

• 国外环境 •

# 美国环境有机污染物监测中的质量控制技术

胡冠九

(江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

中图分类号: X830.5

文献标识码: E

文章编号: 1006-2009(2003)06-0044-03

美国的环境监测实验室分官方和非官方 2 类, 官方的如环境保护署(EPA)的直属实验中心, 其主要职能是开发、制定标准分析方法, 推行质量保证/质量控制(QA/QC)计划; 非官方的如 EPA 的合同实验室和地区性实验室, 主要接受 EPA 的合同项目和各种客户的委托项目。推行 QA/QC 是官方实验室的工作核心, 而 QA/QC 实施得好坏则决定着非官方实验室的生存。现介绍美国环境有机污染物监测中有特色的质量控制技术。

## 1 现场质控样

现场质控样指示采样过程中的变化因素和引入的污染, 主要包括现场空白、运输空白、现场平行样、考核样等。现场质控样随实际样品送至实验室时, 不为分析人员所知。现场采样人员根据情况和数据使用者的需要, 决定是否采集现场质控样; 根据样品数量、采样频次和数据的最终用途, 决定现场质控样的采集类型和频次。

对于痕量分析, 本底对测定结果的灵敏度和准确性起关键作用。EPA 方法要求分析的各种空白包括:

(1) 现场空白(无目标待测物加入, 基体与实际样品相同): 在现场采样时产生, 解释来自于采样至分析过程(如现场条件、容器、保存剂、运输、贮存、样品预处理、测试等环节)的污染情况;

(2) 运输空白(空白样品在现场或实验室准备好, 随实际样品一起运输, 在旅途中密封): 在现场采样时产生, 评价来自于容器、保存剂、运输、贮存、样品预处理、测试等过程的污染情况;

(3) 方法空白(除目标待测物外, 其余试剂均存在的相同基体样品, 用于检测实验室是否有污染): 在实验室预处理和分析时产生, 评价样品预处理和测试体系的污染情况;

(4) 试剂空白(样品预处理和测试时使用试剂造成的空白): 在实验室预处理和分析时产生, 检查来自于样品预处理时使用的特定试剂的污染情况;

(5) 仪器空白(在测试过程中获得): 在分析过程中产生, 了解来自测试体系的污染情况。

并非每批样品都需测定所有的空白, 只有当怀疑某环节可能会出现项目有要求时, 才有针对性地选择测定相应的空白。

各种空白样品中每种干扰物的浓度要求有所不同, 有的不能高于目标化合物的方法检出限, 有的不得高于该物质控制浓度的 5%, 或不得高于样品中该化合物检出浓度的 5%。

## 2 用内标法定量

美国固体废弃物监测分析测试方法 SW-846 中的色谱/质谱方法(GC/MS), 多推荐用内标法定量, 用于校正分析测试过程中的变化因素(如进样量、温度漂移等)。内标物的性质在分析测试系统中与目标待测化合物相似, 但在样品中不存在。推荐的内标物常为溴代物、氟代物、稳定的同位素标记物, 或在自然界中存在可能性极小的物质。例如, 挥发性有机物(VOC)的内标物有溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氯苯-d5; 半挥发性有机物(SVOC)的内标物有 1,4-二氯苯-d4、北-d12、萘-d8、蒎-d10、菲-d10、屈-d12。要保证所选用内标物的测定不受目标化合物、替代物或基体干扰物的影响, 在 GC/MS 上较容易实现, 因为质谱可实现色谱上共流出物的分离。而在单纯的气相色谱法和液相色谱法中, 添加内标物会增加色谱的分离负担, 所以内标校正并不普遍应用。

收稿日期: 2003-04-14; 修订日期: 2003-09-16

作者简介: 胡冠九(1969-), 女, 江苏连云港人, 高级工程师, 硕士, 从事环境监测与管理工作。

内标物在上机测试前、样品预处理后加入样品、校正标准和质控样品,在各种样品中内标物的浓度相同。

### 3 监控仪器漂移

在测定标准曲线或样品前,应先检查仪器响应,确保仪器在可接受的灵敏度水平。通过比较内标物现有响应值与历史响应值的方法检查仪器响应,只有当响应值在可接受的范围内时,才能继续分析工作。

