



地表水环境质量标准 **109**项 全分析技术难点研究

DIBIAOSHUI HUANJING ZHILIANG BIAOZHUN 109XIANG

■ QUANFENXI JISHU NANDIAN YANJIU

陈 斌 王业耀 主编



化学工业出版社



地表水环境质量标准 109 项 全分析技术难点研究

DIBIAOSHUI HUANJING ZHILIANG BIAOZHUN 109XIANG ■

■ QUANFENXI JISHU NANDIAN YANJIU

陈 斌 王业耀 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书围绕地表水 109 项全分析的技术难点开展研究, 主要包括样品采集与保存、样品前处理、分析测试、质量保证和质量控制措施等方面存在的技术问题与实际操作经验。

本书可供环境监测技术人员阅读参考, 也可供高等院校相关专业师生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

地表水环境质量标准 109 项全分析技术难点研究/陈斌, 王业耀主编. —北京: 化学工业出版社, 2012. 12
ISBN 978-7-122-15984-7

I. ①地… II. ①陈… ②王… III. ①地面水-水环境质量评价-文集 IV. ①X824-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 283584 号

责任编辑: 王 斌 邹 宁 徐 娟
责任校对: 边 涛

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市万龙印装有限公司
880mm×1230mm 1/16 印张 26½ 字数 901 千字 2013 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 198.00 元

版权所有 违者必究

《地表水环境质量标准109项全分析技术难点研究》

编写委员会

主 编： 陈 斌 王业耀

副主编： 滕恩江 吕怡兵 宫正宇

编 委：（按姓氏笔画排序）

王 超 王业耀 王玲玲 卢 益

邢冠华 吕怡兵 刘劲松 许秀艳

张 迪 张霖琳 陈 烨 陈 斌

陈素兰 宫正宇 袁 懋 徐晓力

程 洁 谭 丽 滕恩江

前言 FOREWORD

环境水体是人类赖以生存的必需要素之一，水体质量的好坏直接关系到人类的身体健康甚至是生命安全。随着社会经济的发展和公众环保意识的增强，公众对饮用水水质的关注度越来越高，国家也逐步提高了对饮用水源水质质量的检测要求。

《地表水环境质量标准》(GB/T 3838—2002) 针对江河、湖泊、运河、渠道、水库等具有使用功能的地表水水域，规定了水环境质量的控制项目及限值，总共涉及 109 个监测项目，这些分析项目均已纳入到地级以上城市的日常环境监测工作中。各地环境监测站地表水环境质量标准 109 项全分析能力的建设，直接关系到水质的有效监测以及环境管理部门的科学决策。

现行《地表水环境质量标准》已颁布 10 年，配套的检测技术与方法在实际工作中逐渐暴露出了一些问题。例如，一些项目如丁基黄原酸、四乙基铅、甲基汞等的检测方法操作步骤繁琐、不易掌握或使用到剧毒试剂等。另外，随着分析技术和仪器设备的发展，分析方法也需要相应发展，以更好地满足实际监测工作的需要。

近年来，各相关部门为解决地表水环境质量监测中面临的技术难点问题做了大量研究、方法优化与分类整合工作。为交流经验，全面提升全国各级监测站地表水环境质量监测能力，特别是集中式生活饮用水水源地监测技术水平，现将地表水环境质量标准 109 项全分析技术难点研究最新成果集结出版。本书所涉及的内容主要包括样品采集与保存、样品前处理、分析测试、质量保证和质量控制措施等方面存在的技术问题与解决方法，常规项目、补充项目与特定项目分析测试经验，现代分析技术在 109 项全分析中的应用。

