

地质调查中有机物分析方法研究及应用

饶 竹¹⁾, 李 松¹⁾, 吴淑琪¹⁾, 黄 毅¹⁾, 王苏明¹⁾,
宋淑玲¹⁾, 谢原利²⁾, 贾 静¹⁾, 田 芹¹⁾

1) 中国地质科学院 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2) 华中农业大学植物科学技术学院, 湖北武汉 430070

摘 要: 有机分析是近年地质调查工作中新开展的分析测试技术。随着地质调查工作重点由“资源”转为“资源与环境”并重, 有机分析测试技术成为环境地质调查工作的重要技术支撑。从 2003 年起, 在地质大调查项目的持续支持下和 2005 年启动的“全国地下水水质调查和污染评价”专项的促进下, 国家地质实验测试中心基于多年的研究基础和实际应用效果, 利用新技术建立的“多目标地质调查中主要有机物分析方法”和“地下水调查中 37 种必测有机组分的系统分析方法”在行业内迅速推广和应用, 培养了一支地质调查有机分析测试骨干队伍, 全面承担多目标地质调查、“全国地下水水质调查和污染评价”等大批量检测任务, 迄今为止已完成多目标地质调查和全国地下水调查样品测试几万组, 及时保证了地质调查项目的正常实施。2008 年项目组还参与汶川水质、三聚氰胺牛奶等国家应急标准《水质、组胺等五种生物胺的测定——高效液相色谱法》(GB/T 21970-2008)、《原料乳中三聚氰胺快速检测——液相色谱法》(GB/T 22400-2008)的起草和方法验证工作, 产生了较好的社会影响。有机分析测试技术不仅在地质调查主战场充分发挥了技术支撑作用, 也在国家层面上展示了国土资源行业在社会公益事业中的作用。

关键词: 多目标地质调查; 有机分析; 方法研究; 方法应用

中图分类号: O657.22 文献标志码: A 文章编号: 1006-3021(2009)03-291-10

Research and Application of Organic Analysis in Geological Survey

RAO Zhu¹⁾, LI Song¹⁾, WU Shu-qi¹⁾, HUANG Yi¹⁾, WANG Shu-ming¹⁾,
SONG Shu-ling¹⁾, XIE Yuan-li²⁾, JIA Jing¹⁾, TIAN Qin¹⁾

1) National Research Center for Geoanalysis, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037;

2) College of Plant Science & Technology of Huazhong Agricultural University, Wuhan, Hubei 430070

Abstract: Organic analysis has been applied to geological survey in China in recent years. With the shifting of the focus of geological survey from merely “resources” to “both resources and environment”, organic analysis has played a more and more important role in the investigation of water resources, soil resources and environmental ecology. With the support of China’s Geological Survey Project and the promotion of the IPEUW (Investigation and Pollution Evaluation of Underground Water in China), the National Research Center of Geoanalysis (NRCGA) has successfully set up a series of organic matter analytical methods since 2003, which have been widely used by other geological labs. Currently professional organic compound analytical methods are being widely employed in geological survey and research. 37 kinds of organic targets can be tested, and the means include sampling, target analysis and quality control. The underground water analysis team has carried out analyses of up to 20,000 samples from IPEUW. In 2008, the analytical team led by Prof. Rao Zhu took part in drafting and verifying National

本文由中国地质调查局项目(编号: 200120190107-05, 1212010816028, 1212010660901, 121201056010-9, 1212010816002-4)资助。

收稿日期: 2009-02-06; 改回日期: 2009-03-20。

第一作者简介: 饶竹, 女, 1962 年生。研究员。从事环境有机污染物分析、有机地球化学研究。通讯地址: 100037, 北京市西城区百万庄大街 26 号。电话: 010-68999590。E-mail: raozhu@126.com。

Regulations on Wenchuan Water Quality (water quality determination of putrescine, cadaverine, spermidine, spermine and histamine—high performance liquid chromatography method, GB/T 21970-2008), Melamine Measurement (rapid determination of melamine in raw milk—high performance chromatography method, GB/T 22400-2008), which evidenced the effectiveness of this analytical method and its value to society.

Key words: geological survey; organic analysis; method research; application

20 世纪 90 年代中期, 我国国民经济正处在高速增长的前夜, 针对国家未来发展必然伴随环境污染和能源紧张等问题, 国家地质实验测试中心率先在行业内开展地质调查中有机分析测试技术研究。进入 21 世纪后中国国民经济以前所未有的速度高速增长, 环境污染、能源短缺等问题日益显现和日趋严峻。水资源、土地资源、环境生态资源和新能源等多目标、多领域调查评估成为中国地质调查工作新的工作重点, 有机分析测试技术成为多目标地质调查中重要技术支撑。2003 年以来, 在地质大调查项目《多目标地质调查中主要有机物分析》、《环境激素类有机污染物样品分析方法研究》、《地下水调查中主要有机污染物分析方法》、《水介质中有机污染物—挥发性卤代烃分析方法》标准研制等项目连续支持下, 特别是 2005 年启动的“全国地下水水质调查和污染评价”专项的促进下, 国家地质实验测试中心在“多目标地质调查中主要有机物分析方法”和“地下水调查中主要有机污染物分析方法”等有机污染物检测方面取得了显著进展, 其研究成果迅速在行业内推广应用, 推动地质调查行业环境有机污染物分析测试技术的发展。在短短 2~3 年时间内培养出一支地质调查有机分析测试骨干力量, 目前已初步形成了一支以国家地质实验测试中心为龙头的行业有机分析队伍, 全面承担地质调查项目大批量有机分析测试任务。2008 年饶竹研究员团队还参与汶川水质—生物胺、牛奶中“三聚氰胺”快速检测等国家应急标准的研制, 在国家层面上展示了国土资源行业在社会公益事业中的作用和应急反应能力。

随着经济快速发展, 大量有毒有害有机污染物带入环境。其中挥发性卤代烃、苯系物、有机酚、有机氯农药、有机磷农药、多环芳烃等、多氯联苯、邻苯二甲酸酯等有机污染物已经直接或间接被证明具有致癌、致畸和致突变作用, 给人类健康和自然环境带来了持久严重危害。早在二十世纪七、八十年代上述化合物就被美国、日本、联邦德国、荷兰等发达国家列为优先控制的污染物(priority pollutant)。中国也于 1989 年将上述部分化合物列为优先控制的污染物。根据发达国家环境地质调查经

