

• 监测技术 •

吹扫捕集 - GC/MS 法测定水中卤代烃的质量控制指标研究

胡冠九¹, 李娟¹, 袁力¹, 夏新², 王荟¹, 史啸勇¹

(1. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036; 2. 中国环境监测总站, 北京 100012)

摘要: 采用吹扫捕集 - 气相色谱/质谱联用法, 通过实际样品测试及全国多家实验室测定数据统计两种方法, 针对水中三氯甲烷、四氯化碳、溴仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯等 8 种卤代烃的平行样测定相对偏差、空白加标回收率及实际样品加标回收率等 3 个指标, 研究了每种卤代烃的质控指标评价标准, 提出其平行样测定允许最大相对偏差应控制在 11.6% ~ 20.8%; 当空白加标质量浓度为 0 $\mu\text{g/L}$ ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 时, 回收率的控制范围为 60% ~ 123%; 当样品质量浓度为 0 $\mu\text{g/L}$ ~ 20 $\mu\text{g/L}$ 时, 实际样品加标回收率的控制范围为 46% ~ 164%。

关键词: 卤代烃; 质量控制指标; 吹扫捕集; 气相色谱/质谱联用法; 水质

中图分类号: O657.63

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2011)05-0050-05

Research of Quality Control Index for Halogenated Hydrocarbons in Water Determined by Purge and Trap-GC/MS

HU Guan-jiu¹, LI Juan¹, YUAN Li¹, XIA Xin², WANG Hui¹, SHI Xiao-yong¹

(1. Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China;

2. China Environmental Monitoring Station, Beijing 100012, China)

Abstract: Three quality control indexes of eight kinds of halogenated hydrocarbons (Chloroform, Carbon tetrachloride, Bromoform, Methylene chloride, 1,2-Dichloroethane, 1,1-Dichloroethylene, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene), including relative bias of duplicates, recovery of blank spike and sample spike, were studied by sample test using purge and trap-gas chromatography-mass spectroscopy, and also by evaluating data collected from many labs national-widely. The quality control index was produced according to every target. The results showed that the maximum relative bias should be within 11.6% ~ 20.8%; the blank recovery should be within 60% ~ 123% when the spiking concentration was 0 $\mu\text{g/L}$ ~ 100 $\mu\text{g/L}$; the sample recovery should be within 46% ~ 164% when the sample concentration was 0 $\mu\text{g/L}$ ~ 20 $\mu\text{g/L}$.

Key words: Halogenated hydrocarbon; Quality control index; Purge and trap; GC/MS; Water quality

为保证环境监测工作的质量,通常会采取一些质量保证与质量控制(QA/QC)措施。然而,QA/QC实施的结果是否有效,其评定依据尚不明确,特别是量化的质控指标很缺乏,导致无法判断监测数据合理性的现象时有发生,从而影响环境监测工作的科学性和权威性。在我国的标准分析方法中,没有专门关于质控的内容,有些方法在“精密度和准确度”中对质控指标有所描述,但在日常使用过程中对控制监测质量并无实际意义。相对于无机污染物等常规项目,有机污染物的质控又有其特殊性,不能一概以“地表水平行样相对偏差控制在

10%、加标回收率在 80% ~ 110%”等来判定^[1]。有机污染物的质控指标与其性质、前处理和测试方法等密切相关,如挥发性有机物的质控指标有:仪器性能初始检验、方法检出限(MDL)、质谱调谐、保留时间窗、校准曲线初始校正、连续校准验证、内标验证、方法空白、实验室控制样、基体加标、空白

收稿日期: 2011-04-06; 修订日期: 2011-06-17

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项基金资助项目(2009ZX07527-003)

作者简介: 胡冠九(1969—),女,江苏沐阳人,研究员级高级工程师,博士,从事环境监测工作。

加标、替代物加标等^[2]。这些指标根据具体的分析方法制定,多数有定量要求和合格评定标准。由于我国目前标准分析方法尚缺,或没有规定相应严格的质控手段,在分析样品的过程中,还不能完全根据国外方法所规定的措施,获得具体的质控数据,因而不能完全依此建立质控指标体系。

今以实验人员在日常分析工作中“自我控制”为目的,以 8 种卤代烃为例,使用吹扫捕集 - 气相色谱/质谱联用法(GC/MS),通过实际样品测试及对全国其他环境监测实验室数据的统计,研究了平行样相对偏差、空白及样品加标回收率等 3 个常用的质控指标及其评价标准,以利于监测人员在日常成批数据分析过程中,及时掌控数据质量,并为其其他有机污染物的质控指标体系的建立提供参考。

