
EasySensor DGT 产品测定沉积物操作指南

1、DGT 原理

参照“EasySensor DGT产品介绍”(下载中心)。

2、沉积物 DGT 装置组装

沉积物 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“EasySensor DGT 产品介绍”(下载中心)。

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.

3、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) 装置投放前, 需对装置充氮气去氧 16h 以上。对于已密封包装的装置已经充氮处理, 因此使用前再打开装置。

4、沉积物 DGT 投放及步骤

4.1 室内柱状沉积物培养实验 (图 1)

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。

4.2 野外原位投放（图 2）

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.

5、DGT 装置的回收和保存

5.1 室内柱状沉积物培养实验（图 1）

待放置结束后，取出 DGT 装置，标记沉积物-水界面位置，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。

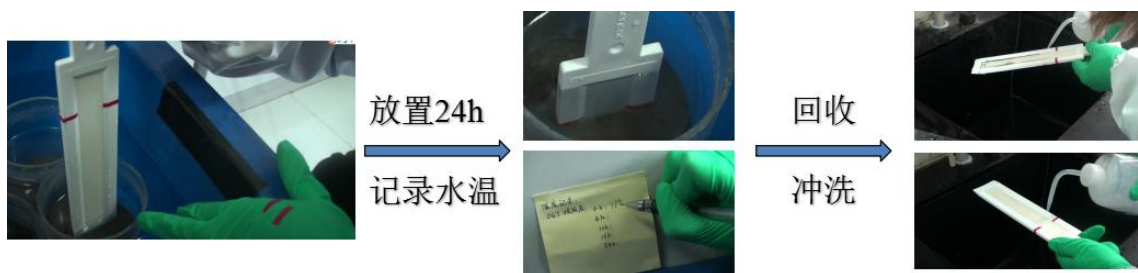


图 1 室内投放流程图

5.2 野外现场实验（图 2）

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。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 2 野外投放与回收流程图

6、固定膜分析与数据处理

6.1 磷含量分析

采用 Zr-Oxide DGT 对磷（P）进行测定，固定膜上 P 的积累量通过两种方法获取：

6.1.1 溶液提取法（图3）

- 1) 切片：将固定膜从暴露窗口处切开，置于一组陶瓷切片上，按一维（垂向）方向切成长条状（宽度1-5mm，长度20mm）。
- 2) 提取：将每条切片依次放到离心管中，加入1.0 M 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) P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分钟内一次性比色分析96个样品（Xu et al., 2012）。

微孔板分光光度法：

显色剂配置：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 194.6mL 的浓硫酸中，冷却后定容至 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 $^\circ\text{C}$ 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提取液的吸光度，根据标线换算成提取液浓度。

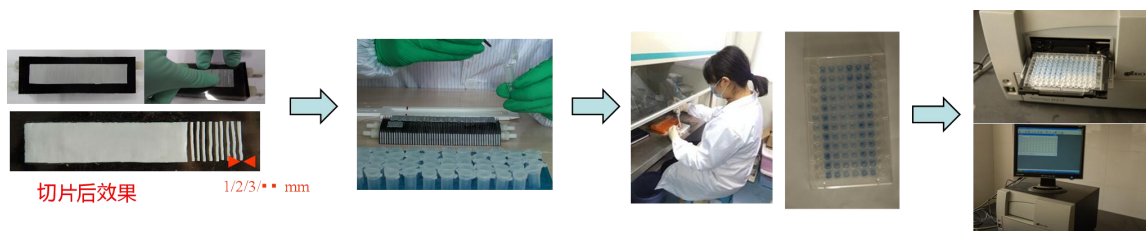


图3 固定膜切片-提取-微量比色测定流程图

4) DGT有效磷浓度 (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:

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

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(cm^2s^{-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“DGT 提取率与扩散系数”(下载中心)。

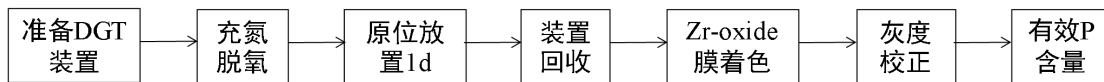
参考文献:

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.

6.1.2 固定膜着色法 (图 4)

该技术是将Zr-Oxide膜着色与电脑密度成像计量 (CID) 相结合, 对P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P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P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：

KH₂PO₄ 储备液（100mg L⁻¹），钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]、酒石酸锑钾[K(SbO)C₄H₄O₆·1/2H₂O]、抗坏血酸。

显色剂配置：

称取20g钼酸铵和0.5g酒石酸锑钾分别溶解于100mL水中，两者缓慢加入194.6mL的浓硫酸中，冷却后定容至1000mL。该溶液作为储备液贮存于棕色试剂瓶中，在冷处可保存一个月。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），含0.113 M MoO₄²⁻和8.6mM Vc⁻，pH 0.48，需现配现用（不超过两小时）。显色前，将该溶液预热至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，将膜沉淀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）-600 dpi（相当于0.0423mm×0.0423 mm，扫描获得图像后，利用ImageJ软件将图像转成灰度，再利用事先建立的Zr-Oxide膜对P累积量与表面灰度的校正曲线，将得到的灰度转化成P累积量。
- 3) DGT浓度（C_{DGT}）计算：

