

地下水中有有机污染物分析质量控制研究

高孝礼, 杨敏娜, 高翔云

(江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018)

摘要:建立了水中 96 种有机化合物的分析配套方案, 包括吹扫捕集—气相色谱质谱法测定水中挥发性有机化合物, 气相色谱火焰光度检测器测定水中有机磷农药, 气相色谱电子捕获检测器测定水中有机氯农药和多氯联苯, 高效液相色谱—二极管阵列—荧光检测器联用测定水中多环芳烃。方法检出限满足中国地质调查局《地下水污染调查评价规范》的要求。同时对样品测试中质量控制方法进行研究, 制定了一套行之有效的质量控制方案, 质量控制结果满意。

关键词:地下水; 有机污染物; 分析方法; 质量控制

中图分类号: P574.2; P641.3

文献标识码: A

文章编号: 1674-3636(2009)02-0160-04

0 引言

地下水是水资源的重要组成部分, 对支持我国经济社会发展具有非常重要的作用。目前, 全国总供水量的近 20% 来自地下水。但近 20 年来, 由于城市生活垃圾和工业“三废”等的不合理处置, 农业上农药、化肥的大量使用, 全国地下水污染状况日趋加重。根据国土资源部门长期地下水监测资料、两轮全国地下水资源评价(1981~1984, 1999~2002)结果, 以及 1999 年以来开展的北京地区、长江三角地区、淮河流域地下水污染调查评价结果, 初步显示我国地下水污染范围日益扩大, 水质整体下降。

目前, 已发现地下水中有有机污染物竟达 184 种, 这些污染物对人类健康和生态平衡构成了严重威胁。经过 20 多年的努力, 我国环境中有机污染物分析方法以及痕量有机物富集技术都取得了明显的进步。近年来气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)、气相色谱-质谱联用(GC-MS)和液相色谱-质谱联用(LC-MS)技术在有机物分析领域获得了广泛的应用。但是, 有关痕量有机物分析过程中的质量控制和质量保证, 国内报道相对较少。笔者主要

从有机污染物分析方法和质量控制技术方面进行了研究。

1 地下水中有有机污染物分析方法

主要借鉴国家标准 GB/T 5750—2006 等, 并参考 EPA 标准方法, 结合实验室的仪器配置, 形成了一整套分析地下水的方案。

1.1 挥发性有机污染物

共进行了 52 种挥发性有机污染物的分析实验。52 种挥发性有机污染物: 氯乙烯; 1,1-二氯乙烯; 二氯甲烷; 反,1,2-二氯乙烯; 1,1-二氯乙烷; 顺,1,2-二氯乙烯; 2,2-二氯丙烷; 溴氯甲烷; 三氯甲烷; 1,1,1-三氯乙烷; 1,1-二氯丙稀; 四氯化碳; 苯; 1,2-二氯乙烷; 三氯乙烯; 1,2-二氯丙烷; 二溴甲烷; 溴二氯甲烷; 甲苯; 1,1,2-三氯乙烷; 四氯乙烯; 1,3-二氯丙烷; 二溴一氯甲烷; 1,2-二溴乙烷; 氯苯; 1,1,1,2-四氯乙烷; 乙苯; 对、间二甲苯; 邻二甲苯; 苯乙烯; 溴仿; 异丙苯; 1,1,2,2-四氯乙烷; 溴苯; 1,2,3-三氯丙烷; 正丙苯; 2-氯甲苯; 1,3,5-三甲苯; 4-氯甲苯; 叔丁苯; 1,2,4-三甲苯; 仲丁苯; 间二氯苯; 对异丙基甲苯; 对二氯苯; 正丁苯; 邻二氯苯; 1,2-二溴-3-氯丙

收稿日期: 2008-12-25; 修订日期: 2009-02-16; 编辑: 侯鹏飞

基金项目: 江苏平原地区(淮河流域)地下水污染调查评价(编号 1212010634504); 江苏地区(长江三角洲)地下水污染调查评价(编号 1212010634402)