在样品测试时,还应进行测试体系的初始校正(ICL)和继续校正(CCV)。ICL 检查各组分的色谱行为(若用质谱检测器,还应检查质谱灵敏度),分析校正溶液,用内标物计算每个浓度水平的校正溶液中各组分及替代物的响应因子(RF),RF 的相对标准偏

差应在一定的范围内。当分析时间超过 24 h,或分析样品超过一定数量时,应进行体系的继续校正。CCV 中对各组分及替代物的响应因子又有相关的规定,只有当 CCV 满足规定要求后,才能证明样品分析一直处于有效的质控状态下,数据可靠。

### 4 用替代物评估方法对目标化合物的测量准确性

替代物(Surrogate)是样品中不存在、性质在样品预处理和分析过程中与目标组分相似的物质。替代物在样品制备前加入所有样品,在分析测试时测定其回收率,以评估方法对目标化合物的测量准确性。EPA 方法中不同的目标化合物有不同的替代物,不同实验室对替代物回收率的要求也略有不同。表 1 为美国某合同实验室对替代物的回收率要求。

表 1 替代物的回收率

分析项目	基体及分析方法	替代物	代表的目标化合物	回收率/ %	
				水	土
VOC	水/土 EPA 8260	1, 2- 二氯乙烷- d4	溴氯甲烷、二氯乙烷、氯仿等 19 种化合物	76~ 114	70~ 121
		甲苯- d4	四氯乙烯、氯苯、二氯苯等 16 种化合物	88~ 110	84~ 138
		4- 溴氯苯	四氯乙烯、氯苯、二氯苯等 16 种化合物	86~ 115	59~ 113
SVOC	水/土 EPA 8270	硝基苯- d5	硝基苯、硝基酚、萘等 12 种化合物	35~ 114	23~ 120
		2- 氟联苯	三氯酚、二硝基甲苯、萘等 19 种化合物	43~ 116	30~ 115
		三联苯- d14	苯并(a)蒽、苝、丁基苯基酞酸酯等 6 种化合物	33~ 141	18~ 137
		酚- d5	氯酚、甲酚、苯甲醛等 10 种化合物	10~ 110	24~ 113
		2- 氟酚	氯酚、甲酚、苯甲醛等 10 种化合物	21~ 110	25~ 121
		2, 4, 6- 三溴酚	六氯苯、阿特拉津、五氯酚等 11 种化合物	10~ 123	19~ 122
		2- 氯酚- d4	氯酚、甲酚、苯甲醛等 10 种化合物	33~ 110*	20~ 130*
1, 2- 二氯苯- d4	氯酚、甲酚、苯甲醛等 10 种化合物	16~ 110*	20~ 130*		

\* 为参考值

### 5 用基体加标和实验室控制样评价基体干扰

为检查基体对方法精密度、准确度和检测限的影响,可采取 2 种方法。1 种方法是每测定 20 个样品,分析 1 次某样品、该样品的平行样、该样品的基体加标样(MS);另 1 种方法是分析某样品、该样品的基体加标样,以及基体加标样的平行样,即 MS/MSD。前 1 种方法在样品中可能存在目标待测化合物时使用,后 1 种方法在样品中可能无目标待测化合物时使用。加标物在样品预处理前加入。对吹扫-捕集方法,MS/MSD 与样品同时预处理并分析;对萃取方法,MS/MSD 与同批样品一起萃取,但不一定与样品一起分析。MS 的目的是评价某方法在一定基体中的偏差情况,MS/MSD 的目的是评价在一定基体中某分析方法的重现性。

基体加标用的化合物可以是几十种化合物的混合标样,但并非对所有目标化合物的回收率和平行性作评价,只要某些规定化合物的回收率和平行性达到要求即可。表 2 为美国某实验室对 MS 回收率和 MS/MSD 平行样相对偏差的要求。

除了用 MS/MSD 评价基体干扰外,每批分析样还要用实验室控制样(LCS)评价分析方法的可行性。LCS 的基体与待测样品相似,其质量或体积也一样,加标物的种类和浓度与 MS 一致,可以是有证标样。当 MS 的结果表明样品可能存在基体干扰时,LCS 的结果可用来证明实验室在干净基体中成功完成分析工作。MS/MSD 和 LCS 在与原始样品相同的测试条件下分析。