1 研究方法

1.1 实际样品测试

水中卤代烃的前处理方法主要有吹扫捕集法、顶空法和二硫化碳萃取法,测定方法主要有气相色谱/质谱联用法、气相色谱法(ECD 检测器),如《水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法》(GB/T 17130 - 1997)《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》(GB/T 5750.10 - 2006)为顶空气相色谱法,EPA 524.2 和 EPA 8260C 为吹扫捕集 - 气相色谱/质谱联用法。吹扫捕集 - 气相色谱/质谱联用法具有灵敏度高、自动化程度好等特点,成为目前水中卤代烃分析的主流方法。该研究选择吹扫捕集 - 气相色谱/质谱联用法,研究卤代烃的质控指标。

1.1.1 主要仪器与试剂

HP 6890N GC/5973 MSD 型气相色谱/质谱联用仪,美国 Agilent 公司; SOLATEK 72 型自动进样吹扫捕集装置,美国 Tekmar 公司。

EPA 524 混合标准溶液(200 mg/L),仅针对其中 8 种卤代烃作质控指标研究,具体目标物见表 1;内标(氟苯 FB)、替代物(4 - 溴氟苯 BFB)等的配制与使用参照 EPA 8260C 方法;氦气(载气),纯度 $\geq 99.999\%$;氮气(吹扫气),纯度 $\geq 99.99\%$;甲醇 农残级;空白试剂水:纯净水加热煮沸 15 min 后加盖冷却使用。

1.1.2 仪器分析条件

色谱条件:吹扫温度为常温;吹扫时间 11 min;脱附温度 180 °C;脱附时间 1 min;烘烤温度

190 °C;DB - 624 毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 1.4 μ m);程序升温 初始温度 35 °C(保持 4 min),以 4 °C/min 升至 100 °C,再以 10 °C/min 升至 200 °C;进样口温度 140 °C;溶剂延迟时间 5.5 min;载气流量 1.0 mL/min;分流比 1:15。

质谱条件:接口温度 250 °C;离子源温度 230 °C;离子源为 EI 源;全扫描方式;扫描范围 35 u ~ 300 u。

1.1.3 仪器校准与样品分析

仪器调谐、初始校准、连续校准,以及样品采集、保存、定性和定量分析均参照 EPA 8260C 方法。当取样体积为 16 mL 时(由自动进样器设定),该方法检出限为 0.01 μ g/L。

1.2 其他实验室的数据统计

通过发放调查表,收集全国有关省、市环境监测站采用吹扫捕集 - 气相色谱/质谱联用法测定水中卤代烃的平行样相对偏差、空白加标回收率、样品加标回收率等相关数据,采用 Dixon 检验法对测定结果作异常值检验,置信度选择 99%,单侧检验,剔除异常值后,进行后续数据统计^[3]。

2 结果与讨论

2.1 平行样测定的相对允许偏差

全国多家环境监测实验室卤代烃平行样的相对偏差数据见表 1。从误差的正态分布统计来看,设一组数据的均值为 $\bar{x}$,标准偏差为 s ,当样本量足够大时,分布在 $\bar{x} \pm 1s$ 、 $\bar{x} \pm 2s$ 和 $\bar{x} \pm 3s$ 数值区间的测定值分别占 68.27%、94.45% 和 99.73%。但在实际测定中,样本量不可能趋于无穷大,对有限次测定来说, $\bar{x} \pm 2s$ 区间包括 94.45% 测定值这一事件的概率不是 100%,因而引进了统计容许限的概念。 $\bar{x} \pm ks$ 单次测定的统计容许限(或称统计容许区间)的意义是:在任何一次测定中,绝对误差 $|x_i - \bar{x}|$ 在容许限 ks 内的概率不小于概率 P 这一事件的概率为 γ 。 k 值是概率 P 、概率 γ 和测定次数 n 的函数,有表可查^[4]。

以三氯甲烷为例,统计全国 12 个省 20 家实验室对三氯甲烷的实际样品平行测定数据,其相对偏差的平均值($\bar{D}_x$)为 5.0%,标准偏差(s)为 5.7%。不同概率 P 、概率 γ 下的 k 值及平行样相对偏差均值的高值单侧容许限见表 1。当 γ 为 0.90、 P 为 0.90 时,查正态分布单侧容许限因子 $k(0.90, 0.90, 20) = 1.765$, $\bar{D}_{xU} = 5.0\% + 5.7\% \times 1.765 \approx$