固定膜P的累积量M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，单位为μg 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：

该方法的着色程序根据Ding等（2013）进行了优化。根据Ding等报道，在着色之前固定膜

需要在热水（85℃）中处理5天。后期改进了Zr-Oxide固定膜的制备工艺，使得颗粒分布更加均匀致密，可未经加热预处理，直接进行着色。

温度是影响固定膜着色的重要因素，整个着色过程中必须严格控制。此外，在添加混合显色剂之前确保Zr-oxide膜的沉淀面朝上。

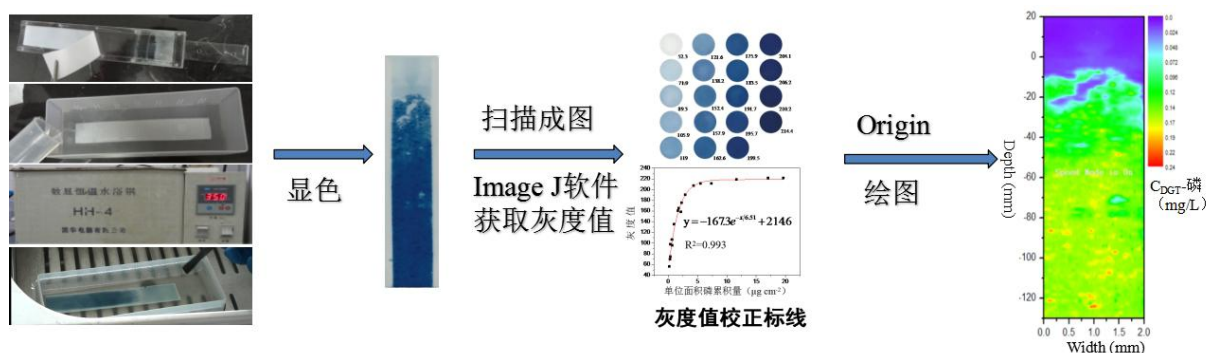


图 4 固定膜着色——电脑密度成像计量技术高分辨测定磷流程图

参考文献：

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.

6.2 砷含量分析

——固定膜切片-提取-测定(Sun et al., 2014)

采用 Zr-Oxide DGT 对砷（As）进行测定，其切片、提取过程与 P 测定基本一致：

- 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，长度 20mm）。
- 2) 提取：将每条切片依次放到离心管中，加入 1.0 M NaOH（淡水）或混合提取剂（V(1M NaOH):V(1.0 M H₂O₂)=1:1）（海水）（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，取出膜，提取液待测定。

- 3) As 测定：取适量的提取液，稀释后利用 HG-AFS 或者 ICP-MS 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“DGT 提取率与扩散系数”（下载中心）。

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.

6.3 同步测定 8 种氧化型阴离子 (Oxyanions)

——固定膜切片-提取-测定(Ding et al., 2016)

采用 Zr-Oxide DGT 对 8 种氧化型阴离子 (P、As、Cr、Mo、Sb、Se、V、W) 进行同步测定，利用混合提取剂 0.2M NaOH-0.5 M H₂O₂，即(V(0.4M NaOH):V(1.0 M H₂O₂) =1:1) 同步提取阴离子。

- 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，长度 20mm）。
- 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℃条件下提取 3-5h，取出固定膜，保存提取液待测定。
- 3) 测定：P 测定采用磷钼蓝比色法，同 6.1.1；其余七种阴离子利用 ICP-MS 进行测定，测定前样品需用 1-3% HNO₃ 进行稀释。
- 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“DGT 提取率与扩散系数”（下载中心）。

注意事项：

0.2M NaOH-0.5M H₂O₂混合提取剂需要现配现用。配置所需要的NaOH溶液、H₂O₂溶液和去离子水在混合前必须稳定在4℃。提取液样品放置一段时间后可能出现沉淀，造成分析误差。

因此，提取结束后应尽快吸取样品，分别加入去离子水和1-3%硝酸进行稀释，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.

6.4 同步测定 8 种金属元素 (Metals)

——固定膜切片-提取-测定(Wang et al., 2016)

利用 Chelex DGT 对 8 种金属离子 (Fe、Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn) 进行测定，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，长度 20mm）。
- 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 1.0M 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，取出固定膜，保存提取液待测定。
- 3) 测定：Fe(II)的测定可采用比色分析方法，其它元素的测定采用 ICP-MS，提取液需用 1-3%HNO₃ 进行稀释。

Fe(II)测定：

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 100μL，按样品与显色剂 1:1 (V:V) 加入邻菲罗啉 100μL，再按样品与还原剂 10:1 (V:V) 加入盐酸羟胺 10μl，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“DGT 提取率与扩散系数”（下载中心）。

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.