验和我国实际情况, 上述主要有机污染物也必将成为中国多目标地质调查和地质科学重点监测和研究目标。

目前国际上较为成熟、系统和规范的环境污染物标准分析方法是美国 US EPA 系列标准分析方法, 其他还包括美国材料与测试学会的 ASTM 方法、美国地调局的 USGS 方法等。美国 US EPA 方法主要由 20 世纪 70 年代开发的用于城市工业废水分析的 EPA 600 系列、80 年代开发的饮用水和固体废弃物监测分析的 EPA 500 和 EPA 8000 系列标准分析方法以及 1990 年后陆续推出的大气有害污染物分析 EPATO 等构成。

我国有机污染物检测标准主要始于二十世纪八十年代, 其分析方法种类、方法的科学性、系统性、完整性无法与发达国家标准相比。迄今为止, 我国没有一套完整、完善的用于水质检测的标准系列方法, 土壤质量有机污染物检测标准几乎为空白。同样地质调查行业至今没有一个有机污染物检测标准。因此, 全面开展水质、土地和生态环境中有机污染物调查和监测, 获取准确、可靠的科学基础数据是对地质调查行业有机分析测试技术一个巨大的挑战。

1 多目标地质调查主要有机污染物分析技术研究

针对多目标地质调查与评价中主要有机污染物分析需求, 以水、土壤样品中挥发性有机污染物和半挥发性有机污染为目标化合物, 参照国内外有关标准和最新研究成果, 积极开展新技术、新方法研究, 建立了水、土壤等样品中挥发性卤代烃、苯系物、挥发性石油烃、酚类化合物、有机氯农药、有机磷农药、总石油烃、多环芳烃、多氯联苯、邻苯二甲酸酯类等有机污染物分析方法(图 1), 对所建分析方法进行了应用考查、比对及有效性评价, 形成一套相对经济、快速、技术指标先进的环境地质样品中有机污染物系列分析方法, 已在多目标地质调查、土壤质量调查、生态环境调查中得到推广和应用, 为多目标地质调查工作的全面开展起到了技术支撑作用。

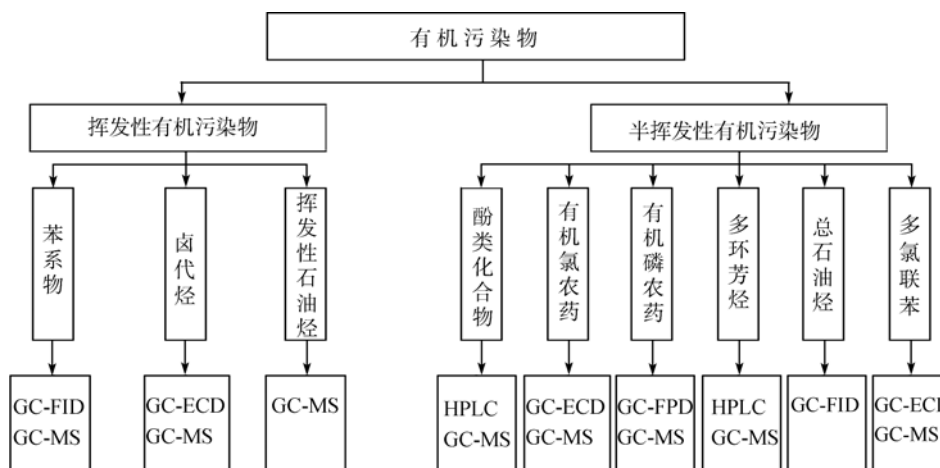


图 1 可检测有机污染物分类图
Fig. 1 Classification of detectable organic pollutants

1.1 样品前处理新技术研究

吹扫-捕集、自动顶空是目前挥发性卤代烃、氯代苯类、苯系物、甲基叔丁基醚、挥发性石油烃等有机物分析的主要进样技术。吹扫-捕集技术是目前挥发性有机物测定灵敏度较高，适用于洁净固、液样品中痕量浓度水平的挥发性有机物分析；而顶空技术检测灵敏度略低于吹扫-捕集技术，适合受污染的固、液样品中含量较高的挥发性有机物分析。针对不同介质、不同浓度水平的需求，建立了适用于不同含量水平、不同污染程度的水和土壤样品中挥发性有机物分析的自动进样-吹扫-捕集/气相色谱-质谱法(贾静等, 2008；黄毅等 2007)和自动顶空/气相色谱法(或气相色谱-质谱法)(饶竹, 2004)等系列样品分析方法。吹扫-捕集、顶空进样技术的结合可基本涵盖不同浓度水平、不同介质、不同污染程度的样品分析，满足地质调查和地质科学研究的不同需求。自动进样-吹扫-捕集技术和自动顶空技术可以有效避免样品采集、保存和检测过程中待测组分的交叉污染和挥发损失，提高分析精度、准确度和分析效率，使得水、土壤等固、液样品中挥发性有机物检测灵敏度、精密度等分析指标达到国际水平。

固相萃取技术是近年用于大体积液体样品富集的前处理新技术，具有简单、快速、污染小、适用于批量样品分析等优点，可以避免传统液-液萃取技术、常规柱层析净化劳动强度大、分析效率低、有机溶剂用量大、易造成二次污染等问题。固相萃取膜(圆盘萃取)、固相萃取柱是固相萃取中两类最具代表性固相萃取技术。圆盘萃取与固相萃取柱相比流速更快、更适用于大体积样品富集。项目组针对地下水等水介质中半挥发性有机物含量低，样品分

析前需要大体积富集的特点，积极研究、开发圆盘固相萃取新技术，确保检测方法灵敏、准确、高效。项目研究开发的“圆盘萃取-气相色谱/质谱测定水介质中多氯联苯”和“圆盘固相萃取-气相色谱测定水中 16 种有机氯农药和 13 种有机磷农药”，基本覆盖了常规有机氯农药和有机磷农药的分析，实现了一个流程有机氯农药、有机磷农药同时富集、分别测定，缩短了样品前处理时间，提高了分析效率。项目组开发的具有我国自主知识产权的 502 树脂萃取-气相色谱/负化学电离质谱测定地下水中多氯联苯(吴瞻英等, 2008)、502 树脂固相萃取-高效液相色谱测定水中有机酚(何淼等, 2008)、502 树脂固相萃取-气相色谱/负化学电离质谱测定地下水中毒杀芬等系列分析方法具有一定的创新性。502 树脂为我国特有，把它用于水中多氯联苯、毒杀芬的富集、实现 502 树脂的自动富集等是一个新的尝试，扩大了 502 树脂应用范围。简易改装后的 502 树脂固相萃取柱可多次重复使用、比国外商品柱更经济、更快速，使用寿命更长，其应用对象有望进一步扩大，可满足地质调查快速、经济、批量、低污染的分析要求。

