

· 专论与综述 ·

美国环境监测一百年历史回顾及其借鉴(续七)

王炳华

(航天机电集团公司第三研究院环境监测站,北京 100074)

中图分类号:X-1(712)

文献标识码:A

文章编号:1006-2009(2002)01-0007-05

The Review of USA Environmental Monitoring in One Century and Its Reference to Us (Continuation)

WANG Bing-hua

(The Environmental Monitoring Center, The Third Research Academy,
China Aerospace Machinery and Electronics Corporation, Beijing 100074, China)

5.2.2.4 《水质标准检验法》15 版~20 版

从 1981 年开始,在不到 20 年的时间里,《水质标准检验法》先后推出了 6 版(15 版~20 版),其内容进行了大幅度的充实、修订和增补,研制、开发、纳入了大批新的分析方法,不断引进新技术,大量增添新项目,积极应用 QA/QC 的新成果。

(1)《水质标准检验法》15 版~20 版的特点

在常规项目(总量控制项目、非金属无机物、物理检验指标、生物和微生物检验等)及放射性检验等领域,无论在测定项目的设置和新技术的应用方面,还是在 QA/QC 方面,都继续保持领先地位。

重点加强有毒有机物测定方法系列的建设。从 1989 年第 17 版以来,在短短的 10 年里,在有毒有机物测定领域已自成体系,并达到了先进水平。

在金属测定领域,不断增加新项目,引进新技术(除将 AA 法确定为金属测定的首选方法外,还采用电热-AA、ICP/AES、ICP/MS 等先进技术),充实新方法,同 EPA 200 系列、EPA SW-846 7000 系列相比,具有一定的优势。

在 QA/QC 领域,同 EPA 600、EPA 500、EPA 200 系列和 SW-846 7000、SW-846 8000 系列相比,不仅达到了同等水平,还开发了常规项目的 QA/QC。

下面以测定项目、新技术的应用和 QA/QC 状况为重点,对《水质标准检验法》15 版~19 版进行简要介绍,并着重对第 20 版的要点进行评述。

(2)《水质标准检验法》15 版~19 版简介

第 15 版:1980 年推出(1981 年正式出版)。100 章——概论,正式引进 QC 概念;200 章——金属,确定 AA 法为金属分析的首选方法,新增硼氢化物-AA 法测定砷和硒、电热-AA 法测定金属(试行)和火焰光度法测定钠和钾,取消重量法和比色法,删除极谱法,准备以后用阳极溶出伏安法取代;500 章——有机物,新增卤代甲烷和乙烷衍生物的分析方法;600 章被简化,仅就方法和自动化设备的使用作一般性介绍;700 章——放射性,新增镭-228、铯和碘 3 个测定项目。

第 16 版:1985 年推出。100 章——进一步强调实验室 QA 的重要性,除了化学分析需要进行 QA 外,放射性测定和微生物测定也必须进行 QA;200 章——取消了氧的传递项目,在残渣项目中正式采用可溶的和悬浮固体两个术语,同时取消可过滤的和不可过滤的两个术语;300 章——扩展了电热-AA 法测定金属的应用范围,新增了能同时、快速、连续测定多种金属的 ICP/AES 法;400 章——新增了离子色谱法(IC),能快速、连续、高准确度、高精密度地测定大多数阴离子;500 章——增加了有毒有机物的分析测定方法,包括 GC/MS 法测定有毒有机物,CLSA(闭环节提)-GC/MS 法测定挥发性有机气体,GC 毛细管柱法测定含氯农药,

收稿日期:2001-12-01

作者简介:王炳华(1946-),男,山东青岛人,研究员,硕士,主要从事环境监测研究工作。

有机卤分析仪定量测定 PCBs、THMs(三卤甲烷)、含氯农药(不需要做专门的定性确定);600 章的内容被完全取消,但号码保留,以备将来另用;700 章——放射性测定中新增了 QA 章节;900 章——微生物测定中也新增了 QA 章节。

