

文章编号: 0254-5357(2010)05-0593-04

地下水污染调查中水样有机组分分析质量控制

高翔云

(江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018)

摘要: 根据《地质矿产实验室测试质量管理规范》的要求, 为保证地下水污染调查中样品的准确测定, 需采取质量控制方法。文章阐述了地下水样品的前处理和测定过程的质量控制措施, 建立了地下水有机组分分析过程的质量控制流程, 确保其检测数据达到规范所允许的范围。

关键词: 地下水; 有机污染物; 质量控制

中图分类号: O213.1; P641 文献标识码: B

Quality Control of Organic Component Analysis in Groundwater Contamination Survey

GAO Xiang-yun

(Jiangsu Institute of Geological Survey, Nanjing 210018, China)

Abstract: In order to ensure the quality of analytical data of organic pollutants in groundwater contamination survey, a quality control method was developed according to "The specification of testing quality management for geological laboratories" (DZ/T 0130—2006). The article introduced some quality control measures in the process of sample pre-treatment and determination in details. And accordingly, the quality control procedure for analysis of organic pollutants in groundwater samples was established. The quality control system has been applied to the organic pollutant analysis in groundwater contamination survey with satisfactory results.

Key words: groundwater; organic pollutants; quality control

地下水是地球上最主要、分布最为广泛的水资源之一。全世界超过15亿的人口主要依靠地下水作为饮用水。然而随着人类活动的增加和社会经济的飞速发展, 地下水正遭受着越来越严重的污染, 进而对人类的正常生存生活造成很大的威胁^[1-2]。2005年全国地下水污染调查评价专项在我国启动, 旨在系统查明我国地下水水质和污染状况, 为地下水资源保护和污染防治提供科学依据^[3]。

2006年江苏省地质调查研究院测试中心通过中国地质调查局组织的地下水样品无机组分和有机组

分的考核, 成为第一批承担地下水分析测试的单位之一, 并开始承担华东地区(长江三角洲和淮河流域)部分地下水样品的检测工作。根据《地下水污染调查评价规范》的要求, 不但要建立一套简便、灵敏、准确、适于批量检测的分析方法, 而且对样品前处理和分析测试的全过程必须进行质量控制, 以确保分析数据能够准确反映水环境污染调查的现状^[4-5]。

本文主要介绍本实验室在开展全国地下水污染调查样品中有机组分分析全过程各阶段所采取的质量控制手段。

收稿日期: 2010-01-21; 修订日期: 2010-06-10

基金项目: 国土资源地质大调查地质调查工作项目——地下水污染测试技术研究项目资助(1212010634607)

作者简介: 高翔云(1979-), 女, 山东烟台人, 工程师, 从事有机分析测试工作。E-mail: gxygdp@tom.com。

1 准备工作

1.1 样品的保存

根据《地下水污染调查评价规范》^[3]的要求,挥发性有机物(VOCs)样品预先加入几滴HCl到40 mL棕色样品瓶中,存放在4℃冰柜中,14 d内测定。半挥发性有机物(SVOCs)样品采集后在4℃冰柜中存放,保存期为7 d,提取液在40 d内分析完毕^[6]。

1.2 试剂和材料的检查和处理

实验过程所用的正己烷、丙酮和二氯甲烷等均需做空白检测,取100 mL试剂直接浓缩至1 mL,上气相色谱仪测定,待测化合物的含量需小于方法检出限;用乙腈换相后,经液相色谱仪测定后多环芳烃的含量也需小于方法检出限^[7]。

实验所用空白水均取自本实验室的Milli-Q超纯水;无水Na₂SO₄于450℃在马弗炉中烘烤4 h,放入干燥器中备用;NaCl于650℃在马弗炉中烘烤4 h备用。

1.3 样品的前处理

将1 L水样转移至1 L已加30 g NaCl的分液漏斗中,并用丙酮清洗样品瓶后全部转入分液漏斗中,加入一定量的替代物(2,4,5,6-四氯间二甲苯、二丁基氯菌酸脂、三联苯、PCB 103和PCB 204)。加入50 mL正己烷,手持分液漏斗振摇,放气几次后,在振荡器上振荡10 min进行萃取。取下分液漏斗静置约10 min,直到两相分开为止,将有机相转入250 mL锥形瓶中,再向水相中加入25 mL正己烷进行第2次、第3次萃取,步骤同上。合并3次有机相,将有机相通过装有无水Na₂SO₄的干燥管脱水后收集、浓缩至1 mL,取0.5 mL用于有机氯农药和多氯联苯的测定,剩余的0.5 mL用乙腈换相后用于多环芳烃的测定。