15.1%。选取 $\bar{D}_x + 1.765s$ (15.1%) 作为三氯甲烷的平行样测定允许最大相对偏差, 即有 90% 的把握认为, 平行样测定值相对偏差的单次值有 90% 将会小于 15.1%。三氯甲烷和其他卤代烃的平行样相对偏差见表 1。

在此次调查的实验室中, 有 90% 以上的实验室平行样相对偏差的最大值小于表 1 中的数值, 即

绝大多数调查的实验室所出具的平行样数据能够满足该相对偏差的要求。

对测定的 7 个不同水样及其平行样数据作相对偏差计算, 结果见表 2。

在测定的 7 个样品中, 除了三氯甲烷和四氯化碳分别有 2 个和 1 个样品的平行样相对偏差超出表 1 中的相应规定外, 其余均满足要求。

表 1 多家实验室平行样的相对偏差及高值单侧容许限^①

Table 1 Relative bias of duplicates collected from other labs and the upper permitted limit^①

化合物	实验室数量 n /个	平行样相对偏差范围/%	平行样相对偏差均值 $\bar{D}_x$ /%	s /%	k	$\bar{D}_{xu}$ /%
三氯甲烷	20	0 ~ 21	5.0	5.7	1.765	15.1
四氯化碳	12	1 ~ 20	7.2	6.4	1.966	19.8
溴仿	12	1 ~ 16	5.9	3.7	1.966	13.2
二氯甲烷	18	0 ~ 15	5.3	4.1	1.800	12.7
1,2-二氯乙烷	14	1 ~ 14	5.0	3.5	1.895	11.6
1,1-二氯乙烯	12	1 ~ 14	5.6	4.5	3.371	20.8
三氯乙烯	11	1 ~ 12	5.9	3.3	2.012	12.5
四氯乙烯	12	0 ~ 10	4.9	3.4	1.966	11.6

① γ 和 P 均为 0.90。

表 2 0 $\mu\text{g/L}$ ~ 35 $\mu\text{g/L}$ 样品平行样的相对偏差

%

Table 2 Relative bias of duplicates with concentration 0 $\mu\text{g/L}$ ~ 35 $\mu\text{g/L}$

%

化合物	CAS No.	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7
三氯甲烷	67-66-3	4.9	0	21.9	18.4	0	0.4	2.1
四氯化碳	56-23-5	5.3	0	100	0	0	0	0
溴仿	75-25-2	7.7	0	0	0	0	0	0
二氯甲烷	75-09-2	6.7	0	9.1	0	6.5	0	0
1,2-二氯乙烷	71-43-2	6.6	4.3	4.8	0	0	0	0
1,1-二氯乙烯	75-35-4	3.6	0	5.6	0	0	0	0
三氯乙烯	79-01-6	3.6	0	0	0	0	0	0
四氯乙烯	127-18-4	2.5	0	0	0	0	0	0

上述相对偏差的合理性可通过以下方法得到进一步验证。江苏省省级、市级共 13 个监测站 25 名实验室人员, 采用吹扫捕集 - 气相色谱/质谱联用法, 使用各自单位的台式 GC/MS 仪器, 测定标样中的三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯(质量浓度约 150 mg/L) , 其平行样的相对偏差均满足表 1 要求。张泽林^[5] 对三氯甲烷和四氯化碳空白加标平行样测定的相对偏差最大值分别为 3.1% 和 4.6% , 远低于表 1 要求, 与平行样是空白加标样品而非实际水样有关。

2.2 空白样品加标回收率

全国多家实验室卤代烃的空白加标质量浓度、回收率测定值 (R_1 , %) 数据, 以及空白加标回收率

R_1 的双侧容许限见表 3。5 个不同地表水的加标回收测定结果见表 4。

在实际测定的 5 个空白加标样中, 除了四氯化碳和二氯甲烷各有 1 个样品外, 其他样品卤代烃目标组分的加标回收率均满足表 3 要求。张泽林^[5] 对加标质量浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ ~ 25 $\mu\text{g/L}$ 的 4 个三氯甲烷空白加标样品测定的回收率为 95% ~ 103%; 对加标质量浓度为 0.1 $\mu\text{g/L}$ ~ 0.9 $\mu\text{g/L}$ 的 6 个四氯化碳空白加标样品测定的回收率为 69% ~ 96%。刘长福等^[6] 测定溴仿空白加标回收率为 63%, 其他 7 种卤代烃的空白加标回收率为 88% ~ 118%, 均能满足表 3 要求。高继军等^[7] 测定卤代烃的空白加标回收率为 74% ~ 122%。秦宏兵

