

监测技术 ·

水质监测中存在的若干技术问题(续)

齐文启, 吴怀民, 孙宗光
(中国环境监测总站, 北京 100029)

摘要:在全国“持证上岗”、“计量认证”、实验室现场考核和《亚洲地区实验室精度管理手册》编制过程及“监测质量调查”的基础上,发现我国部分环境监测站在水质监测的实际操作、试样前处理、监测分析方法选择及数据分析等方面尚存在一些技术问题。在分析这些问题的同时,提出了解决办法和建立我国质量保证指标体系的建议。

关键词:技术问题;水质监测;质量保证/质量控制

中图分类号:X853

文献标识码:B

文章编号:1006-2009(2002)01-0027-03

Some Technical Problems in Environmental Monitoring Operation (Continuation)

QI Wen-qi, WU Huai-min, SUN Zong-guang

(China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100029, China)

Abstract: On the basis of qualifying examination for professional practice and measurement certification and compilation of precision management handbook of Asian lab, many technical problems in some environmental monitoring stations are found in the process of experiment, sample preparation, measurement method choose and data analysis. These problems are discussed in this paper and some suggestions on index system of QA/QC (Quality Assurance/Quality Control) are also advised.

Key words: Technical problem; Water monitoring; QA/QC

4 挥发性有机污染物(VOCs)的质控指标

有机物的污染已引起世界各国的广泛关注。我国2000年开始实施的GHZB 1-1999《地表水环境质量标准》中,Ⅰ、Ⅱ类水域增加了40项有机化学物质的特定项目标准,但所配套的方法并不齐全,更没有质控指标体系。在过去颁布的部分GC标准方法(如GB/T 17130-1997等)及石油类和动植物油的测定方法(GB/T 16488-1996)中的精度要求,实际上很难达到。

我国对有机污染物的监测起步较晚,仍以GC法为主。在测定中,环境试样中的有机污染物往往不能直接进样测量,必须经过复杂的净化、浓缩等前处理过程,采用不同的前处理方法对测量结果也会造成一定的偏差,这在制定质控指标体系时必须充分注意。仅就测量的前处理方法而言,目前有顶空法(HS)、溶剂萃取法(LE)和吹脱捕集法(PT)。我国尚未普及吹脱捕集设备,目前仍以前两种方法为主,表4是日本实验室质控考核时3种前处理进样方法的效果和精度比较。

在测量时发现,吹脱捕集GC/MS法回收率高,一般在70%~100%之间,化合物不同,吹脱率差别较大;GC/ECD法在测定低浓度样品时偏差较大。顶空法的回收率没有大的差别,但受试样溶液性质的影响,必须保持顶空处理时各种条件一致;多数项目的顶空GC/MS法测定值均在标准值的90%以上,而GC/ECD法的测定值偏差较大。

在JICA中日合作研究中,用5种苯系物和5种挥发性卤代烃进行了实验室质控调查。规定使用顶空法、溶剂萃取法和吹脱捕集法这3种前处理方法。

4.1 校准曲线的线性关系

从前处理方法来看,使用吹脱捕集法最为简便,有些考核项目的校准曲线回归方程相关系数为0.9999,有的为0.96,可见对这一方法的掌握尚有差别。

顶空法比较普遍,技术人员已熟练掌握,除较难

收稿日期:2001-04-27;修订日期:2001-09-05

作者简介:齐文启(1946-):男,河北保定人,博士,研究员,已发表研究论文200余篇,主要从事环境监测研究工作。

测定的三溴甲烷外,线性关系 值大都在 0.99 以上。
溶剂萃取法易于掌握,所考核项目的校准曲线
值均在 0.99 以上。当校准曲线的相关系数仅为

0.9 ~ 0.99 时,不分析原因便使用校准曲线得出数
据,将会出现错误的结果,这在实际试样测量时必
须充分注意!