2 结果与讨论

2.1 前处理过程

2.1.1 萃取试剂的选择

在选择萃取溶剂时,根据相似相溶的原理,既要选用能同时提取多种化合物的试剂,同时还要考虑试剂的毒性、成本和是否造成二次污染^[8-9]。因此,选用正己烷作为有机氯农药、多氯联苯和多环芳烃的提取液,而用正己烷提取有机磷化合物时,发现敌敌畏和乐果的提取效率较低,回收率(*R*)在0~33.6%(见表1);采用弱极性的二氯甲烷用来提取

有机磷化合物,回收率在67.9%~113.0%(表2)。

表1 正己烷提取有机磷化合物的回收率

Table 1 Recovery tests for organic phosphorus compounds with hexane extraction

化合物	回收率 <i>R</i> /%					
	1	2	3	4	5	6
敌敌畏	24.0	22.2	33.6	27.2	27.9	25.4
乐果	-	-	-	-	-	-
甲基对硫磷	83.3	76.8	82.8	80.2	87.8	82.4
马拉硫磷	89.4	80.9	91.2	90.5	99.8	92.1
对硫磷	85.0	78.7	83.8	82.4	90.3	84.1

表2 二氯甲烷提取有机磷化合物的回收率

Table 2 Recovery tests for organic phosphorus compounds with dichloromethane extraction

化合物	回收率 <i>R</i> /%					
	1	2	3	4	5	6
敌敌畏	113.0	94.2	106.0	96.0	102.0	84.2
乐果	95.8	87.8	94.0	76.7	84.8	67.9
甲基对硫磷	100.0	93.0	98.0	86.1	93.4	80.4
马拉硫磷	102.0	95.4	104.0	87.9	95.9	80.9
对硫磷	101.0	92.5	99.4	86.2	93.7	80.5

2.1.2 乳化现象的消除

如果样品中含有悬浮物或沉淀等杂质,为了防止在萃取过程中发生乳化现象,首先要将样品过滤后再进行萃取。若萃取时发生乳化现象,可向水样中加入一定量的Na₂SO₄溶液,当乳化现象较严重的时候,可以加入几滴甲醇或将水样进行冷冻或离心处理。

2.1.3 样品浓缩的改进

浓缩是样品前处理的一个重要步骤,传统方法主要是采用旋转蒸发浓缩至小体积后用氮吹仪氮吹至1 mL。由于旋转蒸发是采用抽真空水浴加热旋转浓缩的方式,低沸点的化合物损失很大,而且效率低,无法满足大批量样品的处理要求。因此本实验室引进了Labconco公司的样品快速蒸发系统,该仪器是完全封闭式,具有涡旋振动、干热式加热、微处理器程序控制、耐腐蚀材质及自动终点控制,蒸发浓缩速率非常高。表3结果可以看出,回收率大大提高。快速蒸发系统缩短了样品的处理时间,大大提高了工作效率。

2.1.4 净化

当样品很脏、颜色很深时,就需要对样品进行

表3 两种仪器浓缩后替代物的回收率

Table 3 Recovery tests of surrogate compounds by different concentrators

快速蒸发仪回收率 $R/\%$			旋转蒸发仪回收率 $R/\%$		
样品 编号	2,4,5,6-四 氯间二甲苯	二丁基氯 菌酸酯	样品 编号	2,4,5,6-四 氯间二甲苯	二丁基氯 菌酸酯
1	69.6	93.5	7	78.4	93.0
2	56.9	106	8	81.3	93.2
3	37.7	92.6	9	100	92.0
4	60.0	115	10	82.8	94.1
5	47.1	97.2	11	87.3	94.2
6	46.3	111	12	105	102

净化。针对目标化合物的不同,采用两种净化方式,有机氯农药和多氯联苯用弗罗里硅土装填层析柱净化,多环芳烃用硅胶填柱净化。具体步骤为:①活化,用25 mL正己烷预洗后,用5 mL正己烷-丙酮混合溶液(体积比8:2)淋洗以去除干扰物质;②上样,将提取浓缩液全部转移至已活化的层析柱上,待液面降至距离固相表面1 mm时关闭活塞,弃去洗出液;③淋洗,加入25 mL正己烷-丙酮(体积比8:2)淋洗液淋洗,收集淋洗液,用高纯氮气吹至近干,用正己烷定容至1 mL供气相色谱测定。

