

· 研究报告 ·

## 吹扫捕集 - GC/MS 法测定水中氯苯类化合物的 质量控制指标研究

李娟, 胡冠九

(江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

**摘要:** 调研分析了国内水中氯苯类化合物的常用分析技术应用现状, 对吹扫捕集 - 气相色谱/质谱联用法可量化的精密度与准确度质量控制指标开展研究。针对水中氯苯、1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、三氯苯等4种氯苯类化合物的实际样品平行测定相对偏差、空白加标回收率及平行样相对偏差、实际样品加标回收率及平行样相对偏差等指标, 通过实验室内方法优化和参数确定, 以及国内多家实验室质控数据采集与统计分析, 经文献数据比对, 获得了不同置信区间下系统性和适用性良好的量化质控指标。

**关键词:** 氯苯类化合物; 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(2013)06-0007-04

### Quality Control Indices of Determination of Chlorobenzene Compounds in Water Using Purge & Trap GC/MS

LI Juan, HU Guan-jiu

(Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

**Abstract:** This article studies the quality control indices which can be quantified such as bias, precision and accuracy in determination of chlorobenzene compounds in water using purge & trap-GC/MS. The quantified quality control indices were drawn in different confidence interval through the analysis of optimization methods and parameters in laboratory, acquisition and statistical analysis of domestic quality control data from several laboratories. The applicability of these quantified quality control indices is good through comparing with literature data.

**Key words:** Chlorobenzene compounds; Quality control index; Purge & Trap; GC/MS; Water quality

氯苯类化合物包括氯苯、二氯苯、三氯苯、四氯苯、五氯苯、六氯苯等, 在工业中常作为溶剂、还原剂、氧化剂及一些染料、农药和化工生产的中间体, 是工业废水中的重要污染物。氯苯类化合物很容易穿透常规水污染控制工程的屏障而进入自然环境, 并长期存留和富集, 产生一系列环境污染问题。因此, 氯苯类化合物属于目前世界各国最为关注的有机氯类环境污染物之一, 在美国129种和我国68种水中优先控制污染物中分别占6种和4种。

在水中氯苯类化合物测定的相关标准方法中, 前处理方法可采用吹扫捕集法、顶空法、液液萃取法和固相萃取法, 分析方法可采用气相色谱法(GC)和气相色谱/质谱联用法(GC/MS)<sup>[1-19]</sup>。同

时, 据文献报道<sup>[20]</sup> 新型的前处理方法包括固相微萃取、分散液液微萃取、液相微萃取和顶空溶剂微萃取, 均可应用于氯苯类化合物的检测; 而高效液相色谱法因其前处理简单、分析速度快、样品不需要衍生等优点, 在氯苯类测定中的应用也逐渐广泛。

在氯苯类化合物中, 氯苯、一氯苯和二氯苯属于挥发性有机物, 常用顶空或吹扫捕集法, 其中吹扫捕集法因相对提取效率高而应用较广; 三氯苯属

收稿日期: 2013-05-03; 修订日期: 2013-08-19

基金项目: 国家“水体污染控制与治理”重大科技专项基金资助项目(2009ZX07527-003)

作者简介: 李娟(1973—), 女, 江苏金坛人, 研究员级高级工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

于挥发性有机物后端、半挥发性有机物前端,可根据具体试验要求选择吹扫捕集、液液萃取或固相萃取法;六氯苯属于半挥发性有机物,主要采用液液萃取或固相萃取法。在仪器分析方法中,GC法和GC/MS法均可用于氯苯类的测定,其中低浓度或痕量氯苯类(氯苯除外)多采用电子捕获检测器(ECD),氯苯因在ECD检测器上的灵敏度相对较低而多采用氢火焰检测器(FID),其他氯苯类浓度较高时也可选用FID检测器。

氯苯类化合物的分析方法类型较多,而对其质量控制指标的研究较少。通过对全国21个省47家实验室(18个省级、29个地市级环境监测站)调查,地表水中氯苯、二氯苯和三氯苯的测定多采用吹扫捕集-GC/MS法,而六氯苯的测定多采用液液萃取-GC/MS法。今对吹扫捕集-GC/MS法测定水中氯苯类化合物的质量控制指标作量化研究,经文献数据验证,试验的控制指标合理,应用效果较好。