表 4 不同前处理方法测定 VOC 结果

	mg/L		mg/L	
	顶空法	溶剂萃取法	顶空法	溶剂萃取法
三氯乙烯	0.805(0.99) n = 30 RSD = 19.0 %	0.743(0.914) n = 234 RSD = 14.2 %	0.013 5(0.90) * n = 141, RSD = 26.8 % 0.008 97(0.60) n = 5, RSD = 52.4 %	0.013 5(0.90) * n = 152, RSD = 28.7 % 0.014 2(0.95) n = 10, RSD = 44.1 %
四氯乙烯	0.152(0.962) n = 31 RSD = 22.8 %	0.146(0.924) n = 235 RSD = 16.6 %	0.004 960(0.90) * n = 143, RSD = 33.0 % 0.003 67(0.60) n = 5, RSD = 52.2 %	0.005 6(0.92) * n = 153, RSD = 33.0 % 0.005 16(0.94) n = 9, RSD = 58.6 %
1,1,1-三 氯乙烷	0.254(0.914) n = 32 RSD = 25.6 %	0.235(0.845) n = 239 RSD = 21.9 %	——	——
二氯甲烷	——	——	0.010 9(0.991) * n = 138, RSD = 28.3 % 0.008 22(0.802) n = 8, RSD = 41.5 %	0.010 3(0.936) * n = 148, RSD = 28.7 % 0.010 9(0.99) n = 5, RSD = 54.4 %
1,2-二氯 乙烷	——	——	0.008 64(1.02) * n = 145, RSD = 23.2 % 0.007 00(0.824) n = 8, RSD = 32.6 %	0.007 97(0.938) * n = 158, RSD = 21.8 % 0.008 87(1.04) n = 5, RSD = 30.5 %

* GC/MS 测定结果,其他为 GC/ECD 测定结果,()内值为标准值与测定值之比。

4.2 方法检测限(MDL)

一般而言,在 3 种前处理方法中,无论用 GC/MS 法,GC/FID 法或 GC/ECD 法检测,吹脱捕集法的检测限最低,顶空法次之,而溶剂萃取法最高。一般吹脱捕集法的检测限只是顶空法的几分之一甚至几十分之一。因此,在地表水或饮用水源地水质监测中,以吹脱捕集法为首选前处理方法。

从吹脱捕集法、顶空法、溶剂萃取法 3 种前处理方法和 GC/MS、GC/FID、GC/ECD 3 种检测方法的 MDL 来看,无论选择哪种组合,都能满足 GHZB 1-1999《地表水环境质量标准》标准限值的监测要求。

此次考核与 GB/T 17130-1997 HS-GC/ECD 测定水中挥发性卤代烃中规定的 MDL(三氯甲烷 0.3 μg/L、四氯化碳 0.05 μg/L、三氯乙烯 0.5 μg/L、四氯乙烯 0.2 μg/L、三溴甲烷 1 μg/L)相比,结果尚有差距。从仪器设备和参考人员的能力及参加考核单位的管理水平、技术综合能力来看,都属优秀级,可能是标准方法存在问题。

4.3 准确度和精密度

考核结果与考核样品推荐值的误差见表 5。

10 个考核项目的误差范围是 -46% ~ 49%。A 样含量较低,其误差为 -46% ~ 49%;B 样品含量较高,误差为 -45% ~ 42%。应该说,这代表了

表 5 考核样品的误差统计

项 目	推荐值 /(μg L ⁻¹)	平均值 /(μg L ⁻¹)	误差范围 / %
苯	A 9.86	9.8	-40 ~ 49
	B 98.6	100	-38 ~ 25
甲苯	A 10.1	9.9	-41 ~ 25
	B 101	100	-39 ~ 23
乙苯	A 10.0	9.6	-35 ~ 24
	B 100	94.7	-45 ~ 20
对二甲苯	A 9.92	9.3	-41 ~ 34
	B 99.2	92.5	-35 ~ 12
邻二甲苯	A 9.88	9.5	-35 ~ 40
	B 98.8	97.6	-43 ~ 22
三氯甲烷	A 10.0	9.8	-24 ~ 37
	B 100	91.6	-22 ~ 15
四氯化碳	A 2.50	2.3	-42 ~ 38
	B 25.0	24.4	-40 ~ 42
三氯乙烯	A 10.0	9.8	-27 ~ 38
	B 100	96.1	-41 ~ 21
四氯乙烯	A 10.0	9.5	-46 ~ 45
	B 50	49.2	-35 ~ 31
三溴甲烷	A 10.00	9.65	-20 ~ 10
	B 100	101	-24 ~ 29

我国目前环境监测系统对有机污染物监测的较高水平。因此,在制定考核指标时,必须根据有机污染物的分析比较复杂,可变因素较多等实际情况,制定科学、合理、实用的指标,千万不能套用分光光度法和火焰原子吸收等无机污染物的质控指标。

