改变已平衡的溶液;
- b) 最好使与土壤接触的受试物的初始浓度(C_0)至少比分析方法检出限高 2 个数量级。这一阈值保证了即使是在发生强吸附($>90\%$)时也能精确测量的能力,以及以后确定吸附等温线的能力。如可能,同样建议初始物质浓度(C_0)不能超过溶解度限量的一半。

下面给出怎样计算储备液浓度的一个例子。假定检出限为 $0.01\ \mu\text{g/mL}$,吸附为 90%;这样,与土壤接触受试物的初始浓度最好为 $1\ \mu\text{g/mL}$ (比检出限高 2 个数量级)。假定加入最大推荐体积的储备液,即:5 mL~45 mL 的 0.01 mol/L 氯化钙平衡溶液(=10%的储备液到 50 mL 的水相总体积),储备液的浓度应为 $10\ \mu\text{g/mL}$ 。这比分析方法的检出限高了 3 个数量级。

水相的 pH 应在与土壤接触前和后进行测量,因为它在整个吸附过程中十分重要,特别是对于可电离物质。

摇晃该混合物,直到达到吸附平衡。在土壤中的平衡时间变化非常大,这取决于化学物质和土壤。一般来说 24 h 就够了^[77]。在初步研究中,样品可在混合 48 h 后连续收集。但是,分析时间应根据实验工作进度灵活考虑。

有两种分析水溶液中受试物的选择:并行方法;串行方法。应强调的是,尽管并行方法在实验上很麻烦,但结果的数学处理却相对简单(附录 F)。但是,选择使用哪种方法在于进行实验的人,这个人需要考虑可用的实验室设备和资源。

- a) 并行方法:准备好具有相同土壤/溶液比的样品,研究吸附动力学所需要的时间间隔越多越好。离心(如果需要的话还有过滤)后,第一试管中的水相尽可能恢复完整,等待 4 h 后再测定,第二试管在 8 h 后,第三试管在 24 h 后……。
- b) 串行方法:每种土壤/溶液比只准备一个存样。以确定的时间间隔离心混和物,分离水相。立即用少量水相来分析受试物。然后用原混合物继续进行实验。如在离心后过滤,实验室应具备处理少量水相的设施。建议提取试样量的体积不得超过溶液总体积的 1%,以便不会改变土壤/溶液比,并减弱在试验过程中用于吸附的溶质的量。

在标称初始浓度和采样时间(t_i)测定浓度的基础上,计算每个时间点(t_i)的吸收百分比 A_i ,校对空白实验的值。 A_i -时间图(见图 1 和附录 F)用来估计平衡是否趋于稳定²⁾(见附录 E 中图 E.1 和图 E.2)。同时也计算出平衡时的 K_d 值。根据这个 K_d 值,从图 1 中选出合适的土壤/溶液比,以便吸附百分比达到 20% 以上,最好是大于 50%^[61]。所用适用方程式和测绘原理参见“第 10 章数据与报告”以及附录 F。

9.2.2 吸附平衡时间和平衡状态下吸附物质量的测定

如 9.2.1 所述, A_i 或 C_{eq}^{ad} -时间图可以估算出吸附平衡程度和平衡状态下所吸附物质的量。附录 F 中图 F.1 和图 F.2 就是这种图。平衡时间是系统达到稳定状态需要的时间。

对于一种特殊土壤,如果没有达到稳定状态,而是稳定上升,这可能是由于一些其他的复杂因素,如:生物降解和慢扩散。生物降解可通过用一种消毒土样重复实验得出。如果在这种情况下还没达到稳定期,实验人员应寻找其具体研究中可能涉及的其他现象。这可通过适当改变实验条件(温度、摇晃时间、土壤/溶液比)实现。尽管有可能达不到平衡,实验人员应自行决定是否继续进行实验。

9.2.3 试验容器的表面吸附和受试物的稳定性

一些关于试验容器表面受试物的吸附及其稳定性的信息,可通过分析对照样品获得。如果用分析方法所得的损耗大于标准误差,则可能涉及到非生物降解和(或)试验容器表面的吸附。通过用一种已知体积的合适溶剂彻底清洗管壁并使用洗溶液来分析受试物,可分清这两种现象。如果在试验容器的表面没有观察到吸附,证明该受试物具有非生物不稳定性。如果观察到吸附,则有必要改变试验容器的材料。但是,从该实验得出的试验容器表面吸附数据不能直接外推到土壤/溶液实验。土壤的存在通常会减弱这种吸附作用。

关于受试物稳定性的额外信息可以通过测定一段时间后亲代质量的平衡来取出。这意味着水相和土壤萃取物以及试验容器的管壁都用来分析受试物,加入测定化学物质和水相中待测化学物质总数的质量与土壤和试验容器管壁萃取物之间的差,等于降解或挥发或未萃取的质量。为了测定质量平衡,应在实验期间达到吸附平衡。

在两种土壤上都进行了质量平衡,并对平衡时损耗大于 20%(最好大于 50%)的每种土壤的土壤/溶液比进行了质量平衡。48 h 后,在分析完最后一份水相样品,完成了测定比例的实验时,用离心方法分离此相,需要的话可过滤。尽可能多回收该水相,在受试物中加入合适的萃取溶剂(萃取系数至少为 95%)。建议至少连续萃取两次。测定土壤中的受试物和试验容器萃取物的数量,并且计算出质量平衡(见式(10)和第 10 章)。如果少于 90%,则试验时标中的受试物被认为是不稳定的。但是,考虑到受试物的不稳定性,研究仍可以继续进行;在这种情况下,建议在主要研究中对两种相都进行分析。

9.3 第 2 步:一种受试物浓度下的吸附动力学

使用表 1 中给出的指南选择 5 种土壤。如果合适的话,在这 5 种土壤中包含在初步研究中所使用的部分或全部 5 种土壤都可以。在这种情况下,在初步研究中所用的土壤不必重复进行第 2 步。

平衡时间、土壤/溶液比、土样重量、接触土壤的水相体积和溶液中受试物的浓度按初步研究的

2) 水相中待测物质浓度(C_{eq}^{ad})-时间图也可用来估计平衡是否达到稳定(参见附录 E 中图 E.2)。

实验结果选择。最好应在约 2 h、4 h、6 h、8 h(也可能是 10 h)和 24 h 接触时间之后再分析。如果是需要较长平衡时间才能得到平衡的化学物质,搅动时间可延长,最长可达 48 h。但是,应灵活考虑分析时间。

每次实验(一次土壤和一次溶液)至少要重复进行两次,以便估计出试验结果的变化。每个实验都进行一次空白实验,空白实验由土壤和 0.01 mol/L 氯化钙溶液组成,没有受试物,并且它们的重量和体积都与实验物相同。仅有溶入 0.01 mol/L 氯化钙溶液受试物的对照样品(无土壤)须遵循同样实验步骤,以防意外情况。该实验按照 9.2 所述步骤进行。

在每个时间点 A_t 和(或)在每个时间间隔 $A_{\Delta t}$ 计算吸附百分率(根据研究需要),并绘制与时间对应的制图。同样计算平衡状态下的分布系数 K_d 和有机碳的标准吸附系数 K_{oc} (非极性有机化学物质)。

9.3.1 吸附动力学测定结果

线性 K_d 值通常可以精确描述土壤的吸附行为^{[35],[78]},并表示化学物质在土壤中的固有迁移率。例如:一般情况下, $K_d \leq 1$ mL/g 的化学物质被视为性质上的迁移。相似的,MacCaLL 等人已经开发出了一个基于 K_{oc} 值的迁移率分类表^[16]。另外,过滤分类表基于 K_{oc} 和 DT-50³⁾ 之间的关系而存在^{[32],[79]}。

同样,根据误差分析研究^[61],低于 0.3 mL/g 的 K_d 值不能从水相浓度减少中准确估计出,即使是在施加了最佳土壤/溶液比时(从精确观点看),即 1:1。这种情况下建议同时分析两相,土壤和溶液。

对于上述论述,建议通过测定三个系统的弗里因德里希吸附等温线来连续研究土壤中化学物质的吸附行为及其潜在迁移率,只要遵循本标准的实验协议,就可以凭此测定准确的 K_d 值。如果 K_d 乘以土壤/溶液比得出的结果大于 0.3,当测量是基于水相浓度的减少(间接方法),或大于 0.1,当对两个相都进行了分析,就可能准确得出结果(直接方法)^[61]。

9.4 第 3 步:吸附等温线和解吸附动力学/解吸附等温线

9.4.1 吸附等温线

使用 5 种受试物浓度,最好涵盖两个数量级;在选择这些浓度时,应考虑水溶得出的水平衡浓度。在研究的同时应保留每种土壤的土壤/溶液比相同。照 9.2.1 所述方法进行吸附试验。不同之处仅在于水相只是在必要时分析一次,以达到第 2 步以前所测定的平衡。从受试物在溶液中的损耗测定溶液中的平衡浓度,计算出吸附量,或者使用直接方法。每单位质量土壤的吸附质量作为受试物平衡浓度的函数作图(见第 10 章)。

9.4.1.1 吸附等温线的实验结果

到目前为止,在数学吸附模型中,弗里因德里希吸附等温线是最常被用来描述吸附过程的。有关吸附模型解释和重要性和详情请参见参考文献[41],[45],[80]~[82]。

注:应注意,不同物质的 K_F 值(弗里因德里希吸附系数)只有在这些 K_F 值以相同单位表示时才可以进行比较^[83]。

9.4.2 解吸附动力学

本试验的目的是为了调查化学物质在土壤上的吸附是可逆还是不可逆。这一信息很重要,因为解吸附过程在田间土壤中化学物质的行为中也起到很重要的作用。另外,解吸附数据对于过滤和溶解模拟的计算机模型输入也有帮助。如果需要解吸附研究,建议在每个解吸附动力实验准确测定 K_d 值的系统上进行下述研究。

与吸附动力学研究一样,有两种解吸附过程选择:并行方法;串行方法。选择使用哪种方法在于进行实验的人,他需要考虑可用的实验室设备和资源。

- a) 并行方法:对于选用来进行解吸附研究的每种土壤,准备好具有相同土壤/溶液比的样品,需要进行解吸附动力学研究时的时间间隔越多越好。最好使用在吸附实验中所使用的相同时间间

3) DT-50:50%待测物质的降解时间。

隔;但是,总体时间可能在适当的时候会延长,以便让系统达到解吸附平衡。每次实验(一次土壤,一次溶液)进行一次空白实验。空白实验由土壤和 0.01 mol/L 氯化钙溶液组成,没有受试物,并且他们的重量和体积都与实验物相同。作为一种对照样品,溶入 0.01 mol/L 氯化钙溶液(无土壤)的受试物须遵循同样实验步骤。摇晃土壤里的所有混合物和溶液,直到达到吸附平衡(在第 2 步以前决定)。然后通过离心分开这些相,并且水相去掉得越多越好。被去掉的溶液体积代之以不含受试物的等体积 0.01 mol/L 氯化钙溶液,并再次摇动新混合物。尽可能全部回收第一试管的水相,并且在 2 h 后进行测量,第二试管在 4 h 后,第三试管则在 6 h 后等等,直到达到解吸附平衡。

- b) 串行方法:在吸附动力学实验完成后,对混合物进行离心,并尽可能多去掉水相,用等体积不含受试物的 0.01 mol/L 氯化钙溶液代替被去掉的溶液体积。搅动该混合物,直到达到解吸附平衡。在这段时间内,在每个确定的时间间隔,离心该混合物分相。立即用少量水相来分析受试物;然后用原混合物继续进行实验。每次提取试样量的体积不得超过溶液总体积的 1%。在混合物中加入相同数量的新鲜 0.01 mol/L 氯化钙溶液,以维持土壤/溶液比,并且继续搅动,直到下一次时间间隔。

在每个时间点 t_i 和(或)在每个时间间隔 Δt_i 计算吸附率(根据研究需要),并绘制与时间对应的制图。同样计算平衡状态下的分布系数 K_{ds} 。所有适用方程式在第 10 章和附录 F 中给出。

9.4.2.1 解吸附动力学实验

解吸率 D_{t_i} 和吸附率 A_{t_i} 与时间制图,可估计吸附过程的可逆性。如果即使是在吸附平衡时间两倍的时间内达到解吸附,并且解吸量大于吸附量的 75%,那么此吸附被视为可逆的。

9.4.3 解吸附等温线

弗里因德里希解吸等温线由吸附等温线实验所用土壤决定。按照 9.4.2 中的描述进行解吸附实验,唯一不同的是水相在解吸附平衡时只分析一次。计算解吸受试物的数量。解吸附平衡状态下仍吸附在土壤上的受试物含量作为溶液中受试物平衡浓度函数绘图(见第 10 章和附录 F)。

10 数据与报告

分析数据以表格形式显示(见附录 G)。给定所计算的各个测量值和平均值。提供吸附等温线图。计算如 10.1 所述。

在该试验中,1 mL 水溶液的质量为 1 g。土壤/溶液比可以用质量分数或质量浓度表示。

10.1 吸附

将吸附率 A_{t_i} 定义为在试验条件下与试验开始时所示数量有关的土壤表面吸附物质的百分数。若试验物质稳定且不明显地吸附在容器上,则按照下面的式(3)来计算每个时间点 t_i 上的 A_{t_i} :

$$A_{t_i} = \frac{m_s^{ads}(t_i)}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