希望本书的出版能为环境监测技术人员提供一个良好的交流研讨平台，同时促进各级环境监测站的技术转型。

由于时间、水平所限，书中难免存在不当之处，敬请各位读者批评指正。

本书的出版得到了水专项《水环境质量监测技术方法研究》课题的资助，特此感谢。

编委会
2012 年 12 月

目录 CONTENTS

地表水环境质量标准109项全分析技术难点研究

第一章 地表水 109 项全分析及常规指标技术难点研究

001

地表水环境标准中存在的问题及有机物分析方法浅析	王伟, 田娟, 王秀梅, 张欣荣	2
地表水特定项目前 35 项检测技术优化方案	范磊, 周华俏, 黄可尊, 何日安	6
地表水特定项目优化检测技术研究	杨丽莉, 胡恩宇, 王美飞, 刘晶, 吴丽娟	12
地表水环境质量标准 109 项全分析之技术方法现状与能力建设需求	吕怡兵	20
对地表水项目基本项目监测的几点思考	张瑜龙, 皮宁宁, 郑璇, 李莉	24
地表水重金属监测的样品前处理方法探讨	张霖琳	29
优化整合地表水环境质量标准分析方法	史礼貌	33
浅谈地表水 109 项能力建设之人员和设备	吴辉	38
地表水环境质量标准 109 项控制项目 QA /QC 体系的不足及建议	戴秀丽, 李莎, 孙晓斌, 王蕾	41
pH 值对两种氨氮测定方法的影响	唐颖, 刘子健, 陈贺	45
地表水中氨氮测定的影响因素研究	王广华	47
过滤材质对氨氮测定空白的影响研究	刀谓, 滕恩江, 许人骥	49
流动注射分析法与分光光度法测定水中氨氮的比较	张星星	51
酸式滴定法测定高锰酸盐指数标准样品影响因素分析	芦金徽, 叶丹, 杨光	56
地表水中高锰酸盐指数测定结果准确性影响因素的探讨	周莺, 余莉萍, 陈同军	61
重铬酸盐指数法测定 COD_{Cr} 过程中氯离子干扰的疑问和探讨	陈磊	64
实验室 COD 分析常见问题的探讨	崔保红	67
测定地表水中黄磷的分光光度法研究	冯小红, 曾维东	70
测定水和废水中黄磷的方法探讨	孙金丽, 史震宇, 蔡熹	72
钼-锑-抗分光光度法测定水中黄磷的方法研究	于海斌, 于建钊, 朱红霞, 滕恩江	75
分光光度法测定水中活性氯的方法研究	王玲玲, 王媛媛, 李丹	77
离子色谱法同时测定饮用水中九种无机阴离子	杨丽丽, 冯媛, 周静博, 高远, 杨志杰, 郭琳, 吕丽萍	82
固定底物酶底物法替代多管发酵法测定粪大肠菌群的可行性探讨	曾嵘, 王博, 陈红雨, 王妍	88
样品保存条件对地表水微生物学监测结果的影响	汤琳, 李振范, 张锦平	90
地表水中粪大肠菌群测试的质量保证和质量控制探讨	陈红雨, 王博, 王妍, 曾嵘, 张燕	95
地表水中微生物监测的质量控制要求	汤琳, 李备军, 王向明, 张锦平	98

第二章 地表水 109 项有机分析技术难点研究

103

GC-MS 在环境监测中的应用	邓力	104
液相色谱及液质联用技术在环境分析中的应用	张蓓蓓, 章勇, 赵永刚	110

吹扫捕集-气相色谱法测定水中乙醛、丙烯醛和丙烯腈的方法研究	龙加洪, 谭菊, 王燕, 吴银菊, 许雄飞	117
水中乙醛、丙烯醛和丙烯腈三种测定方法的对比研究	吴银菊, 龙加洪, 许雄飞, 丁庆云, 瞿白露, 庄琼华	122
吹扫捕集-气相色谱法测定水中的乙醛和丙烯醛	谭菊, 王燕, 许雄飞, 吴银菊, 李晶	124
乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶顶空-气相色谱检测方法研究	李世刚, 胡平, 李振宇, 赵世民, 钟明霞	126
顶空-气相色谱法与吹扫捕集-气质联用法测定水中乙醛、丙烯醛、丙烯腈、吡啶的方法比较	靳伟, 姜建彪, 朱高云, 高远, 冯媛, 杨丽丽, 周静博	130
顶空-气相色谱-离子阱质谱法测定地表水中的乙醛、丙烯醛、丙烯腈和松节油	吕桂宾, 侯晓玲, 屈秋, 陈勇	134
顶空气相色谱法测定水中吡啶方法改进研究	吴鹏, 於香湘, 缪建军	138
直接进样液相色谱-三重四级杆质谱法测定水中吡啶	侯晓玲, 韩春元, 陈勇, 屈秋	140
气相色谱法测定水中环氧氯丙烷的方法比较研究	王燕, 许雄飞, 丁庆云	144
吹扫捕集/气相色谱/质谱法间接测定水中三氯乙醛	区晖, 杨萍, 周志洪, 吴清柱	146
地表水环境质量标准中 10 种卤代烃分析方法的优化	许雄飞, 龙加洪, 王燕, 谭菊, 吴银菊	148
分散液-液微萃取-气相色谱/质谱联用法测定饮用水中氯苯类化合物	周志华, 李志刚, 张俊琼, 何龙, 李少艾, 钟伟通	150
地表水环境质量标准中有机物特定项目吹脱-捕集-气相色谱/质谱联用检测方法研究	胡平, 李振宇, 赵世民, 钟明霞, 李世刚	154
吹扫捕集和气相色谱-质联用测定水中 26 种挥发性有机物	瞿白露, 许雄飞, 陈军, 王燕, 吴银菊	162
固相微萃取法同时分析饮用水源水中 54 种挥发性有机物	赖永忠, 张红, 郭岩	164
水中多类 VOCs 测定的主要影响因素及难点浅析	王荟, 胡冠九, 穆肃, 陈素兰, 章勇	167
气相色谱法同时测定地表水中硝基苯类和氯苯类化合物	张欢燕, 吴诗剑, 刘鸣, 李冰清	172
SPME-GC 同时测定地表水环境质量标准特定项目中硝基苯类和氯苯类化合物	黄卫, 万群, 符哲, 连花, 周泓, 刘小艳	174
液-液小体积萃取气相色谱法快速测定水中的硝基苯类及氯苯类化合物	范磊, 周华俏, 何日安, 黄可尊	177
毛细管气相色谱法快速测定水中痕量硝基苯类化合物	何立志, 罗娟, 罗蓉	182
固相萃取-高效液相色谱法测定水中硝基苯含量	王福军, 匡丽, 雷军	183
高效液相色谱对地表水中硝基氯苯类化合物的测定	董黎静, 章霖之, 戴玄吏, 余益军	185
地表水中半挥发性有机物的固相萃取 GC-MS 方法研究	叶伟红, 潘荷芳, 刘劲松, 王静, 钟光剑	189
气相色谱-三重四极杆质谱法测定水中半挥发性有机物	陈勇, 陈贺	192
地表水 109 项中 SVOCs 和 VOCs 测定的影响因素和注意事项	穆肃, 王荟, 陈素兰, 章勇, 杨雪	197
超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用法测定水中的阿特拉津	顾海东, 尹燕敏	207
直接进样法液相色谱-三重四级杆质谱法测定水中甲萘威	陈勇, 王妍, 屈秋, 刘洁	210
液液萃取-高效液相色谱法同时测定水中甲萘威和阿特拉津	冯媛, 杨丽丽, 周静博, 高远, 杨志杰, 吕丽萍, 郭琳	214
固相萃取-超高压液相色谱-串联质谱法测定水中痕量的呋喃丹、甲萘威和阿特拉津	何书海, 陈表娟	216
水中甲萘威等 14 种氨基甲酸酯类农药残留测定	张蓓蓓, 章勇, 赵永刚, 穆肃, 陈素兰	221
地表水中拟除虫菊酯类农药高效液相色谱法与气相色谱法的选择	孙睿华, 曹爱丽	227
地表水中 11 种有机磷农药的气相色谱-负化学离子化质谱法分析	林长青, 高鹏	231
全自动固相萃取-气相色谱测定环境水样中有机磷农药残留	何书海, 陈表娟	237
地表水中四乙基铅吹脱-捕集-气相色谱/质谱联用检测方法研究	李振宇, 胡平, 赵世民, 钟明霞, 李世刚	239