第 17 版:1989 年推出。在该版中各章的编号由 3 位数上升为 4 位数,如 100 章变为 1 000 章,依此类推,这为《水质标准检验法》的发展提供了更为宏大的框架。

6 000 章被改为特殊有机物(即有毒有机物)分析方法系列。该系列中少部分同第 16 版 500 章——有机物分析方法相同,大部分则是参照 EPA 600、EPA 500 等系列中的分析方法新开发、研制的。当时共有分析方法 13 个,测定有毒有机物达 100 多种。6 000 章的组建,开创了《水质标准检验法》开设有毒有机物分析方法系列(体系)的新纪元。

第 17 版除了在 1 000 章中对 QA/QC 的概念和要求进行重点论述外,还在每章的前面都加上 QC 部分。这标志着《水质标准检验法》已进入一个 QA/QC 体系全面发展的新时期,成为水质监测领域全方位、深层次贯彻 QA/QC 科学方法的典范,并在该领域处于领先地位。

第 18 版:1992 年推出。2 000 章新增了味(flavour)的全分析(定性、定量分析)和清洁水氧化-还原电势测定;3 000 章新增了微波消解前处理方法(试行)、离子选择电极法测定钾及阳极溶出伏安法测定 Pb 和 Cd(试行);4 000 章进一步扩展了离子色谱法的应用(腈化物和氨的测定);5 000 章中测定油和脂不用氟里昂作溶剂;6 000 章加强了 QA/QC 部分,在每个方法中都增添了 QC 部分,并新增了测定卤代乙酸消毒副产物和草甘膦除草剂两个方法。

第 19 版:1995 年推出。3 000 章中淘汰过时的比色法,改进石墨炉方法,并新增了离子色谱法测定六价铬;4 000 章中凯氏氮法不再用汞作催化剂,氨的分析方法有改进,新增硫化物的离子选择电极法和气体扩散测定方法,自动分析方法有很大改进;5 000 章新增紫外吸收法、全过程最终 BOD 试验和 BOD 的呼吸测量法;6 000 章卤乙酸的测定方法增加了新的化合物,新增了甲醛测定方法和几个含氯农药及除草剂的测定方法;7 000 章的 QA 部分有所加强,新增了 - 放射核素分析。

(3)《水质标准检验法》第 20 版要点评述

第 20 版的概况。

第 20 版于 1998 年推出,是《水质标准检验法》的最新版本,也是最有代表性的版本,共分为 10 章。1 000 章——总论;2 000 章——物理和总体性质;3 000 章——金属;4 000 章——非金属无机物;5 000 章——总量有机物;6 000 章——特殊有机物;7 000 章——放射性;8 000 章——毒性;9 000 章——微生物;10 000 章——生物。

第 20 版的主要内容和特点。

1 000 章包括总论、QA、数据质量、方法的开发和评价、分析结果的表达、采样和保存、试剂水、安全、废水的减量和处置等 10 部分,其中 QA、数据质量、方法的开发和评价、试剂水、废水的减量和处置等 5 部分是近 20 年来(第 15 版以来)新增加的。

2 000 章包括 22 个项目。其中味的全分析、酸度(第 15 版该项目在非金属无机物这一章)、碱度(第 15 版该项目在非金属无机物这一章)、硬度(第 15 版该项目在金属这一章)、氧化剂需量、颗粒物大小和分布、石棉、氧化-还原电势、活性污泥试验、厌氧污泥消化气体分析、溶解(过饱和气体)、气体过饱和度等 12 项有的取自第 15 版,有的是 15 版以后新增的。2 000 章新增的 QA/QC 部分是由第 17 版~19 版的 QC 改为 QA/QC 的,并有很大加强。