作者简介: 高孝礼(1962—), 男, 江苏新沂人, 高级工程师, 长期从事实验测试与管理工作。

烷;1,2,4-三氯苯;六氯丁二烯;萘;1,2,3-三氯苯。

参照采用 EPA524.2 方法:吹扫捕集气相色谱质谱法。

1.2 有机氯农药和多氯联苯同时测定

进行 16 种有机氯农药和 8 种多氯联苯的同时分析测定实验。

16 种有机氯农药:六氯苯; α -六六六; β -六六六; γ -六六六; δ -六六六;p,p'-DDE;p,p'-DDD;o,p'-DDT;p,p'-DDT;七氯;艾氏剂;环氧七氯; β -氯丹; α -氯丹;狄氏剂;异狄氏剂。

8 种多氯联苯:PCB15;PCB28;PCB52;PCB101;PCB118;PCB153;PCB138;PCB180。

参照采用 EPA8081B 和 EPA8082A 方法:气相色谱法。

1.3 有机磷农药

进行 5 种有机磷农药的分析测定实验。

5 种有机磷农药:敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷。

参照采用 EPA8141A 方法:气相色谱法。

1.4 多环芳烃

进行 16 种多环芳烃的分析测定实验。

16 种多环芳烃:萘,二氢萘,萘,芴,菲,蒽,荧蒽,芘,苯并(a),蒽,屈,苯并(b)荧蒽,苯并(k)荧蒽,苯并(a)芘,二苯并(a,h)蒽,苯并(g,h,i)芘,茚并(1,2,3-c,d)芘。

参照采用 EPA8310 方法:高效液相色谱法。

2 实验内容

2.1 样品前处理

2.1.1 挥发性有机化合物 将一定量的标准物质加入纯水中,混和均匀转移到 40mL 标准进样瓶,放到吹扫捕集自动进样器上自动注入吹脱捕集装置中,最后进行 GC-MS 分析。

2.1.2 半挥发性有机化合物 量取 1L 水样,并用 25mL 丙酮清洗样品瓶后全部转入到 1L 的分液漏斗中,并向其中加入一定浓度的替代物标准样品,再加入 30g NaCl 和 50mL 正己烷,在振荡器上振摇 20min 进行萃取。取下分液漏斗静置后,将有机相转入 250mL 梨形瓶中,再向水相中加入 25mL 正己烷进行第 2 次、第 3 次萃取,步骤同上。合并 3 次有机相,有机相通过装有 3g 无水硫酸钠的干燥管脱水。

将全部提取液在旋转蒸发器上浓缩至约 3mL,转移到试管中, N_2 吹扫浓缩至 1mL,备气相色谱分析。

有机磷农药测定,萃取溶剂使用二氯甲烷。多环芳烃提取液在旋转蒸发器上浓缩至约 3mL,转移到试管中定容至 1mL,加入乙腈 2mL, N_2 吹扫浓缩至 1mL,如此反复 2 次,最后用乙腈定容到 1mL,上 HPLC 测定。

2.2 质量控制技术参数实验

有机组分分析质量控制的目的是将分析工作中的误差减小到可接收的程度,以获得准确可靠的检测结果。分析质量控制是发现和控制分析过程产生误差的来源,用以控制和减小误差的措施。分析质量控制过程是通过对有证标准物质的检测结果的偏差来评价分析工作的准确度;通过对有证标准物质(或样品)重复测定的偏差来评价分析工作的精密性;通过空白值来评价分析系统是否存在污染等。笔者根据地下水样品实际分析过程,遵循相应的质量规范和技术标准,深入开展相应的质量控制关键要素研究,制定了以下质量控制方案。

2.2.1 准确度实验 ①方法空白实验:要求每一分析批次(少于 20 个样品)至少进行全流程空白 1 次,空白值要求低于检出限。如果空白受到污染,对于样品结果接近污染空白值时,应重新分析样品;如果没有足够的样品重复分析,分析结果可以报出,但在检测报告和质量控制报告中必须注明空白污染值。对于样品结果显著高于污染空白值,比如样品结果高于空白值 20 倍,样品结果可以正常报出。