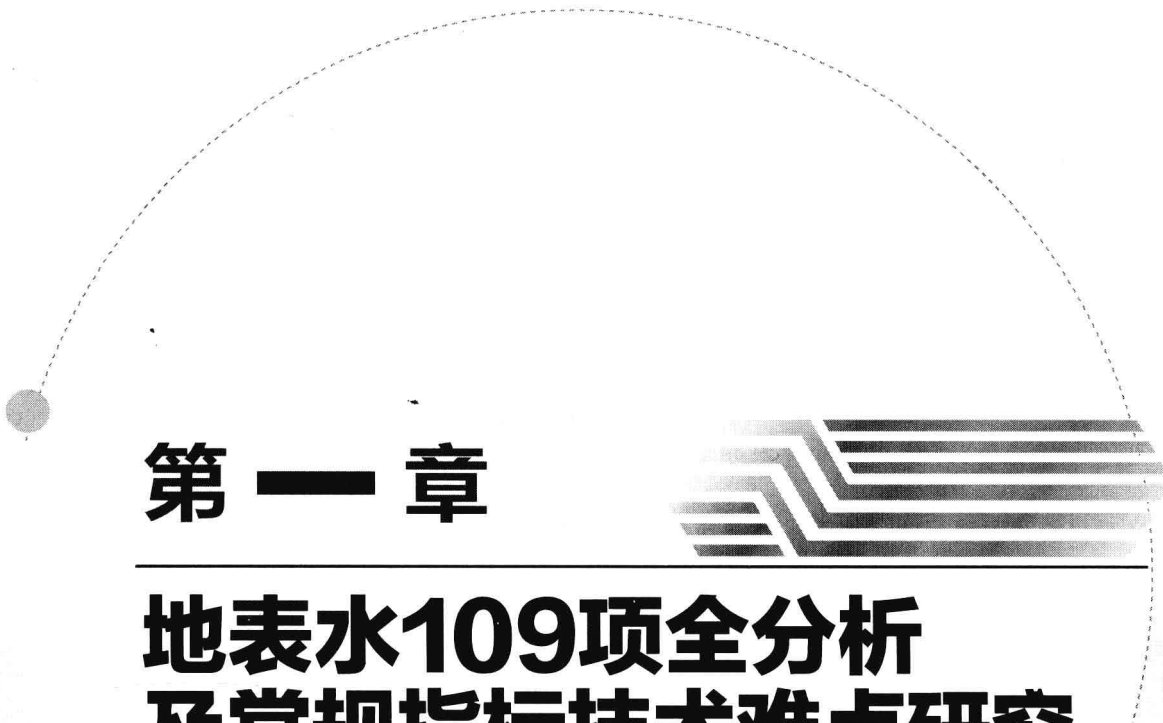
固相萃取-气相色谱/质谱法测定水中四乙基铅的方法研究	王灵, 郑江, 张江丽, 刘金伟	244
顶空固相微萃取气相色谱法测定饮用源水中四乙基铅	秦宏兵, 顾海东, 孙欣阳, 朱剑禾	247
三氯甲烷萃取-石墨炉法测定地表水、饮用水中的四乙基铅	周树杰, 古健, 黄卓尔, 王少毅	249
石墨炉原子吸收法测定环境水样中四乙基铅的方法探讨	彭利, 罗钰, 朱奕, 许雄飞, 丁庆云	253
地表水中四乙基铅分析方法及样品保存探讨研究	王玲玲, 梁晶, 靳朝喜, 高勇, 滕恩江	256
气相色谱法测定地表水中甲基汞分析条件的优化	丁曦宁	264
探讨水质中甲基汞的国家标准分析方法	周守毅, 戴军升	267
液液萃取-液相色谱-电感耦合等离子体-质谱法测定水中甲基汞	陈贺, 周慧兰	271
顶空气相色谱法测定水中苯胺	於香湘, 吴鹏, 缪建军	275
液相色谱-质谱法测定水中的苯胺	邹玉林, 陈勇, 吕桂宾, 范力	277
液液萃取-气相色谱-质谱法测定地表水中的联苯胺	蒋海威, 褚春莹, 张婷婷	278
UPLC-MS/MS 分析水中痕量的联苯胺	王亮根, 郭岩, 刘莺, 赖永忠, 黄显兵	282
液相色谱-质谱法测定水中的联苯胺	陈勇, 陈红雨, 陈贺, 王妍	286
饮用水源中痕量联苯胺检测方法的应用研究	何立志, 贺丰炎, 黄警萱, 喻新和	290
顶空-气相色谱-质谱法测定水中痕量丁基黄原酸	杨丽莉, 王美飞, 胡恩宇, 严瑾	292
离子色谱梯度洗脱测定地表水中的丁基黄原酸	李媛	296
两种分光光度法测定水中丁基黄原酸	周婷	300
铜试剂亚铜光度法测定水中丁基黄原酸的干扰试验	陆春霞, 邓海韬, 岑慧贤	305
铜试剂亚铜分光光度法测定丁基黄原酸方法的探讨	朱红霞, 许秀艳, 于建钊, 郑晓燕, 于海斌, 滕恩江	307
丁基黄原酸测定方法的研究	朱红霞	309
液液小体积萃取气相色谱法测定水中丙烯酰胺	陈蓓蓓	315
超高效液相色谱-串联四级杆质谱分析水中的丙烯酰胺	孙佳, 余益军, 章霖之, 董黎静, 杨旭, 戴玄吏	317
固相萃取-液相色谱/串联质谱法测定地表水中丙烯酰胺	王静, 刘铮铮	321
液相色谱-质谱法测定水中的丙烯酰胺	陈勇, 侯晓玲, 陈红雨, 李量	324
水环境中酞酸酯类化合物测定方法探讨	杨丽莉, 胡恩宇, 王美飞	328
水中邻苯二甲酸酯类塑化剂的测定	邢冠华, 刀谓, 吕怡兵, 滕恩江	332
气相-动态顶空进样-气相色谱/质谱法间接测定饮用水源水中苦味酸	张红, 赖永忠, 刘莺, 郭岩	337
液相色谱-质谱法测定水中的苦味酸	陈勇, 吕桂宾, 范力	339
高效液相色谱法测定地表水中的微囊藻毒素-LR	区晖, 周志洪, 吴清柱	341
汛期水样中五氯酚的含量测定及其健康风险评价	贺小敏, 李爱民, 杨会会, 廖颖, 郭丽, 杨安平	343
地表水环境质量标准中有机物特定项目松节油吹脱-捕集-气相色谱/质谱联用检测方法研究	钟明霞, 胡平, 李振宇, 赵世民, 李世刚	348
地表水中阴离子表面活性剂测定方法的优化研究	澹台继康	355
萃取光度法测定水中挥发酚的方法探讨	杨佳艳	357
我国水中油类监测存在问题与解决措施研究	高愈霄, 唐楠	362