A_{t_i} ——时间点 t_i 上的吸附率, %;

$m_s^{ads}(t_i)$ ——在时间点 t_i 上土壤表面吸附的试验物质的质量,单位为微克(μg);

m_0 ——试验开始时试管内试验物质的质量,单位为微克(μg)。

附录 F 中针对并行和串行方法给出了有关计算吸附率 A_{t_i} 的详细信息。

分配系数 K_d 为试验条件下达到吸附平衡时土相中物质含量与水溶液中物质的质量浓度之间的比率[见式(4)]。

$$K_d = \frac{C_s^{ds}(eq)}{C_{aq}^{ds}(eq)} = \frac{m_s^{ads}(eq)}{m_{aq}^{ads}(eq)} \times \frac{V_0}{m_{soil}} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- $C_s^{ads}(eq)$ ——吸附平衡时土壤表面吸附物质的含量,单位为微克(μg);
- $C_{aq}^{ads}(eq)$ ——吸附平衡时水相中物质的质量浓度($\mu g/mL$),这一浓度是通过分析并结合通过空白溶液所得出的数值而确定出来的;
- $m_s^{ads}(eq)$ ——吸附平衡时土壤表面吸附的试验物质的质量,单位为微克(μg);
- $m_{aq}^{ads}(eq)$ ——吸附平衡时溶液中试验物质的质量,单位为微克(μg);
- m_{soil} ——土相的数量,以土壤的干质量来表示,单位为克(g);
- V_0 ——与土壤接触的水相的最初体积,单位为毫升(mL)。

式(5)给出了 A_{eq} 与 K_d 之间的关系:

$$K_d = \frac{A_{eq}}{100 - A_{eq}} \times \frac{V_0}{m_{soil}} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

A_{eq} ——吸附平衡时的吸附率, %。

有机碳归一化吸附系数 K_{oc} 将分配系数 K_d 与土壤试样的有机碳含量联系起来,见式(6):

$$K_{oc} = K_d \times \frac{100}{oc} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

oc ——土壤试样中有机碳含量, %。

系数 K_{oc} 代表一个单一值,此值表现出土壤或沉淀物中有机碳与水之间主要为无极性有机化学物质的分离特性。将这些化合物的吸附率与吸附性固态物质的有机含量相互联系起来[见公式(7)];因此, K_{oc} 值取决于因起源、发生过程等不同而在吸附能力方面有很大差别的腐殖部分的具体特性。

10.2 吸附等温线

弗罗因德利希吸附等温式将吸附的试验物质数量与平衡时溶液中试验物质的浓度联系起来[见公式(7)]。

将数据作为“吸附”过程中的数据来处理,对每个试管来说,计算吸附试验后土壤表面吸附的试验物质的含量[$C_s^{ads}(eq)$]。假定已达到平衡,并且 $C_s^{ads}(eq)$ 代表平衡值:

$$C_s^{ads}(eq) = \frac{m_s^{ads}(eq)}{m_{soil}} = \frac{[C_0 - C_{aq}^{ads}(eq)]V_0}{m_{soil}} \dots\dots\dots (7)$$

式(8)中给出了弗罗因德利希吸附等温式:

$$C_s^{ads}(eq) = K_F^{ads} C_{aq}^{ads}(eq)^{1/n} \dots\dots\dots (8)$$

或者,在一次式[见式(9)]中:

$$\lg C_s^{ads}(eq) = \lg K_F^{ads} + 1/n C_{aq}^{ads}(eq) \dots\dots\dots (9)$$

式中:

K_F^{ads} ——弗罗因德利希吸附系数;只有在 $1/n=1$ 的情况下,其单位为 mL/g ;

n ——回归常数; $1/n$ 通常介于 $0.7\sim1.0$ 之间,表明吸附数据经常略微地偏向于非线性。

用图将式(8)和式(9)表示出来,利用式(9)通过回归分析计算出 K_F^{ads} 值和 $1/n$ 。也将对数等式的相关系数 r^2 计算出来。图 2 中给出了示图。

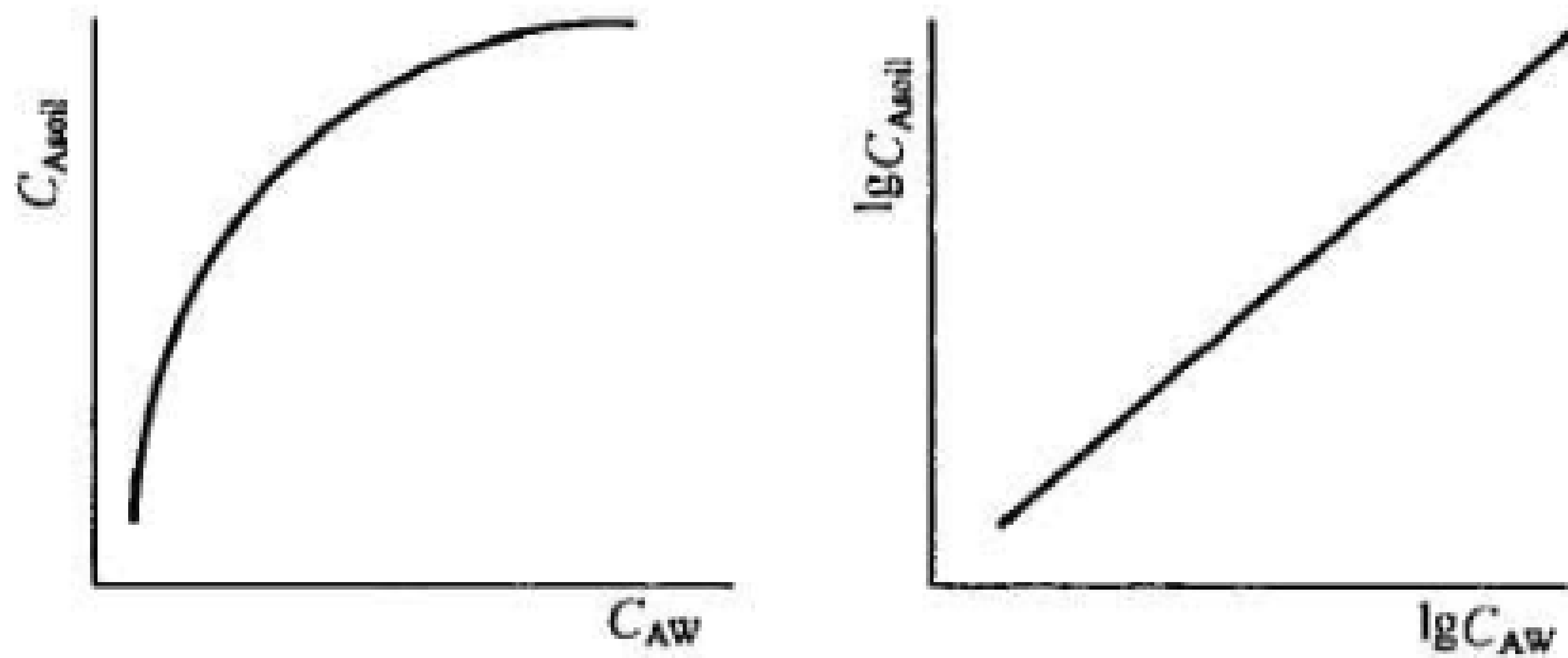


图 2 弗罗因德利希吸附图(正态线性)

10.3 质量平衡

将质量平衡率(MB) 定义为吸附试验后可通过分析方法回收的物质与试验开始时物质名义数量的百分比。

若溶剂完全溶于水,则数据处理会有不同。在水溶性溶剂的情况下,在 10.4 前提下所说明的数据处理可用来确定通过溶剂萃取而回收的物质数量。若溶剂难溶于水,必须确定回收的数量。

按下面的方法针对吸附作用来计算物质平衡率 MB;假定符号(m_E) 与从土壤中和装有有机溶剂的试验容器表面所萃取的试验化学物质的质量数值相对应,见式(10):

$$MB = \frac{[V_{rec}C_{aq}^{ads}(eq) + m_E]}{V_0C_0} \times 100 \dots\dots\dots(10)$$

- 式中:
- MB——质量平衡率, %;
 - m_E ——从土壤和试验容器壁中分两步萃取的试验物质的总质量,单位为微克(μg);
 - C_0 ——与土壤接触的试验溶液的最初质量浓度,单位为微克每毫升($\mu g/mL$);
 - V_{rec} ——吸收平衡后回收的上清液的体积,单位为毫升(mL)。

10.4 解吸附

将解吸附率定义为在试验条件下与以前所吸附物质数量有关的解吸附试验物质的百分比:

$$D_{t_i} = \frac{m_{aq}^{des}(t_i)}{m_s^{ads}(eq)} \times 100 \dots\dots\dots(11)$$

- 式中:
- D_{t_i} ——时间点 t_i 上的解吸附率, %;
 - $m_{aq}^{des}(t_i)$ ——在时间点 t_i 上从土壤中解吸附的试验物质的质量,单位为微克(μg);
 - $m_s^{ads}(eq)$ ——吸附平衡时土壤表面所吸附的试验物质的质量,单位为微克(μg)。

附录 F 中针对并行和串行方法给出了有关计算解吸附率 D_{t_i} 的详细信息。

表观解吸附系数(K_{des})是在试验条件下达到解吸附平衡时土相中剩余物质含量与水溶液中解吸附物质质量浓度之间的比率,见式(12):

$$K_{des} = \frac{m_s^{ads}(eq) - m_{aq}^{des}(eq)}{m_{aq}^{des}(eq)} \times \frac{V_T}{m_{soil}} \dots\dots\dots(12)$$

- 式中:
- K_{des} ——解吸附系数,单位为毫升每克(mL/g);
 - $m_{aq}^{des}(eq)$ ——解吸附平衡时从土壤中解吸附的试验物质的总质量,单位为微克(μg);
 - V_T ——解吸附动力试验过程中与土壤接触的水相总体积,单位为毫升(mL)。

附录 F 中给出了计算 $m_{aq}^{des}(eq)$ 的指导性说明。
注: 若利用并行方法来完成随后的解吸附试验,将公式(12) 中的体积 V_T 看作为 V_0 。

10.5 解吸附等温线

弗罗因德利希解吸附等温式将仍吸附在土壤表面的试验物质含量与解吸附平衡时溶液中试验物质的浓度联系起来[见式(16)]。

对于每个试管来说,按下面的方法来计算解吸附平衡时仍吸附在土壤表面的试验物质含量[见式(13)]:

$$C_s^{des}(eq) = \frac{m_s^{ads}(eq) - m_{aq}^{des}(eq)}{m_{soil}} \dots\dots\dots(13)$$

将 $m_{aq}^{des}(eq)$ 定义为:

$$m_{aq}^{des}(eq) = m_m^{des}(eq) \times \frac{V_0}{V_r} - m_{aq}^A \dots\dots\dots(14)$$

式中:

$C_s^{des}(eq)$ ——解吸附平衡时仍吸附在土壤表面的试验物质含量,单位为微克每克($\mu g/g$);

$m_m^{des}(eq)$ ——解吸附平衡时通过分析方式确定的水相中物质的质量,单位为微克(μg);

m_{aq}^A ——由于体积置换不完全而在吸附平衡时留下的试验物质的质量,单位为微克(μg);

$m_{aq}^{des}(eq)$ ——吸附平衡时溶液中物质的质量,单位为微克(μg);

$$m_{aq}^A = m_{aq}^{ads}(eq) \times \left(\frac{V_0 - V_R}{V_0} \right) \dots\dots\dots (15)$$

V_r^F ——在解吸附平衡时,为测量试验物质的质量而从试管中抽取出来的溶液体积,单位为毫升(mL);

V_R ——达到吸附平衡之后从试管中除掉的并用等体积的 0.01 mol/L 氯化钙溶液来置换的上清液的体积,单位为毫升(mL)。

公式(16)中给出了弗罗因德利希解吸附等式:

$$C_s^{des}(eq) = K_F^{des} C_{aq}^{des}(eq)^{1/n} \dots\dots\dots (16)$$

或者,在一次式中:

$$\lg C_s^{des}(eq) = \lg K_F^{des} + 1/n \lg C_{aq}^{des}(eq) \dots\dots\dots (17)$$

式中:

K_F^{des} ——弗罗因德利希解吸系数;

n ——回归常数;

$C_{aq}^{des}(eq)$ ——解吸附平衡时水相中物质的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu g/mL$)。

可用图来表示公式(16)和公式(17),并利用公式(17)通过回归分析来计算 K_F^{des} 值和 $1/n$ 。

注:弗罗因德利希吸附或解吸附指数 $1/n$ 等于 1,弗罗因德利希吸附和解吸附结合常数 (K_F^{ads} 和 K_F^{des}) 将分别等于吸附或解吸附平衡常数 (K_d 和 K_{des}),并且, C_s 与 C_{aq} 的关系图为线性图。若指数不等于 1,则 C_s 与 C_{aq} 的关系图为非线性,并且吸附和解吸附常数将沿着等温线发生变化。

11 试验报告

试验报告应包含以下信息:

- a) 所用土壤试样的完整标识,其中包括:
 - 地点的地理信息(纬度、经度);
 - 抽样日期;
 - 使用类型(如耕种土壤、森林土壤等);
 - 抽样深度;
 - 沙子/泥沙/泥土含量;
 - pH 值 (0.01 mol/L 氯化钙溶液);
 - 有机碳含量;
 - 有机物含量;
 - 含氮量;
 - C/N 比率;
 - 阳离子交换能力 (mmol/kg)。
- b) 与收集和贮存土壤试样有关的所有信息。
- c) 在适用情况下,用来对试验物质的吸附性和解吸附性进行解释的所有相关信息。
- d) 每个参数的确定过程中所使用方法的参考信息。
- e) 在适用情况下,有关试验物质的信息。
- f) 试验温度。

- g) 离心过滤的条件。
- h) 用来分析试验物质的分析程序。
- i) 有关试验物质贮备液配制所用加溶剂的任何使用理由说明。
- j) 在有关系的情况下,有关计算修正的说明。
- k) 符合表单(附录 G)和图解说明的数据。
- l) 有助于解释试验结果的所有信息和观察资料。

附录 A
(资料性附录)
试验流程

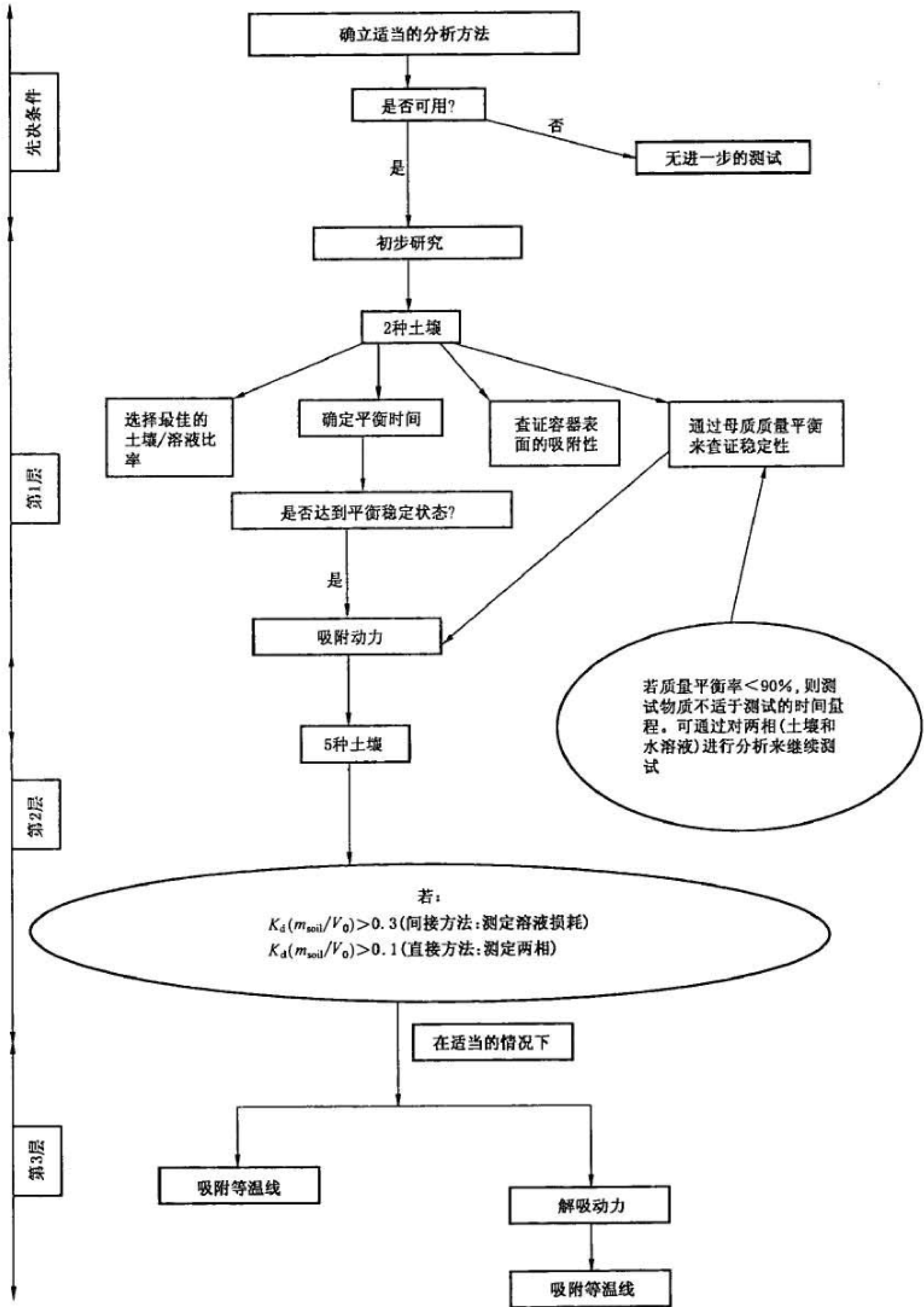


图 A.1 试验流程

附 录 B
(资料性附录)
定义与单位

表 B. 1

符 号	定 义	单 位
A_{t_i}	在时间点 t_i 上的吸附百分比	%
A_{eq}	吸附平衡时的吸附百分比	%
$m_s^{ads}(t_i)$	在时间 t_i 上土壤表面吸附的试验物质的质量	μg
$m_s^{ads}(\Delta t_i)$	在时间间隔 Δt_i 内土壤表面吸附的试验物质的质量	μg
$m_s^{ads}(eq)$	达到吸附平衡时土壤表面吸附的试验物质的质量	μg
m_0	吸附试验开始时试管内试验物质的质量	μg
$m_m^{ads}(t_i)$	在时间点 t_i 上在分配部分(V_s^A)中测定的物质的质量	μg
$m_{eq}^{ads}(eq)$	吸附平衡时溶液中物质的质量	μg
m_{soil}	土相数量,用土壤的干物质来表示	g
C_{st}	物质贮备液的质量浓度	$\mu\text{g/mL}$
C_0	与土壤接触的试验溶液的最初质量浓度	$\mu\text{g/mL}$
$C_{eq}^{ads}(t_i)$	在分析进行过程中的时间 t_i 点上水相中物质的质量浓度	$\mu\text{g/mL}$
$C_s^{ads}(eq)$	吸附平衡时土壤上吸附的试验物质的含量	$\mu\text{g/g}$
$C_{aq}^{ads}(eq)$	吸附平衡时水相中物质的质量浓度	$\mu\text{g/mL}$
V_0	吸附试验过程中与土壤接触的水相的初始体积	mL
V_s^A	在其中进行试验物质测定的分配部分的体积	mL
K_d	适用于吸附的分配系数	mL/g
K_{oc}	有机碳归一化吸附系数	mL/g
K_{om}	有机物质归一化分配系数	mL/g
K_F^{ads}	弗罗因德利希吸附系数	$\mu\text{g}^{1-1/n}(\text{mL})^{1/n}\text{g}^{-1}$
$1/n$	弗罗因德利希指数	
D_{t_i}	在时间点 t_i 上的解吸百分比	%
$D_{\Delta t_i}$	与时间间隔 Δt_i 对应的解吸百分比	%
K_{des}	表观解吸系数	mL/g
K_F^{des}	弗罗因德利希解吸系数	$\mu\text{g}^{1-1/n}(\text{mL})^{1/n}\text{g}^{-1}$
$m_{aq}^{des}(t_i)$	在时间 t_i 上从土壤中解吸出来的试验物质的质量	μg
$m_{aq}^{des}(\Delta t_i)$	在时间间隔 Δt_i 内从土壤中解吸出来的试验物质的质量	μg
$m_m^{des}(eq)$	解吸平衡时在水相中通过分析方式确定的物质质量	μg
$m_{aq}^{des}(eq)$	解吸平衡时解吸出来的试验物质的总质量	μg

表 B.1 (续)

符 号	定 义	单 位
$m_s^{des}(\Delta t_i)$	在时间间隔 Δt_i 后仍吸附在土壤表面的物质质量	μg
m_{aq}^A	由于体积置换不完全而通过吸附平衡遗留下来的试验物质的质量	μg
$C_s^{des}(\text{eq})$	解吸平衡时仍吸附在土壤上的试验物质含量	$\mu\text{g/g}$
$C_{aq}^{des}(\text{eq})$	解吸平衡时水相中物质的质量浓度	$\mu\text{g/mL}$
V_T	在通过串行方法完成的解吸动力试验期间与土壤接触的水相的总体积	mL
V_R	达到解吸平衡后从试管中除掉的并用相同体积的 0.01 mol/L 氯化钙溶液来置换的上清液体积	mL
V_s^D	在利用串行方法进行的解吸动力试验期间,为了进行分析而从试管(i)中取样的分配部分的体积	mL
V_r^i	在解吸动力试验中(并行方法),为了测定试验物质而从试管(i)中取出的溶液的体积	mL
V_r^F	解吸平衡时,为了测定试验物质而从试管中取出的溶液的体积	mL
MB	质量平衡率	%
m_E	从土壤和试验容器壁中分两步萃取出来的试验物质的总质量	μg
V_{rec}	吸附平衡后回收的上清液的体积	mL
P_{ow}	辛醇/水分配系数	
pKa	离解常数	
S_w	水溶解度	g/L

附 录 C
(资料性附录)

分析方法的准确度与浓度变化对吸附结果准确度的影响

从表 C. 1(参考文献[84]中的部分)可以明显地看出,当溶液中试验物质的最初质量($m_0=110\text{ }\mu\text{g}$)与平衡质量($m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})=100\text{ }\mu\text{g}$)之间的差异很小时,平衡浓度测定中 5% 的误差会导致土壤中吸附物质质量计算($m_{\text{s}}^{\text{ads}}(\text{eq})$)出现 50% 的误差及 K_d 的计算出现 52.4% 的误差。

土壤数量 $m_{\text{soil}}=10\text{ g}$
溶液体积 $V_0=100\text{ mL}$

表 C. 1

	$m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$ μg	$C_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$ $\mu\text{g/mL}$	R	$m_{\text{s}}^{\text{ads}}(\text{eq})^{\text{a}}$ μg	$C_{\text{s}}^{\text{ads}}(\text{eq})^{\text{a}}$ $\mu\text{g/g}$	R^{\dagger}	K_d^{\dagger}	R^{\dagger}
$m_0=10\text{ }\mu\text{g}$ 或 $C_0=1.100\text{ }\mu\text{g/mL}$	对于 $A=9\%$							
	100	1.000	真实值	10	1.00	真实值	1	
	101	1.010	1%	9	0.90	10%	0.891	10.9%
	105	1.050	5%	5	0.50	50%	0.476	52.4%
	109	1.090	9%	1	0.10	90%	0.092	90.8%
	对于 $A=55\%$							
	50.0	0.500	真实值	60.0	6.00	真实值	12.00	
	50.5	0.505	1%	59.5	5.95	0.8%	11.78	1.8%
	52.5	0.525	5%	57.5	5.75	4.0%	10.95	8.8%
	55.0	0.550	10%	55.0	5.50	8.3%	10.00	16.7%
	对于 $A=99\%$							
	1.100	0.011	真实值	108.9	10.89	真实值	990	
	1.111	0.011 11	1%	108.889	10.88	0.01%	980	1.0%
	1.155	0.011 55	5%	108.845	10.884 5	0.05%	942	4.8%
	1.21	0.012 1	10%	108.790	10.879 0	0.10%	899	9.2%
$\text{a } m_{\text{s}}^{\text{ads}}(\text{eq})=m_0-m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq}), C_{\text{s}}^{\text{ads}}(\text{eq})=\frac{[C_0-C_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})]V_0}{m_{\text{soil}}}, K_d=\frac{m_{\text{s}}^{\text{ads}}(\text{eq})}{m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})} \cdot \frac{V_0}{m_{\text{soil}}}$								
$m_{\text{s}}^{\text{ads}}(\text{eq})$: 平衡时土相中试验物质的质量; $m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$: 平衡时水相中试验物质的质量; $C_{\text{s}}^{\text{ads}}(\text{eq})$: 平衡时土相中试验物质的含量; $C_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$: 平衡时水相中试验物质的质量浓度; R : $m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$ 确定值中的分析误差; R^{\dagger} : 由分析误差 R 所导致的计算误差。								

附 录 D
(资料性附录)
 K_d 的估算方法

D.1 估算方法允许根据与诸如 P_{ow} 值^{[12],[39],[63]~[68]}、水溶解度数据^{[12],[19],[21],[39],[68]~[73]},或通过在倒相^{4)[74]~[76]}上应用 HPLC 所获得的极性数据等的相互关系来预测 K_d 。如表 D.1 和表 D.2 所示,通过式(D.1)、式(D.2)来计算 K_{oc} 或 K_{om} ,然后通过等式间接地计算出 K_d :

$$K_{oc} = K_d \times \frac{100}{oc} \dots\dots\dots (D.1)$$

$$K_{om} = \frac{K_d}{1.724} \times \frac{100}{oc} \dots\dots\dots (D.2)$$

- D.2 这些相互关系的概念基于两个假设:
- a) 对物质吸附性产生影响的主要是土壤的有机物质;
 - b) 所涉及的交互作用主要为无极性的。
- 因此,对于这些相互关系来说:
- a) 它们不适用于或只在某种程度上适用于极性物质;
 - b) 它们不适用于土壤有机物含量很小的这种情况^[12]。