用上报的 10 个考核项目数据统计分析出室内和室间的 SD 和 RSD,如表 6 所示。

表 6 室内和室间标准偏差(SD)及相对标准偏差(RSD)

项 目	室 内		室 间		
	SD / ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD / %	SD / ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD / %	
苯	A	0.13~1.10	0.9~10.0	2.3	23.1
	B	1.3~5.8	1.3~5.7	19.7	19.7
甲苯	A	0.1~0.9	1.4~8.1	2.0	20.1
	B	1.3~5.8	1.3~5.7	19.7	19.7
乙苯	A	0.12~0.90	1.5~11.0	1.7	17.8
	B	0.5~6.2	0.6~7.3	20.0	21.1
对二甲苯	A	0.1~0.8	1.4~8.1	2.0	21.5
	B	0.4~8.3	0.4~5.2	14.7	15.9
邻二甲苯	A	0.1~0.9	1.5~8.7	2.2	23.0
	B	1.5~8.3	1.4~8.7	19.0	19.5
三氯甲烷	A	0.2~0.9	1.7~8.1	1.6	16.3
	B	0.8~6.5	0.7~7.7	23.7	25.9
四氯化碳	A	0.0~0.8	2.4~10.0	0.5	23.2
	B	0.7~6.8	1.3~11.4	6.8	28.0
三氯乙烯	A	0.2~1.4	1.4~15.5	1.5	15.9
	B	0.5~4.8	2.2~7.3	20.0	20.8
四氯乙烯	A	0.1~0.3	2.3~11.5	1.3	28.9
	B	0.3~2.7	1.9~15.0	11.8	23.9
三溴甲烷	A	0.2~1.2	1.9~15.0	1.1	11.0
	B	1.3~8.9	1.3~8.9	12.2	12.1

由表 6 可见,各考核项目的室内相对标准差是 0.4%~15.5%,室间相对标准差是 11.0%~28.9%,这样的测量精度在制定我国有机污染物测定质控指标体系时,很有参考价值。

5 关于数据的合理性分析

监测数据是环境质量分析、污染源调查,“三同时”竣工验收等报告的基础,如果数据不准确,很难用来编制报告,或者得出不合理的结论。

(1) 监测某造纸厂排放废水,其 BOD_5 118 mg/L, COD 104 mg/L。从来没有哪个造纸厂排放的污染物会出现不被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化而可为生物降解的情况,其原因一般是采样误差,水样中悬浮物对测量结果产生了明显影响。

(2) $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 T-N 也经常出现不合理数据。在溶解氧充足且温度较高的水体中, $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 不可能呈现高价,应以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为主,但地下水(厌氧状态)则以 $\text{NO}_2\text{-N}$ 较高。

有人认为 T-N 应为 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 之和,这也不够合理,应加入凯氏氮才是 T-N ,任何地表水中都会有有机氮存在。

也有人认为凯氏氮即为有机氮,这里还应有个前提,即是在测量凯氏氮前先将 $\text{NH}_3\text{-N}$ 吹出才

能下这样结论。

此外,3 种无机态氮在水体中是容易相互转化的,尤其是在水体中富含有机质和微生物情况下,很难十分准确地测出各自的含量。所测的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 是在某种特定条件下的相对值。因此,在用现行的国家标准方法与离子色谱法对照时,往往数据不能吻合。在对照“三氮”测定方法的实用性时,应使用标准溶液。

(3) DO 、 COD 、高锰酸盐指数也有相关性。有的数据 DO 接近于零,而 COD 和高锰酸盐指数属于地表水环境质量标准中 III 类水,这显然不合理。问题可能产生在 DO 的测量误差上,如用仪器法测量可能是探头老化或测量时探头未在水中上下移动等;若用滴定法测量 DO ,误差可能产生在溶液标定等方面。但一般而言,测量 DO 容易产生正误差。

(4) 关于数据的评价和使用。在饮用水源地水质监测中,“规范”规定要测定细菌总数和粪大肠菌群,这些数据可给自来水厂提供通氯灭菌的数据,但它是否作为评价指标,却值得深思。

(5) 关于数据上报中存在的问题。在整理某个项目的测量数据时,首先要考虑所用监测方法的检测限。 COD 只保留整数位,因其检测限为 3 mg/L~5 mg/L,因此,8.00 mg/L,9.73 mg/L 是不合理的。类似的问题很多,不一一列举。

(续完)