第三章 地表水 109 项无机分析技术难点研究

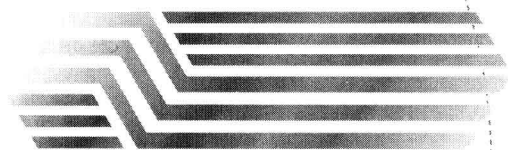
367

原子吸收光谱分析中的干扰及其消除方法综述	周婷	368
石墨炉原子吸收法测定地表水特定项目——重金属重点及难点分析	毛雨廷, 贾云霞	372
ICP-MS 在地表水监测中的应用	陈纯, 李贝, 王媛媛, 王楠, 刘丹, 高勇	375

三波长法用于减小水样浊度对废水中六价铬测定结果的影响	赖永忠	382
AFS-830 原子荧光法测定环境水样中的汞	陈任翔	385
汞环境样品的前处理技术及分析方法研究进展	陈纯, 王楠, 多克辛, 张杰, 申进朝	387
火焰原子吸收光谱法测定地表水和废水中钴	李文霞, 陈任翔, 贺丰炎, 刘可	390
石墨炉原子吸收法测定地表水中的铊	毛志瑛	392
石墨炉原子吸收法测定地表水中钒的方法探讨	季彦鋈, 唐姚瑶, 沈沁怡	395
正交试验优化石墨炉原子吸收法测定环境水样中钒	陈任翔, 贺丰炎, 李山红	398
电感耦合等离子体发射光谱法测试地表水中铬含量的不确定度研究	陈波, 陈素兰	401
电感耦合等离子体质谱法同时测定集中式生活饮用水地表水源地样品中的 19 种元素	谭清, 郑疆秋, 何晋, 田媛	403
电感耦合等离子体发射光谱法测定地表水中多种金属元素	张智源, 周婷, 史新宇	408
电感耦合等离子体质谱法测定地表水中的微量元素	余斌, 马玉凤, 古健, 许国, 周树杰, 杨萍	413



第一章



地表水109项全分析 及常规指标技术难点研究

地表水环境中存在的问题及 有机物分析方法浅析

王 伟, 田 娟, 王秀梅, 张欣荣

(银川市环境监测中心站, 宁夏 银川 750001)

摘 要: 本文对目前我国现行的《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 与其他水标准中相关内容表述、有机物采样及分析方法等方面存在的问题进行了讨论。对有机污染分析方法进行了优化整合。对环境标准制订、修订提出了建议。

关键词: 地表水; 标准; 有机物 分析方法

Initial Analysis on the Problem in Water Environment Standards and the Analysis Method of Organic Compounds

WANG Wei, et al.