## 1 试验条件优化

### 1.1 吹扫捕集条件

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。

### 1.2 GC/MS条件

GC条件:程序升温,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180 °C;溶剂延迟时间5.5 min;载气流量1.0 mL/min;分流比1:15(0.75 min后打开分流口);DB-624毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 1.4 μm)。

MS条件:接口温度250 °C;离子源温度230 °C;扫描方式为全扫描(EI),或根据检出限要求采用选择离子扫描模式;扫描范围为35 u~309 u。

### 1.3 方法检出限、精密度与准确度

在上述条件下,对0.500 μg/L、5.00 μg/L、20.0 μg/L氯苯类化合物进行检出限、精密度与准确度测定,结果见表1。

表1 方法检出限、精密度与准确度

Table 1 The detection limit, precision and accuracy

目标化合物	检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测定范围 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	精密度范围/%	准确度范围/%
氯苯	0.2	0.800~60.0	2.5~9.4	80.6~104
1,4-二氯苯	0.1	0.400~60.0	2.5~6.3	81.8~103
1,3-二氯苯	0.1	0.400~60.0	3.6~5.3	83.5~105
1,2-二氯苯	0.1	0.400~60.0	3.0~6.6	80.4~104
1,2,4-三氯苯	0.2	0.800~60.0	3.3~7.4	88.8~111
1,2,3-三氯苯	0.1	0.400~60.0	1.3~4.4	85.2~101

## 2 方法质量控制指标的量化

采集全国多家实验室吹扫捕集-GC/MS法测定水中氯苯类化合物的质控数据,通过Dixon检验法和拉依达(Pauta)准则作异常数据的判断和剔除,对有效数据统计分析。由于实际测定的样本量不可能趋于无穷大,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)表示在任何一次测定中,绝对误差在容许限 $ks$ 内的概率不小于概率 $P$ 这一事情的概率为 $\gamma$ 。 $k$ 值是概率 $P$ 、概率 $\gamma$ 和测定次数 $n$ 的函数,有表可查<sup>[21]</sup>。

### 2.1 实际样品平行测定的相对偏差量化指标

对全国多家实验室的实际样品平行测定数据检验剔除异常值后作统计分析,不同概率 $P$ 、概率 $\gamma$ 下的 $k$ 值(正态分布单侧容许限因子)及平行样

相对偏差均值( $\bar{D}_x$ )的高值单侧容许限( $\bar{D}_{xU}$ )见表2。以氯苯为例,当 $\gamma = 0.95$ 、 $P = 0.95$ 时, $k_{(0.95, 0.95, 12)} = 2.736$ ,  $\bar{D}_{xU} = 4.1\% + 3.3\% \times 2.736 \approx 13.1\%$ 。选取 $\bar{D}_x + 2.736s$ 即13.1%作为氯苯的平行样测定允许最大相对偏差,平行样测定值相对偏差的单次值将有95%的概率 $< 13.1\%$ 。当 $\gamma = 0.90$ 、 $P = 0.90$ 时,平行样测定的允许最大相对偏差为10.6%。

### 2.2 空白加标回收率及平行样相对偏差量化指标

根据全国多家实验室采集的空白加标平行样的相对偏差及加标回收率测定值,检验剔除异常数据后作统计分析,结果见表2。以氯苯为例,13组数据相对偏差的平均值( $\bar{D}_R$ )为3.3%,标准偏差( $s$ )为2.8%。当 $\gamma = 0.90$ 、 $P = 0.90$ 时,空白加标回收率相对偏差的高值单侧容许限为8.7%,空白

加标回收率均值双侧容许限为 78.5% ~ 108% ,即在空白加标质量浓度 0.100 μg/L ~ 20.0 μg/L 区间内,空白加标回收率单次值有 90% 的概率位于 78.5% ~ 108% 区间内。当  $\gamma = 0.95$ 、 $P = 0.95$  时,空白加标回收率相对偏差的高值单侧容许限为 10.5% ,空白加标回收率均值双侧容许限为 74.0% ~ 112% ,即空白加标回收率单次值有 95% 的概率位于 74.0% ~ 112% 区间内。