3 000 章中新增的 QA/QC 也是由第 17 版~19 版的 QC 改为 QA/QC 的,同样有很大加强;新增电热-AA 法、ICP/AES 法和 ICP/MS 法;阳极溶出伏安法的应用中新增了测定 Zn、Pb、Cd 3 个项目;正式引入微波消解法处理样品;金属测定项目在第 15 版 39 种金属的基础上,新增加了 B、Ga、In、Ge 等 4 种,从而达到了 43 种;火焰-AA 法可测定 33 种金属,电热-AA 法可测定 15 种金属,ICP/AES 法可测定 27 种金属,ICP/MS 法可测定 25 种金属;此外还将 IC 法、阳极溶出伏安法、离子选择电极法等 3 种方法纳入测定金属的标准方法。

4 000 章包括 29 个项目。同第 15 版相比,新增了 IC 法,可测定大多数阴离子,取消了需氯量和指定需氯量两个项目。QA/QC 部分也是第 15 版以来新增的,由第 17 版~19 版的 QC 改为 QA/QC,并有很大加强。采用的新技术有:流动注射分析法、毛细管电泳法测定阴离子、高锰酸钾法测定二氧化硅、改进的臭氧分析法;应用的分析方法有:电化学法、离子选择电极法、阳极溶出伏安

法、分光光度法、比色法、重量法和自动分析法,凯氏氮法不再用汞作催化剂,氨的分析方法有所改进,新增硫化物的离子选择电极法和气体扩散测定方法,自动分析方法有很大改进。

5 000 章包括 12 个项目。同第 15 版相比,保留了油和脂、有机物及挥发酸、TOC、BOD、COD、酚、表面活性剂、丹宁和木质素等 8 个项目;取消了 TOC- 氯仿提取法;将特殊有机物(甲烷、农药、污泥消化池气体、卤化甲烷和乙烷衍生物)分出去组成 6 000 章。5 000 章中新增了可溶性有机物、水中腐植酸、紫外吸收有机成分、三卤甲烷和其他消毒剂副产物的形成 4 个测定方法;新增 QA/QC,代替第 17 版~19 版的 QC,并有很大加强;新增全过程最终 BOD 试验和 BOD 的呼吸测量;改进 COD、TOC、溶解有机卤测定这 3 个方法;油和脂的分析方法中氟里昂由正己烷取代;继续保留红外法、光度法、比色法、重量法等。

6 000 章共有分析方法 15 个,可测定有机物 163 种,重点放在优先控制有毒有机物的分析测定上。除了甲烷测定法外,其余方法都是在 EPA 500 系列、EPA 600 系列和 EPA SW - 846 8000 系列中测定消毒剂副产物、挥发性有机物、半挥发性有机物等分析方法的基础上研制的,有些方法还进行了修订、合并和调整。如挥发性有机物的分析方法是由挥发性有机物、挥发性芳香族、挥发性卤代烃 3 个方法合并成的。这套方法系列的分析方法有 GC 法、HPLC 法、GC/MS 法,有填充柱 - GC (GC/MS) 法,也有毛细管柱 - GC (GC/MS) 法。挥发性有机物的前处理方法有闭环气提法、吹扫 - 捕集法(P & T)和液 - 液萃取法,半挥发性有机物的前处理方法有液 - 液萃取法和微液 - 液萃取法。

这 15 个分析方法中比较重要的是:方法 6200 的吹扫 - 捕集法(P & T)和毛细管柱 - GC (GC/MS) 法,可测定挥发性有机物 62 种;方法 6410 的液 - 液萃取毛细管柱 - GC/MS 法,可测定半挥发性有机物 64 种。

分析半挥发性有机物的方法有:6420 测定酚类 11 个;6440 测定多环芳烃 16 个;6610 测定氨基甲酸酯农药 11 个;6630 测定含氯农药 18 个;6640 测定分析饮用水中消毒剂副产物及某些特有的挥发性有机物;6231 测定 1,2 - 二溴乙烷和 1,2 - 二溴 - 3 - 氯丙烷;6232 测定三卤乙烷和有机氯有机溶剂 9 个;6251 测定卤乙酸及三氯酚 20 个(消毒