另外,虽然在 P_{ow} 与吸收率^[19]之间发现了所要求的相互关系,但水溶解度与吸附性水平^{[19],[21]}之间的关系不能满足要求;就此范围来说,这种研究是很矛盾的。

D.3 表 D.1 和表 D.2 中分别给出了吸附系数与辛醇-水分配系数及水溶解度之间相互关系的一些示例。

表 D.1 吸附分配系数与辛醇-水分配系数之间相互关系示例(有关更多示例,参阅参考文献[12]和[68])

化 合 物	相 互 关 系	作 者
取代的尿素塑料	$K_{om}=0.69+0.52 \lg P_{ow}$	Briggs (1981) ^[39]
氯化芳烃	$K_{oc}=-0.779+0.904 \lg P_{ow}$	Chiou <i>et al.</i> (1983) ^[65]
各种农药	$\lg K_{om}=4.4 +0.72 \lg P_{ow}$	Gerstl 与 Mingelgrin (1984) ^[66]
芳烃	$K_{oc}=-2.53+1.15 \lg P_{ow}$	Vowles 与 Mantoura (1987) ^[67]

表 D.2 吸附分配系数与水溶解度之间相互关系示例(有关更多示例,参阅参考文献[68]和[69])

化 合 物	相 互 关 系	作 者
各种农药	$\lg K_{om}= 3.8-0.561 \lg S_w$	Gerstl 与 Mingelgrin (1984) ^[66]
脂肪族、芳香族氯化物	$K_{om}=(4.040+/-0.038)-(0.557+/-0.012) \lg S_w$	Chiou <i>et al.</i> (1979) ^[70]
a-萘酚	$\lg K_{oc}=4.273-0.686 \lg S_w$	Hasset <i>et al.</i> (1981) ^[71]
环状脂肪族、芳香族物质	$\lg K_{oc}=-1.405-0.921 \lg S_w-0.009\ 53\ (mp-25)$	Karickhoff (1981) ^[72]
各种化合物	$K_{om}=2.75-0.45 \lg S_w$	Moreale van Blade (1982) ^[73]

4) OECD 试验指南草案“利用高效液相色谱法(HPLC)来估算土壤和污泥表面吸附系数(K_{oc})”,1997 年 7 月。

附录 E
(资料性附录)
用来定义离心过滤条件的计算方法

E.1 式(E.1)给出了离心过滤时间,假定条件为球形粒子:

$$t = \frac{9}{2} \left[\frac{\eta}{\omega^2 r_p^2 (\rho_s - \rho_{sq})} \right] \ln \left(\frac{R_b}{R_t} \right) \dots\dots\dots (E.1)$$

式中:

- ω ——圆周速度 ($=2\pi rpm/60$), 单位为弧度每秒 (rad/s);
- rpm ——每分钟转数;
- η ——溶液黏度, 单位为克每秒每厘米 (g/(s·cm));
- r_p ——粒子半径, 单位为厘米 (cm);
- ρ_s ——土壤密度, 单位为克每毫升 (g/mL);
- ρ_{sq} ——溶液密度, 单位为克每毫升 (g/mL);
- R_t ——从离心机转子中心至离心管中溶液顶部的距离, 单位为厘米 (cm);
- R_b ——从离心机转子中心至离心管中溶液底部的距离, 单位为厘米 (cm);
- $R_b - R_t$ ——离心管中土壤/溶液混合物的高度, 单位为厘米 (cm)。

在通常的做法中, 将计算出来的次数增加一倍以保证分离完全。

E.2 若将溶液的黏度(η)和密度(ρ_{sq})作为 25℃ 时水的黏度和密度, 可进一步将式(E.1) 简化; 因此, $\eta=8.95 \times 10^{-3} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 且 $\rho_{sq}=1.0 \text{ g/mL}$ 。

然后, 通过式(E.2)得出离心过滤时间:

$$t = \frac{3.7}{(rpm)^2 r_p^2 (\rho_s - 1)} \ln \frac{R_b}{R_t} \dots\dots\dots (E.2)$$

E.3 从式(E.2) 可明显看出, 为了实现具有特定尺寸(在本例子中, 半径为 0.1 μm) 的粒子的分离, 在定义离心过滤条件时, 即, 时间(t)和速度(rpm), 有两个重要参数: a) 土壤密度和 b) 离心管中混合物的高度($R_b - R_t$), 即, 从溶液顶部至试管底部土壤粒子所覆盖的距离; 很明显, 对于固定体积来说, 试管中混合物的高度将取决于试管半径的平方。

E.4 图 E.1 针对不同的土壤密度(ρ_s) (图 E.1) 和离心管中不同的混合物高度(图 E.2) 表现出离心过滤时间(t) 相对于离心过滤速度(rpm) 的变化。在图 E.1 中, 土壤密度的影响性非常明显; 例如, 对于 3 000 r/min 的典型离心过滤来说, 若土壤密度为 1.2 g/mL, 则离心过滤时间大约为 240 min; 若密度为 2.0 g/mL, 则仅为 50 min。同样地, 在图 E.2 中, 对于 3 000 r/min 的典型离心过滤来说, 若混合物的高度为 10 cm, 则离心过滤时间大约为 50 min; 若高度为 1 cm, 则仅为 7 min。但是, 重要的是要找出要求最小可能高度的离心过滤与离心过滤后相分离中试验操作容易性之间的最佳关系。

E.5 而且, 在针对土壤/溶液相分离而定义实验条件时, 重要的是要考虑到胶体这一第三方“伪相” 的可能存在性。尺寸小于 0.2 μm 的这些粒子可对土壤悬浮液中物质的整个吸附机制产生重要的影响。当按上述方法进行离心过滤时, 胶体保持在水相中并可能与水相一起分析。因此, 将失去有关其影响作用的信息。若进行试验的实验室配有超速离心过滤或超滤设施, 可对土壤中物质的吸附性/解吸附性进行更高深度的研究, 其中包括有关胶体表面物质吸附性的信息。在这种情况下, 为了将土壤、胶体和溶液这三相分离出来, 应采用 60 000 r/min 的超速离心过滤法或过滤器孔隙率为 10 万 D 的超滤方法。为了使所有这三相都可经过物质分析, 也应对下段中所说明的试验协议进行相应的修改。

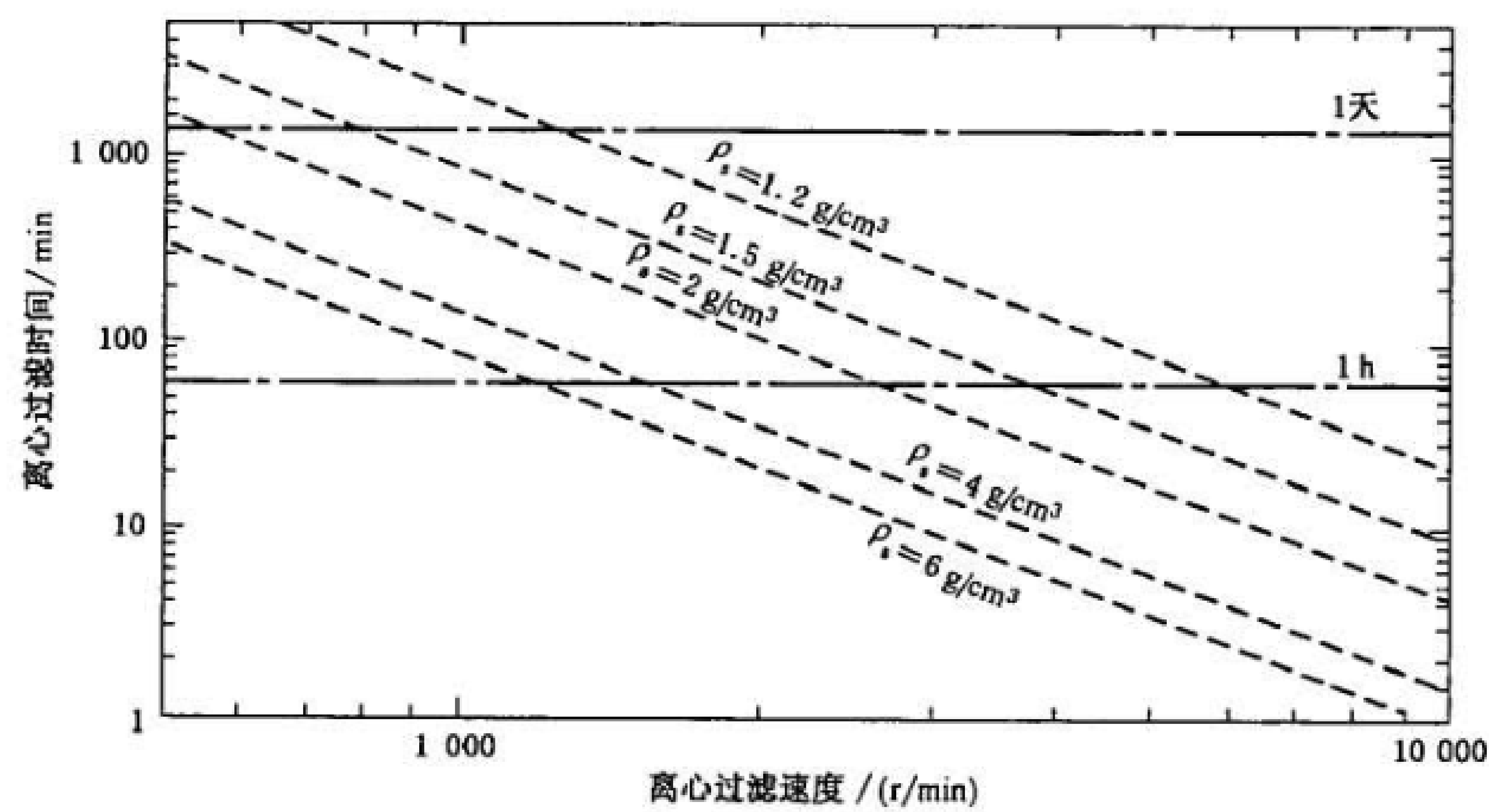


图 E.1 不同土壤密度(ρ_s)的离心过滤时间(t)相对于离心过滤速度(rpm)的变化
在 25℃ 条件下, $R_i=10\text{ cm}$, $R_b-R_i=10\text{ cm}$, $\eta=8.95\times 10^{-3}\text{ g/(s}\cdot\text{cm)}$ 且 $\rho_{aq}=1.0\text{ g/mL}$ 。

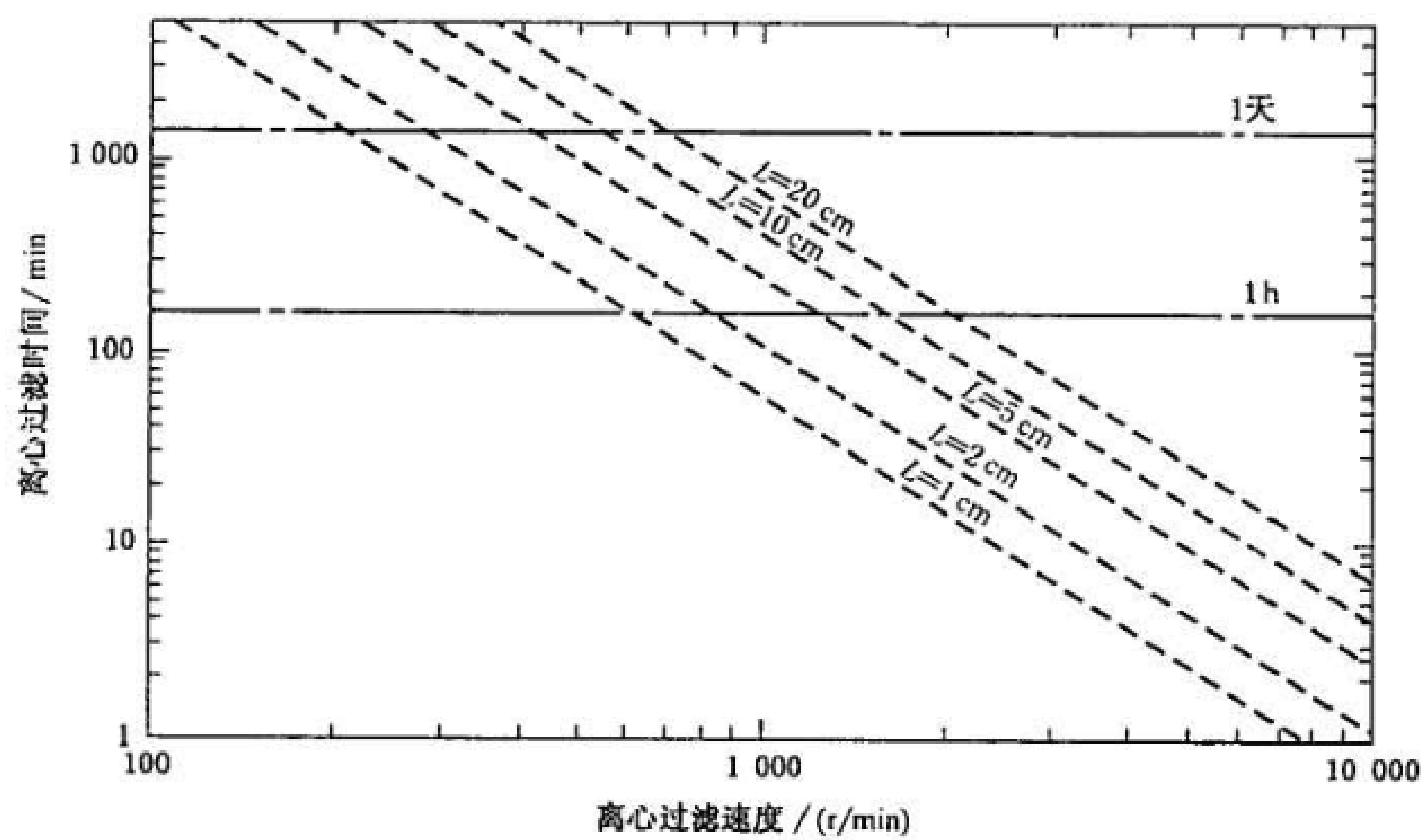
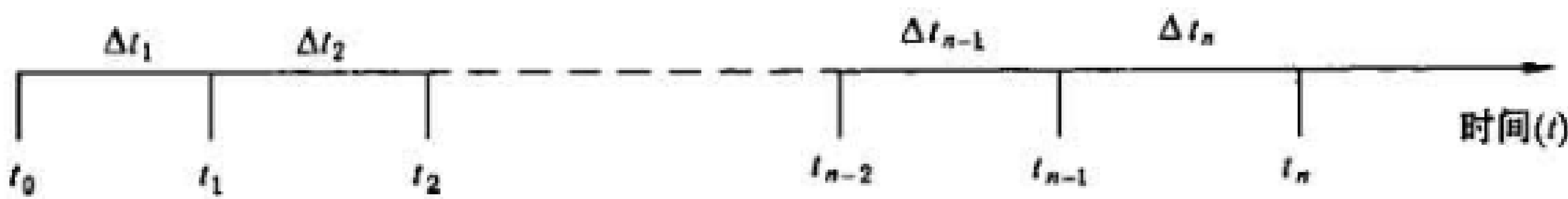