等^[8]对挥发性有机物的空白加标回收率分别为 117% (加标质量浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$) ,略严于表 3 62% ~ 98% (加标质量浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$) 和 84% ~ 要求。

表 3 多家实验室空白加标回收率 R_1 及双侧容许限^①Table 3 Blank recovery collected from the other labs and permitted limit^①

化合物	实验室数量 $n/\text{个}$	加标质量浓度范围 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率范围 $/\%$	$\bar{R}_1 / \%$	$s / \%$	k	$\bar{R}_{1L} / \%$	$\bar{R}_{1U} / \%$
三氯甲烷	14	0.1 ~ 100	77.8 ~ 106	95.0	9.2	2.314	74	116
四氯化碳	13	0.01 ~ 20	80 ~ 112	95.0	10.7	2.355	70	120
溴仿	14	0.01 ~ 20	70 ~ 109	91.9	9.6	2.314	70	114
二氯甲烷	14	0.1 ~ 20	83 ~ 123	98.0	10.6	2.314	73	123
1,2-二氯乙烷	16	0.1 ~ 20	78.6 ~ 108	92.8	9.5	2.246	71	114
1,1-二氯乙烯	15	0.01 ~ 20	80 ~ 106	92.7	8.1	2.278	74	111
三氯乙烯	15	0.1 ~ 20	66.6 ~ 120	91.0	13.4	2.278	60	122
四氯乙烯	13	0.1 ~ 20	66.8 ~ 107	93.0	11.6	2.355	66	120

① γ 和 P 均为 0.90。

表 4 加标质量浓度为 8 $\mu\text{g/L}$ ~ 10 $\mu\text{g/L}$ 时的空白加标回收率

Table 4 Blank recovery with spiking concentration

8 $\mu\text{g/L}$ ~ 10 $\mu\text{g/L}$

化合物	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
三氯甲烷	92.1	75.0	95.8	94.7	113
四氯化碳	42.5	97.0	101	98.6	112
溴仿	83.2	102	96.0	92.2	110
二氯甲烷	92.0	62.0	97.7	96.0	113
1,2-二氯乙烷	81.0	96.6	94.8	98.4	114
1,1-二氯乙烯	88.6	76.0	98.8	102	110
三氯乙烯	95.6	93.0	96.4	95.9	112
四氯乙烯	92.7	84.5	98.9	97.7	109

2.3 实际样品加标回收率

全国多家实验室卤代烃实际样品的测定质量

浓度范围、加标回收率 ($r_1, \%$) 及双侧容许限见表 5。3 个不同地表水的加标回收测定结果见表 6。

在测定的 3 个实际样品加标样中, 卤代烃目标组分的加标回收率均能满足表 5 要求。左海英等^[9]对 3 个实际样品 8 个卤代烃组分的加标回收率分别为: 三氯甲烷 (94% ~ 104%)、四氯化碳 (91% ~ 100%)、溴仿 (79% ~ 93%)、二氯甲烷 (94% ~ 108%)、1,2-二氯乙烷 (98% ~ 106%)、1,1-二氯乙烯 (77% ~ 93%)、三氯乙烯 (94% ~ 108%)、四氯乙烯 (87% ~ 102%)。戴军升等^[10]对 8 种卤代烃的实际样品加标回收率为 95% ~ 116%, 许雄飞等^[11]对地表水中 10 种卤代烃的样品加标回收率为 90.1% ~ 104%, 均能满足表 5 要求。

表 5 多家实验室实际样品加标回收率 r_1 及双侧容许限^①Table 5 Sample recovery collected from the other labs and permitted limit^①

化合物	实验室数量 $n/\text{个}$	样品质量浓度范围 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率范围 $/\%$	$\bar{r}_1 / \%$	$s / \%$	k	$\bar{r}_{1L} / \%$	$\bar{r}_{1U} / \%$
三氯甲烷	12	0.01 ~ 20	88 ~ 142	105	16.4	2.404	66	144
四氯化碳	10	0 ~ 3	84 ~ 118	96.1	10.1	2.535	70	122
溴仿	11	0.05 ~ 8	80 ~ 134	104	14.8	2.463	68	140
二氯甲烷	10	0.01 ~ 5	88 ~ 108	99.9	7.7	2.535	80	119
1,2-二氯乙烷	12	0 ~ 0.21	83 ~ 123	99.7	11.1	2.404	73	126
1,1-二氯乙烯	9	—	83 ~ 156	106	22.1	2.626	48	164
三氯乙烯	9	—	81.2 ~ 154	103	21.6	2.626	46	160
四氯乙烯	9	—	80 ~ 108	96	8.5	2.626	74	118

