

水资源水质检测色谱定量分析方法实践

李思姍

河北省唐山水文勘测研究中心

DOI:10.32629/eep.v9i1.3016

[摘要] 伴随水资源污染问题的日趋加剧,精准测定水质污染物含量对于水文水资源的保护与管控意义重大。本文以水文水资源领域为研究对象,深入探析色谱定量分析技术在水资源水质检测中的实际应用。首先阐释色谱定量分析方法的核心原理,涵盖气相色谱法与高效液相色谱法的分离机理;随后结合水文监测实际场景,详细说明样品前处理流程、色谱条件调试优化及定量计算步骤;通过对某流域水体中有机污染物的检测实例,验证该方法的精准度与可信度,结果显示其相对标准偏差低于5%,加标回收率处于85%–115%区间;最后剖析方法应用过程中存在的问题并提出改进建议。本研究为水文水资源领域的水质精准检测提供了科学可行的技术保障,对水资源保护与污染治理具备重要的实践价值。

[关键词] 水资源水质检测; 色谱定量分析; 水文水资源; 样品前处理; 有机污染物

中图分类号: D922.6 **文献标识码:** A

Practical Application of Chromatographic Quantitative Analysis Methods for Water Quality Testing

Sishan Li

Tangshan Hydrological Survey and Research Centre, Hebei Province

[Abstract] With the escalating issue of water resource pollution, the precise determination of pollutant concentrations in water holds significant importance for the protection and management of hydrological resources. This paper focuses on the hydrological and water resources sector, delving into the practical application of chromatographic quantitative analysis techniques in water quality testing. It first elucidates the core principles of chromatographic quantitative analysis methods, covering the separation mechanisms of gas chromatography and high-performance liquid chromatography. Subsequently, it details sample preparation procedures, chromatographic condition optimisation, and quantitative calculation steps within real-world hydrological monitoring scenarios. The accuracy and reliability of this methodology are validated through an organic pollutant detection case study in a specific watershed, yielding results with a relative standard deviation below 5% and spiked recovery rates ranging from 85% to 115%. Finally, existing challenges in method implementation are analysed, accompanied by proposed improvements. This research provides scientifically viable technical support for precise water quality detection in hydrology and water resources, holding significant practical value for water resource conservation and pollution control.

[Key words] Water Resources Quality Detection; Chromatographic Quantitative Analysis; Hydrology And Water Resources; Sample Preparation; Organic Pollutants

引言

水资源是人类生存与社会发展的基础性资源,但工业化与城市化进程的提速致使水体污染问题愈发显著,诸如有机污染物、农药残留、重金属络合物等有害物质进入水体,严重危及水资源安全与生态环境^[1]。水文水资源领域作为水资源监测与管理的核心范畴,需精确掌握水体污染物的种类与含量,为污染溯源及治理方案的制定提供数据支撑。传统水质检测手段如分光光度法、滴定法等,存在检测阈值偏高、选择性欠佳等不足,难

以满足复杂水体中微量污染物的检测需求^[2]。

1 色谱定量分析方法基本原理

1.1 气相色谱法(GC)

气相色谱法以气体作为流动相,借助待测组分在固定相和流动相之间的分配系数差异实现组分分离。当含有待测组分的样品气体进入色谱柱后,各组分在固定相表面发生吸附-解吸或溶解-挥发过程,由于分配系数的差异,不同组分在色谱柱内的迁移速率各不相同,进而依次流出色谱柱进入检测器。常用的检

测器有火焰离子化检测器(FID)、电子捕获检测器(ECD),其中FID对有机化合物的响应灵敏度较高,ECD则适用于检测含卤素、硝基等强电负性基团的污染物^[3]。通过测定组分色谱峰的峰面积或峰高,并结合标准曲线即可完成定量分析。

1.2 高效液相色谱法(HPLC)

高效液相色谱法以液体作为流动相,通过高压输液系统将流动相泵入填充有固定相的色谱柱,待测组分在固定相和流动相之间进行反复分配,完成分离后进入检测器。紫外-可见分光检测器(UV-Vis)、荧光检测器(FLD)是HPLC常用的检测器类型,UV-Vis适用于具有紫外吸收特性的污染物检测,FLD对多环芳烃等具有荧光特性的污染物检测灵敏度更高^[4]。相较于GC,HPLC无需对样品进行气化处理,更适用于高沸点、热不稳定污染物的检测,在水文水资源领域水体中农药残留、抗生素等污染物的检测工作中应用较为广泛。

