

· 监测技术 ·

4-氨基安替比林萃取分光光度法测定水中挥发酚的质量控制指标研究

夏新¹, 李茜¹, 吴志强², 陈军平², 胡正生², 曲健³, 彭刚华²

(1. 中国环境监测总站, 北京 100012; 2. 江西省环境监测中心, 江西 南昌 330029;
3. 沈阳市环境监测中心站, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 依据多种浓度、多种样品、多家实验室参与测定而得到的大量监测数据, 研究分析了4-氨基安替比林萃取分光光度法测定水中挥发酚的质量控制指标。建议控制值为: 当标准样品质量浓度范围为0.04 mg/L~0.2 mg/L时, 室内相对标准偏差(RSD) ≤5.0%; 当标准样品质量浓度范围为0.04 mg/L~1.2 mg/L时, 室间相对标准偏差(RSD') ≤10%, 相对误差(RE) ≤±10%; 当实际样品质量浓度范围为0.001 mg/L~0.1 mg/L时, 相对偏差(RD) ≤12%; 加标回收率控制范围为90%~120%。

关键词: 挥发酚; 4-氨基安替比林; 萃取分光光度法; 质量控制指标; 水质

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2011)06-0048-04

Quality Control Index for Analysis of Volatile Phenolic Compounds by 4-AAP Spectrophotometry in Water

XIA Xin¹, LI Qian¹, WU Zhi-qiang², CHEN Jun-ping², HU Zheng-sheng², QU Jian³, PENG Gang-hua²

(1. China Environmental Monitoring Station, Beijing 100012, China;

2. Jiangxi Provincial Environmental Monitoring Center, Nanchang, Jiangxi 330029, China;

3. Shenyang Environmental Monitoring Station, Shenyang, Liaoning 110016, China)

Abstract: The laboratory quality control index was analyzed for volatile phenolic compounds determination by 4-aminoantipyrine spectrophotometry according to monitoring data obtained from several laboratories at different concentration levels and various samples. Suggestion was made for the control index as follows: RSD within laboratory ≤5.0% at concentration levels of standard reference materials from 0.04 mg/L to 0.2 mg/L, RSD inter laboratories ≤10% and RE ≤±10% at concentration levels of standard reference materials from 0.04 mg/L to 1.2 mg/L, RD ≤12% at concentration levels of samples from 0.001 mg/L to 0.1 mg/L, control range of spiked recoveries from 90% to 120%.

Key words: Volatile phenolic compounds; 4-Aminoantipyrine; Extraction-spectrophotometry; Quality control index; Water quality

挥发酚是我国水环境质量控制的目标化合物之一,《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中规定V类水质挥发酚限值为0.1 mg/L。4-氨基安替比林分光光度法是测定挥发酚的经典国标方法,也是各级环境监测站测定地表水中挥发酚的首选方法。

虽然在监测方法标准中都有方法验证数据和

质量控制内容,但是由于工作目的、技术水平、参与测试单位数量和级别等方面的差异,方法验证数据往往不能代替常规环境监测工作中的质量控制标

收稿日期: 2011-03-18; 修订日期: 2011-08-16

基金项目: 环保公益性行业科研专项基金资助项目(200809140)

作者简介: 夏新(1963-),女,辽宁沈阳人,研究员,博士,从事环境监测质量管理工。

准。科学、合理的质量控制指标是评价环境监测质量控制水平和监测数据质量的重要依据。今针对目前我国环境监测质量控制指标体系不够完善、缺乏全国性系统研究的现状,从当前全国环境监测技术水平出发,以探索具有广泛意义和全国性指导意义的质量控制指标为目标,依据多种浓度、多种样品、多家实验室参与测定而得到的大量监测数据,对挥发酚的质量控制措施开展系统性研究^[1-2],提出了4-氨基安替比林萃取分光光度法测定水中挥发酚的质量控制指标,为质量控制工作提供科学依据与技术支持。