① γ 和 P 均为 0.90。

表 6 加标质量浓度为 5 μg/L ~ 10 μg/L 时的
样品加标回收率 %
Table 6 Sample recovery with spiking concentration
5 μg/L ~ 10 μg/L %

化合物	样品 1	样品 2	样品 3
三氯甲烷	92	84	131
四氯化碳	94	82	107
溴仿	90	94	93
二氯甲烷	92	86	111
1,2-二氯乙烷	96	90	117
1,1-二氯乙烯	94	82	115
三氯乙烯	96	76	107
四氯乙烯	96	88	110

3 建议

采用吹扫捕集 – 气相色谱/质谱联用法测定水中三氯甲烷等 8 种卤代烃时,建议的质量控制指标如下:

(1) 平行样测定允许最大相对偏差为 11.6% ~ 20.8% ;

(2) 当空白加标质量浓度为 0 μg/L ~ 100 μg/L 时,空白加标回收率范围为 60% ~ 123% ;

(3) 当样品质量浓度为 0 μg/L ~ 20 μg/L 时,实际样品加标回收率范围为 46% ~ 164% 。

卤代烃平行样、空白加标及样品加标回收控制指标见表 7。

表 7 卤代烃平行样、空白加标及样品加标回收控制指标^①
Table 7 Quality control indexes including duplicates , blank spike and sample spike^①

化合物	样品平行 相对偏差 /%	空白加标			样品加标		
		加标质量浓度范围	回收率	回收率	样品质量浓度范围	回收率	回收率
		$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	低限 /%	高限 /%	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	低限 /%	高限 /%
三氯甲烷	15.1	0.1 ~ 100	74	116	0.01 ~ 20	66	144
四氯化碳	19.8	0.01 ~ 20	70	120	0 ~ 3	70	122
溴仿	13.2	0.01 ~ 20	70	114	0.05 ~ 8	68	140
二氯甲烷	12.7	0.1 ~ 20	73	123	0.01 ~ 5	80	119
1,2-二氯乙烷	11.6	0.1 ~ 20	71	114	0 ~ 0.21	73	126
1,1-二氯乙烯	20.8	0.01 ~ 20	74	111	—	48	164
三氯乙烯	12.5	0.1 ~ 20	60	122	—	46	160
四氯乙烯	11.6	0.1 ~ 20	66	120	—	74	118

① γ 和 P 均为 0.90。

[参考文献]

[1] 郭晓茆. 环境样品加标回收率的控制限探讨[J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(2): 42 – 43.

[2] US EPA Method 8260B ,Volatile organic compounds by gas chromatography /mass spectrometry(GC/MS) [S]. Revision 2.

[3] 中国环境监测总站,中国科学院生态环境研究中心,北京市环境监测中心. 固体废弃物试验分析评价手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 307.

[4] 蒋子刚, 顾雪梅. 分析检验的质量保证和计量认证[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 1998: 56.

[5] 张泽林. 生活饮用水中挥发性有机物检测方法的研究及应用[J]. 中国环境监测, 2008, 24(1): 13 – 16.

[6] 刘长福, 高建, 万丽葵. 黑龙江省重要饮用水水源地挥发性有机污染物调查[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(11): 875 – 876.

[7] 高继军, 刘晓茹, 刘玲花, 等. 饮用水源水中痕量挥发性有机物分析方法研究[J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2005, 3(3): 234 – 237.

[8] 秦宏兵, 顾海东. 气相色谱质谱联用技术在饮用水源地挥发性有机物特定项目中的应用研究[J]. 环境研究与监测, 2008, 21(1): 39 – 41, 55.

[9] 左海英, 桂建业, 张琳. 吹扫捕集 – 气相色谱/质谱联用测定水中 30 种挥发性有机物[J]. 南水北调与水利科技, 2008 (6): 81 – 83.

[10] 戴军升, 王一峰, 周亚康, 等. 集中式生活饮用水源地中挥发性有机物测定[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(3): 116 – 118.

[11] 许雄飞, 梁逸曾, 王燕, 等. 地表水样品中 10 种卤代烃测定方法的优化[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(3): 62 – 64.