2.2 测定过程

2.2.1 气相色谱进样口的检查

由于GC的进样口污染后,目标化合物中的 p,p' -DDT和异狄氏剂容易降解,从而导致测定结果不准确,因此在每批样品测定之前,用 p,p' -DDT和异狄氏剂标准溶液检查GC的进样口,使DDT到DDE、DDD的降解以及异狄氏剂到异狄氏醛、异狄氏酮的降解均不超过15%。如果降解过多,需要进行进样口清洁或者惰性化处理^[10]。取下的衬管在450℃马弗炉烘烤3 h后置于5%的二甲基硅烷试剂中浸泡过夜,取出后用甲醇清洗多次,晾干,密封保存。

2.2.2 样品的定性和定量

采用外标法对待测组分进行定量分析,采用与标准组分保留时间相比较的方式对待测组分进行定性分析。当实际样品含量较高时则需要用双柱或者质谱进一步确认。有机氯农药和多氯联苯标准样品的谱图如图1和图2所示。

3 实际水样的质量控制

按照《地下水污染调查评价规范》^[3]样品分析质量控制技术的要求,建立了有机组分检测整个流

程的质量控制,即每20个样品(不足20个样品按20个样品处理)为一批,每批样品至少包括一个实验室空白、一个实验室空白加标、一个平行样、一个基体加标、一个现场空白、一个现场加标和一个实时监控样,并且所有样品萃取前都要加入替代物以检查样品的前处理效果。

以2008年为例,江苏省地质调查研究院承担了江苏地区地下水污染调查评价(长江三角洲和淮河流域)样品31个批次和35个批次,共862组和773组,全部在规定时间内完成了分析测试任务,质量控制合格率均大于98.4%(表4)。

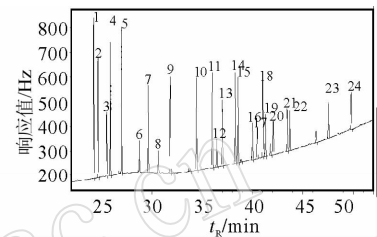


图1 DB-5色谱柱测定有机氯农药和多氯联苯标准色谱图

Fig. 1 Chromatogram of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls standards with DB-5 column
出峰顺序:1- α -HCH; 2-六氯苯; 3- β -HCH; 4- γ -HCH; 5- δ -HCH; 6-PCB 28; 7-七氯; 8-PCB 52; 9-艾氏剂; 10-环氧七氯; 11-顺式氯丹; 12-PCB 101; 13-反式氯丹; 14- p,p' -DDE; 15-狄氏剂; 16-异狄氏剂; 17-PCB 118; 18- p,p' -DDD; 19- o,p' -DDT; 20-PCB 153; 21- p,p' -DDT; 22-PCB 138; 23-PCB 180; 24-灭蚊灵。

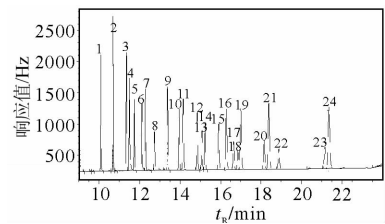


图2 DB-1701色谱柱测定有机氯农药和多氯联苯标准色谱图

Fig. 2 Chromatogram of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls standards with DB-1701 column

出峰顺序:1-六氯苯; 2- α -HCH; 3- γ -HCH; 4-PCB 28; 5-七氯; 6-PCB 52; 7-艾氏剂; 8- β -HCH; 9- δ -HCH; 10-环氧七氯; 11-PCB 101; 12-顺式氯丹; 13-反式氯丹; 14- p,p' -DDE; 15-狄氏剂; 16-PCB 118; 17-异狄氏剂; 18- o,p' -DDT; 19-PCB 153; 20- p,p' -DDD; 21-PCB 138; 22- p,p' -DDT; 23-灭蚊灵; 24-PCB 180。

表4 质量控制合格率

地点	实验室空白		实验室空白加标		实验室平行样		替代物回收率	
	VOCs	SVOCs	VOCs	SVOCs	VOCs	SVOCs	VOCs	SVOCs
长江三角洲	100.0	100.0	98.7	98.5	98.4	99.0	98.6	98.7
淮河流域	100.0	100.0	98.8	98.6	98.8	99.3	98.5	99.5

