

25

水文地质工程地质
选 辑



第二松花江流域地下水
环境背景值检测技术

地质出版社

第二松花江流域地下水环境背景值检测技术

水文地质工程地质选辑第二十五辑

地质出版社

第二松花江流域地下水环境背景值检测技术
水文地质工程地质选辑第二十五辑

*

责任编辑：卢时望

地质出版社出版发行

（北京和平里）

地质出版社印刷厂印刷

（北京海淀区学院路29号）

新华书店总店科技发行所经销

*

开本：850×1168¹/₃₂ 印张：8.1875 字数：214,000
1990年9月北京第一版·1990年9月北京第一次印刷

印数：1—910册 国内定价：6.35元

ISBN 7-116-00657-5/P·560

前 言

背景值这一概念起始于地球化学这门科学，它是反映自然界各种物质组成中所含化学元素的原始自然面貌的本底含量。这一概念在地质学中早已得到广泛的应用。在地球化学领域中，常常把背景值理解为元素在地壳中的丰度，称为克拉克值。在地球化学找矿工作中，人们也经常使用“地球化学背景值”这一术语。这里我们所说的第二松花江流域地球化学背景，是指未受或基本未受人类活动所污染的地下水中原有的基本化学组份和特征结构，反映了自然本来面貌，表征着一个地区地下水的原有特征和性状。但是，在工业高度发达、人口密集的地方，人为污染严重。第二松花江流域是吉林省的主要工农业经济区，全国闻名的吉林化学工业公司及第一汽车制造厂就位于该流域的中部地区。因此，我们所进行研究和获得的第二松花江流域地下水地球化学背景值，只能反映最低污染水平的地下水化学成份的含量状况，它是与一定的时间、地点相联系的相对概念。

地下水地球化学背景值在国民经济建设中具有多功能，它不仅可为环境质量评价提供依据，还可为地质找矿服务。在水文地球化学找矿中，为了区分异常，首先要确立各找矿标志的正常背景和背景值的上限，然后在此基础上区分出异常来。由于各地区的地质、水文地质和气候条件的不同，以及各元素在不同岩石中的克拉克值的不均一性，水文地球化学背景值也随各地区的具体条件不同而有差异。因此，必须针对不同地区（区域或流域）的自然地理及地质条件等来确定水文地球化学背景值，所以地下水地球化学背景值对水文地球化学找矿具有重要的实用意义。

地下水地球化学背景值是反映天然状态下地下水的化学组成。因此可根据地下水背景值与饮用水卫生标准，灌溉用水标

准、工业用水标准以及养殖用水标准等进行比较,对地下水作出相应的评价,以便合理的开发利用地下水资源。北方地区某些地方病,通常与长期饮用了某些化学元素含量过高或缺少的地下水有关。有了地下水地球化学背景值,就可以有的放矢地采取改水防病措施,为人民健康造福。

在环境保护方面,有了地下水地球化学背景值,就可对地下水的日常监测资料进行比较,判断地下水是否遭到了人为的污染和污染的程度,从而决定环境管理的措施和对策;估测地下水环境容量,并以环境容量为基础,从保护生态环境的角度出发,提出工农业布局的规划。

关于地下水地球化学背景值研究的报导目前尚不多。1978年,美国开始对地下水背景值进行了研究,共采集了736个地下水样品,主要是用于研究微量元素与人体健康的关系,该研究报告还指出有关数据可用于环境污染和找矿的背景。以色列采取地下井水样品测定了Cu、Cr、Zn、Cd、Pb、Hg等六种重金属元素的背景值,并研究了各种元素的空间分布规律。苏联曾对本国一些地区的地下水背景值进行了调查研究,共分析了二十六种重金属元素。至于我国对地下水地球化学背景值的研究,还刚刚开始起步。

地下水地球化学背景值是国家发展规划中的一种不可缺少的基础性资料。在“六五”期间,国家把第二松花江流域地下水地球化学背景值的调查研究,列为重点科技攻关项目65—37—3(4)《环境背景值研究》的一个分课题进行研究。经吉林省地矿局环境水文地质总站和吉林省地质实验研究中心连续三年的研究,提出了第二松花江流域地下水地球化学背景值的调查研究报告。此项工作无论从研究区范围、项目、内容和方法、规模以及系统性上都是目前国内外少有的。