土壤、飘尘、植物等复杂基质中痕量有机污染物分析是目前有机污染物分析的难点。针对上述复杂基质样品中痕量有机污染物分析要求，积极探索、研究现代固相提取新技术，并结合固相萃取、凝胶色谱净化新技术，使得土壤、飘尘、植物等复杂基质中有机污染物的分析效率大幅提高、有机试剂用量大幅降低，分析方法更加灵敏、准确，避免了常规索氏抽提分析流程长、使用大量有机溶剂等缺点。研究探索了索氏抽提-凝胶色谱净化-高效液相色谱测定汽车尾尘、大气飘尘中 16 种多环芳烃和索

氏抽提-凝胶色谱净化-测定玉米中有机氯农药；建立的“微波萃取-气相色谱/质谱测定土壤样品中多氯联苯”、“加速溶剂萃取-气相色谱/质谱测定土壤样品中多氯联苯”、“加速溶剂萃取-气相色谱/质谱测定土壤样品中邻苯二甲酸酯”、“加速溶剂萃取-气相色谱/质谱测定土壤样品中有机氯农药残留量”等系列分析方法，其技术指标先进，达到当前国际水平，已用于多目标生态地球化学调查、土地质量调查中批量样品分析。

1.2 检测新技术研究

随着有机物污染检测技术的发展，寻求高灵敏检测新技术也是有机污染检测发展的方向。针对气相色谱-质谱常规检测(EI 源)测定多氯联苯中高氯代化合物灵敏度低和地下水样品中有机氯农药、多环芳烃等有机污染物检测需要大体积样品富集给野外样品采集、保存、运输和实验室样品处理等带来的问题，研究和开发了“气相色谱/质谱/负化学电离源测定多氯联苯(谢原利等, 2008)和“大体积进样高灵敏度检测地下水样品中有机氯农药残留量”的检测新技术，大大提高了多氯联苯高氯代化合物、有

机氯农药的分析灵敏度。负化学电离测定是近年被日益重视的新技术，它对电负性强的有机化合物具有高灵敏和高选择性，与常规电子轰击源(EI 源)相比，其有机氯农药、多氯联苯、毒杀酚等含氯化合物(高氯取代部分)的检测灵敏度提高了 10 倍至 100 倍。负化学电离源不仅对有机氯农药、多氯联苯等电负性强的有机物有超高灵敏度，还具有特殊选择性，可用于复杂基质中痕量有机氯农药、多氯联苯等测定，减少样品净化步骤、解决了一般净化难以解决的问题(图 2、图 3)。图 3 是样品 DH-1 经常规技术净化后，仍含有大量干扰物使得样品中有机氯农药无法检测。图 2 是同一样品经相同净化后采用负化学电离源-气相色谱/质谱检测所得到的选择离子流图，完全排除了样品基体干扰，实现了有机氯农药的准确测定。研究提出了电子轰击源(EI)与负化学电离源(CI)联合定量测定多氯联苯的检测新方法，弥补了常规电子轰击源(EI)定量分析的不足，使多氯联苯检测更加灵敏、准确。同时开展了大体积进样新技术研究，利用 PTV 进样技术，将常规进样量由 1 μL 提高到 30 μL ，有机氯农药方法检出限由常规

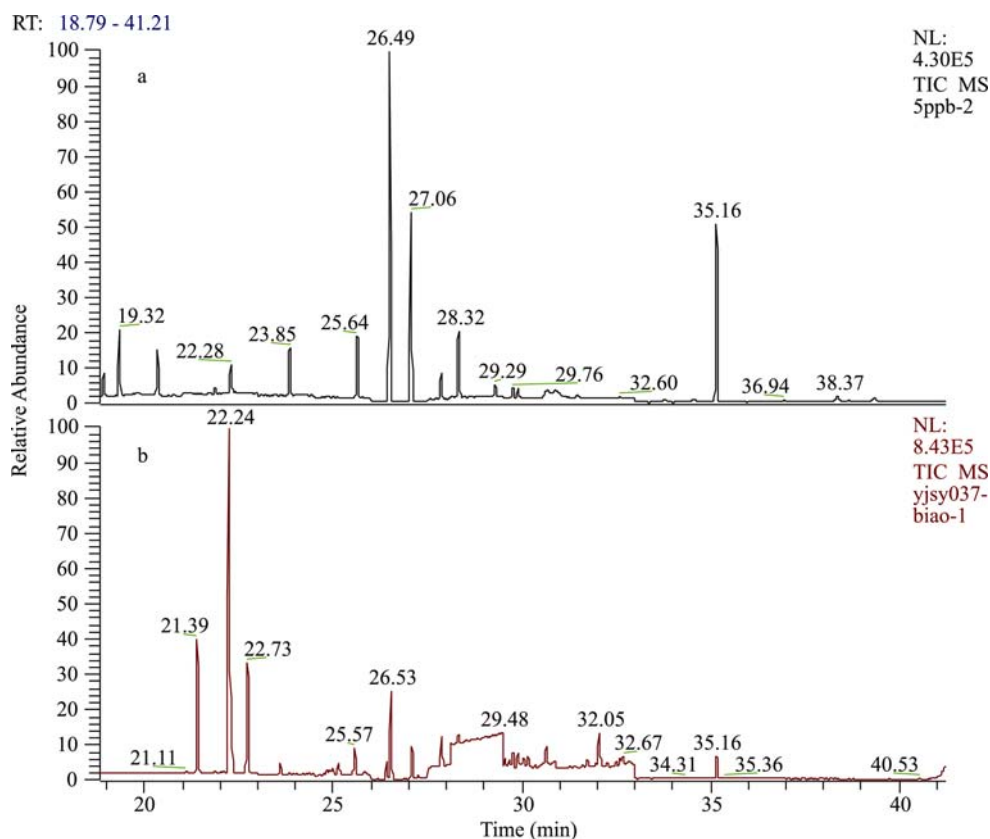


图 2 16 种有机氯农药标准的 GC/NCI-MS 总离子流质量色谱图(a)和样品 DH-1 的 GC/NCI-MS 总离子流质量色谱图(b)

Fig. 2 a, Total ion chromatogram of GC/ NCI- MS for organic chloride pesticides; b, Total ion chromatogram of GC/ NCI- MS for DH-1 sample