自2005年开展全国地下水污染调查项目以来,本实验室经过3年的摸索和改进,在做好方法配套方案的同时,积极地采用先进的技术提高工作效率和质量控制手段,承担的任务不断加大,所得数据的可靠性也在不断提高。目前不但能按时完成大批量的任务,同时也能保证所得数据的准确可靠。相关数据列于表5。

表5 2006—2008年相关数据列表

年份	地点	数量(组)	空白加标回收率 R/%	替代物回收率 合格率/%
2006年	长江三角洲	23	85.0	51.2
	淮河流域	89	83.3	60.5
2007年	长江三角洲	105	98.1	87.6
	淮河流域	109	97.1	93.9
2008年	长江三角洲	862	98.5	98.7
	淮河流域	773	98.6	99.5

4 参考文献

- [1] 戴向前,刘昌明,李丽娟.我国农村饮水安全问题探讨与对策[J].地理学报,2007,62(9):907-912.
- [2] 姜建军,文冬光.合理开发利用地下水缓解水资源紧缺状况[C].中国水利杂志专家委员会会议暨节水型社会建设高层论坛专辑,2005:36-39.
- [3] 中国地质调查局.地下水污染调查评价规范(1:50000-1:250000)[S].2006.
- [4] US EPA Method 8081 A, Organochlorine pesticides by gas chromatography[S].
- [5] US EPA Method 8310, Polynuclear aromatic hydrocarbons[S].
- [6] 国家环保总局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002:554-555.
- [7] 李松,饶竹,宋淑玲.全国地下水调查中12种半挥发性必检组分的测定[J].岩矿测试,2008,27(2):91-94.
- [8] 傅彦斌.环境有机污染物分析中常用的前处理技术[J].福建环境,2002,19(1):40-41.
- [9] 孙剑辉,冯精兰,孙瑞霞.水体有机污染物分析的研究进展[J].中国环境监测,2003,19(6):58-61.
- [10] DZ/T 0130-2006,地质矿产实验室测试质量管理规范[S].

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《分析测试学报》

国内刊号: CN 44-1318/TH
国际标准刊号: ISSN 1004-4957

邮发代号: 46-104
国外代号: BM 6013

国际刊名代码 CODEN: FCEXES
广告经营许可证: 440000100186

《分析测试学报》是由中国分析测试协会、中国广州分析测试中心共同主办的全国性学术刊物,中文核心期刊。刊登质谱学、光谱学、色谱学、波谱学、电化学、电子显微学等方面的分析测试新理论、新方法、新技术的研究成果,介绍新仪器装置及在生物、医药、化学化工、商检、食品检验等方面实用性强的实验技术。适合科研院所、高等院校、检测机构、医药、卫生以及厂矿企业分析测试工作和管理人员阅读。

经过多年的发展,本刊已成为国内知名的化学类核心期刊。2006年,影响因子在全国分析学科刊物排名中列第1名,被引频次每年递增约30%,稿源丰富,基金论文比超过70%。近几年,本刊刊发的论文被CA《美国化学文摘》收录率达94%,2006年引文频次在CA千种表中中国部分中列第38名,并被国际上其他知名的数据库如日本科《技文献速报》、俄罗斯《文摘杂志》、英国《分析文摘》(AA)、《质谱公报》等收录。在《中文核心期刊要目总览》2008年版的化学类期刊列第10位;进入由全国8000种期刊遴选出的500种科技期刊组成的“中国科技期刊精品数据库”;中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)统计刊源;中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊);《中国科学引文数据库》来源期刊;中国期刊全文数据库(CJFD)收录期刊;《中国核心期刊(遴选)数据库》收录;《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊;《中国期刊网》全文收录期刊;《中国学术期刊文摘(中、英文版)》收录为源期刊等。

本刊为月刊,国内外公开发行。大16开,单价:12.00元/册,全年144元。请在全国各地邮局订阅。未在邮局订到者可直接向本编辑部补订。

补订办法:请从邮局汇款至广州市先烈中路100号《分析测试学报》编辑部(邮编510070)

写明订户单位、详细地址、邮编、收刊人姓名及补订份数(全年或某期)。

电话:(020)87684776或37656606 E-mail: fxcxb@china.com

网址: http://www.fxcxb.com(可在线投稿)