2.3 实际样品加标回收率及平行样相对偏差量化指标

根据全国多家实验室采集的实际样品加标平行样的相对偏差及加标回收率测定值,采用 Dixon 检验剔除异常数据后作统计分析,结果见表 2。以

氯苯为例,7 组数据相对偏差的平均值( $\bar{D}_r$ )为 3.8% ,标准偏差( $s$ )为 3.0% 。当  $\gamma = 0.90$ 、 $P = 0.90$  时,实际样品加标回收率相对偏差的高值单侧容许限为 10.7% ,样品加标回收率均值双侧容许限为 80.2% ~ 117% ,即当样品加标质量浓度在 0.200 μg/L ~ 50.0 μg/L 区间内时,样品加标回收率单次值有 90% 的概率位于 80.2% ~ 117% 区间内。当  $\gamma = 0.95$ 、 $P = 0.95$  时,实际样品加标回收率相对偏差的高值单侧容许限为 17.9% ,样品加标回收率均值双侧容许限为 75.6% ~ 122% ,即样品加标回收率单次值有 95% 的概率位于 75.6% ~ 122% 区间内。

表 2 吹扫捕集 - GC/MS 法测定水中氯苯类化合物的质量控制指标

Table 2 The quality control index of determination of chlorobenzene compounds in water using Purge & Trap GC/MS

目标化合物		氯苯		1,2-二氯苯		1,4-二氯苯		三氯苯	
概率		$P=0.90$	$P=0.95$	$P=0.90$	$P=0.95$	$P=0.90$	$P=0.95$	$P=0.90$	$P=0.95$
		$\gamma=0.90$	$\gamma=0.95$	$\gamma=0.90$	$\gamma=0.95$	$\gamma=0.90$	$\gamma=0.95$	$\gamma=0.90$	$\gamma=0.95$
实际样品 平行测定 相对偏差	实验室数量 $n$ /个	12		11		13		8	
	相对偏差范围/%	0 ~ 16.9		0 ~ 19.4		0 ~ 16.3		0 ~ 16.0	
	$\bar{D}_s$ /%	4.1		4.7		4.0		4.9	
	$s$ /%	3.3		3.6		3.5		2.6	
	$k$	1.966	2.736	2.012	2.815	1.966	2.736	2.219	3.188
	$\bar{D}_{xU}$ /%	10.6	13.1	11.9	14.7	10.7	13.2	10.6	13.1
空白加标 回收率	实验室数量 $n$ /个	13		13		12		8	
	加标质量浓度 $\rho$ /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.100 ~ 20.0		0.100 ~ 20.0		0.100 ~ 20.0		0.100 ~ 20.0	
	$\bar{R}$ /%	93.2		98.6		96.4		94.9	
	$s$ /%	6.2		11.7		8.4		9.6	
	$k$	2.355	3.081	2.355	3.081	2.314	3.012	2.535	3.379
	回收率低限 $\bar{R}_L$ /%	78.5	74.0	71.2	62.7	77.0	71.2	70.7	62.6
回收率高限 $\bar{R}_U$ /%	108	112	126	135	116	122	119	127	
空白加标 平行样相 对偏差	实验室数量 $n$ /个	13		13		14		10	
	$\bar{D}_R$ /%	3.3		3.4		3.6		2.8	
	$s$ /%	2.8		3.4		4.0		1.7	
	$k$	1.928	2.566	1.928	2.566	1.966	2.736	2.219	3.188
	$\bar{D}_{RU}$ /%	8.7	10.5	10.0	12.1	11.5	14.6	6.5	8.1
实际样品 加标回收 率	实验室数量 $n$ /个	9		9		9		9	
	加标质量浓度 $\rho$ /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.200 ~ 50.0		0.200 ~ 50.0		0.200 ~ 50.0		0.320 ~ 150	
	回收率范围/%	82.2 ~ 123		79.9 ~ 114		81.4 ~ 136		60.5 ~ 140	
	$\bar{R}$ /%	98.7		98.9		101		89.9	
	$s$ /%	9.6		7.8		13.1		16.8	
	$k$	1.935	2.408	1.935	2.408	1.935	2.408	1.959	2.445
回收率低限 $\bar{R}_L$ /%	80.2	75.6	83.8	80.1	75.5	69.3	57.1	48.9	
回收率高限 $\bar{R}_U$ /%	117	122	114	118	126	132	123	131	
实际样品 加标平行 样相对偏 差	实验室数量 $n$ /个	7		7		7		5	
	$\bar{D}_r$ /%	3.8		3.8		4.4		2.3	
	$s$ /%	3.0		4.4		4.0		2.6	
	$k$	2.333	4.73	2.333	4.73	2.333	4.73	2.742	4.202
$\bar{D}_{rU}$ /%	10.7	17.9	14.0	24.4	13.6	23.2	9.4	13.2	