(Yinchuan Environmental Monitoring Center, Yinchuan, Ningxia, China 750001)

Abstract: We discussed problems about expression, sampling and analysis method of organic compounds in current water standards 《Environment quality standards for surface water》 and other water standards, optimized and integrated analysis method of organic compounds. This paper is useful to the drawing and recension of environment standards in China for the future. This paper has practical meaning for properly protecting Water quality safety of drinking water source.

Keywords: Surface water; Standards; Organic compounds; Analysis method

随着经济的高速发展和环保意识的增强, 人们对饮用水质量的关注度也越来越高。水环境污染问题日趋严峻, 地表水与人们生产、生活息息相关, 其环境质量也备受关注。2008 年, 中国环境监测总站给各环境保护重点城市下达每月增加特定项目 1~35 项的监测任务和每年一次的 109 项全分析任务。《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)^[1] (以下简称“标准”) 于 2002 年颁布, 该标准中有的项目指标在表述中还存在一些问题。“标准”中特定项目共 80 项指标, 其中有机污染物 68 项, 很多都是美国 EPA 和我国筛选的优先控制污染物, 这些有机物分析方法存在许多问题。首先由于目标化合物种类多、来源广、含量低、检测难度大等特点, 涉及的分析方法来源多且缺乏系统性, 有些分析方法颁布时间较早, 已和现行仪器不相适应; 有些方法的重复性差, 灵敏度低, 部分项目的检出限甚至高于标准限值, 已不能满足目前环境监测和环境管理的要求。

1 “标准” 中存在的问题

1.1 分析方法检测限接近标准限值

“标准”中配套的监测分析方法的检测限与“标准”中Ⅰ、Ⅱ类标准限值相同,使得在实际监测分析中出现检出即超标的问题,影响“标准”适用性。如汞、镉、2,4-二硝基甲苯、联苯胺、四乙基铅。具体见表1。

表1 标准限制与检测限对比表

分析项目	标准限制/(mg/L)	分析方法	检测限/(mg/L)
汞	0.00005	冷原子吸收法(GB 7468—87)	0.00005
镉	0.001	子吸收法(GB 7475—87)	0.001
2,4-二硝基甲苯	0.0003	气相色谱法(GB 13194—91)	0.0003
联苯胺	0.0002	《水和废水监测分析方法》(第四版)	0.0002
四乙基铅	0.0001	二硫脲比色法《生活饮用水卫生规范》(2001年)	0.0001

1.2 不同类型环境质量标准相互矛盾

我国的水环境质量标准有多种类型,针对不同功能的水体标准值有差别,但不能产生矛盾,例如渔业用水在《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中是被划分为Ⅲ类水质,但《渔业水质标准》(GB 11607—89)中的六价铬、铜标准限值却分别和“标准”中Ⅴ类、Ⅰ类限值相同。

1.3 采样方法差异的影响

“标准”要求“水样采集后自然沉降30min,取上层非沉降部分按规定方法进行分析”;《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91—2002)^[5]对地表水采样要求“如果水样中含沉降性固体(如泥沙等),则应分离除去”。前者要求所有水样需自然沉降30min,后者要求含沉降性固体的水样需自然沉降30min。采集黄河水样即使经过半个小时的沉降后,水样中还是含有细小颗粒物。用于分析水中半挥发有机污染物(SVOCs)时,部分目标物经过固相柱萃取洗脱后再进GC或GC-MS分析。在过萃取小柱的时候,由于水样中含有的细小颗粒物很容易堵塞柱子,造成后续分析工作难以完成。其次,水中挥发性有机物(VOCs)采完样后直接用顶空或吹扫捕集进GC或GC-MS联用分析,同时水中细小颗粒物也极易损坏GC或GC-MS仪。为降低对萃取小柱的堵塞、仪器的损坏,一般在分析之前,将经沉降后的水样经0.45μm滤膜过滤后再进行后续的监测分析工作,但这样处理所得监测结果只是经过0.45μm滤膜后水样中各污染物含量,并非沉降30min水样中各污染物含量。

1.4 建议

(1) 积极开展监测分析方法研究,尽快出台相关监测分析方法标准,特别是有机物、金属类及不同特性水体的分析方法标准,丰富监测分析方法标准种类,提高监测分析方法标准针对性、准确性、适用性。

(2) 加快环境质量标准的更新,提高标准的适用性。

2 “标准” 中有机物分析方法解析

2.1 方法优化

在“标准”表6中特定80项分析方法,这80项特定化合物的种类、物理化学性质各异,经过我们对各类监测分析方法进行比较研究,可以根据同类型化合物的结构特点选择合适的分离条件一次分析完成多种化合物的定性、定量分析,还能有效避免同类型化合物的互相干扰问题,建立了行之有效分析方法,并使特征项目检测不再影响工作效率。具体见表2。