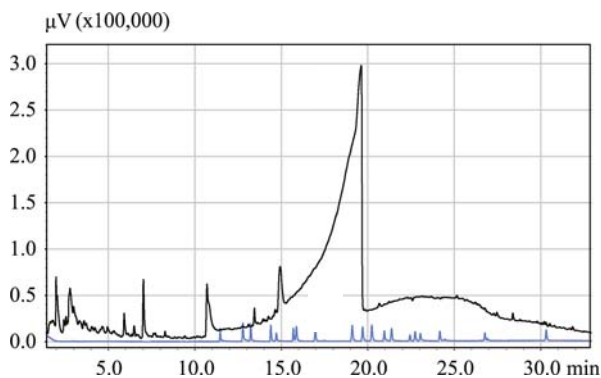


图3 16种有机氯农药标准的气相色谱图(GC-ECD)(a), 样品DH-1检测得到的气相色谱图(干扰无法检测)(b)

Fig. 3 a. Gas chromatogram of organic chloride pesticide standard (GC-ECD); b. Gas chromatogram of DH-1 sample (matrix interference)

的0.85 ng/L下降到0.06 ng/L以下,显著提高了方法的灵敏度,方法不仅大大减少样品富集倍数、有机试剂使用量,提高了分析效率,并为减少野外样品采集量探索一条新路。

1.3 前瞻性目标物分析方法研究

毒杀芬具有高毒性、高稳定性、易被生物富集,成为2001年5月《斯德哥尔摩持久性有机污染物公约(Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants)》中首批被公布的12种有机污染物中的一种。它是以松节油、氯气、四氯化碳为原料制得的一种有机氯杀虫剂。它的组成和结构非常复杂,含有上百种甚至上千种同源物,它的准确测定在国际上也是难题(谢原利等,2008)。文献检索表明,目前我国尚无人在水、土等介质方面开展其检测工作。追踪国际有机污染物分析发展方向,开展新的前瞻性目标物的检测。项目组利用快速溶剂萃取新的样品前处理技术提取土壤中的毒杀芬和对含氯化合物具有高灵敏度的气相色谱-负化学电离源-质谱检测,实现土壤中毒杀芬的高灵敏检测。气相色谱-负化学电离源-质谱是近年出现的新技术,它对电负性强的化合物具有高灵敏度,可以避免常规EI源的不足。针对毒杀芬组成复杂,采用含相同取代氯个数毒杀芬分量分别定量,再将各分量加和得出毒杀芬总量的定量方式;在选定实验条件下毒杀芬平均基体加标回收率达102%,12.3%(n=7),线性范围为5.0~1000 ng/mL,线性相关系数(R^2)大于0.9954,仪器检出限为0.09~1.00 ng/g(5氯~9氯毒杀芬分量)。达到US EPA方法检出限200pg和联合国环保署方法检出限100pg的技术指标。图4是本项目建立的分析方法所得到的总离子流图。

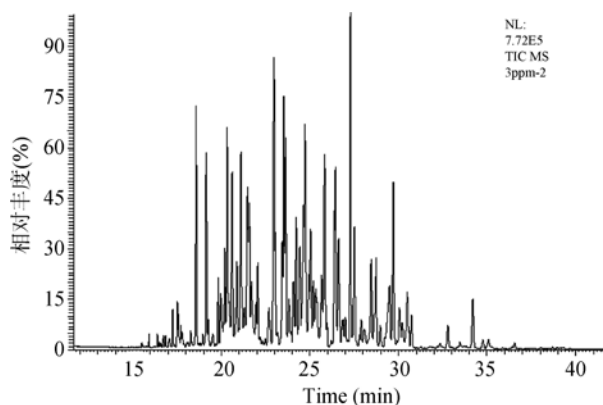


图4 项目组建立的毒杀芬总离子流色谱图

Fig. 4 Total ion chromatogram of Toxaphene by means of GC/ NCI-MS

2 地下水调查中主要有机污染物分析方法研究

2005年启动了《全国地下水水质调查和污染评价》专项,它是中国首轮以有机污染物为监测目标的全国地下水水质调查专项,比美国地调局启动的水质评估计划至少晚了15年。项目组依托和借鉴国外发达国家和自己多年来积累的经验,针对地下水调查中必测组分在样品采集和保存、检测方法和质量控制等三个关键环节展开了系统研究,并将研究成果迅速在行业内推广使用。在短短2~3年时间内培养出一支行业有机分析骨干队伍,确保《全国地下水水质调查和污染评价》专项顺利实施。

2.1 样品的采集和保存

地下水中有有机污染物含量一般在痕量和超痕量水平,再加之有机污染物易污染、易损失和易降解。因此,保证样品采集过程中待测组分不污染、不丢失、不变质成为获取准确、可靠数据最为关键的第一步。针对上述问题分别对样品容器、保护剂、样品采集方法和保存条件等进行了系列研究。统一采用专用于挥发性有机物样品分析的40 mL棕色VOA小瓶和半挥发性样品分析的1 L棕色样品瓶。对采样点的选择、所采水样的水流速度、有无气泡都进行严格规定。采集后样品均需立即低温保存并在4天内送达实验室,7天内完成半挥发性样品提取,40天内完成仪器测定;挥发性样品必须在14天内完成测定等。

2.2 分析方法研究

针对地下水调查样品中水样和土壤样品中有机污染物含量为痕量水平或超痕量水平、37种有机污染物物化性质以及尽可能获取更多样品信息,选择当今水质和土壤样品中挥发性有机物测定灵敏度

高、可有效防止污染的全自动、全封闭的吹扫-捕集进样装置和具有高灵敏度、高定性能力、对挥发性有机物具有通用检测能力的气相色谱/质谱仪作为检测设备,使得地下水、土壤等样品挥发性有机污染物方法性能指标达到当前国际水平(黄毅等, 2007; 贾静等, 2008; 黄毅等, 2009; US EPA, 2006)。图 5 是本项目所建立的挥发性有机物分析方法的方法检出限与美国 US EPA、国家标准和全国地下水调查规范等标准的比较。从图上显示, 本项目方法检出限达到了美国 US EPA 标准、满足全国地下水调查规范的要求。对于 12 种必测组分, 分别选用了有机氯农药具有高灵敏度检测的气相色谱-电子捕获检测器法和对苯并(a)芘具有高灵敏度的高效液相色谱-荧光检测器法。方法采用同一分析流程提取、气相色谱、高效液相色谱分别测定有机氯农药和苯并(a)芘, 减少了样品用量和分析环节、提高了分析效率, 分析灵敏度达到最优化(李松等, 2008; US EPA, 1998, 1986)。表 1 是本项目建立的半挥发性必测组分分析方法的灵敏度与国家标准、美国 US EPA 等有关标准规范的比较, 其方法检出限显著优于相关技术标准。