2 水文水资源领域水质检测色谱定量分析实践流程

2.1 样品采集与前处理

在水文水资源监测过程中,样品采集需严格遵循《水质采样技术指导》(HJ 494-2009)规范,依据监测流域的水文特征,选取河流断面、水库监测点等具有代表性的采样点位,采用棕色玻璃采样瓶采集表层水、中层水样品,避免样品因光照作用发生分解。针对不同类型的污染物,采用对应的前处理方法:对于苯系物等挥发性有机污染物,采用顶空-固相萃取(HS-SPME)法,将萃取纤维插入水样顶空区域,吸附平衡后直接注入GC进样口进行解析;对于磺胺类抗生素等非挥发性污染物,采用固相萃取(SPE)法,利用C18固相萃取柱对水样中的目标物进行富集,经洗脱、浓缩处理后用于HPLC分析^[5]。在前处理过程中,需同步加入空白对照和质控样品,以降低基质干扰和实验误差。

2.2 色谱条件优化

2.2.1 气相色谱条件优化:以某流域水体中苯系物检测为实例,选用DB-5毛细管柱(30m×0.32mm×0.25μm)作为色谱柱,柱温采用程序升温模式:初始温度设定为40℃,保持3min,随后以5℃/min的速率升温至150℃,保持5min;载气选用高纯氮气(纯度≥99.999%),流速控制为1.0mL/min;进样口温度设定为200℃,分流比为10:1;检测器采用FID,温度设定为250℃,氢气流量为40mL/min,空气流量为400mL/min。在此条件下,苯、甲苯、乙苯等组分可在15min内实现有效分离,色谱峰形对称,无重叠现象。

2.2.2 高效液相色谱条件优化:针对水体中磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑等抗生素的检测,选用C18柱(250mm×4.6mm×5μm)作为色谱柱;流动相为甲醇-0.1%甲酸水溶液(体积比30:70),采用等度洗脱方式,流速为1.0mL/min;柱温控制为30℃;进样量为20μL;检测器采用UV-Vis,检测波长设定为270nm。经优化后,目标抗生素的分离度大于1.5,保留时间稳定,能够满足定量分析的要求。

2.3 定量计算与方法验证

2.3.1 定量计算:采用外标法开展定量分析,配制浓度梯度为0.1mg/L、0.5mg/L、1.0mg/L、5.0mg/L、10.0mg/L的系列标

准溶液,在优化后的色谱条件下进行进样测定,以标准溶液浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线,得出线性回归方程及相关系数(R^2)。对实际样品进行检测时,测定目标组分的峰面积,将其代入回归方程即可计算出对应浓度。

2.3.2 方法验证:通过精密度、准确度、检出限三项指标验证方法的可靠性。精密度采用相对标准偏差(RSD)表征,对同一浓度的标准溶液进行6次平行测定,结果显示GC法的RSD为1.2%-3.5%,HPLC法的RSD为1.8%-4.2%;准确度采用加标回收率表征,向空白水样中添加一定量的标准物质,测得回收率处于85%-115%区间;检出限通过3倍信噪比计算得出,GC法的检出限为0.005-0.02mg/L,HPLC法的检出限为0.01-0.05mg/L,均符合水文水资源领域水质微量污染物的检测要求^[6]。

3 应用实例分析

以某农业流域水体中敌敌畏、乐果等有机磷农药的检测为例,采用GC-ECD色谱定量分析方法。样品采集于该流域的上游、中游、下游3个监测断面,前处理采用固相萃取法:取100mL水样,调节pH值至7.0,使其通过活化后的Florisil固相萃取柱,采用5mL乙酸乙酯进行洗脱,将洗脱液经旋转蒸发浓缩至1mL,通过0.22μm有机滤膜后进行检测。色谱条件设定为:色谱柱选用HP-5毛细管柱(30m×0.32mm×0.25μm),柱温采用程序升温:60℃保持2min,以8℃/min的速率升温至200℃并保持5min;载气为氮气,流速为1.2mL/min;进样口温度设定为220℃,采用不分流进样方式;ECD检测器温度设定为300℃。

检测结果表明,上游断面未检出敌敌畏和乐果;中游断面敌敌畏浓度为0.012mg/L,乐果浓度为0.008mg/L;下游断面敌敌畏浓度为0.025mg/L,乐果浓度为0.018mg/L,上述检测结果均符合《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中的限值规定。方法验证结果显示,敌敌畏、乐果标准曲线的 R^2 分别为0.9992、0.9995,RSD分别为2.8%、3.1%,加标回收率分别为92.5%、89.8%,表明该方法适用于农业流域水体中有机磷农药的定量检测,可为流域农业面源污染管控提供有效的数据支撑^[7]。

4 问题与优化建议

4.1 存在问题

4.1.1 样品前处理流程繁琐:水文水资源监测领域的水样基质通常具有较强的复杂性,除含有悬浮物、腐殖质外,还可能包含胶体、微生物代谢产物等成分。在液-液萃取、固相萃取等前处理环节,目标分析物易因吸附、化学反应或共沉淀等现象造成损失。同时,复杂基质中的共存物质会与色谱分析所用的流动相或固定相发生相互作用,产生离子抑制或增强效应,干扰目标峰的积分及定性定量分析,大幅降低检测结果的准确性与可靠性。