剂副产物);6252 测定醛类 12 个(消毒剂副产物)。

上述方法覆盖化合物多,性能先进,可与 EPA 500 系列、EPA 600 系列和 EPA SW - 846 8000 系列中同类方法并驾齐驱。

此外 7 000 章——放射性、8 000 章——毒性、9 000 章——微生物和 10 000 章——生物在近 20 年的时间里,也增加了一些新项目,引进了一些新技术,对某些方法进行了修订、增补、合并、调整、删除。因篇幅限制,在此不作介绍。

(4) QA/QC 概况

第 14 版~19 版 QA/QC 概况:《水质标准检验法》第 14 版(1976 年)的 100 章——概论中正式推出化学分析中的 QC 章节;第 17 版(1989 年)在每一章(2 000 章~10 000 章)的前面都加上了 QC 部分;第 18 版 6 000 章中的 15 个分析方法都有 QC 章节;第 19 版特别加强了第 7 000 章放射性测定的 QA/QC。

第 20 版 QA/QC 概况:《水质标准检验法》第 20 版在水质监测领域是一部闪亮的百科全书,这不仅在于它的常规项目及放射性检验方法系列一直处于领先地位,有毒有机物测定方法系列自成体系并已达到先进水平,金属测定方法系列与同类方法系列相比有明显优势,还在于它的 QA/QC 也处于领先地位,而且极有特色。

第 20 版的 2 000 章~10 000 章,每一章前面都由第 19 版的 QC 改为 QA/QC,同时这 9 章中的许多方法都配有 QA/QC 章节。这标志着《水质标准检验法》已进入一个 QA/QC 体系全面发展的新阶段,并使它成为水质监测领域全方位、深层次贯彻 QA/QC 科学方法的典范,填补了常规项目执行 QA/QC 程序的空白,成为 QC 历史上的一个里程碑。

将 QA/QC 工作落实到每一章和每一个方法是第 20 版 QA/QC 的主要特点。

《水质标准检验法》在有毒有机物和金属的分析测定领域建立了与 EPA 系列并驾齐驱的 QA/QC 体系。随着《水质标准检验法》中有毒有机物和金属分析方法系列的发展与完善,其 QA/QC 工作也在同步快速发展,到 20 世纪 90 年代末,已达到先进水平。

有毒有机物分析测定的 QA/QC 程序有很多创新和独到之处:QA/QC 较多地借鉴了饮用水(即 EPA 500 系列)的 QA/QC 程序;有几个分析方

法的 QC 程序同 EPA 500 系列有关方法的 QC 程序完全相同;将 QA/QC 程序分成 3 部分:校准、最初 QC 和批样(日常)分析的 QC。

《水质标准检验法》填补了常规项目 QC 程序的空白。对于 EPA 系列,将 QC 落实到每章和每个方法是容易办到的,而《水质标准检验法》中的方法系列涉及化合物多,测定项目类别杂(9 大类),应用分析方法分类多,原理及操作程序数量多,应用的样品前处理技术和分析技术也多,因此将 QC 落实到每一章,特别是落实到每一个方法难度就比较大。现在《水质标准检验法》突破了 this 个难点,填补了常规项目 QC 程序的空白,并使其达到标准化、程序化水平。这也反映《水质标准检验法》的 QA/QC 水平迈上了一个新的台阶。