1 监测内容和数据

1.1 监测方法和内容

采用4-氨基安替比林萃取分光光度法测定空白样品、标准样品、实际样品及其加标样品,0.8 mg/L和1.2 mg/L两个质量浓度水平的标准样品经稀释后测定。研究内容包括室内相对标准偏差(RSD)、室间相对标准偏差(RSD')、相对误差(RE)、相对偏差(RD)和加标回收率等相关质量控制指标。

1.2 监测单位

以具有代表性及体现环境监测常规工作状态为原则,在全国范围内选择江西等15个省份的174家实验室参加测试,其中包括7个省级站、66个地市级站和101个县级站,东部省份7个,中部省份4个,西部省份4个。

1.3 监测数据

全国14个省份的117家实验室(7个省级站、60个地市级站和50个县级站)对0.04 mg/L~1.2 mg/L范围内11个质量浓度水平的标准样品进行了测定,共得到411个有效数据;1个省份的72家实验室(1个省级站、6个地市级站和65个县级站)对两个质量浓度水平的比对样品进行了测定,得到144个数据;3个省份的3家实验室(2个省级站和1个地市级站)对0.001 mg/L~0.1 mg/L范围的实际样品进行了平行双样测定,得到288组数据;7个省份的9家实验室(2个省级站和7个地市级站)进行了空白加标测定和标准样品加标测定;4个省份的4家实验室(2个省级站和2个地市级站)进行了实际样品加标双样平行测定。

采用Grubbs、Dixon和Cochran检验方法对上述监测数据作室内、室间均值和方差检验,剔除异

常值后进行数据分析^[3]。

2 结果与讨论

2.1 精密度

2.1.1 实验室内相对标准偏差和相对偏差

(1)室内相对标准偏差。12个省份的41家实验室分别对5个质量浓度水平的标准样品进行平行测定(n 为3~7),标准偏差与相对标准偏差统计数据见表1。由表1可见,除0.045 5 mg/L样品的22个测定数据中有3个RSD值略大以外,其余4个质量浓度水平样品的RSD均 $<5\%$,说明各实验室都能较好地控制室内精密度。经统计分析,建议在0.04 mg/L~0.2 mg/L范围内,控制标准样品测定的RSD $\leq 5.0\%$ 。

表1 标准样品室内标准偏差与相对标准偏差统计数据

Table 1 Statistical standard reference materials data of standard deviation and relative standard deviation within laboratory

标样质量 浓度 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	实验 室数 $n/\text{家}$	室内标准偏差 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		室内相对标准偏差 /%	
		范围	均值	范围	均值
0.045 5	22	0~0.004 9	0.001 4	0.7~10.5	3.5
0.080 0	3	0~0.000 6	0.000 2	0~0.7	0.2
0.119	12	0~0.005 9	0.001 8	0~4.7	1.6
0.166	22	0~0.006 0	0.002 2	0~3.9	1.4
0.199	10	0~0.002 0	0.001 0	0~3.2	0.9

(2)相对偏差。3个省份的3家实验室分别对0.001 mg/L~0.1 mg/L范围的地表水实际样品进行了平行双样测定,计算得到相对偏差,其散点分布见图1。由图1可见,95%统计数据的RD $\leq 11.1\%$ 。因此,建议在0.001 mg/L~0.1 mg/L范围内,控制RD $\leq 12\%$ 。

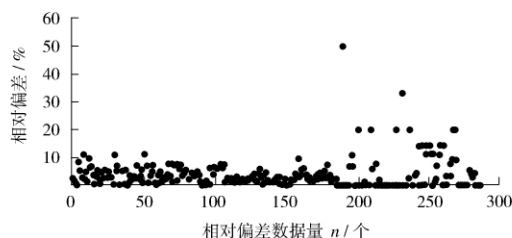


图1 实际样品相对偏差散点分布

Fig. 1 Distribution of samples relative deviation scatterplot

2.1.2 实验室间相对标准偏差

14个省份的117家实验室对11个质量浓度水平的标准样品进行了测定,72家实验室对两个质量浓度水平的比对样品进行了测定,标准偏差与相对标准偏差统计数据见表2。在0.04 mg/L ~ 1.2 mg/L范围内,随着质量浓度水平增加,室内标准偏差略呈增大趋势,RSD'在10%范围内波动。经分析,建议在实际工作中,当质量浓度在0.04 mg/L ~ 1.2 mg/L范围时,控制RSD' ≤ 10%。