4.1.2 色谱柱易受污染:长期处理工业废水、底泥浸出液等高浓度或复杂基质样品时,色谱柱固定相表面会不可逆地吸附蛋白质、多糖、重金属络合物等杂质。这些污染物不仅会堵塞色谱柱孔隙,导致柱压升高,还会破坏固定相的选择性,引发峰形拖尾、展宽及保留时间显著漂移等问题,使得色谱分离效能与灵敏度大幅下降,严重缩短色谱柱的使用寿命。

4.1.3检测成本偏高: 色谱分析技术依赖精密仪器的稳定运行, 日常维护过程中需定期更换进样针、密封圈等易损部件, 且色谱柱的更换成本较高。标准物质的购置费用也不容忽视, 高纯度标准品、同位素标记内标物价格昂贵且有效期较短, 需持续补充。此外, 专业操作人员需经过系统的仪器操作、方法开发及数据分析培训, 人力与物力成本的叠加, 导致部分基层水文监测机构在资金有限的情况下, 难以全面开展高精度的色谱定量分析工作。

4.2 优化建议

4.2.1简化前处理流程: 引入QuEChERS前处理技术, 通过优化萃取、净化步骤, 将试剂用量减少30%-50%, 操作时间缩短40%以上。采用分散固相萃取(d-SPE)技术, 利用PSA、C18等吸附剂选择性去除样品基质中的干扰物质。同时, 采用基质匹配标准溶液绘制标准曲线, 通过收集实际水样制备空白基质, 有效降低基质效应引发的信号增强或抑制现象, 保障定量结果的准确性。

4.2.2强化色谱柱维护: 每次使用结束后, 先用高比例有机溶剂(如乙腈-水95:5)以0.3-0.5 mL/min的流速冲洗30-60分钟, 再用纯有机溶剂进行封存。根据分析物的极性、分子量特性, 选用C18、HILIC等适配的固定相色谱柱; 定期采用甲苯、萘等标准物质进行柱效测试, 当理论塔板数下降超过30%时及时更换色谱柱, 延长其使用寿命。

4.2.3降低检测成本: 针对基层监测机构开展“理论+实操”相结合的培训, 重点讲解仪器维护、方法优化等关键技术, 提升操作人员的业务熟练度。推动区域内科研院所、检测机构之间的仪器共享机制, 搭建预约使用平台, 减少仪器重复购置成本。筛选丙酮-正己烷混合溶剂等乙腈替代试剂, 通过加标回收实验验证其适用性, 在保障检测精度的前提下, 可降低试剂成本约20%-30%^[8]。

5 结论

色谱定量分析方法在水文水资源领域水质检测中具有高灵

敏度、高选择性的优势, 能够实现水体中挥发性、非挥发性污染物的精准定量。通过规范样品采集与前处理流程、优化色谱条件、开展方法验证等措施, 可有效提升检测的准确性与可靠性。应用实例表明, 该方法能够满足农业流域、河流断面等不同水文场景的水质检测需求, 为水资源污染治理与管理提供科学依据。未来, 需进一步简化前处理技术、降低检测成本, 推动色谱定量分析方法在基层水文水资源监测机构的广泛应用, 助力水资源保护与可持续利用。

[参考文献]

[1]王克勤,李红亮,张亚辉.气相色谱-质谱联用法在地表水中挥发性有机污染物检测中的应用[J].水文,2020,40(3):68-72.

[2]刘忠,陈玲,王敏.高效液相色谱法测定饮用水中磺胺类抗生素的研究[J].水资源保护,2019,35(2):102-106.

[3]孙宝利,杨小红,陈亮.气相色谱-电子捕获检测器在水体有机氯农药检测中的应用进展[J].环境化学,2021,40(5):1521-1530.

[4]张玲金,李艳,赵建民.高效液相色谱-荧光检测法测定水体中多环芳烃的方法优化[J].中国环境监测,2022,38(4):145-151.

[5]王业耀,孟伟,周岳溪.水质样品前处理技术进展及其在环境监测中的应用[J].环境科学研究,2020,33(7):1729-1738.

[6]李玲,张勇,王强.高效液相色谱法测定地表水中农药残留的方法验证与应用[J].农业环境科学学报,2023,42(2):435-442.

[7]中华人民共和国环境保护部.HJ494-2009水质采样技术指导[S].北京:中国环境科学出版社,2009.

[8]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化委员会.GB3838-2002地表水环境质量标准[S].北京:中国标准出版社,2002.

作者简介:

李思姍(1999--),女,汉族,河北唐山人,本科,助理工程师,研究方向:水利水电工程。