6.5 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 种离子 (P、As、Cr、Mo、Sb、Se、V、W、Fe、Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn) 进行测定, 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, 长度 20mm)。
- 2) 固定膜分步提取 (图 12): 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 1.0M 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: 若只提取 P 或者 As, 只用 NaOH, 同 6.6.1, 若同时提取 8 种氧化型阴离子, 用混合溶液, 同 6.3, 具体如下①提取 P、As 离子, 加入浓度为 1.0 M 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 24h 后, 取出膜, 提取液待测定; ②提取 8 种氧化型阴离子 (P、As、Cr、Mo、Sb、Se、V、W), 加入混合提取剂 0.2M NaOH-0.5 M H₂O₂ (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℃条件下提取 3-5h, 取出固定膜, 保存提取液待测定。
- 3) 测定: HNO₃ 提取液: Fe(II)的测定可采用比色分析方法, 其它元素的测定采

ICP-MS, 提取液需用 1-3% HNO_3 进行稀释, 同 6.4; NaOH /混合提取液: P 测定采用磷钼蓝比色法, 同 6.1.1; 其余七种阴离子利用 ICP-MS 进行测定, 测定前样品需用 1-3% HNO_3 进行稀释, 同 6.3。

- 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“DGT 提取率与扩散系数”(下载中心)。

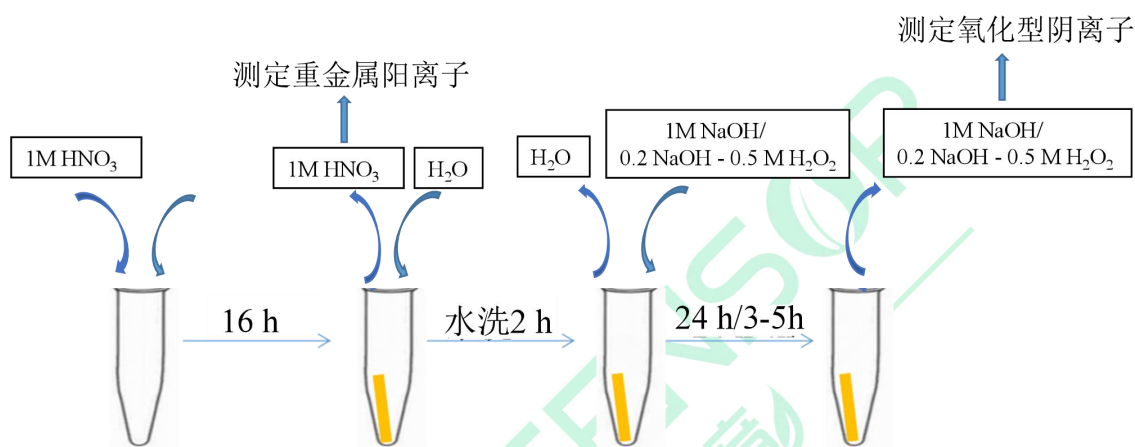


图 5 ZrO-Chelex 固定膜两步连续提取法流程示意图

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.

6.6 测定硫(S(-II))或同步测定 P、S(II)

——CID 技术与切片-提取法相结合(Ding et al., 2012)

硫 S(II)测定采用 AgI DGT, P、S(II)同步测定采用 ZrO-AgI DGT。对固定膜上 S(II)的分析采用电脑密度成像计量 (CID) 技术 (与 P 的 CID 分析过程类似), P 的分析采用切片、提取的方法。

- 1) 利用塑料镊子从 DGT 装置中取出固定膜。
- 2) 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 (沉淀面朝下),

设置分辨率为 150 dpi (相当于 0.169mm× 0.169mm) -600 dpi (相当于 0.0423 mm × 0.0423 mm) 扫描膜的正面。

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

- 4) 当使用 ZrO-AgI DGT 同时测定 P、S(II)时, 扫描后的固定膜通过切片、提取、比色的方法分析 P, 操作步骤同 6.1.1。
- 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“DGT 提取率与扩散系数”(下载中心)。

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.

6.7 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)) 进行测定, 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, 长度 20mm)。
- 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 2.0M 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 16h 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.

6.8 同步测定无机汞与甲基汞 (Hg^{2+} & CH_3Hg^+)

——固定膜切片-提取-测定(Ren et al., 2018)

利用 Tulsion® CH-95 固定膜实现对无机汞与甲基汞的同步测定，测定时是测出总汞和甲基汞的含量，差值即作为无机汞的含量。

- 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，长度 20mm）。
- 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 16h 以上，取出固定膜，保存提取液待测定。
- 3) 测定：样品需稀释后上机测定，总汞、甲基汞的测定仪器为冷原子荧光测汞仪（HG-CVAFS），无机汞=总汞-甲基汞。

总汞测定原理：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 ，吹进仪器测定荧光值；甲基汞测定原理：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），吹进仪器测定荧光值。

测定方法参考 《美国EPA 1631标准方法(E 版)》

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.