图 E.2 离心管中混合物不同长度 $[(R_b-R_i)=L]$ 的离心过滤时间(t)
相对于离心过滤速度(rpm)的变化
在 25℃ 条件下, $R_i=10\text{ cm}$, $\eta=8.95\times 10^{-3}\text{ g/(s}\cdot\text{cm)}$, $\rho_{aq}=1.0\text{ g/mL}$ 且 $\rho_s=2.0\text{ g/mL}$ 。

附 录 F
(资料性附录)
吸附率 A(%) 和解吸率 D(%) 的计算

此程序的时间计划是:



对于所有计算来说,假定试验物质稳定且不明显地吸附在容器壁上。

F.1 吸附率 A(%)

F.1.1 并行方法

根据式(F.1)针对每个试管(i)计算每个时间点(t_i)上的吸附率:

$$A_{t_i} = \frac{m_s^{ads}(t_i)}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (F.1)^{5)}$$

可按式(F.2)、式(F.3)来计算式(F.1)表示符号的值:

$$m_0 = C_0 V_0 \quad \dots\dots\dots (F.2)$$

$$m_s^{ads}(t_i) = m_0 C_{aq}^{ads}(t_i) V_0 \quad \dots\dots\dots (F.3)$$

式中:

A_{t_i}——时间点 t_i 上的吸附率, %;

m_s^{ads}(t_i)——在分析进行过程中的时间点 t_i 上土壤表面试验物质的质量, 单位为微克(μg);

m₀——试验开始时试管中试验物质的质量, 单位为微克(μg);

C₀——与土壤接触的试验溶液的最初质量浓度, 单位为微克每毫升(μg/mL);

C_{aq}^{ads}(t_i)——在分析进行过程中的时间点 t_i 上水相中物质的质量浓度, 单位为微克每毫升(μg/mL), 此浓度是通过分析方法并结合通过空白溶液所得出的数值而确定出来的;

V₀——与土壤接触的试验溶液的最初体积, 单位为毫升(mL)。

用图将吸收百分比 A_{t_i} 或 C_{aq}^{ads}(t_i) 的值与时间之间的关系表示出来, 并确定达到平衡之前的时间。

图 F.1 和图 F.2 中分别给出了这方面的示例图。

F.1.2 串行方法

下列公式涵盖了以特定时间间隔对数量较少的水相分配部分中试验物质进行测量从而完成吸附过程的情况。

a) 在每个时间间隔内, 按下列方法来计算土壤表面吸附物质的数量:

——对于第一个时间间隔 Δt₁ = t₁ - t₀ 来说, 计算方法见式(F.4):

$$m_s^{ads}(\Delta t_1) = m_0 - m_m^{ads}(t_1) \times \left(\frac{V_0}{V_A} \right) \quad \dots\dots\dots (F.4)$$

——对于第二个时间间隔 Δt₂ = t₂ - t₁ 来说, 计算方法见式(F.5):

$$m_s^{ads}(\Delta t_2) = m_m^{ads}(t_1) \times \left(\frac{V_0}{V_A} \right) - m_m^{ads}(t_2) \times \left(\frac{V_0 - V_A}{V_A} \right) \quad \dots\dots\dots (F.5)$$

——对于第三个时间间隔 Δt₃ = t₃ - t₂ 来说, 计算方法见式(F.6):

$$m_s^{ads}(\Delta t_3) = m_m^{ads}(t_2) \times \left(\frac{V_0 - V_A}{V_A} \right) - m_m^{ads}(t_3) \times \left(\frac{V_0 - 2 \cdot V_A}{V_A} \right) \quad \dots\dots (F.6)$$

5) 适用于直接和间接两种方法的等式。所有其他等式只适用于间接方法。

——对于第 n 个时间间隔 $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$ 来说,计算方法见式(F. 7):

$$m_s^{ads}(\Delta t_n) = m_m^{ads}(t_{n-1}) \times \left(\frac{V_0 - (n-2) \cdot V_s^A}{V_s^A} \right) - m_m^{ads}(t_n) \times \left(\frac{V_0 - (n-1) \cdot V_s^A}{V_s^A} \right) \quad \dots (F. 7)$$

利用式(F. 8)来计算每个时间间隔的吸附百分比 $A_{\Delta t_i}$:

$$A_{\Delta t_i} = \frac{m_s^{ads}(\Delta t_i)}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (F. 8)^{6)}$$

同时,通过式(F. 9)得出时间点 t_i 上的吸附百分比 (A_{t_i}):

$$A_{t_i} = \frac{\sum_{j=\Delta t_1}^{\Delta t_i} m_s^{ads}(j)}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (F. 9)^{6)}$$

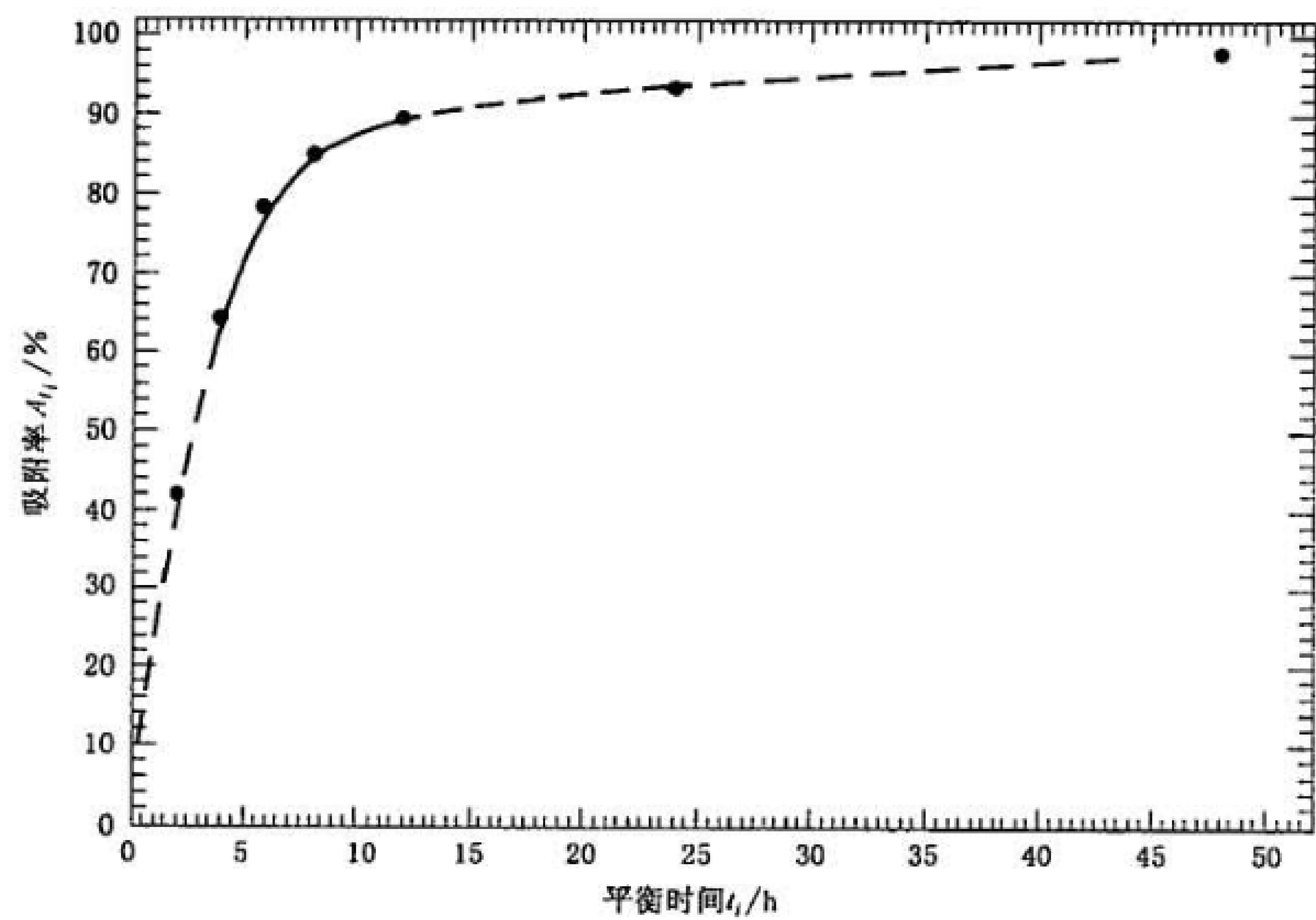


图 F. 1 吸附平衡图

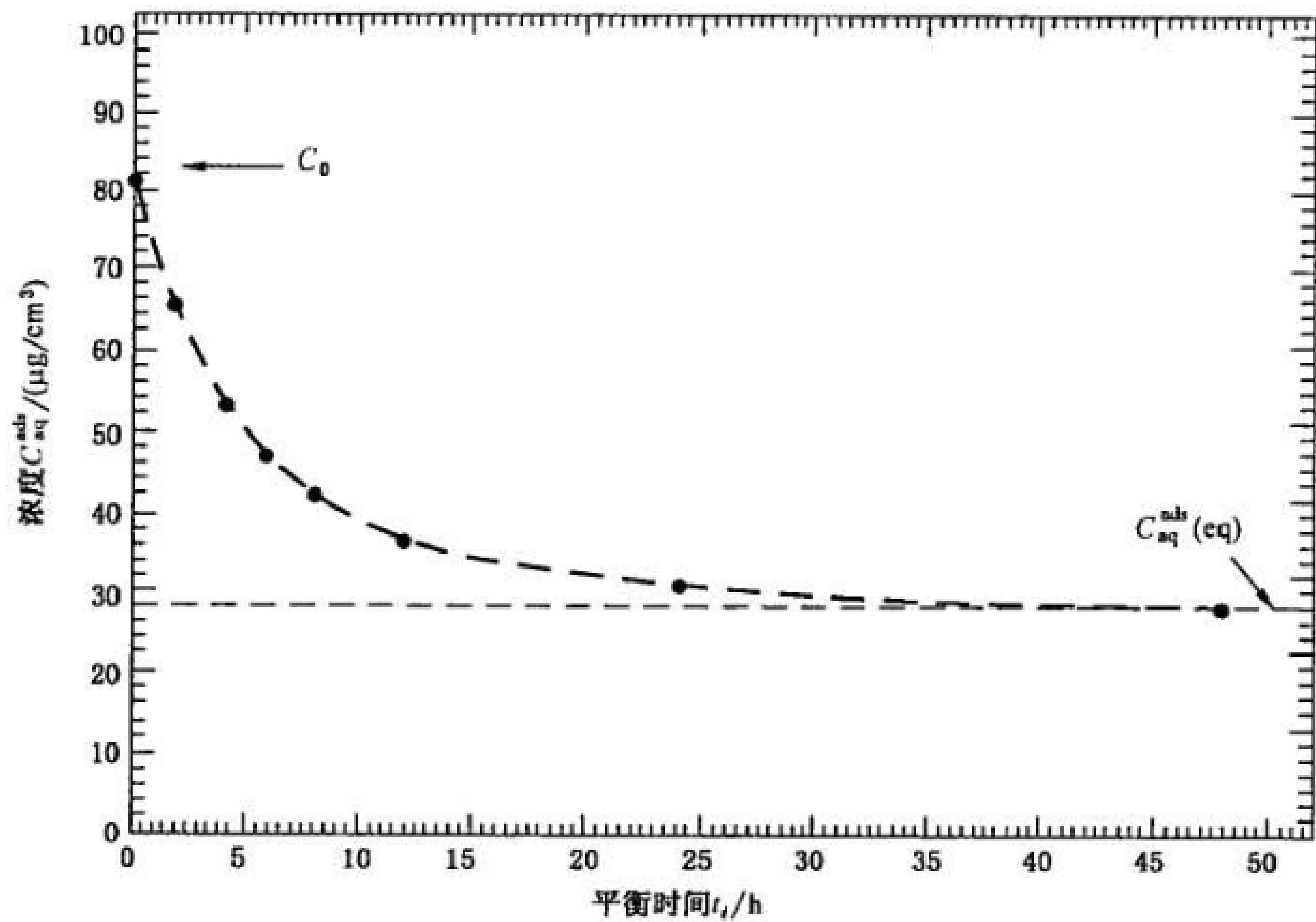


图 F. 2 水相中试验物质的质量浓度(C_{aq})与时间之间的关系图

6) 适用于直接和间接两种方法的等式。所有其他等式只适用于间接方法。

用图将(与研究要求有关的)吸附率 A_{t_i} 或 $A_{\Delta t_i}$ 的值与时间之间的关系表示出来,并确定达到吸附平衡之前的时间。

- b) 在平衡稳定时间 t_{eq} 上:
——土壤表面吸附的试验物质的质量计算见式(F.10):

$$m_s^{ads}(eq) = \sum_{\Delta t_i=1}^n m_s^{ads}(\Delta t_i) \dots\dots\dots (F.10)^{6)}$$