如对同属于挥发性有机物的卤代烃类、苯系物等化合物参照EPA 524方法,利用吹扫捕集-气质联用法同时测定,同时将介于挥发性半挥发性之间的氯苯、二氯苯、环氧氯丙烷进行分析;对属于半挥发性一类化合物,采用溶剂一次萃取、一次进样进行GC-MS检测,即可完全完成定性、定量分析。对于乙醛和丙烯醛等属于低分子醛类化合物,利用其水溶性较好的特点,选择毛细管气固色谱柱直接进样分析,使得水样分析简单快捷;三氯乙醛虽然属于醛类化合物,经过水样碱化后完全转变成三氯甲烷,只需在完成顶

表 2 80 项特定项目分析方法

序号	项目	气相			气相-质谱	液相	液质	备注
		FID	ECD	FPD				
1~14 19~26	VOC				吹扫进样			
27~40 43~44	SVOC				液液萃取/膜萃取 联苯胺:柱萃取			
15	甲醛							分光光度法
16	乙醛	直接进样						
17	丙烯醛	直接/吹扫进样						
18	三氯乙醛	顶空进样						
41	丙烯酰胺					溴化-柱萃取	直接进样	
42	丙烯腈	直接/吹扫进样						
45	水合肼							分光光度法
46	四乙基铅				吹扫进样			
47	吡啶	直接/顶空进样						
48	松节油	液液萃取						
49	苦味酸		甲苯萃取					
50	丁基黄原酸							分光光度法
52~54	有机氯		液液萃取					
55~61	有机磷			液液萃取				
62	百菌清							
63	甲萘威					液液萃取	固相柱萃取	
64	溴氰菊酯				固相膜萃取			
65	阿特拉津							
66	苯并[a]芘					液液萃取 /膜萃取		
67	甲基汞		巯基棉富集					
68	多氯联苯		液液萃取					
69	微囊藻毒素						固相膜萃取	
70	黄磷							分光光度法
71~80	重金属							ICP-MS

空的样品分析后再分析一份碱性样品即可得到水样中三氯乙醛的监测结果。黄磷是可溶于有机溶剂的单质磷，在 FPD 上有较高灵敏度，可以与其他有机磷杀虫剂一起分析，也可利用 GC/MS 进行测定，在 GC/MS 定量测定离子时，应监测离子为 $m/z=124$ ，而不是原子量为 31 的磷元素结果，两种方法在分析单质磷都能有较好的精密度和准确度。

2.2 气相色谱分析项目注意事项

“标准”中表 3 都是针对饮用水源地水质特点项目，采用的分析方法多为气相色谱分析法，样品前处理相对复杂，耗时较长，许多细微节点都会对监测结果产生影响，经我们实践验证后，对相关项目前处理中注意事项见表 3。

表 3 气相分析项目技术难点

项目	分析难点
乙 醛	分析一批样品前,最好用比较新的柱子,才可满足方法标准限值 $\leq 0.05\text{mg/L}$
三氯乙醛	如是自动顶空进样,注意顶空时间、进样技巧
吡 啶	分析一批样品前,最好用比较新的柱子,清洗进样口、检测器
松节油	样品尽早萃取、冷藏保存,曲线绘制和样品分析保证积分的峰个数一致
苦味酸	次氯酸钠纯度,保证有效氯在 $8.5\% \sim 9.5\%$
甲基汞	难点较多,如巯基棉的制备、富集、解析效率
有机氯	DDT 容易降解、注意保持进样口、检测器的相对清洁
多氯联苯	组分较多、准确定量有难度,不同研究目的,需用特征 PCB 定量

2.3 气质联用仪分析项目注意事项

2.3.1 22 种挥发性有机物 (VOCs)

经过实践摸索表明,22 种挥发性有机物 (VOCs) 中除环氧氯丙烷用选择离子扫描模式 (SIM),其他 21 种 VOCs 用全扫描模式 (SCAN),可满足“标准”检出限要求,具体见表 4。

表 4 VOCs 质谱扫描方式

序号	项目	扫描方式	序号	项目	扫描方式
1	三氯甲烷	全扫描	12	氯丁二烯	全扫描
2	四氯化碳	全扫描	13	六氯丁二烯	全扫描
3	三溴甲烷	全扫描	14	苯乙烯	全扫描
4	二氯甲烷	全扫描	19	苯	全扫描
5	1,2-二氯乙烷	全扫描	20	甲苯	全扫描
6	环氧氯丙烷	选择离子扫描	21	乙苯	全扫描
7	氯乙烯	全扫描	22	二甲苯	全扫描
8	1,1-二氯乙烯	全扫描	23	异丙苯	全扫描
9	1,2-二氯乙烯	全扫描	24	氯苯	全扫描
10	三氯乙烯	全扫描	25	1,2-二氯苯	全扫描
11	四氯乙烯	全扫描	26	1,4-二氯苯	全扫描

2.3.2 工作曲线变异系数

根据《水和废水监测分析方法 第四版 增补版》^[6]质控措施要求,绘制工作曲线时 5 个浓度级别中每个化合物响应因子 (RF) 的变异系数 (RSD) 小于 20% 时,工作曲线才可用于分析未知样品。但实际分析样品时,不是每批次每个目标化合物响应因子 (RF) 的变异系数 (RSD) 都能满足要求,经过实践摸索表明,可以通过删减曲线点来满足要求。