在美国,即使 EPA 方法提供了 MS 和 LCS 的评

价标准, 还是鼓励各实验室通过质控图或其他技术, 建立自己的各种基体的 MS 和 LCS 评价标准。许多方法对 LCS 未规定控制范围, 可使用 70% ~

130% 的普适标准, 直至逐渐建立更合理的 LCS 标准。一般 LCS 的标准应该满足 MS 的标准要求, 因为 LCS 在干净的基体中制得。

表 2 基体加标回收率及基体加标平行样相对偏差

分析项目	分析方法	基体加标物	基体: 水		基体: 土	
			回收率/ %	相对偏差/ %	回收率/ %	相对偏差/ %
VOC(48 种)	EPA 8260	1, 1- 二氯乙烷	61~ 145	14	59~ 172	22
		三氯乙烯	71~ 120	14	62~ 142	24
		苯	76~ 127	11	66~ 142	21
		甲苯	76~ 125	13	59~ 139	21
		氯苯	75~ 130	13	60~ 133	21
SVOC(65 种)	EPA 8270	苯酚	12~ 110	42	26~ 90	35
		2- 氯酚	27~ 123	40	25~ 102	50
		N- 亚硝基- 二正丙胺	41~ 116	38	41~ 126	38
		4- 氯- 3- 甲酚	23~ 97	42	26~ 103	33
		萘	46~ 118	31	31~ 137	19
		4- 硝基酚	10~ 80	50	11~ 114	50
		2, 4- 二硝基甲苯	24~ 96	38	28~ 89	47
		五氯酚	9~ 103	50	17~ 109	47
		芘	26~ 127	31	35~ 142	36

6 用标准偏差计算方法检出限

方法检出限定义为 99% 置信度下某基体中能检出的化合物的最小浓度。在实际操作中, 对含目标化合物的低浓度( 该浓度值是估计检出限的 3~ 5 倍, 从仪器信噪比的 2. 5~ 5. 0 倍相对应的浓度值中选取检出限的估算值) 样品进行至少 3 次平行测定, 测定结果的标准偏差与单边检验 99% 置信

度下的  $t$  值之乘积即为方法检出限。  $t$  值与测定次数的对应关系见表 3。

表 3  $t$  检验值

样品测定次数	3	4	5	6	7	8	9	10
$t$ 值	6. 96	4. 54	3. 75	3. 36	3. 14	3. 00	2. 90	2. 82

本栏目责任编辑 姚朝英

( 上接第 40 页)

(c)  $(A - X)/(X - Y) < 1$ : 上下游均有贡献, 但下游污染大于上游, 上游负次要责任, 下游负主要责任。

3.2 其他污染物

(1)  $X \leq A, Y > A$  时: 全部由下游污染所致, 下游负全部责任。

(2)  $X > A, Y > A$  时, 若  $X \geq Y$ : 全部由上游污染所致, 上游负全部责任; 若  $X < Y$  时, 也需分 3 种情况:

(a)  $(X - A)/(Y - X) > 1$  时: 上下游均有贡献, 但上游污染下游, 上游负主要责任, 下游负次要责任;

(b)  $(X - A)/(Y - X) = 1$  时: 上下游污染相当, 上下游均负同等责任;

(c)  $(X - A)/(Y - X) < 1$  时: 上下游均有贡献, 但下游污染大于上游, 上游负次要责任, 下游负

主要责任。

4 结论

(1) 在监测断面增加流量监测, 应用表 1 公式可以计算从一个区( 市) 县出境的有关污染物总量。监测频率越高, 计算结果越准确。

(2) 同一条河流流经多个区( 市) 县时, 可应用公式逐个推导计算河流流经的区( 市) 县应负的责任及责任档次。

(3) 表 1 所给公式即适用 III 类、IV 类水域功能区的污染责任认定, 也适用国家地表水环境质量标准规定的其他水域功能区的类别计算。

(4) 两个或多个区( 市) 县以同一条河流为界, 或同一条河流交错流经于各区( 市) 县之间时, 该公式不适用。

(5) 未考虑河流的自净能力对有关污染物自然降解等因素的影响。