——溶液中试验物质的质量计算见式(F.11):

$$m_{aq}^{ads}(eq) = m_0 - \sum_{\Delta t_i=1}^n m_s^{ads}(\Delta t_i) \dots\dots\dots (F.11)^{6)}$$

——平衡时的吸附率计算见式(F.12):

$$A_{eq} = \frac{m_s^{ads}(eq)}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (F.12)^{6)}$$

将上面使用的参数定义为:

- $m_s^{ads}(\Delta t_1), m_s^{ads}(\Delta t_2), \dots, m_s^{ads}(\Delta t_n)$ ——分别在时间间隔 $\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_n$ 期间土壤上所吸附物质的质量,单位为微克(μg);
 $m_m^{ads}(t_1), m_m^{ads}(t_2), \dots, m_m^{ads}(t_n)$ ——分别在时间点 t_1, t_2, \dots, t_n 上在分配部分(V_s^A)中所测量的物质质量,单位为微克(μg);
 $m_s^{ads}(eq)$ ——吸附平衡时土壤上所吸附物质的质量,单位为微克(μg);
 $m_{aq}^{ads}(eq)$ ——吸附平衡时溶液中物质的质量,单位为微克(μg);
 V_s^A ——在其中对试验物质进行测量的分配部分的体积,单位为毫升(mL);
 $A_{\Delta t_i}$ ——时间间隔为 Δt_i 的相应吸附率,%;
 A_{eq} ——吸附平衡时的吸附率,%。

F.2 解吸率 $D(\%)$

将解吸动力试验开始时的时间 t_0 当作用等量的 0.01 mol/L 氯化钙溶液来置换(达到吸附平衡后)试验物质溶液最大回收体积的时刻。

F.2.1 并行方法

在时间点 t_i 上,在从试管 $i(V_i')$ 中提取的水相中测定试验物质的质量,并根据式(F.13)来计算解吸的质量:

$$m_{aq}^{des}(t_i) = m_m^{des}(t_i) \times \left(\frac{V_0}{V_i'}\right) - m_{aq}^A \dots\dots\dots (F.13)$$

当吸附平衡时, $t_i = t_{eq}$, 因此, $m_{aq}^{des}(t_i) = m_{aq}^{des}(eq)$

通过式(F.14)得出时间间隔(Δt_i)期间解吸的试验物质的质量:

$$m_{aq}^{des}(\Delta t_i) = m_{aq}^{des}(t_i) - \sum_{j=1}^{i-1} m_{aq}^{des}(j) \dots\dots\dots (F.14)$$

计算解吸率:

- a) 在时间点 t 上,用式(F.15)计算:

$$D_{t_i} = \frac{m_{aq}^{des}(t_i)}{m_s^{ads}(eq)} \times 100 \dots\dots\dots (F.15)$$

- b) 在时间间隔(Δt_i)期间,用式(F.16)计算:

$$D_{\Delta t_i} = \frac{m_{aq}^{des}(\Delta t_i)}{m_s^{ads}(eq)} \times 100 \dots\dots\dots (F.16)$$

式中:

D_{t_i} ——在时间点 t_i 上的解吸率, %;

$D_{\Delta t_i}$ ——与时间间隔 Δt_i 相对应的解吸率, %;

$m_{\text{aq}}^{\text{des}}(t_i)$ ——在时间点 t_i 上解吸的试验物质的质量, 单位为微克(μg);

$m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\Delta t_i)$ ——时间间隔 Δt_i 期间解吸的试验物质的质量, 单位为微克(μg);

$m_{\text{m}}^{\text{des}}(t_i)$ ——在为了分析而提取的溶液体积 V_i , 通过分析在时间点 t_i 上测定的试验物质的质量, 单位为微克(μg);

m_{aq}^{A} ——由于体积置换不完全而通过吸附平衡遗留下来的试验物质的质量, 单位为微克(μg);

$$m_{\text{aq}}^{\text{A}} = m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq}) \times \left(\frac{V_0 - V_{\text{R}}}{V_0} \right) \quad \dots\dots\dots (\text{F. 17})$$

$m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$ ——吸附平衡时溶液中试验物质的质量, 单位为微克(μg);

V_{R} ——达到吸附平衡后从试管中除掉的并用等量 0.01 mol/L 氯化钙溶液置换的上清液的体积, 单位为毫升(mL);

V_0 ——在解吸动力试验中, 为测定试验物质而从试管(i)中提取的溶液体积, 单位为毫升(mL)。

根据研究的需要, 用图将解吸率 D_{t_i} 或 $D_{\Delta t_i}$ 的值与时间之间的关系表示出来, 并确定达到解吸平衡之前的时间。

F.2.2 串行方法

下列公式涵盖了通过对数量较少的水相分配部分(V_{s}^{A})中试验物质进行测量从而完成随后的吸附过程的这种情况(串行方法, 9.4.2)。假定: a) 用等量的 0.01 mol/L 氯化钙溶液来置换解吸动力试验之后从试管中除掉的上清液的体积(V_{R}); b) 解吸动力试验期间与土壤接触的水相的总体积(V_{T})保持不变, 并通过式(F.18)计算出来:

$$V_{\text{T}} = V_0 - \sum_{i=1}^n V_{\text{s}}^{\text{A}}(i) \quad \dots\dots\dots (\text{F. 18})$$

在时间点 t_i 上:

a) 在数量较少的分配部分(V_{s}^{D})中测量试验物质的质量, 并根据式(F.19)来计算解吸的质量:

$$m_{\text{aq}}^{\text{des}}(t_i) = m_{\text{m}}^{\text{des}}(t_i) \times \left(\frac{V_{\text{T}}}{V_{\text{s}}^{\text{D}}} \right) - m_{\text{aq}}^{\text{A}} \times \left(\frac{(V_{\text{T}} - (i-1)V_{\text{s}}^{\text{D}})}{V_{\text{T}}} \right) \quad \dots\dots\dots (\text{F. 19})$$

b) 解吸平衡时, $t_i = t_{\text{eq}}$, 因此, $m_{\text{aq}}^{\text{des}}(t_i) = m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\text{eq})$ 。

c) 通过式(F.20)来计算解吸率 D_{t_i} :

$$D_{t_i} = \frac{m_{\text{aq}}^{\text{des}}(t_i)}{m_{\text{s}}^{\text{ads}}(\text{eq})} \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{F. 20})$$

以时间间隔 (Δt_i):

a) 在每个时间间隔期间, 按下列方法计算解吸物质的数量:

——对于第一个时间间隔 $\Delta t_1 = t_1 - t_0$ 来说, 按式(F.21)计算:

$$m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\Delta t_1) = m_{\text{m}}^{\text{des}}(t_1) \times \left(\frac{V_{\text{T}}}{V_{\text{s}}^{\text{D}}} \right) - m_{\text{aq}}^{\text{A}} \text{ 和 } m_{\text{s}}^{\text{des}}(t_1) = m_{\text{s}}^{\text{aq}}(\text{eq}) - m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\Delta t_1) \quad \dots\dots (\text{F. 21})$$

——对于第二个时间间隔 $\Delta t_2 = t_2 - t_1$ 来说, 按式(F.22)计算:

$$m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\Delta t_2) = m_{\text{m}}^{\text{des}}(t_2) \times \left(\frac{V_{\text{T}}}{V_{\text{s}}^{\text{D}}} \right) - m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\Delta t_1) \times \left(\frac{(V_{\text{T}} - V_{\text{s}}^{\text{D}})}{V_{\text{T}}} \right) - m_{\text{aq}}^{\text{A}} \times \left(\frac{(V_{\text{T}} - V_{\text{s}}^{\text{D}})}{V_{\text{T}}} \right)$$

和

$$m_{\text{s}}^{\text{des}}(t_2) = m_{\text{s}}^{\text{ads}}(\text{eq}) - [m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\Delta t_1) + m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\Delta t_2)] \quad \dots\dots\dots (\text{F. 22})$$

——对于第 n 个时间间隔 $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$ 来说, 按式(F.23)计算:

$$m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\Delta t_n) = \left[m_{\text{m}}^{\text{des}}(t_n) \times \left(\frac{V_{\text{T}}}{V_{\text{s}}^{\text{D}}} \right) - m_{\text{aq}}^{\text{A}} \times \left(\frac{(V_{\text{T}} - (n-1)V_{\text{s}}^{\text{D}})}{V_{\text{T}}} \right) - \sum_{i=1, n \neq 1}^{n-1} \left(\frac{(V_{\text{T}} - (n-i)V_{\text{s}}^{\text{D}})}{V_{\text{T}}} \times m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\Delta t_i) \right) \right]$$

$$m_s^{des}(t_n) = m_s^{ads}(eq) - \sum_{i=1, n \neq 1}^n m_{aq}^{des}(\Delta t_i) \dots\dots\dots (F.23)$$

b) 最后,利用式(F.24)计算每个时间间隔 $D_{\Delta t_i}$ 的解吸率:

$$D_{\Delta t_i} = \frac{m_{aq}^{des}(\Delta t_i)}{m_s^{ads}(eq)} \times 100 \dots\dots\dots (F.24)$$

同时,通过等式得出时间点 t_i 上的解吸率 D_{t_i} :

$$D_{t_i} = \frac{\sum_{j=\Delta t_1}^{\Delta t_i} m_{aq}^{des}(j)}{m_s^{ads}(eq)} \times 100 = \frac{m_{aq}^{des}(t_i)}{m_s^{ads}(eq)} \times 100 \dots\dots\dots (F.25)$$

式中:

$m_s^{des}(\Delta t_1), m_s^{des}(\Delta t_2), \dots, m_s^{des}(\Delta t_n)$ ——分别在时间间隔 $\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_n$ 之后仍吸附在土壤上的物质质量,单位为微克(μg);

$m_{aq}^{des}(\Delta t_1), m_{aq}^{des}(\Delta t_2), \dots, m_{aq}^{des}(\Delta t_n)$ ——分别在时间间隔 $\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_n$ 期间解吸的试验物质的质量,单位为微克(μg);

$m_m^{des}(t_1), m_m^{des}(t_2), \dots, m_m^{des}(t_n)$ ——分别在时间点 t_1, t_2, \dots, t_n 上在分配部分(V_s^D)中测定的物质质量,单位为微克(μg);

V_T ——在通过串行方法进行的解吸动力试验期间与土壤接触的水相总体积,单位为毫升(mL);

m_{aq}^A ——由于体积置换不完全而通过吸附平衡遗留下来的试验物质的质量,单位为微克(μg)。

$$m_{aq}^A = \left[\frac{\left(V_0 - \sum_{i=1}^n V_s^A(i) \right) - V_R}{\left(V_0 - \sum_{i=1}^n V_s^A(i) \right)} \right] \times m_{aq}^{ads}(eq) \dots\dots\dots (F.26)$$

式中:

V_R ——达到吸附平衡后从试管中除掉的并用等量的 0.01 mol/L 氯化钙溶液来置换的上清液的体积,单位为毫升(mL);

V_s^A ——在通过串行方法进行的解吸动力试验过程中,为了分析而从试管(i)中抽取出来作为试样的分配部分的体积,单位为毫升(mL)。

$$V_s^D \leq 0.02V_T \dots\dots\dots (F.27)$$

附 录 G
(资料性附录)
土壤中的吸附-解吸:数据报告单

试验的物质: 试验的土壤:
土壤的干物质含量 (105℃,12 h): %
温度: ℃

分析方法的适用性

已称重的土壤	g	
土壤:干物质	g	
氯化钙溶液的体积	mL	
最终溶液名义浓度	μg/mL	
最终溶液分析浓度	μg/mL	

所使用分析方法的原理:

分析方法的校准:

试验的物质：试验的土壤：

土壤的干物质含量 (105℃,12 h): %

温度: °C

遵循的分析方法：间接法☐ 并行法☐ 串行法☐
直接法☐

吸附试验:试样

项 目	符号	单位	平衡时间		平衡时间		平衡时间		平衡时间	
试管号码										
称重的土壤	—	g								
土壤:干物质	m_{soil}	g								
已称重土壤中水的体积 (计算值)	V_{w}	mL								
用来使土壤平衡的 0.01 mol/L 氯化钙的体积		mL								
贮备液的体积		mL								
与土壤接触的水相的总体积	V_0	mL								
试验溶液的最初浓度	C_0	μg/mL								
试验开始时试验物质的质量	m_0	μg								
搅拌和离心过滤后										
间接方法										
并行方法										
水相中试验物质的浓度,包括空白校正	$C_{\text{aq}}^{\text{ad}}(t_i)$	μg/mL								
串行方法										
在分配部分 V_{a}^{A} 中测定的试验物质的质量	$m_{\text{a}}^{\text{ad}}(t_i)$	μg								
直接方法										
土壤表面上吸附的试验物质的质量	$m_{\text{s}}^{\text{ad}}(t_i)$	μg								
吸附率的计算										
吸附率	A_{t_i}	%								
	Δt_i	%								
平均值										
吸附系数	K_{d}	mL/g								
平均值										
吸附系数	K_{∞}	mL/g								
平均值										

试验的物质：试验的土壤：

土壤的干物质含量 (105℃,12 h)： %

温度： °C

吸附试验:空白溶液与控制

项 目	符 号	单 位	空白溶液		空白溶液		控制	
试管 N°								
已称重的土壤		g					0	0
已称重土壤中水的数量 (计算值)		mL					—	—
添加的 0.01 mol/L 氯化钙溶液的体积		mL						
添加的试验物质贮备液的体积		mL	0	0				
水相的总体积 (已计算值)		mL					—	—
水相中试验物质的最初浓度		μg/mL						
搅拌和离心过滤后								
水相中的浓度		μg/mL						
注：若必要的话,可添加竖栏。								

试验的物质：试验的土壤：

土壤的干物质含量 (105℃,12 h): %

温度: °C

质量平衡率

项 目	符号	单位				
试管号码						
已称重的土壤	—	g				
土壤:干物质	m_{soil}	g				
已称重土壤中水的体积(已计算值)	V_{w}	mL				
用来使土壤平衡的 0.01 mol/L 氯化钙溶液		mL				
贮备液的体积		mL				
与土壤接触的水相的总体积	V_0	mL				
试验溶液的最初浓度	C_0	μg/mL				
平衡稳定时间	—	h				
搅拌和离心过滤后						
吸附平衡时水相中试验物质的浓度,包括空白校正	$C_{\text{eq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$	μg/mL				
平衡稳定时间	T_{eq}	h				
除掉的水相体积	V_{rec}	mL				
添加的溶剂体积	ΔV	mL				
用溶剂进行的第 1 次萃取						
溶剂中的信号分析仪	S_{E1}	var.				
溶剂中试验物质的浓度	C_{E1}	μg/mL				
从土壤和容器壁中萃取的物质质量	m_{E1}	μg				
用溶剂进行第 2 次稀释						
除掉的溶剂体积	ΔV_1	mL				
添加的溶剂体积	ΔV	mL				
用溶剂进行的第 2 次萃取						
溶剂相中的信号分析仪	S_{E2}	var.				
溶剂中试验物质的浓度	C_{E2}	μg/mL				
从土壤和容器壁中萃取的物质质量	m_{E2}	μg				
分两步萃取的试验物质的总质量	m_{E}	μg				
质量平衡率	MB	%				

试验的物质：试验的土壤：

土壤的干物质含量 (105℃,12 h): %

温度: °C

吸附等温线

项 目	符号	单位									
试管号码											
已称重的土壤	—	g									
土壤:干物质	m_{soil}	g									
已称重土壤中水的体积(已计算值)	V_{w}	mL									
用来使土壤平衡的 0.01 mol/L 氯化钙溶液的体积		mL									
添加的贮备液的体积		mL									
与土壤接触的水相的总体积(已计算值)	V_0	mL									
溶液浓度	C_0	μg/mL									
平衡稳定时间	—	h									
搅拌和离心过滤后											
水相中试验物质的浓度,包括空白校正	$C_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$	μg/mL									
温度		℃									
每单位土壤所吸附的质量	$C_s^{\text{ads}}(\text{eq})$	μg/g									

回归分析：

K_F^{ads} 的值：

1/n 的值：

相关系数 r^2 ：

试验的物质:

试验的土壤:

土壤的干物质含量 (105℃, 12 h): %

温度: _____ °C

遵循的分析方法： 间接法 ☐ 并行法 ☐ 串行法 ☐

解吸附作用试验

项 目		符 号	单 位	时间间隔	时间间隔	时间间隔	时间间隔
吸附步骤所产生的试管号码							
吸附平衡时土壤上吸附物质的质量		$m_s^{ads} (eq)$	μg				
已去除的并用等量 0.01 mol/L 氯化钙溶液置换的水相体积		V_R	mL				
与土壤接触的水相的总体积		V_0	mL				
由于体积置换不完全而通过吸附平衡遗留下来的试验物质的质量		m_{eq}^A	μg				
解吸动力							
在时间点 t_i 上测定的从土壤中解吸出来的物质的质量		$m_m^{des} (t_i)$	μg				
为测量试验物质而从试管(i)中提取的溶液体积	PM	V_r^i	mL				
	SM	V_s^0	mL				
在时间点 t_i 上从土壤中解吸出来的物质质量(已计算值)		$m_{eq}^{des} (t_i)$	μg				
在时间间隔 Δt_i 期间从土壤中解吸出来的物质质量(已计算值)		$m_{eq}^{des} (\Delta t_i)$	μg				
解吸百分比							
在时间点 t_i 上的解吸率		D_{t_i}	%				
时间间隔为 Δt_i 的解吸率		$D_{\Delta t_i}$	%				
表观解吸系数		K_{des}					

PM:并行方法 SM:串行方法

参 考 文 献

- [1] H. Kukowski and G. Brümmer, (1987), Investigations on the Adsorption and Desorption of Selected Chemicals in Soils. UBA Report 106 02 045, Part II.
- [2] O. Fränze, G. Kuhnt and L. Vetter, (1987), Selection of Representative Soils in the EC-Territory. UBA Report 106 02 045, Part I.
- [3] G. Kuhnt and H. Muntau, (Eds.) EURO-Soils: Identification, Collection, Treatment, Characterisation. Special Publication no. 1. 94. 60, Joint Research Centre. European Commission, ISPRA, December 1994.
- [4] OECD Test Guidelines Programme, Final Report of the OECD Workshop on Selection of Soils/Sediments, Belgirate, Italy, 18-20 January 1995 (June 1995).
- [5] US-Environment Protection Agency: Pesticide Assessment Guidelines, Subdivision N, Chemistry: Environmental Fate, Series 163-1, Leaching and Adsorption/Desorption Studies, Addendum 6 on Data Reporting, 540/09-88-026, Date: 1/1988.
- [6] US-Environment Protection Agency: Prevention, Pesticides and Toxic Substances, OPPTS Harmonized Test Guidelines, Series 835-Fate, Transport and Transformation Test Guidelines, OPPTS No: 835. 1220 Sediment and Soil Adsorption/Desorption Isotherm. EPA No: 712-C-96-048, April 1996.
- [7] ASTM Standards, E 1195-87, Standard Test Method for Determining a Sorption Constant (Koc) for an Organic Chemical in Soil and Sediments.
- [8] Agriculture Canada: Environmental Chemistry and Fate. Guidelines for registration of pesticides in Canada, 15 July 1987.
- [9] Netherlands Commission Registration Pesticides (1995): Application for registration of a pesticide. Section G. Behaviour of the product and its metabolites in soil, water and air.
- [10] Danish National Agency of Environmental Protection (October 1988): Criteria for registration of pesticides as especially dangerous to health or especially harmful to the environment.
- [11] BBA (1990), Guidelines for the Official Testing of Plant Protection Products, Biological Research Centre for Agriculture and Forestry, Braunschweig, Germany.
- [12] Calvet R. , (1989), "Evaluation of adsorption coefficients and the prediction of the mobilities of pesticides in soils", in Methodological Aspects of the Study of Pesticide Behavior in Soil (ed. P. Jamet), INRA, Paris, (Review).
- [13] R. Calvet, (1980), "Adsorption-Desorption Phenomena" in Interactions between herbicides and the soil. (R. J. Hance ed.), Academic Press, London, pp. 83-122.
- [14] Hasset J. J. , and Banwart W. L. , (1989), "The sorption of nonpolar organics by soils and sediments" in Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils. Soil Science Society of America (S. S. S. A), Special Publication no. 22, pp 31-44.
- [15] van Genuchten M. Th. , Davidson J. M. , and Wierenga P. J. , (1974), "An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through porous media". Soil Sci. Soc. Am. Proc. , 38 (1), 29-35.
- [16] McCall P. J. , Laskowski D. A. , Swann R. L. , and Dishburger H. J. , (1981), "Measurement of sorption coefficients of organic chemicals and their use, in environmental fate analysis", in Test Protocols for Environmental Fate and Movement of Toxicants. Proceedings of AOAC Symposium, AOAC, Washington DC.

- [17] Lambert S. M. ,Porter P. E. ,and Schieferrstein R. H. ,(1965),“Movement and sorption of chemicals applied to the soil”. *Weeds*,13,185-190.
- [18] Rhodes R. C. ,Belasco I. J. ,and Pease H. L. ,(1970) “Determination of mobility and adsorption of agrochemicals in soils”. *J. Agric. Food Chem.* ,18,524-528.
- [19] Russell M. H. ,(1995),“Recommended approaches to assess pesticide mobility in soil” in *Environmental Behavior of Agrochemicals* (ed. T. R. Roberts and P. C. Kearney). John Wiley & Sons Ltd.
- [20] Esser H. O. ,Hemingway R. J. ,Klein W. ,Sharp D. B. ,Vonk J. W. and Holland P. T. , (1988),“Recommended approach to the evaluation of the environmental behavior of pesticides”, *IUPAC Reports on Pesticides* (24). *Pure Appl. Chem.* ,60,901-932.
- [21] Guth J. A. ,Burkhard N. ,and D. O. Eberle,(1976),“Experimental models for studying the persistence of pesticides in soils”. *Proc. BCPC Symposium: Persistence of Insecticides and Herbicides*, pp 137-157,BCPC,Surrey,UK.
- [22] Furminge C. G. L. ,and Osgerby J. M. ,(1967),“Persistence of herbicides in soil”. *J. Sci. Food Agric.* ,18,269-273.
- [23] Burkhard N. ,and Guth J. A. ,(1981),“Chemical hydrolysis of 2-Chloro-4,6-bis(alkylamino)-1,3,5-triazine herbicides and their breakdown in soil under the influence of adsorption”. *Pestic. Sci.* ,12,45-52.
- [24] Guth J. A. ,Gerber H. R. ,and Schlaepfer T. ,(1977). “Effect of adsorption,movement and persistence on the biological availability of soil-applied pesticides”. *Proc. Br. Crop Prot. Conf.* , 3, 961-971.
- [25] Osgerby J. M. ,(1973), “Processs affecting herbicide action in soil”. *Pestic. Sci.* , 4, 247-258.
- [26] Guth J. A. ,(1972),“Adsorptions-und Einwascheverhalten von Pflanzenschutzmitteln in Böden”. *Schr. Reihe Ver. Wass. -Boden-Lufthyg. Berlin-Dahlem*,Heft 37,143-154.
- [27] Hamaker J. W. ,(1975),“The interpretation of soil leaching experiments”,in *Environmental Dynamics of Pesticides* (eds R. Haque and V. H. freed),pp. 135-172,Plenum Press,NY.
- [28] Helling C. S. ,(1971),“Pesticide mobility in soils”. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* ,35,732-210.
- [29] Hamaker J. W. ,(1972),“Diffusion and volatilization” in *Organic chemicals in the soil environment* (C. A. I. Goring and J. W. Hamaker eds), Vol. I,49-143.
- [30] Burkhard N and Guth J. A. ,(1981),“Rate of volatilisation of pesticides from soil surfaces; Comparison of calculated results with those determined in a laboratory model system”. *Pestic. Sci.* ,12, 37-44.
- [31] Cohen S. Z. ,Creeger S. M. ,Carsel R. F. ,and Enfield C. G. ,(1984),“Potential pesticide contamination of groundwater from agricultural uses”,in *Treatment and Disposal of Pesticide Wastes*, pp. 297-325,ACS Symp. Ser. 259,American Chemical Society,Washington,DC.
- [32] Gustafson D. I. ,(1989),“Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability”. *J. Environ. Toxic. Chem.* ,8(4),339-357.
- [33] Leistra M. ,and Dekkers W. A. ,(1976). “Computed effects of adsorption kinetics on pesticide movement in soils”. *J. Soil Sci.* ,28,340-350.
- [34] Bromilov R. H. ,and Leistra M. ,(1980),“Measured and simulated behavior of aldicarb and its oxidation products in fallow soils”. *Pest. Sci.* ,11,389-395.
- [35] Green R. E. ,and Karickhoff S. W. ,(1990),“Sorption estimates for modeling”,in *Pesticides*

in the Soil Environment: Process, Impacts and Modeling (ed. H. H. Cheng). Soil Sci. Soc. Am., Book Series no. 2, pp. 80-101.