②方法空白加标实验:要求每一分析批次至少进行空白样品加标回收 1 次。回收率控制限为 VOC:70% ~ 130%;SVOC:65% ~ 130%。

③替代物:替代物是指在化学组成、萃取和色谱行为方面与待测物相类似的一类有机化合物,它在环境样品中一般不存在。对于不同的待测化合物选取不同的替代物,具体如下。

挥发性有机化合物:二溴氟甲烷,1,2-二氯乙烷-d4,甲苯-d8,4-溴氟苯;有机氯农药类:2,4,5,6-四氯间二甲苯,二丁基氯菌酸酯;多氯联苯:PCB103,PCB204;多环芳烃:对三联苯-D14。

替代物回收率控制限:VOCs:70% ~ 130%;SVOCs:65% ~ 130%(2,4,5,6-四氯间二甲苯 60% ~ 130%)。

④基质加标:在测定样品的同时,于同一样品的

子样中加入一定量的标准物质进行测定,将其测定结果扣除样品的测定值,以计算回收率。用于定量评价测试结果的准确度。

⑤现场空白加标:取一定量的被测定化合物的标准溶液,加入到 1 份空白水样中,然后按采样要求处理,同时送实验室分析。获得的分析结果与实验室加标样对比,以掌握测定参数在采样、运输过程中的准确度变化情况。

⑥实时监控:每一分析批次(<20 个)进行 1 次监控样品(由国家地质实验测试中心提供)分析,并将数据及时提交国家地质实验测试中心,反馈结果符合要求,才能进行下一批次样品的分析,否则停止不合格项目的检测,实验室自查自纠,纠正材料报主管部门确认后恢复该项目检测工作。

2.2.2 方法的精密度实验 ①方法精密度:进行 5 组~7 组平行实验,计算测定结果的相对标准偏差 RSD(要求 $RSD < 30\%$),被测组分的回收率在 70%~130% 范围内。

②实验室重复样:要求每一分析批次(<20 个)至少进行平行样分析 1 次,结果要求如下。

VOC:浓度 ≤ 3 倍检出限,偏差 $< 80\%$;浓度 > 3 倍检出限,偏差 $\leq 40\%$ 。

SVOC:浓度 ≤ 3 倍检出限,偏差 $< 100\%$;浓度 > 3 倍检出限,偏差 $\leq 50\%$ 。

2.2.3 方法检出限实验 以 5 组~7 组平行实验的测定结果进行计算,方法检出限计算公式为:

$$MDL = S \times t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)} \quad (1)$$

式(1)中, $n=7$, $t=3.14$; $n=5$, $t=3.75$ 。

3 结果与讨论

3.1 精密度

对挥发性有机化合物浓度为 $0.4\mu\text{g/L}$ ~ $2.0\mu\text{g/L}$,进行 7 组平行实验,52 种目标化合物测定结果的相对标准偏差为 1.48% ~ 8.59% 。

对有机氯农药和多氯联苯浓度为 20.0ng/L ,进行 5 组平行实验,得到测定结果的相对标准偏差为 3.11% ~ 9.41% 。

对有机磷农药浓度为 50.0ng/L ,进行 5 组平行实验,得到测定结果的相对标准偏差为 1.40% ~ 5.61% 。

对多环芳烃浓度为 10.0ng/L ~ 200ng/L ,进行 7

组平行实验,得到测定结果的相对标准偏差为 2.17% ~ 9.74% 。

每个被测组分的相对标准偏差均小于 10%,满足《地下水污染调查评价规范》的要求。

3.2 准确度

对挥发性有机化合物进行 3 种浓度的加标实验,得到的回收率结果如下。低浓度样品(加标浓度 $0.4\mu\text{g/L}$ ~ $2.0\mu\text{g/L}$)回收率为 92.0% ~ 106% ;中浓度样品(加标浓度 $10.0\mu\text{g/L}$ ~ $20.0\mu\text{g/L}$)回收率为 90.7% ~ 121% ;高浓度样品(加标浓度 $10.0\mu\text{g/L}$ ~ $20.0\mu\text{g/L}$)回收率为 98.0% ~ 104% ,替代物回收率为 88.2% ~ 103% 。