第二松花江流域地下水地球化学背景值研究中,一些测定项目的含量低至 10^{-6} — 10^{-12} g/mL的数量级,这种含量水平对分析测试条件要求极为严格。为了保证测定结果的准确、精密、有可

比性足够低的检出限和较高的报出率，我们在二年多的采样和测试分析过程中，根据课题的技术要求，进行了认真、细致、严格和先进的全程序质量控制工作。本选辑就是本研究课题样品测试技术和质量控制方法的总结。主要介绍了采用哪些方法进行地下水地球化学背景值的采样、样品测试及质量控制工作的，并引用一些资料试图阐明为什么要采用这些方法和这样做的道理。

我们期望本选辑的出版，能为我国开展地下水地球化学背景值调查研究工作起到一个抛砖引玉的作用，由于水平有限，敬请读者批评指正。

本选辑由谢明武和区祖鉴主编，雷觐韵和周金生审核。谢芸欣为本选辑清绘了全部图件，谨此致谢。

目 录

前言

采样点布置原则的探讨.....	(1)
盛样容器优选的探讨.....	(5)
样品的采取和保存技术.....	(10)
形态分析用水样采取的研究.....	(23)
实验室环境质量、分析用水、试剂 及器皿对测定结果的影响.....	(33)
分析项目的分类和分析方法的选择.....	(79)
采样现场的测定项目及方法.....	(85)
实验室内的测试方法.....	(92)
样品分析的质量保证.....	(163)
样品分析中的空白值与分析方法的检出限.....	(174)
样品分析中的空白值、精密度和准确度的控制.....	(191)
样品分析的实验室间质量保证及分析结果的报出.....	(240)

采样点布置原则的探讨

崔连生

谢明武

(吉林省环境水文地质总站) (吉林省地质实验测试研究所)

地下水环境背景值的研究目的是要揭示地下水化学组成的原始特征及其迁移和转化规律,使地下水资源能在国土整治、资源开发、防治地方病等方面为国民经济建设服务。因此它不同于一般区域水文地质的调查研究工作;在工作方法上,有其自己的特点。为了进行地下水环境背景值的研究,首先要做的工作就是要选择能充分代表地下水环境背景值特征的采样点;也就是说要选择一些基本保持地下水化学组成的原始自然面貌、未受或只是很轻微的遭受到人类活动影响的地下水点,作为地下水环境背景值的研究对象。只有把从这样的地下水点采集到的样品对其物理和化学性质进行测试,才能得到真正体现该区域的地下水环境背景值。因此,在地下水环境背景值研究的工作区域内,正确地布设采样点,是进行研究工作的前提和基础。

在第二松花江流域地下水环境背景值课题研究的采样点选定中,采用了地下水地球化学环境单元法。它是基于地下水因受到所处的地球化学环境中各要素(例如气候、岩石、地形地貌、土壤、植被及水的 pH 值等)的影响,其化学成分在时间和空间上具有特定的区域变化规律。相同的水文地球化学单元,具有相同的水化学环境,水化学成分含量水平也具有相同的总体分布。由此可依据地下水化学成份形成的主要自然因素的相似点和不同点来划分地下水地球化学环境单元。地下水地球化学环境单元的划分必须是在前期已做过大量的水文地球化学调查工作、已积累了大量水化学资料的基础上进行。地下水地球化学环境单元划分的精度取决于研究的目的和前期水文地球化学调查研究的深

度。

由此可见，地球化学环境单元法是根据调查比例尺、水文地球化学的差异性、并考虑到地质复杂程度，有选择性地布设采样点的一种方法。这种布点方法目的性明确，工作量少，能控制地下水化学成分的变化趋势。这对于应用数理统计方法来表征水化学组成规律的地下水环境背景值的调查研究工作来说是较为合适的。