[36] Lambert S. M., (1967), "Functional relationship between sorption in soil and chemical structure". J. Agri. Food Chem., 15, 572-576.

[37] Hance R. J., (1969), "An empirical relationship between chemical structure and the sorption of some herbicides by soils". J. Agri. Food Chem., 17, 667-668.

[38] Briggs G. G. (1969), "Molecular structure of herbicides and their sorption by soils". Nature, 223, 1288.

[39] Briggs G. G. (1981). "Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol/water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor". J. Agric. Food Chem., 29, 1050-1059.

[40] Sabljic A., (1984), "Predictions of the nature and strength of soil sorption of organic pollutants by molecular topology". J. Agric. Food Chem., 32, 243-246.

[41] Bailey G. W., and White J. L., (1970), "Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil". Residue Rev., 32, 29-92.

[42] Bailey G. W., J. L. White, and Y. Rothberg., (1968), "Adsorption of organic herbicides by montmorillonite; Role of pH and chemical character of adsorbate". Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 32, 222-234.

[43] Karickhoff S. W., (1981) "Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils". Chemosphere, 10, 833-846.

[44] Paya-Perez A., Riaz M., and Larsen B., (1989), "Soil Sorption of 6 Chlorobenzenes and 20 PCB Congeners". Environ. Toxicol. Safety, 21, 1-17.

[45] Hamaker J. W., and Thompson J. M., (1972), "Adsorption in organic chemicals" in Organic Chemicals in the Soil Environment (Goring C. A. I. and Hamaker J. W., eds), Vol I and II, Marcel Dekker, Inc., New York, NY, 1972, pp. 49-143.

[46] Deli J., and Warren G. F., (1971), "Adsorption, desorption and leaching of diphenamid in soils". Weed Sci., 19, 67-69.

[47] Chu-Huang Wu, N. Buehring, Davinson J. M., and Santelmann, (1975), "Napropamide Adsorption, desorption and Movement in soils". Weed Science, 23, 454-457.

[48] Haues M. H. B., Stacey M., and Thompson J. M., (1968) "Adsorption of s-triazine herbicides by soil organic preparations" in Isotopes and Radiation in Soil Organic Studies, p. 75, International Atomic Energy Agency, Vienna.

[49] Pionke H. B., and Deangelis R. J., (1980), "Methods for distributing pesticide loss in field run-off between the solution and adsorbed phase", CREAMS, in A Field Scale Model for Chemicals, Runoff and Erosion from Agricultural Management Systems, Chapter 19, Vol. III: Supporting Documentation, USDA Conservation Research report.

[50] ISO Standard Compendium Environment: Soil Quality-General aspects; chemical and physical methods of analysis; biological methods of analysis. First Edition (1994).

[51] Scheffer F., and Schachtschabel P., Lehrbuch der Bodenkunde, F. Enke Verlag, Stuttgart (1982), 11th edition.

[52] Black, Evans D. D., White J. L., Ensminger L. E., and Clark F. E., eds. "Methods of Soil Analysis", Vol 1 and 2, American Society of Agronomy, Madison, WI, 1982.

[53] ISO/DIS 10381-1 Soil Quality—Sampling—Part 1: Guidance on the design of sampling

programmes.

- [54] ISO/DIS 10381-2 Soil Quality—Sampling—Part 2: Guidance on sampling techniques.
- [55] ISO/DIS 10381-3 Soil Quality—Sampling—Part 3: Guidance on safety of sampling.
- [56] ISO/DIS 10381-4 Soil Quality—Sampling—Part 4: Guidance on the investigation of natural and cultivated soils.
- [57] ISO/DIS 10381-5 Soil Quality—Sampling—Part 5: Guidance on the investigation of soil contamination of urban and industrial sites.
- [58] ISO 10381-6, 1993: Soil Quality—Sampling—Part 6: Guidance on the collection, handling and storage of soil for the assessment of aerobic microbial processes in the laboratory.
- [59] Green R. E. , and Yamane V. K. , (1970), "Precision in pesticide adsorption measurements". *Soil Sci. Am. Proc.* ,34,353-354.
- [60] Grover R. , and Hance R. J. (1970), "Effect of ratio of soil to water on adsorption of linuron and atrazine". *Soil Sci.* ,109-138.
- [61] Boesten, J. J. T. I. (1990), "Influence of soil/liquid ratio on the experimental error of sorption coefficients in pesticide/soil system". *Pest. Sci.* ,30,31-41.
- [62] Boesten, J. J. T. I. "Influence of soil/liquid ratio on the experimental error of sorption coefficients in relation to OECD guideline 106" *Proceedings of 5th international workshop on environmental behaviour of pesticides and regulatory aspects*, Brussels, 26-29 April 1994.
- [63] Bastide J. , Cantier J. M. , and Coste C. , (1980), "Comportement de substances herbicides dans le sol en fonction de leur structure chimique". *Weed Res.* ,21,227-231.
- [64] Brown D. S. , and Flagg E. W. , (1981), "Empirical prediction of organic pollutants sorption in natural sediments". *J. Environ. Qual.* ,10(3),382-386.
- [65] Chiou C. T. , Porter P. E. , and Schmedding D. W. , (1983), "Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water". *Environ. Sci. Technol.* ,17(4),227-231.
- [66] Gerstl Z. , and Mingelgrin U. , (1984), "Sorption of organic substances by soils and sediments". *J. Environm. Sci. Health*, B19(3),297-312.
- [67] Vowles P. D. , and Mantoura R. F. C. , (1987), "Sediment-water partition coefficient and HPLC retention factors of aromatic hydrocarbons". *Chemosphere*,16(1),103-116.
- [68] Lyman W. J. , Reehl W. F. , and Rosenblatt D. H. , (1990), *Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Environmental Behaviour of Organic Compounds*. American Chemical Society, Washington DC.
- [69] Keniga E. E. , and Goring, C. A. I. , (1980), "Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning and concentration of chemicals in the biota" in *Aquatic Toxicology* (eds J. G. Eaton, et al.), pp. 78-115, ASTM STP 707, Philadelphia.
- [70] Chiou C. T. , Peters L. J. , and Freed V. H. , (1979), "A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds". *Science*,106,831-832.
- [71] Hassett J. J. , Banwart W. I. , Wood S. G. , and Means J. C. , (1981), "Sorption of β -Naphthol: implications concerning the limits of hydrophobic sorption". *Soil Sci. Soc. Am. J.* ,45,38-42.
- [72] Karickhoff S. W. , (1981), "Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils". *Chemosphere*,10(8),833-846.
- [73] Moreale A. , van Bladel R. , (1981), "Adsorption de 13 herbicides et insecticides par le sol. Relation solubilité-reactivité. *Revue de l'Agric.* ,34(4),319-322.
- [74] M. Müller, W. Kördel, (1996), "Comparison of screening methods for the determination/

GB/T 21851—2008

estimation of adsorption coefficients on soil". *Chemosphere*, 32(12), 2493-2504.

[75] W. Kördel, G. Kotthoff, M. Müller, (1995), "HPLC-screening method for the determination of the adsorption coefficient on soil-results of a ring test". *Chemosphere* 30(7), 1373-1384.

[76] W. Kördel, J. Stutte, G. Kotthoff, (1993), "HPLC-screening method for the determination of the adsorption coefficient on soil-comparison of different stationary phases. *Chemosphere*, 27(12), 2341-2352.

[77] Hance, R. J. , (1967), "The speed of Attainment of Sorption Equilibria in Some Systems Involving Herbicides". *Weed Research*, 7, pp. 29-36.

[78] Koskinen W. C. , and Harper S. S. , (1990), "The retention processes: mechanisms" in *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modelling* (ed. H. H. Cheng). Soil Sci. Soc. Am. Book Series, No. 2, Madison, Wisconsin.

[79] Cohen S. Z. , Creeger S. M. , Carsel R. F. , and Enfield C. G. , (1984), "Potential pesticide contamination of groundwater from agricultural uses", in *Treatment and Disposal of Pesticide Wastes*, pp. 297-325, ACS Symp. Ser. , 259, American Chemical Society, Washington, DC.

[80] Giles C. H. , (1970), "Interpretation and use of sorption isotherms" in *Sorption and Transport Processes in Soils*. S. C. I. Monograph No. 37, 14-32.

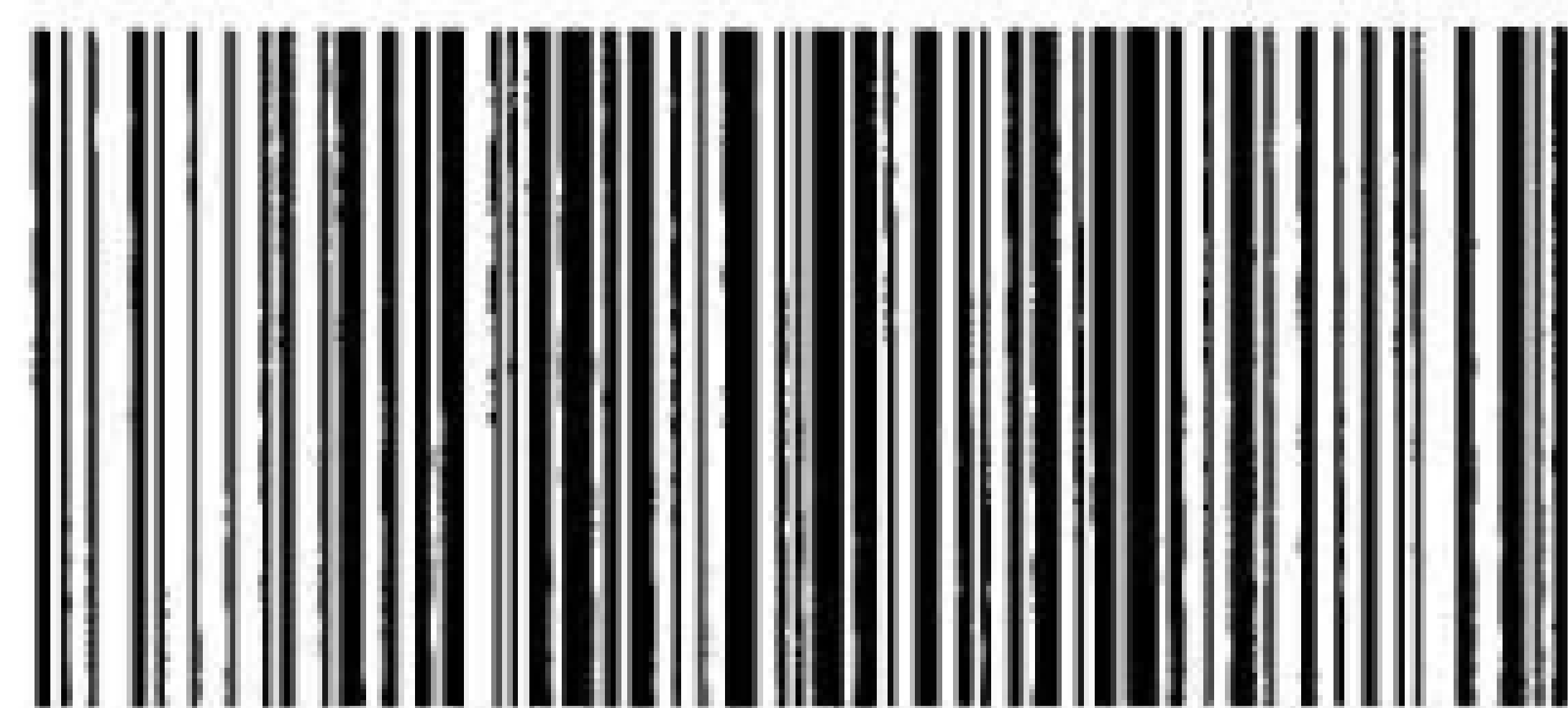
[81] Giles C. H. , McEwan J. H. , Nakhwa S. N. , and Smith D. , (1960), "Studies in adsorption: XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in the diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of pesticides surface areas of soils". *J. Chem. Soc.* , 3973-93.

[82] Calvet R. , Tercé M. , and Arvien J. C. , (1980), "Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants: 3. Caractéristiques générales de l'adsorption". *Ann. Agron.* , 31, 239-251.

[83] Bedbur E. , (1996), "Anomalies in the Freundlich equation", *Proc. COST 66 Workshop, Pesticides in soil and the environment*, 13-15 May 1996, Stratford-upon-Avon, U. K.

[84] Guth, J. A. , (1985), "Adsorption/desorption", in *Joint International Symposium, Physico-chemical Properties and their Role in Environmental Hazard Assessment*, July 1-3, Canterbury, UK.

[85] Soil Texture Classification (US and FAO systems): *Weed Science*, 33, Suppl. 1 (1985) and *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* , 26, 305 (1962).



GB/T 21851-2008

版权专有 侵权必究

*

书号: 155066 · 1-32654

定价: 28.00 元

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
化学品 批平衡法检测
吸附/解吸附试验
GB/T 21851—2008

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 2.5 字数 70 千字
2008年8月第一版 2008年8月第一次印刷

*

书号:155066·1-32654 定价 28.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533

www.bzxz.net

免费标准下载网