(5) QA/QC 实例介绍

《水质标准检验法》常规项目的 QA/QC。

4 000 章中有专门的非金属无机物的 QA/QC。方法 4140 中第 6 节 QC 的主要内容是:

a 分析性能校核:证明操作人员的能力。用可靠的性能评价标样(Certified performance evaluation standard)分析测定 7 个平行样,计算平均值和相对标准偏差,并与方法规定的准确度和精密度相比较,观看数值是否在允许范围内。

b 最初校准。

c 校核校准:在分析开始、结束和每分析 10 个样品时,都要分析一个独立配制的可靠的性能评价标样。只有核查合格,分析数据才有效。

d 空白水样的分析:在分析每一批样品前须分析一个空白水样,以确定水中不含待测阴离子。

e 回收率验证:对于任何待测水样都须做加标平行双样分析,以验证其回收率。

f 盲校核标样(Blind Check Sample)的分析:至少每半年分析一个盲校核标样,以验证方法的准确度。

g 平行样分析:每分析 10 个样品时,至少分析一个平行样。

《标准检验法》有毒有机物分析测定方法 6410 和方法 6640 的 QA/QC。

A) 6 000 章中特殊有机物的 QA/QC。

a 校准。

最初校准:内标法[响应因子(Response factor)]或外标法——校准曲线法[校准因子(Calibration factor)]。最少用校准标样的 5 个浓度点校

准,最低点应选在数据最低报告限(实验室的最低定量限)水平,最高浓度点应选在校准范围的上限。校准范围应反映实际样品的浓度,最高点浓度不应大于最低点浓度的 10 倍。若用响应因子或校准因子法,则相对标准偏差不应大于 20%;若用线性回归法,则回归系数应大于 0.995。

继续校准:用校准标样进行周期性校核(GC 每分析 10 个样校核 1 次,GC/MS 每分析 20 个样校核 1 次或每 12 小时校核 1 次),与方法规定的标准要求(校核值与最初校准值相比,相对误差应不大于 20%)相比较,以证实仪器运行稳定,与最初校准相比没有显著变化。

结束标样(Closing standard)的分析:全部样品分析(对于 VOCs)结束后,必须再分析一个实验室强化空白。如果方法本身指定了程序标样,则以该标样(代替结束标样)的分析来结束当天的分析工作。

b 最初 QC。

最初能力的证明:至少分析一个实验室试剂空白(LRB)和 4 个实验室强化空白(LFB,又名加标空白),以证实操作者应用该方法的能力。

确定方法的检测限(MDL):以证实操作者和实验室的能力。

确定方法的最低定量限(MQL):一般是 4 倍的 MDL,以证实操作者和实验室的能力。

c 批样 QC。

每批样品应分析一个试剂空白。

LFB 用来评价实验室性能和待测物在试剂水中的回收率,每批样至少分析一个 LFB。

代用标样:每批样至少分析一个代用标样,用以计算样品的提取效率。

QC 样:至少每季度(或更换标准储备液时)分析一个外来的 QC 样(相当于一个 LFB),以评价实验室的定性及定量标准。

实验室强化样品(LFS):实验室强化基体样或基体加标样。每批样品至少分析一个 LFS,以计算每个目标化合物的加标回收率,证明水样基体对目标化合物测定的干扰处于受控状态。

实验室强化样品平行样(LFSDS):实验室强化基体平行样或基体加标平行样。每批样至少分析一个 LFSDS,以评估分析过程的准确度和精密度,证明它处于受控状态。

B) 方法 6410(碱性/中性和酸性化合物——可液-液萃取的 GC/MS 法)的 QC。

在 15 个实验室,用 6 个浓度的标样($5 \mu\text{g/L} \sim 1\ 300 \mu\text{g/L}$)对试剂水、饮用水、地表水、工业废水进行加标分析,得到单个操作者及方法的回收率和标准偏差。

a 校准:按 6 000 章的 QA/QC 程序。

b 执行最初 QC。

最初能力的证明:至少分析一个 LRB 和 4 个 LFB,以证实操作者应用该方法的能力。

确定 MDL。

QC 样:至少每季度(或更换标准储备液时)分析一个外来的 QC 样(相当于一个 LFB),以评价实验室的定性和定量标准及性能。

确定 MQL。

c 批样 QC(日常分析测定过程的质控)。

在每日的 GC 分析前分析一个系统性能核查标样(Laboratory Performance Check Sample),以核查分析系统是否处于受控状态。

在样品分析测定开始之前,用一个校准标样进行校准曲线的例行校准,进一步确认分析系统处于受控状态,可以进行分析测定工作。每分析 10 个样品及在样品分析测定结束后,应再次分析校准标样,确保测定数据的有效性。