表2 标准样品和比对样品室内标准偏差与相对标准偏差统计数据

Table 2 Comparison between standard deviation of standard reference materials and relative standard deviation

within laboratory				
样品质量浓度 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	实验室数 $n/家$	室内均值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	室内标准偏差 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	室内相对标准偏差 /%
标准样品				
0.041 4	10	0.042 8	0.003	8.0
0.045 5	27	0.044 6	0.002	4.9
0.049 8	3	0.049 1	0.004	8.8
0.061 1	5	0.060 6	0.001	2.4
0.076 3	24	0.076 1	0.002	3.1
0.080 0	8	0.080 0	0.002	2.7
0.119	21	0.120	0.007	5.9
0.166	22	0.164	0.007	4.4
0.199	10	0.197	0.019	9.7
0.813	15	0.825	0.014	1.7
1.20	6	1.20	0.024	2.0
比对样品				
约0.03	72	0.03	0.001	3.9
约0.05	72	0.05	0.002	4.4

2.1.3 重复性和再现性

研究了5个质量浓度水平标准样品的重复性和再现性,结果见表3。

表3 重复性限和再现性限数据

Table 3 Limits of repeatability and reproducibility

标样质量浓度 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	实验室数 $n/家$	测定次数 $n/次$	重复性限 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	再现性限 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$
0.045 5	6	6	0.002 9	0.006 7
0.080 0	16	7	0.008 0	0.009 0
0.119	6	6	0.004 7	0.011
0.166	22	3	0.007 5	0.021
0.199	10	3	0.004 5	0.054

2.2 准确度

2.2.1 相对误差

— 50 —

14个省份的117家实验室对11个质量浓度水平的标准样品进行了测定,相对误差统计数据见表4。研究表明,在0.04 mg/L ~ 1.2 mg/L范围内,相对误差与质量浓度无明显相关性;虽然个别测定值的相对误差略大,但总体比较集中,统计表明,97.4%数据的RE ≤ ± 10%。因此,建议在0.04 mg/L ~ 1.2 mg/L范围内,控制RE ≤ ± 10%。

表4 标准样品相对误差统计数据

Table 4 Statistical data of relative standard deviation of standard reference materials

标样质量浓度 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	实验室数 $n/家$	室内均值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	相对误差范围 /%
0.041 4	10	0.042 8	-15.5 ~ 14.5
0.045 5	27	0.044 8	-12.3 ~ 7.7
0.049 8	3	0.049 1	-7.6 ~ 8.4
0.061 1	5	0.060 6	-2.8 ~ 3.1
0.076 3	24	0.076 1	-5.6 ~ 5.1
0.080 0	8	0.080 0	-2.5 ~ 3.8
0.119	21	0.120	-13.1 ~ 17.7
0.166	22	0.164	-12.0 ~ 6.0
0.199	10	0.197	-10.6 ~ 23.1
0.813	15	0.825	-1.8 ~ 4.3
1.20	6	1.20	-3.3 ~ 2.5

2.2.2 加标回收率

空白样品、标准样品和实际样品加标回收率数据分布见图2。实际样品加标回收率分布比较集中,主要在90% ~ 110%范围;空白样品和标准样品的加标回收率分布略宽,相对而言,前者略低,后者略高。综合考虑3种情况,建议在实际工作中,控制加标回收率在90% ~ 120%范围。