2.3 质量控制

多年来, 我国环境污染分析包括国家标准分析方法十分缺乏质量控制措施, 难以保证检测结果的准确性和可靠性, 这也是制约我国检测结果与国

际检测结果接轨的重要原因。为了保证全国地下水调查样品检测结果的准确性和可靠性, 必须加强样品采集、保存和样品分析过程的质量控制。借鉴发达国家和我们自己的经验并与中国地质科学院水环境研究所合作, 分别对样品采集、保存和实验室内检测质量进行了研究, 探索 and 加强了实验室外部质量控制。样品采集和保存的质量控制: 样品采集过程中必须带现场空白、至少 5% 的平行样和现场加标样等。实验室内质量控制: 1) 分析方法及批量样品的质量控制办法等, 包括替代物指标、方法检出限、

表 1 与相关标准(方法)检出限的比较(SVOCs)
Table 1 A comparison of detection limits (SVOCs) with relative standard (methods)

组分	单位	测试中心	US EPA	地质调查规范	国家标准
总六六六	ng/L	0.39	—	20.0	—
六氯苯	ng/L	0.60	—	20.0	130
α-六六六	ng/L	0.51	—	20.0	200
γ-六六六	ng/L	0.63	1400	20.0	150
β-六六六	ng/L	0.39	910	20.0	310
δ-六六六	ng/L	0.54	930	20.0	210
总 DDT	ng/L	0.36	—	20.0	—
p,p'-DDE	ng/L	0.36	1000	2.00	75.0
o,p'-DDT	ng/L	0.45	—	20.0	—
p,p'-DDD	ng/L	0.85	1400	2.00	71.0
p,p'-DDT	ng/L	0.85	600	20.0	83.0
苯并[a]芘	ng/L	1.00	23.0	2.00	32.0

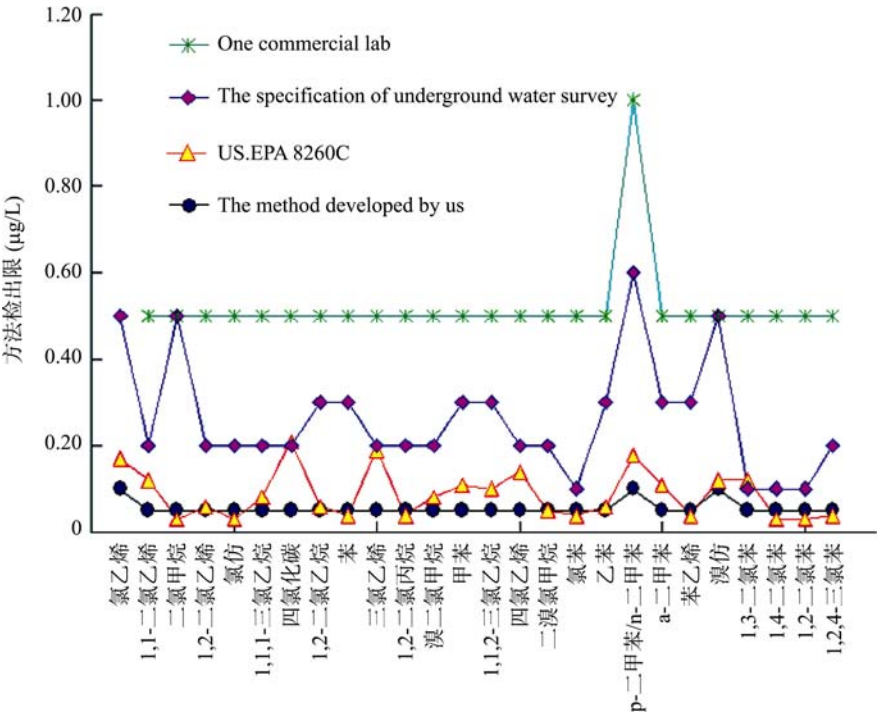


图 5 与相关标准(方法)检出限的比较(VOCs)
Fig. 5 Gas chromatogram of Toxaphene in US EPA 8310

全流程空白、平行样相对标准偏差、基体加标回收率等(李松等, 2008; 李松等, 2009)。实验室外质量控制: 独立于检测实验室并对实验室检测质量监控的外部质量控制措施, 包括检测实验室最初检测能力和资格的确认、定期组织考核和每批样品进行监控等。

通过上述系统研究, 保证了样品采集、保存、检测各个环节的准确和可靠, 确保了地下水调查样品的检测质量, 为全国地下水调查提供了有力的技术支撑。

项目组基于多年研究成果并结合国内外相关技术标准、资料, 编写和合作出版了多期培训教材, 多次参与或承办了由中国地质调查局主办的有机分析测试技术培训班, 对有机分析实验技能、检测方法、实验室质量管理展开较系统培训, 迄今行业内外 50 多家实验室共 300 多人次参加了培训; 多次参与对地下水有机采样人员的培训, 从源头上确保样品采集质量。

目前已逐步形成了以国家地质实验测试中心、地科院水环境所、南京地质研究所、江苏省地质矿产测试应用研究所等 11 家为主的有机分析骨干力量, 全面负责承担全国地下水调查、地下水监测、土地质量调查等有机样品测试。迄今为止, 在全国各实验室共同努力下, 目前已完成《全国地下水水质调查和污染评价》专项有机样品测试达 3 万组以上。

3 资源调查、地质科学中的有机分析测试技术研究

1995 年起, 围绕资源调查、地质科学需求开展有机分析测试新技术新方法研究。将先进、低污染的超临界萃取新技术运用于油页岩的生物标志物分析, 降低了传统索氏抽提需要大量有机溶剂和耗时问题, 减小了环境污染、提高分析效率(王海霞等, 2000a、b; 饶竹等, 2001); 针对高硫煤燃烧带来酸雨等环境污染, 开展了高硫煤中硫的形态分析, 提出了煤中硫的形态中应增加元素硫的这一形态和直接测定无机硫、有机硫的新观点, 使煤中硫的形态分析更加科学、准确(梁汉东等, 2000; 饶竹等, 2001); 开展了国际前沿激光微热解-气相色谱/质谱原位测定油页岩、煤等微区分析新技术研究, 利用了我国自行研制的激光技术实现了激光微热解-气相色谱/质谱在线定性和半定量分析煤(或油页岩)中痕量、微量的有机物(饶竹等, 2004), 把我国激光微热解-气相色谱/质谱原位测定技术又向前推进了一步; 开展了常规天然气水合物调查技术研究, 针对海洋沉积物珍贵、样品量少建立了少量沉积物和海洋沉积物