分析每一批样品都要求做空白样(实验室空白、现场空白),以评价采样过程及前处理过程由于污染及交叉污染产生的干扰是否处于受控状态;做平行样(实验室平行样、现场平行样),以评估采样过程的准确度和精密度,证明它处于受控状态;做 LFB,以评估实验室前处理和分析测定整个过程的准确度和精密度,以证明它处于受控状态;做 LFS,以计算每个目标化合物的加标回收率,证明水样基体对目标化合物测定的干扰处于受控状态;有的方法需用代用标样,每批样至少分析一个代用标样,评价代用加标回收率,以计算样品的提取效率。当使用内标时,需对内标进行评价。

C) 方法 6640(酸性除草剂——可液-液萃取的 GC 法)的 QC。

按照 EPA 515.1 第 4 次修订版的 QC 程序执行。

a 分析系统的最初校准:内标法或外标法-校准曲线法。用外标技术(或内标技术)及校准标样进行最初校准。

b 实验室能力的证明:分析 LFB 以证明实验室能力。当应用一种新的、不熟悉的方法分析测定未知样时,必须测定 LFB。LFB 样品的分析不仅用来证明和评价实验室的能力,还用来证明整个前处理过程和分析过程处于受控状态,以及随后进行的水样分析数据的质量是可信的。

c 日常(例行)分析测定过程的 QC:每日进行 GC 分析之前,分析一个系统性能核查标样,以核查分析系统是否处于受控状态。

在样品分析测定开始之前,用一个校准标样进行校准曲线的例行校准,进一步确认分析系统处于受控状态,可以进行分析测定工作。每分析 10 个样品及在样品分析测定结束后,应再次分析校准标样,确保测定数据的有效性。

分析每一批样品都要求做空白样(实验室空白、现场空白),以评价采样过程及前处理过程由于污染及交叉污染产生的干扰处于受控状态;做平行样(实验室平行样、现场平行样),以评估采样过程的准确度和精密度,证明它处于受控状态;做 LFB,以评估实验室前处理和分析测定整个过程的准确度和精密度,以证明它处于受控状态;做 LFS,以计算每个目标化合物的加标回收率,证明水样基体对目标化合物测定的干扰处于受控状态;有的方法需用代用标样,每批样至少分析一个代用标样,评价代用加标回收率,以计算样品的提取效率。当使用内标时,需对内标进行评价,当样品很多时,应按方法规定的比例,确定它们的测定频次。

QC 样:又称 QC 校准样分析,至少每季度(或更换标准储备液时)分析一个外来的 QC 样(相当于一个 LFB),以评价实验室的定性及定量标准和性能。

(未完待续)

简讯 · 南京市环境监理支队召开首届环境监理工作研讨会

2001 年 11 月 23 日,南京市环境监理支队召开了首届环境监理工作研讨会。市环境监理支队、15 个区县环境监理大队的近 60 名代表参加了会议,市环保局顾昆林副局长出席了会议。顾局长勉励大家要理论联系实际,广开思路,善于总结,善于创新,跳出圈子,在监理、管理和监测的结合点、联系点上,提出新的闪光点。

会议共收到和录选交流论文 52 篇。市环境监理支队周兵、下关区环境监理大队刘飞宇及鼓楼区环境监理大队苏国良等 3 篇论文被评为优秀论文。鼓楼、秦淮、大厂、江浦和高淳环境监理大队获组织奖。

于安