对有机氯农药和多氯联苯进行 5 组平行实验,加标浓度为 20.0ng/L ,标准添加回收率结果为 81.6% ~ 113% 。有机氯农药替代物回收率结果为 74.2% ~ 99.9% ,多氯联苯替代物回收率结果为 88.3% ~ 101% 。

对有机磷农药进行 5 组平行实验,加标浓度为 50.0ng/L ,标准添加回收率为 94.1% ~ 102% 。

对多环芳烃进行 7 组平行实验,加标浓度为 10.0ng/L ~ 200ng/L ,标准添加回收率为 89.5% ~ 113% 。替代物回收率结果为 90.6% ~ 101% 。

每个被测组分的标准添加回收率均在 80% ~ 120% ,替代物能够反映目标化合物在预处理过程中的损失和玷污程度,满足《地下水污染调查评价规范》的要求。

3.3 检出限

挥发性有机化合物的检出限为 $0.02\mu\text{g/L}$ ~ $0.5\mu\text{g/L}$,有机氯农药和多氯联苯的检出限为 $0.002\mu\text{g/L}$,有机磷农药的检出限为 $0.005\mu\text{g/L}$ ~ $0.01\mu\text{g/L}$,多环芳烃的检出限为 $0.002\mu\text{g/L}$ ~ $0.01\mu\text{g/L}$ 。满足《地下水污染调查评价规范》的要求。

3.4 质量控制方案实际应用

采用此套分析方法测试了共 9 个批次 148 组地下水样品,采用上述规定样品测试的质量控制结果统计如下。

①实验室空白:VOCs:合格率 100%;SVOCs:合格率 100%。

②实验室空白加标回收:VOCs:合格率 100%;SVOCs:合格率 98.3%。

③重复样:SVOCs:合格率 95.2%。

④替代物:VOCs:合格率 99.8%;SVOCs:合格

率 98.2%。

⑤实施监控:VOCs:合格率 100%;SVOCs:合格率 100%。

应用以上质量控制技术,能够有效地对日常分析进行监控,从而保障分析结果的准确性。

4 结 语

通过研究,建立的水中 96 种有机化合物的分析配套方案,适用于中国地质调查局地下水污染调查评价项目,同时满足中国地质调查局《地下水污染调查评价规范》中的有关要求。分析结果准确可靠,质量控制方案合理可行。

5 致 谢

衷心感谢国家地质实验测试中心在地下水调查评价样品测试中给予的指导和帮助。

参考文献:

[1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第 4 版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.

[2] 江桂斌. 环境样品前处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.

[3] 胡冠九. 美国环境有机污染物检测中的质量控制技术[J]. 环境监测管理和技术,2003,15(6):44-46.

[4] 文东光,林良俊,孙继朝,等. 区域性地下水有机污染物调查与评价方法[J]. 中国地质,2008,35(5):814-819.

[5] EPA Method 8270C, Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)[S].

[6] EPA Method 8310, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons [S].

[7] EPA Method 8081B, Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography[S].

[8] EPA Method 8082, Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Gas Chromatography[S].

[9] EPA Method 8041, Phenols by Gas Chromatography[S].

[10] EPA Method 8141A, Organophosphorus Compounds by Gas Chromatography:Capillary Column Technique[S].

[11] Method 524. 1, VOC-by Purge & Trap/Packed Column GC/MS[S].

[12] EPA Method 8260B, Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spec-trometry (GC/MS) [S].

[13] DD2008-01, 地下水污染调查评价规范[S].

Study on quality control of analysis for organic contaminants in groundwater

GAO Xiao-li, YANG Min-na, GAO Xiang-yun

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

Abstract: The quantitative methods were developed to measure 96 organic contaminants in groundwater. The VOCs were analyzed by P&T-GC-MS, the OCPs and PCBs were analyzed by GC-ECD, the OPPs were analyzed by GC-FPD, and the PAHs were analyzed by HPLC-DAD-FLD. The detection limit met the requirements designated by China Geological Survey. And quality control method was also discussed in details in the text.

Keywords: Groundwater; Organic contaminants; Analysis methods; Quality control