地下水地球化学环境单元的划分可按照下列程序进行。

一级环境单元区：是所要研究的地区的地下水整体，具有该研究区域内地下水化学成分的完整性。例如我们工作过的第二松花江流域区内的地下水整体就是一级环境单元区。在整个第二松花江流域地下水这个一级环境单元区内，地下水中各组分在统一的循环体系内形成和变化，其分布、迁移和富集服从于整个第二松花江流域地下水水化学的规律。

二级环境单元区：是根据一级环境单元区内地下水化学成分形成中容易迁移元素的水平分带性（即在地形、地貌、气候条件、土壤植被等环境条件的差异性）划分出来的不同的地下水环境单元区。在第二松花江流域区内地下水整体共划分出四个二级环境单元区。

三级环境单元区：是在二级环境单元区内，根据地下水化学成分形成的差异性，即地貌形态类型、含水层围岩的物理化学性质而划分出来的环境单元研究区。在各个三级环境单元研究区之间的水文地球化学特征有明显的不同。该单元区的划分是在综合了大量水文地球化学资料的基础上得出的。地下水流域内各个环境单元具有明显的地域性特征；局部因素成为影响该单元区内化学成分变化的主导因素，各个环境单元保持着相对独立的水文地球化学特征。因此可以说，环境单元的划分是在强调了整个地下水流域水文地球化学共性的基础上，突出每个单元内水文地球化学个性的结果；是在一个完整的浅水水文地球化学系统中，用二级单元控制地下水中易迁移元素的地带性分布，用三级单元控制

与围岩物理化学性质相关性强、迁移性差的水化学地域性分布。我们在第二松花江流域地下水的4个环境单元区内，共划分出16个三级环境单元区。

通过地下水地球化学环境单元的划分，可以研究出不同地球化学环境单元中地下水的环境背景值；这样做除了有针对性和可比性外，还能为进一步研究地下水地球化学环境背景值的变异特性和区域规律提供依据。

地下水地球化学环境单元划分完之后，就可以在每个环境单元内进行采样点的布设。在布设采样点时，必须考虑以下几点，即：

1. 布设的采样点应有该环境单元的代表性，也就是说，所布设的采样点的各项水文地球化学指标应与该环境单元划分的指标相符合。

2. 采样点应是未受或基本未受人为污染，最好具有天然原始状态。

3. 采样点布设的数量要满足该环境单元区内环境背景值统计的要求。

4. 布设采样点时要从实际出发，技术上要合理先进，经济上要节约，做到因地制宜。

采样点布设工作初步完成之后，要对所布设的采样点进行实地的野外水文地球化学特性的调查，以确认采样点的合理性和代表性。特别是要对所布设的采样点的污染程度进行控制，这是获得地下水环境背景值的基础。为了获得未受或基本未受污染的、近似于天然状态的地下水环境背景值样品，在选点中应对采样点的水源污染程度进行检验控制。对可能受到污染的地段，应在了解地下水污染状况的条件下，避开其污染源。我们进行工作的第二松花江流域大部分地区目前还是工业低开发区，地下水大面积的工业污染情况几乎不存在。对于井、泉口的点状污染，可以通过调查选择，采取卫生防护措施和采样前的水源处理来进行控制。在第二松花江源头的长白山林区的泉水，基本上处于天然状态；

而在山区沟谷地及平原区则农业和生活污染较为普遍。由于硝酸盐及亚硝酸盐在地下水中的大量存在是农业及生活污染的重要标志（在环境单元研究区内存在硝酸盐矿床除外），因此，我们在采样中用测定地下水点的水中硝酸根和亚硝酸根总含量的办法来判断水点的污染程度。选点时把（ $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ）的含量控制在一定的范围内；这个“一定范围”是多年来对水点的水文地球化学观测资料进行综合评价分析后得出的。

盛样容器优选的探讨

谢 明 武

(吉林省地质实验测试研究所)

在地下水环境背景值的研究中,需要将采集到的样品贮存在容器里,然后送到实验室进行分析。在从采样到分析这段时间里,水样中的各个化学成分可能与盛样容器发生物理的或化学的作用;这些作用主要有:

容器材质中某些化学成分可能溶入水样中而使样品遭到污染。例如从玻璃材质的容器中可以溶出钠、二氧化硅和硼等,使样品中这些成分的测定结果偏高;而从塑料材质的容器中(例如聚乙烯塑料桶)可能溶出有机质和痕量的重金属成分,会给水样中这些成分的测定结果造成误差。

盛样容器的器壁表面对水样中某些成分产生吸附作用或离子交换作用,也会使水样中某些化学成分发生变化。D. E. Robertson曾研究过把海水分别贮存在硬质玻璃瓶和塑料瓶中时,Sc、Fe、Zn、Co、Sn、Rb、Ag、In、Sb和U的损失速度。他发现未经酸化的海水仅经过几天后,所含的In、Sc、Fe、Ag、U就有了损失;而用盐酸酸化到pH值等于1.5的海水,除Sc外其它元素都没有损失。A. W. Struempfer在测定雨、雪、雹中的Ag、Pb、Cd、Zn、W时,观察了用硼硅玻璃、聚乙烯和聚丙烯等材质制造的容器的器壁,对上述这些元素的吸附作用,发现有硝酸酸化到pH值等于2的样品盛放在硅硼玻璃瓶中或聚乙烯容器里保存是令人满意的。还应该引起注意的是水样中如果有霉菌和藻类生长,有可能从水样中吸附一些金属离子。例如锶即可被霉菌所摄取;汞的损失(挥发作用)也与细菌的存在有关。

此外,有些容器的材质可能与水样中某些化学成分发生化学

反应而使水样中某些被测成分遭到损失。例如水样中的氟化物能与玻璃成分中的二氧化硅发生化学反应，会使水样中的氟含量发生变化。

最后，还要指出：一些容器的材质对水样中一些气体成分来说是可渗透性的。例如空气中的 N_2 、 O_2 、 CO_2 等气体，可能渗透进由聚乙烯之类塑料制成的容器内部；反之，水样中的某些易挥发组分和水蒸汽也可能自容器内向外渗透出去，导致样品被沾污或某些组分的损失。

由于地下水中一些化学成分含量很低，特别是一些对生态环境有特殊作用的金属离子，它们在天然水中的浓度一般都在 $\mu g/L$ 级以下，这样低浓度的化学组分往往由于盛样容器选择不当而不能获得真实的和有代表性的地下水环境背景值。因此，确保选用合适材质制成的盛样容器是一件十分重要而又严肃的工作，选择由适当材质制成的盛样容器，对进行地下水环境背景值的研究，是不可忽视的工作。我们对盛样容器材质的选择是依据下列原则进行的：

1. 容器材质应均匀一致，瓶塞或瓶盖中没有能使水样沾污的垫（例如橡皮垫、硬纸垫等）。化学稳定性好，水样中各被测成分在有效的贮存时间内不致因容器材质发生变化。
2. 容器材质对温度的适应性好，有一定的抗震强度，其大小及形状适宜，重量轻。
3. 容器能严密封口和容易开启。
4. 容器易于买到，而且价格低廉。
5. 容器容易清洗，并可以反复使用。

通常用于盛装水样的容器其材质有玻璃和塑料二种。根据上述选择盛样容器的要求，可以认为高压低密度聚乙烯塑料桶和硬质玻璃瓶是能达到要求的，因此是较为适用的盛样容器。这两类容器对于盛装水样来说其稳定性通常都是令人满意的。玻璃瓶较容易清洗，也便于检查清洁的程度；而聚乙烯塑料桶的机械强度较大，重量轻，无疑也具有很高的实用价值。关于聚乙烯塑

料桶，根据我们使用的经验，即使是同一厂家的产品，其质量也不总是相同的，常常会有显著的差别；这就须要在使用前通过检查试验，进行选择。我们通常按不同的测试项目采用高压低密度聚乙烯塑料桶或硬质玻璃瓶来盛装水样。对于需要测定Si、K、Na、Al、B等项目的地下水样品，应避免使用玻璃瓶盛装。这是因为即使是硼硅玻璃，它在水、酸和碱的溶液中均可释放出某些被测金属的缘故；同样，对于测定有机成分的水样，最好避免使用聚乙烯塑料桶。