样品顶空间轻烃、酸解烃及生物标志物分析方法(饶竹等, 2004a), 为南海西沙海槽、青藏铁路冻土区、加拿大 Mallik 5L-38 井等天然气水合物研究提供了有力的技术支持(ZHU You-hai et al, 2004; 祝有海等, 2005; 卢振权等, 2007); 开展了中国大陆科学钻探工程主孔 0~2000 m 超高压变质岩中有机质研究, 证实了超高压变质岩中有机质的存在, 探讨了有机质来源和成因(饶竹等, 2006a、b)。

4 突发事件快速反应能力建设

2008 年科技部针对汶川地震震区遗体腐烂可能导致水质变化、危及灾区人民生命安全和牛奶中三聚氰胺威胁到社会饮奶安全等重大紧急情况, 组织科技专家联合攻关, 紧急制定检测水质中腐胺、尸胺、精胺等 5 种生物胺和生鲜乳中三聚氰胺快速检测的国家标准方法。国家地质实验测试中心迅速启动快速反应机制, 以科学严谨的态度和扎实的有机分析专业技术功底参与相关标准的起草和验证工作, 曾先后在最短的时间内提交了多批高精度和高水平的方法验证报告, 保证了国家应急标准的及时研制, 满足了灾区对水质检测的急切需要和社会饮奶的安全, 展示了国土资源系统在国家层面上所发挥的社会公益性作用, 取得了良好的社会效益。《水质、组胺等五种生物胺的测定——高效液相色谱法》(GB/T21970-2008)和《原料乳中三聚氰胺快速检测 液相色谱法》已分别于 2008.6.11 和 2008.10.15 发布实施。国家地质实验测试中心是上述标准的起草单位之一。图 6、图 7 分别是生物胺标准样品和验证样品的高效液相色谱图。从图中看出 3 个平行验证样品分析结果平行性非常好, 显示了较高的分析水平。表 2 是参加

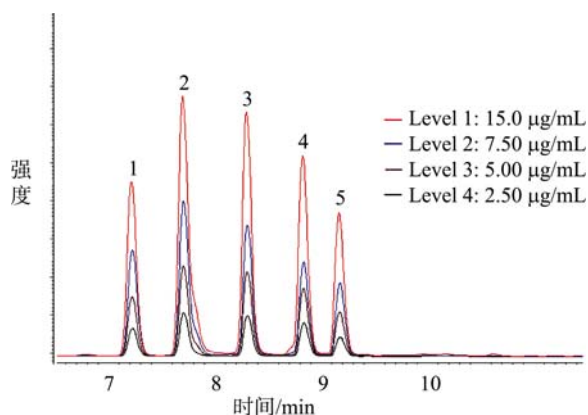


图 6 5 种生物胺标准样品高效液相色谱图

Fig. 6 A comparison of detection limits (VOCs) with relative standard (methods)

出峰顺序: 1-腐胺; 2-尸胺; 3-亚精胺; 4-精胺; 5-组胺
Peak No: 1-putrescine; 2-cadaverine; 3-spermidine;
4-spermine; 5-histamine

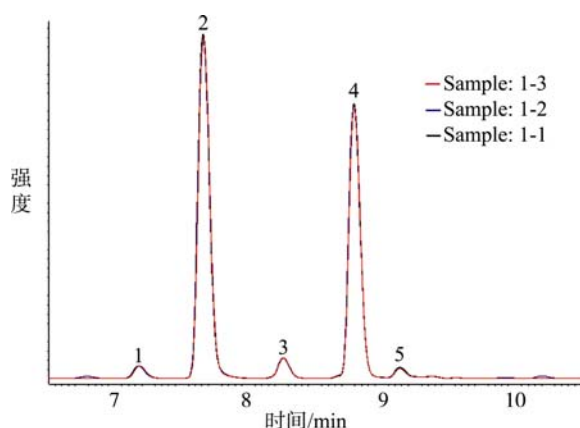


图 7 验证样品的高效液相色谱图

Fig. 7 High performance liquid chromatogram of putrescine, cadaverine, spermidine, spermine and histamine in the standard sample

出峰顺序: 1-腐胺; 2-尸胺; 3-亚精胺; 4-精胺; 5-组胺

Peak No: 1-putrescine; 2-cadaverine; 3-spermidine; 4-spermine; 5- histamine

表 2 三聚氰胺报出结果与理论值比较

Table 2 A comparison between reported results and reference values for melamine

样品	实验结果/(mg/L)		
	理论值	测定结果平均值	测试中心报出值
1	98.23	98.16	98.2
2	33.53	33.18	33.5
3	7.82	7.63	7.65
4	2.32	2.23	2.27
5	1.01	0.97	1.00
6	0.50	0.47	0.51

《原料乳中三聚氰胺快速检测》方法验证结果与理论值、参加验证结果平均值的比较。从结果看出, 项目组提交的检测结果与理论值和多家实验室检测平均值十分吻合。

5 展望与建议

在地质大调查等项目的持续支持下, 项目组在多目标地质调查有机污染物分析、地下水调查有机必测组分分析方法和资源调查有机分析技术等方面取得了一系列研究成果; 在短短的 2~3 年之间培育了一支地质调查有机分析骨干力量, 为多目标地质调查、地下水调查起到了有力的技术支撑作用。2008 年还参与汶川水质生物胺测定和牛奶中三聚氰胺快速检测等国家标准的研制, 取得了较好的社会效益。目前有机分析测试技术在地质调查中取得了良好的发展势头, 但其系统性、科学性还很不完善, 未来地质调查有机分析测试技术还应重点加强以下几个方面的工作: (1)尽快建立地质调查中油气资源调

查常规有机检测技术; (2)进一步完善环境污染物检测技术, 使之系统化、规范化; (3)继续加强标准化建设, 包括标准物质和标准方法; (4)加强实验室综合能力建设; (5)开展地质调查中前沿性有机检测技术研究; (6)开发具有自主知识产权的有机分析测试技术等。