## 2.4 质量控制指标的适用性检验

根据文献报道<sup>[22-28]</sup>氯苯类化合物测定方法的平行样相对偏差及精密度和准确度数据,验证上述

质量控制指标的合理性,结果文献中的相关数据均位于该指标范围内,表明其适用性良好。氯苯质量控制指标与文献数据的比较见表3。

表3 氯苯质量控制指标与文献数据的比较

Table 3 Comparison of the quality control index of chlorobenzene with literature data

数据来源	实际样品 相对偏差/%	空白加标回收率 相对偏差/%	实际样品加标 回收率相对偏差/%	空白加标 回收率/%	实际样品加标 回收率/%
本文	10.6 <sup>①</sup> 13.1 <sup>②</sup>	8.7 <sup>①</sup> 10.5 <sup>②</sup>	10.7 <sup>①</sup> 17.9 <sup>②</sup>	78.5~108 <sup>①</sup> 74.0~112 <sup>②</sup>	80.2~117 <sup>①</sup> 75.6~122 <sup>②</sup>
文献[22]		0.51~4.26(1.0 μg/L)		90.0~98.0(1.0 μg/L)	
文献[23]		0~4.09(6.0 μg/L)	3.24~8.71(6.0 μg/L)		86.5~103(6.0 μg/L)
文献[24]		3.0~7.7 (1.0 μg/L~10.0 μg/L)		86.2~102 (1.0 μg/L~10.0 μg/L)	
文献[25]					96.3(2.0 μg/L) 90.5(8.0 μg/L) 93.5(24.0 μg/L)
文献[26]				98.3(2.0 μg/L) 99.3(10.0 μg/L) 100(50.0 μg/L)	
文献[27]	0(—)	3.48(10.0 μg/L) 4.45(50.0 μg/L)		99.5(10.0 μg/L) 90.7(50.0 μg/L)	92.0(10.0 μg/L) 91.3(50.0 μg/L)
文献[28]		11.6(1.0 μg/L) 4.49(20.0 μg/L)			88.3(1.0 μg/L) 102(20.0 μg/L)

① $\gamma=0.90$ 、 $P=0.90$ ; ② $\gamma=0.95$ 、 $P=0.95$ 。

## 3 结语

调研分析了国内水中氯苯类化合物的常用分析技术应用现状,对吹扫捕集-GC/MS法可量化的精密度与准确度质控指标开展研究。通过实验室方法优化,以及国内多家实验室质控数据采集与统计分析,经文献比对,获得系统性和适用性均较好的水中氯苯类化合物分析的量化质控指标体系,可应用于环境监测及相关实验室的质量管理工作。