在盛样容器选定后，必须考虑到由于容器不洁净而可能沾污所采水样的危险。为了消除这种沾污的可能性，必须在装入水样前对容器进行化学处理和彻底清洗，并在清洗后进行仔细的检查，以保证所采水样不致遭到不洁净容器的沾污，同时防止容器器壁对待测成分的吸附或其它相互作用，从盛样容器方面确保所采取到的水样的真实性和完整性。容器洗涤时，应根据该容器拟盛水样的测定项目而选用相应的洗涤方法。

当使用玻璃容器和器皿盛装和测定样品中 $\mu\text{g/L}$ 级的某些元素时，如果所使用的玻璃容器或器皿不进行彻底的处理和清洗，必将严重影响测定结果。

玻璃本身具有一定的活性，它与水接触时，既能溶出某些元素，又能在容器器壁上吸附水中某些元素。这是因为玻璃熔体表面的一层原子，是处于两相间的界面位置，在这层原子的气相临界面（或液相面）一侧，由于没有相邻接的原子，使它的键能不平衡而产生表面自由能，这种表面自由能的存在便会从它所接触的水溶液中吸附某些离子。实验表明：玻璃具有吸附或交换某些分子或离子的能力。玻璃表面吸附的元素处于不稳定状态，当容器盛装的溶液被稀释成低浓度或加热时，被吸附的元素就有可能被释放出来。所以对盛水样用的玻璃容器或分析用的玻璃器皿都应严格进行前处理和清洗。

用硝酸浸泡玻璃器皿或容器，一方面可以清除某些金属的污染，另一方面可以使玻璃表面钝化而防止吸附某些被测金属离

子。强氧化剂也能使玻璃表面钝化从而减低玻璃表面对所盛溶液中离子的吸附效能。

我们在样品采集中，只有供测定溶解氧、有机质、COD的样品用玻璃瓶盛装。

对盛装水样的玻璃瓶，我们采取了如下的清洗方法：首先用温水和毛刷洗去灰尘，然后用中性洗涤剂（例如海鸥牌洗洁精）洗去污垢，再用自来水冲洗干净，然后往容器中注入10%硝酸溶液浸泡8h，倒出硝酸溶液，再用自来水冲洗至中性，最后用蒸馏水冲洗三次。

经上述手续洗涤后的玻璃容器，必须进行洗涤质量的检查。方法是：将洗涤后的玻璃容器盛入蒸馏水，浸泡24—48h，然后测定容器中所盛装的蒸馏水的pH值（应与原蒸馏水的pH值一致）、氯离子及硝酸根离子。如果这三项指标没有出现异常值，则表明该玻璃容器确已洗净。若这三项指标中有一项出现异常（用原蒸馏水中这三项的含量作参比），则该容器须要重新洗涤直至合格为止。

对于盛水样用的塑料容器，以采用高压低密度聚乙烯桶（或瓶）为好。它是在没有金属催化剂存在下制成的，因此材质中含有的金属杂质少，特别适宜于盛装测定金属成分的水样。但是，由于这种容器是由铸模成型的，表面可能被润滑剂（例如硬脂酸锌）所沾污；另外，在容器壁的表层常常嵌着Fe、Zn、Al、Ni、Cu、Mn等杂质，很容易沾污水样。所以在使用前一定要把这种塑料容器彻底清洗干净。对这种塑料桶（或瓶）的清洗方法是：先用温水冲洗掉桶内附着的灰尘等，然后用中性洗洁精（例如“海鸥”牌洗洁精）洗去桶内外的污垢，用水冲洗掉洗洁精，再在桶中注满10%盐酸溶液，在室温下放置3d后，倒出盐酸溶液并沥尽残留的盐酸溶液，用蒸馏水冲洗2次，再在桶中注满10%硝酸溶液，在室温下放置3d后，倒入硝酸溶液并沥尽残留的酸液，用检验合格的高纯水（亚沸蒸馏水）将容器洗至中性。然后在桶中盛放一些亚沸蒸馏水，放置8h以上，用电热原子化方法测定桶