致谢: 本文是自 1995 年来项目组研究成果的初步总结, 是参与研究工作的所有科研人员集体智慧的结晶。由于篇幅和时间的关系, 本文未能充分反映。特别感谢中国地质调查局水环司、科外部、总工办领导的大力支持, 感谢中国地质科学院国家地质实验测试中心领导的远见卓识和对有机分析测试技术研究工作给予的强有力的支持。

参考文献:

- 何森, 饶竹. 2008. 圆盘固相萃取富集-气相色谱法测定地表水中有机氯和有机磷农药[J]. 岩矿测试, 27(1): 12-16.
- 何森, 饶竹, 苏劲, 黄毅. 2007. GDX-502 树脂富集高效液相色谱法测定地表水中酚类化合物[J]. 岩矿测试, 26(2): 101-104.
- 黄毅, 饶竹, 王超. 2007. 吹扫捕集气相色谱-质谱法定性分析人尿中挥发性有机物[J]. 分析测试学报, 26(增刊): 64-66.
- 黄毅, 饶竹. 2009. 吹扫捕集气相色谱-质谱法测定全国地下水调查样品中挥发性有机污染物 [J]. 岩矿测试, 28(1): 15-20.
- 贾静, 饶竹. 2008. 吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定土壤中挥发性有机化合物[J]. 岩矿测试, 27(6): 413-417.
- 李松, 饶竹, 宋淑玲. 2008. 全国地下水调查中 12 种半挥发性必检组分的测定[J]. 岩矿测试, 27(2): 91-94.
- 李松, 饶竹. 2008. 气相色谱法测定地下水中六六六结果的不确定度评定[J]. 岩矿测试, 27(4): 295-298.
- 李松, 饶竹. 2009. 地下水中 12 项半挥发性有机污染物测定的质量控制[J]. 岩矿测试, 28(2): 157-160.
- 梁汉东, 张桃英, 冯久舟, 饶竹, 周强, 左丹英. 2000. 从高硫煤的抽提物和残渣中检测元素硫[J]. 燃料化学学报, 28(6): 492-495.
- 卢振权, 吴必豪, 饶竹, 祝有海, 罗续荣, 白瑞梅. 2007. 青藏铁路沿线多年冻土区天然气水合物的地质、地球化学异常[J]. 地质通报, 26(8): 1029-1040.
- 饶竹, 方家虎, 孙青, 金奎励. 2004. 激光微热解-气相色谱/质谱分析系统研制[C]. 见: 第十四届全国包裹体及地质流体学术研讨会, 145-147.
- 饶竹, 李松, 何森, 苏劲. 2007. 高效液相色谱-荧光-紫外串联测定土壤中 16 种特定多环芳烃[J]. 分析化学, 35(7): 954-958.
- 饶竹, 李松, 佟柏龄, 吴淑琪, 李迎春. 2004. 顶空气相色谱法测定地层水中的苯系物[J]. 岩矿测试, 23(2): 97-101.
- 饶竹, 梁汉东, 李艳芳. 2001. 中高含硫量煤中硫的形态分析[J]. 岩矿测试, 20(3): 183-186.
- 饶竹, 罗立强, 方家虎, 詹秀春, 杨柳, 苏劲. 2006b. 中国大陆科学钻探工程主孔 0~2000 米超高压变质岩中有机的检出及成因研究[J]. 岩石学报, 22(7): 2060-2066.

- 饶竹, 王海霞, 江林. 2001. 地质样品中有机物的超临界萃取研究[J]. 光谱实验室, 18(3): 290-293.
- 饶竹, 王亚平, 李松, 祁鹏. 2004b. 海洋沉积物中吸附态轻烃的气相色谱分析[J]. 岩矿测试, 23(4): 256-259.
- 饶竹, 杨柳, 罗立强, 詹秀春, 方家虎. 2006a. 大陆深钻超高压变质岩中可溶有机质提取研究[J]. 岩石矿物学杂志, 25(3): 257-260.
- 王海霞 饶竹 江林. 2000b. 国产及进口超临界萃取仪萃取地质样品中有机物的比较[J]. 岩矿测试 19(增刊)15-16
- 王海霞, 饶竹, 江林. 2000. 超临界萃取/气相色谱-质谱测定页岩中的生物标志物[J]. 岩矿测试, 19(2): 87-92.
- 王祎亚, 饶竹. 2007. 大口径毛细管柱气相色谱法测定水中 15 种有机磷农药[J]. 岩矿测试, 26(1): 17-20.
- 吴瞻英, 饶竹, 李夏, 曹亚萍. 2008. 微波萃取/气相色谱-质谱测定土壤中的多氯联苯[J]. 分析实验室, 27(6): 61-63.
- 谢原利, 饶竹, 王沫, 李松, 宋淑玲, 田芹. 2008. 毒杀芬的环境行为及检测研究进展[J]. 岩矿测试, 27(5): 363-370.
- 谢原利, 吴瞻英, 饶竹, 王沫, 李松. 2008. 气相色谱/负化学电离质谱测定地下水中多氯联苯[J]. 水文地质工程地质, 35(增刊): 301-304.
- 祝有海, 饶竹, 刘坚, 刘亚玲, 白瑞梅. 2005. 南海西沙海槽 S14 站位的地球化学异常特征及其意义[J]. 现代地质, 19(1): 39-44.

References:

- HE Miao, RAO Zhu, SU Jin, HUANG Yi. 2007. High performance liquid chromatographic determination of phenol compounds in ground surface water samples with GDX-502 resin concentration [J]. Rock and Mineral Analysis, 26(2): 101-104(in Chinese with English abstract).
- HE Miao, RAO Zhu. 2008. Gas chromatographic determination of organochlorine and organophosphate pesticides in surface water Samples with solid Phase disk extraction[J]. Rock and Mineral Analysis, 27(1): 12-16(in Chinese with English abstract).
- HUANG Yi, RAO Zhu, WANG Chao. 2007. Identification analysis of volatile organic compounds in human urine using purge & trap gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 26(Sup.): 64-66(in Chinese with English abstract).
- HUANG Yi, RAO Zhu. 2009. Determination of volatile organic compounds in groundwater samples by purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 28(1): 15-20(in Chinese with English abstract).
- JIA Jing, RAO Zhu. 2008. Determination of volatile organic compounds in soil samples by gas chromatography-mass spectrometry with purge and trap pretreatment[J]. Rock and Mineral Analysis, 27(6): 413-417(in Chinese with English abstract).
- John R, Paul A. 2006. Advances in the environmental analysis of polychlorinated naphthalenes and toxaphene[J]. Anal Bioanal Chemistry, 386 (4): 819-836.
- LI Song, RAO Zhu, SONG Shu-ling. 2008. Analysis of 12 trace semi-volatile organic compounds in groundwater for China groundwater survey project[J]. Rock and Mineral Analysis, 27(2): 91-94(in Chinese with English abstract).
- LI Song, RAO Zhu. 2008. Quality control for the determination of 12 semi-volatile organic pollutants in groundwater samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 28(2): 157-160(in Chinese with English abstract).
- LI Song, RAO Zhu. 2008. Uncertainty evaluation of measurement results for the determination of HCH in groundwater samples by gas chromatography[J]. Rock and Mineral Analysis, 27(4): 295-298(in Chinese with English abstract).
- LIANG Han-dong, ZHANG Tao-ying, FENG Jiu-zhou, RAO Zhu, ZHOU Qiang, ZUO Danying. 2000. Determination of elemental sulfur in high-sulfur coal from southwestern China[J]. Journal of Huel Chemistry and Technology, 28(6): 492-495(in Chinese with English abstract).
- LIANG Han-dong, ZHANG Tao-ying, RAO Zhu. 1999. Identification and Investigation of element sulfur in coal by means of GC/MS, CIMS/MS and SIMS[J]. Journal of Chinese Spectrometry Society, 20(3,4): 115-116.
- LU Zhen-quan, WU Bi-hao, RAO Zhu, ZHU You-hai, LUO Xu-rong, BAI Rui-mei. 2007. Geological and geochemical anomalies of gas hydrate in permafrost zones along the Qinghai- Tibet Railway, China[J]. Geological Bulletin of China, 2007, 26(8): 1029-1040(in Chinese with English abstract).
- RAO Zhu, FANG Jia-hu, SUN Qin, JING Kun-li. 2004. Research & development for laser micropyrolysis gas chromatography-mass spectrometry[C]. The 14th national academic conference of inclusion & geological fluid, 145-147.
- RAO Zhu, LI Song, HE Miao, SU Jin. 2007. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by high performance liquid chromatography with fluorescence and ultraviolet detection[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 35(7): 954-958(in Chinese with English abstract).
- RAO Zhu, LI Song, TONG Bailing, WU Shu-qi, LI Ying-chun. 2004. Determination of BTEXs in stratum water by headspace-gas chromatography[J]. Rock and Mineral Analysis, 23(2): 97-101(in Chinese with English abstract).
- RAO Zhu, LIANG Han-dong, LI Yan-fang. 2001. Analysis of sulfur forms in high sulfur coals[J]. Rock and Mineral Analysis, 20(3): 183-186(in Chinese with English abstract).
- RAO Zhu, LUO Li-qiang, FANG Jia-hu, ZHUAN Xiu-chun, YANG Liu, SU Jin. 2006. Organic matter be detected and its genic origin be studied for ultrahigh-pressure metamorphic rock from the 0~2000 m main hole of the Chinese continental scientific drilling project[J]. Acta Petrologica Sinica, 22(7): 2060-2066(in Chinese with English abstract).
- RAO Zhu, WANG Hai-xia, JIANG Lin. 2001. Study on extraction of organic compounds in geological sample by supercritical extraction[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 18(3): 290-293(in Chinese with English abstract).

- RAO Zhu, WANG Ya-ping, LI Song, QI Peng. 2004. The analysis of light hydrocarbons in marine sediments by gas chromatography[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 23(4): 256-259(in Chinese with English abstract).
- RAO Zhu, YANG Liu, LUO Li-qiang, ZHAN Xiu-chun, FANG Jia-hu. 2006. The extraction of soluble organic matter in UHP metamorphic rock from the main drill hole of the Chinese continental scientific drilling project[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 25(3): 257-260(in Chinese with English abstract).
- US EPA. 1986. Test methods for evaluating solid waste. SW-846. method 8310[S]. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Washington, D C.
- US EPA. 1998. Method 8081B, organochlorine pesticides by gas chromatography(S/OL). [2008-05-14] <http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-WASTE/2008/January/Day-03/f25575.htm>.
- US EPA. 2006. Method 8260C, volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS)(S/OL). [2008-05-14]http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/new_meth.htm#8260C.
- VETTER W, OEHME M. 2003. Toxaphene analysis and the environmental fate of congeners[C]//New Types of Persistent Halogenated Compounds. Paasivirta J, ed. Berlin: Springer Press, (3): 237-287.
- WANG Hai-xia, RAO Zhu, JIANG Lin. 2000. Determination of bio-marker compounds in maoming oil shale by SFE/GC-MS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 19(2): 87-92(in Chinese with English abstract).
- WANG Yi-ya, RAO Zhu. 2007. Determination of organ phosphorous pesticide residues in water samples by large-bore Capillary column-gas chromatography with flame photometric detector[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 26(1): 17-20(in Chinese with English abstract).
- WU Zhan-ying, RAO Zhu, LI Xia, CAO Ya-ping. 2008. Detection of polychlorinated biphenyls in soil using microwave extraction and GC/MS[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 27(6): 61-63(in Chinese with English abstract).
- XIE Yuan-li, RAO Zhu, WANG Mo, LI Song, SONG Shu-ling, TIAN Qin. 2008. Environmental behaviors of Toxaphene and development on its detection techniques[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 27(5): 363-370(in Chinese with English abstract).
- XIE Yuan-li, WU Zhan-ying, RAO Zhu, WANG Mo, LI Song. 2008. Determination of PCBs in ground water by solid phase extraction and gas chromatography-negative ion chemical ionization mass spectrometry[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 35(Sup.): 301-304(in Chinese with English abstract).
- ZHU You-hai, RAO Zhu, LIU Jian, LIU Ya-ling, BAI Rui-mei. 2005. Geochemical anomalies and their implication from site 14, the Xisha Trough, the south China sea[J]. *Geoscience*, 19(1): 39-44(in Chinese with English abstract).
- ZHU You-hai, RAO Zhu, WU Bi-hao. 2005. Composition and origin of low-molecular-weight hydrocarbons in the gas-hydrate-bearing sediments from the JAPEX/JNOC/GSC et al. Mallik 5L-38 gas hydrate production research well. In: Dallimore S R and Collett T S eds. Scientific Results from the Mallik 2002 Gas Hydrate Production Research Well Program, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada. Geological Survey of Canada, Bulletin 585, 1-11.