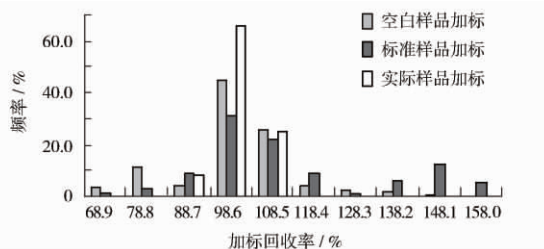


图2 加标回收率数据分布

Fig. 2 Distribution of spiked recoveries

3 研究结果与文献值比较

研究结果与文献值比较见表5。

表5 研究结果与文献值比较

Table 5 Comparison between research results and literature value

出处	RSD/%	RSD' /%	RE/%	RD/%	加标回收率/%
该研究	≤5.0(41家实验室, 0.04 mg/L~0.2 mg/L)	≤10(117家实验室, 0.04 mg/L~1.2 mg/L)	≤±10(117家实验室, 0.04 mg/L~1.2 mg/L)	≤12(3家实验室, 0.001 mg/L~0.1 mg/L)	90~120(14家实验室)
文献[4]	7.4~10.1(5家实验室, 0.004 0 mg/L); 3.3~4.5(5家实验室, 0.020 0 mg/L); 1.8~2.3(5家实验室, 0.036 0 mg/L)	2.9(5家实验室, 0.004 0 mg/L); 2.3(5家实验室, 0.020 0 mg/L); 1.3(5家实验室, 0.036 0 mg/L)			
文献[5]	1(3家实验室, 0.030 mg/L)	3.8(3家实验室, 0.030 mg/L)	2(3家实验室, 0.030 mg/L)		
文献[6]			≤20(≤0.05 mg/L); ≤15(0.05 mg/L~ 1.0 mg/L); ≤15(>1.0 mg/L)	≤25(≤0.05 mg/L); ≤15(0.05 mg/L~ 1.0 mg/L); ≤10(>1.0 mg/L)	85~115(≤0.05 mg/L); 90~110(0.05 mg/L~ 1.0 mg/L); 95~105(>1.0 mg/L)

4 结论

采用4-氨基安替比林萃取分光光度法,对空白样品、标准样品、比对样品和实际样品中挥发酚测定的质量控制指标研究分析,提出精密度与准确度相关指标的建议值:

(1) 当标准样品质量浓度范围为0.04 mg/L~0.2 mg/L时, RSD ≤ 5.0%, 重复性限为0.002 9 mg/L~0.008 0 mg/L, 再现性限为0.006 7 mg/L~0.054 mg/L。当标准样品质量浓度范围为0.04 mg/L~1.2 mg/L时, RSD' ≤ 10%, RE ≤ ±10%。

(2) 当地表水样品质量浓度范围为0.001 mg/L~0.1 mg/L时, RD ≤ 12%。

(3) 空白样品、标准样品和实际样品加标回收率范围为90%~120%。

与现有文献相比,该研究提出的质量控制指标更加全面,参与测试的实验室数量多且地域分布广,样品种类多,浓度范围大,具有更广泛的参考意义。监测人员可以结合具体的质量控制目标和水平,确定适合自身工作需求的质量控制指标。

致谢:

本文得到了天津市、上海市、江西省、河南省、浙江省、江苏省、黑龙江省、福建省、四川省、云南省、内蒙古自治区、广东省、辽宁省、山西省、重庆市、成都市、九江市、南昌市、宁波市、南京市、赣州市、景德镇市、宜春市、泉州市、绵阳市环境监测中心(站)和环境保护部标准样品研究所等单位的大力支持,在此深表谢意!

[参考文献]

- [1] 夏新,彭刚华,高尚银,等.重铬酸盐法测定水中COD质量控制指标研究[J].中国环境监测,2010,26(2):26-29.
- [2] 彭刚华,陈军平,袁元,等.石墨炉原子吸收法测定水中铅的质量控制指标研究[J].环境监测管理与技术,2011,23(4):49-51.
- [3] 蒋子刚.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.
- [4] 环境保护部.HJ 503-2009 水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法[S].北京:中国环境科学出版社,2009.
- [5] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [6] 中国环境监测总站《环境水质监测质量保证手册》编写组.环境水质监测质量保证手册[M].2版.北京:化学工业出版社,1994.

敬告读者·作者

本刊自2012年1月起启用在线投稿系统。网址为: <http://hjjcgl.cnjournals.net> 欢迎使用。原投稿信箱: hjjs@chinajournal.net.cn 继续使用3个月。