2.3.3 四乙基铅

“标准”表 3 中明确规定了饮用水源地水质中的四乙基铅标准限制为 $0.1\mu\text{g/L}$ 。在“标准”表 6 中四乙基铅分析方法为比色法,该方法干扰大、检出限高,且存在检出即超标现象。我们运用吹扫捕集-GC/MS 方法^[7]进行分析,该方法灵敏度及准确度都较高,可以检测到水体中 ppt 级别的四乙基铅,同时还能有效辨别不同基团取代的有机铅化合物。但对吹扫捕集管的损害较大,做过一次样品,需重新更换捕集管,实验成本较高。

参 考 文 献

- [1] GB 3838—2002. 地表水环境质量标准 [S].
- [2] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水卫生规范 [S]. 2001.
- [3] GB 11607—89. 渔业水质标准 [S].
- [4] GB 18918—2002. 城镇污水处理厂污染物排放标准 [S].
- [5] HJ/T 91—2002. 地表水和污水监测技术规范 [S].
- [6] 魏复盛等. 水和废水监测分析方法 (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [7] 刘劲松. 地表水中四乙基铅吹扫捕集-气相色谱/质谱分析方法研究及其应用 [J]. 中国环境监测, 2010, 26 (4): 20-22.

作者简介: 王伟 (1980—), 女, 汉族, 宁夏银川市, 硕士, 工程师。

地表水特定项目前 35 项检测 技术优化方案

范磊, 周华俏, 黄可尊, 何日安

(南宁市环境保护监测站, 广西 南宁 530012)

摘要: 对地表水中特定项目前 35 项指标的检测技术进行了优化研究, 根据检测目标化合物的结构性质和色谱分析手段的兼容性, 对前处理方法和分析手段进行了优化整合, 提出了特定项目前 35 项的解决方案, 提高了工作效率, 对切实保障饮用水源安全有实际意义。

关键词: 地表水; 特定项目; 优化方案

Optimal Determination Program of Specific Target Compounds in Surface Water

FAN Lei, et al.

(Nanning Environmental Protection Monitoring Station, Nanning, Guangxi, China 530012)

Abstract: The optimal determination program of specific target compounds in surface water was discussed. The analysis methods were determined based on the compounds molecular structures and their specificity. After integrating the pretreatment and detection method, we selected the best solution for specific target compounds. The solution improved available and efficient.

Keywords: Surface water; Specific target compounds; Optimal program

随着社会发展和环保意识的增强, 人们对饮用水质量的关注度也越来越高, 国家也提高了对饮用水源水质中有毒有害化合物的检测要求, 对于地表水环境质量标准 (GB 3838—2002) 中特定项目也逐渐纳入了日常饮用水源检测范围。根据环保部 (环办 [2008] 8 号) “关于要求全国环保重点城市开展集中式生活饮用水源 35 项有机物监测工作” 的要求, 环保重点城市监测站应具备《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 之表 3 中规定的前 35 项分析能力。南宁市环境保护监测站从 2008 年 7 月开始, 每月对集中式饮用水源地进行 35 项有机化合物进行分析测试, 在分析过程中, 根据 35 项目目标化合物的分析方法特点及理化性质对方法进行了优化整合分类 (见表 1), 将 12 个国标方法优化整合成 5 个方法, 主要分为挥发性有机物 (卤代烃类、苯系物类、环氧氯丙烷)、半挥发性有机物 (氯苯类、硝基苯类)、醛类 (乙醛、丙烯醛)、三氯乙醛及甲醛, 本文对整合后的 5 个方法进行了研究, 给出了方法仪器和试剂的配置方案、建立了分析条件和质量控制措施。在实际工作中发挥了较好的作用, 提高了工作效率。

表 1 特定项目前 35 项优化监测方案

序号	前 35 项 中序号	项目	化合物类别	现行国标方法	优化后方案	方法检出限 /(mg/L)
1	1	三氯甲烷	挥发性有机物	顶空-GC-ECD(GB/T 5750.8—2006)	吹扫捕集-GC/MS	0.00003
2	2	四氯化碳		顶空-GC-ECD(GB/T 5750.8—2006)		0.00021
3	3	三溴甲烷		顶空-GC-ECD(GB/T 5750.8—2006)		0.00012
4	4	二氯甲烷		顶空-GC-ECD(GB/T 5750.8—2006)		0.00003
5	5	1,2-二氯乙烷		顶空-GC-ECD(GB/T 5750.8—2006)		0.00006
6	6	环氧氯丙烷		液液萃取-GC-FID		0.0005
7	7	氯乙烯		顶空-GC-FID(GB/T 5750.8—2006)		0.00017
8	8	1,1-二氯乙烯		T&P-GC-电解电导检测		0.00012
9	9	1,2-二氯乙烯		T&P-GC-电解电导检测		0.00012
10	10	三氯乙烯		顶空-GC-ECD(GB/T 5750.8—2006)		0.00019
11	11	四氯乙烯		顶空-GC-ECD(GB/T 5750.8—2006)		0.00014
12	12	氯丁二烯		顶空-GC-ECD(GB/T 5750.8—2006)		0.0002
13	13	六氯丁二烯		液液萃取-GC-ECD		0.00011
14	14	苯乙烯		顶空-GC-FID(GB/T 5750.8—2006)		0.00004
15	19	苯		顶空-GC-FID(GB/T 5750.8—2006)		0.00004
16	20	甲苯		顶空-GC-FID(GB/T 5750.8—2006)		0.00011
17	21	乙苯		顶空-GC-FID(GB/T 5750.8—2006)		0.00006
18	22	二甲苯		顶空-GC-FID(GB/T 5750.8—2006)		0.00013
19	23	异丙苯		顶空-GC-FID(GB/T 5750.8—2006)		0.00015
20	24	氯苯		液液萃取-GC-FID		0.00004
21	25	1,2-二氯苯		液液萃取-GC-ECD		0.00003
22	26	1,4-二氯苯		液液萃取-GC-ECD		0.00003
23	27	三氯苯	半挥发性有机物	液液萃取-GC-ECD	液液萃取-GC-ECD	0.0001
24	28	四氯苯		液液萃取-GC-ECD		0.0001
25	29	六氯苯		液液萃取-GC-ECD		0.00004
26	30	硝基苯		液液萃取-GC-ECD		0.00091
27	31	二硝基苯		液液萃取-GC-ECD		0.00037
28	32	2,4-二硝基甲苯		液液萃取-GC-ECD		0.00016
29	33	2,4,6-三硝基甲苯		液液萃取-GC-ECD		0.00011
30	34	硝基氯苯		液液萃取-GC-ECD		0.00012
31	35	2,4-二硝基氯苯		液液萃取-GC-ECD		0.00012
32	15	甲醛	醛类化合物	乙酰丙酮分光光度法 (HJ 601—2011)	乙酰丙酮光度法	0.05
33	16	乙醛		直接进样-GC-FID (GB/T 5750.8—2006)	T&P-GC-FID	0.02
34	17	丙烯醛		直接进样-GC-FID (GB/T 5750.8—2006)		0.02
35	18	三氯乙醛		衍生-GC-ECD (GB/T 5750.10—2006)	衍生-GC-ECD	0.001