中的水所含锌量，测得的吸光度应与原来亚沸蒸馏水中测得的锌的吸光度一致，否则要重新用亚沸蒸馏水清洗直到满足上述要求为止。

对于盛装一般测定项目的塑料桶（或瓶）的清洗方法和洗涤质量的检查方法与玻璃瓶的清洗方法相同，在此就不赘述。

应尽量避免用重铬酸钾洗液来清洗盛水样的容器，特别是不允许用它来洗供盛载测定铬用水样的容器。也不允许用肥皂或洗衣粉来洗涤盛样容器，以避免其在下步用酸洗过程中起反皂化作用，所生成的油状物质把重金属等杂质也沾附于容器壁上。

上述的这种强烈清洗过程会使容器壁遭到一定程度的侵蚀，一方面会增加容器壁的吸附场域，引起水样中被测痕量成分的吸附损失；另一方面，水样又会从被侵蚀的容器壁上沥出痕量杂质。因此，在确定盛样容器清洗方法及选择加入保护剂时，都应考虑到这二个方面的因素造成的后果。

经清洗并检查合格的盛样容器，用纱布和石蜡封口（溶解氧瓶除外），并在每个容器上根据该容器盛装水样的用途（不同测定项目）系上不同颜色的塑料条带，然后装入一个洁净的塑料袋中，扎紧塑料袋口，集中放在包装箱内，送到采样点供盛装水样用。严禁用特种玻璃铅笔、氧化锌胶布或含重金属的油漆在洁净的盛样容器上做标记，以避免这些物质对所采水样造成的污染。盛装某种测定项目的水样应专用，不要调换用于盛装测定其它项目的水样。

参 考 文 献

〔1〕 容庆新等译，“痕量金属的光度测定概况”第四版，第一分册，地质出版社，1982。

〔2〕 地质矿产部编：《水样的采取、保存与送检规程》，地质出版社，1987

〔3〕 雷颢韵等编：《水分析技术（水文地质工程地质选辑22）》地质出版社，1987

〔4〕 D. E. Robertson, Anal. Chem. 40(7)1067(1966)

Anal. Chem. Acta 42.533.(1968)

〔5〕 A. W. struempel Anal. Chem 45.2251(1973)

样品的采取和保存技术

区祖鉴 谢明武

(吉林省地质实验测试研究所)

为要进行地下水环境背景值的测定，在采样点已选定的基础上，必须正确地采取水样。使采取到的地下水样品对整个地下流域的环境背景值研究来说应该具有代表性和完整性。为此，在水样的采取中应该尽量做到使水样中所要测定的成分的存在状态和浓度与原水体保持一致，并要保证样品中被测物的浓度在从取样直到开始分析这段时间间隔内不发生变化。取样的操作要准确可靠，在重复这一操作时前后要一致。如果采样时达不到这些要求，则分析测试的结果就可能部分地或全部地丧失其意义。因此，为要保证采样质量，在正式进行样品采集前，有必要组织全体采样人员进行采样工作的技术培训。分析人员应积极关心和参与这一培训工作，使采样人员熟练地掌握采样规程、工作方法和注意事项，从采样这一环节保证地下水环境背景值的质量。我们在采样工作中，采取了下述一些技术措施。

采样人员在到达将要进行采样的水点后，首先要对该水点进行复查。对于不符合地下水环境背景值采样条件的水点，则不能采样。对于从布点到采样期间水质受到了污染的水点或是进行过化学处理的水井，也不能采样。遇到这些情况时，应补充调查，重新确定采样的水点。

着手采样时要检查盛样容器及采样器具是否遭到沾污。对于密封质量不好和受到沾污的容器和器具，则不能用于采样。

严禁把盛样容器直接深入水体中取样(溶解氧的水样除外)，以防止桶外沾有的污物沾污水体。采样过程中各种采样器具应放在洁净的搪瓷盘中，不得沾有任何污物、泥砂等。采样工具在使