1 仪器与试剂

1.1 挥发性有机物

仪器：Agilent 气相色谱/质谱联用仪（7890A/5975C），EST 吹扫捕集仪（博赛德科技有限公司），HP-5MS 柱（30m×0.25mm×0.25μm）。

试剂：甲醇（色谱纯，费希尔公司）、对溴氟苯标液（调整标准液）、氟苯标液（内标物）、25 种 VOC 标液（AccuStandard 公司 Custom Mixed VOC Standard, S-17408A-R2），Milli-Q 超纯水。

1.2 半挥发性有机物

仪器：岛津气相色谱（型号：GC-2010，配备 ECD 检测器和自动进样器），HP-5MS 毛细管柱（30m×0.32mm×0.25μm）。

试剂：氯苯类标准储备液（12 种组分，浓度为 200μg/mL，德国 ULTRA 公司）；硝基苯类标准储备液（10 种组分，浓度为 2000μg/mL，德国 ULTRA 公司）；正己烷（美国 Fisher 公司）、苯（美国 HACH 公司），均为色谱纯；氯化钠（优级纯），使用前于 500℃ 烘烤 4h；实验用水为 Milli-Q 超纯水。

1.3 三氯乙醛

仪器：岛津气相色谱（型号：GC-2010PLUS，配备 ECD 检测器），Agilent 顶空进样器，VB-624 毛细管柱（60 m×0.32 mm×0.18 μm）。

试剂：甲醇（色谱纯，费希尔公司）、三氯乙醛标准溶液（AccuStandard 公司）、氯化钠（优级纯，使用前于 500℃ 烘烤 4h）、氢氧化钠（优级纯）、Milli-Q 超纯水。

1.4 乙醛、丙烯醛

仪器：岛津气相色谱（型号：GC-2010，配备 FID 检测器），OI 4660 型吹扫捕集进样器，SUPELCO WAX-10 毛细管柱（30 m×0.32 mm×0.25 μm）。

试剂：乙醛标准溶液（1000μg/mL，SUPELCO 公司）、丙烯醛标准溶液（1mg/mL，AccuStandard 公司）、Milli-Q 超纯水。

2 结果与讨论

2.1 挥发性有机物

2.1.1 仪器条件

进样口：200℃。柱温箱：35℃（5min）—10℃/min—80℃（0min）—25℃/min—220℃（0min）。辅助加热：280℃。柱流速：1mL/min。分流比：30：1。吹扫捕集进样量：5mL。吹脱温度：室温。吹脱时间：11min。解析温度：225℃。解析时间：2min。烘烤温度：230℃。烘烤时间：6min。

2.1.2 仪器性能试验

在测试前，要对 GC-MS 性能进行试验，即注入 25ng 对溴氟苯（BFB）于 GC 中，全扫描分析，得到 BFB 质谱图在扣除背景后，其 m/z 应满足 BFB 离子丰度要求表 2 的要求，否则要重新调谐质谱仪直至符合要求^[1]。

表 2 BFB 关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	质量 95 的 15%~40%	174	质量 95 的 50%~100%
75	质量 95 的 30%~80%	175	质量 174 的 5%~9%
95	基峰, 100% 相对丰度	176	质量 174 的 95%~101%
96	质量 95 的 5%~9%	177	质量 176 的 5%~9%
173	小于质量 174 的 2%		

2.1.3 校准曲线的绘制

分别向六个注满 Milli-Q 超纯水的吹扫瓶中加入 1μL 100μg/mL 氟苯内标，然后再向六个吹扫瓶中加入一定体积的 25 种 VOC 标准溶液，使水样中待测物的浓度约为 0, 0.5μg/L, 1.0μg/L, 2.5μg/L,