## [参考文献]

- [1] US EPA. EPA 601 城市和工业废水中有有机物的测定 吹扫捕集气相色谱法(ECD) [S]. Washington DC: US EPA, 1984.
- [2] US EPA. EPA 602 城市和工业废水中有有机物的测定 吹扫捕集气相色谱法(PID) [S]. Washington DC: US EPA, 1984.
- [3] US EPA. EPA 502 水中挥发性卤代烃的测定 吹扫捕集气相色谱法(ELCD、PID和ELCD双检测器) [S]. Washington DC: US EPA, 1995.
- [4] US EPA. EPA 524.3 水中挥发性有机物的测定 吹扫捕集气相色谱质谱法 [S]. Washington DC: US EPA, 2009.
- [5] US EPA. EPA 625 城市和工业废水中有有机物的分析 液液萃取-气相色谱质谱法 [S]. Washington DC: US EPA, 1984.
- [6] US EPA. EPA 612 城市和工业废水中有有机物的分析 液液萃取-气相色谱法(ECD) [S]. Washington DC: US EPA, 1984.
- [7] US EPA. EPA 624 城市和工业废水中挥发性有机物的测定 吹扫捕集-气相色谱质谱法 [S]. Washington DC: US EPA, 1984.
- [8] US EPA. EPA 526 固相萃取-气相色谱质谱法测定水中的半挥发性有机物 [S]. Washington DC: US EPA, 2000.
- [9] US EPA. EPA 525 液固提取-气相色谱质谱法测定饮用水中的有机物 [S]. Washington DC: US EPA, 1995.
- [10] US EPA. EPA 8021 气相色谱(PID和ECD)测定挥发性烃类 直接进样或吹扫捕集-气相色谱法 [S]. Washington DC: US EPA, 1996.
- [11] US EPA. EPA 8260 挥发性有机物的测定 气相色谱质谱法 [S]. Washington DC: US EPA, 1996.
- [12] US EPA. EPA 8270 半挥发性有机物的测定 气相色谱质谱法 [S]. Washington DC: US EPA, 2007.
- [13] ISO. ISO 6468-1996 水质 有机氯杀虫剂、多氯联苯和氯苯类的测定 液液萃取-气相色谱法 [S]. Geneva: ISO, 1996.
- [14] ISO. ISO 15680-2003 水质 单环芳香烃、萘和不同氯化物的测定 吹扫捕集或热解吸-气相色谱法 [S]. Geneva: ISO, 2003.

(下转第14页)

- 学会. 2010 中国环境科学学会学术年会论文集(第二卷). 北京: 中国环境科学出版社, 2010: 2022-2026.
- [2] 王庚辰. 大气中 CO<sub>2</sub> 浓度的全球监测现状[J]. 地球科学进展, 1994, 9(4): 70-77.
- [3] OHTAKI E. Application of infrared carbon dioxide and humidity instrument to studies of turbulent transport [J]. Boundary Layer Meteorology, 1984, 29(1): 85-107.
- [4] KOZODOY R L, MICHEELS R H, HARRINGTON J A. Small-bore hollow waveguide infrared absorption cells for gas sensing [J]. Applied Spectroscopy, 1996, 50(3): 415-417.
- [5] 张晓春, 赵玉成, 七虹, 等. 新型大气二氧化碳本底浓度红外监测系统及其测量结果的分析[J]. 青海环境, 1998, 8(4): 149-152.
- [6] 宋钊, 万方, 陈晓婷, 等. 非分散红外线气体法测定生活垃圾填埋气中二氧化碳[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(3): 47-49.
- [7] 裴成磊, 邝俊侠, 梁永健. 广州温室气体试点监测站仪器维护讨论[J]. 现代科学仪器, 2011(1): 126-128.
- [8] 白泽生. 一种二氧化碳气体检测方法[J]. 传感器与微系统, 2007, 26(7): 105-107.
- [9] 中华人民共和国农业部. NY/T 1700-2009 沼气中甲烷和二氧化碳的测定 气相色谱法[S]. 北京: 中国农业出版社, 2009.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 8984-2008 气体中一氧化碳、二氧化碳和碳氢化合物的测定 气相色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [11] 徐莉, 张川平. 气敏电极法测定空气中二氧化碳气体研究[J]. 环境与健康, 1997, 14(1): 34-35.
- [12] 陈松劲, 王真, 张田新, 等. 电极法测定血清总二氧化碳[J]. 化学传感器, 2002, 22(4): 58-60.
- [13] 雷玉平, 刘松翠, 邓克俭, 等. 催化降解水中有机污染物生成 CO<sub>2</sub> 的测定[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2005, 24(2): 1-4.
- [14] 黄亮. 电位滴定法连续测定尿素溶液中 NH<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub> 含量及可行性探讨[J]. 贵州化工, 2007, 32(3): 19-21.
- [15] 赵日峰, 张寅超, 洪光烈, 等. 大气 CO<sub>2</sub> 含量分布激光雷达监测[J]. 量子电子学报, 2006, 23(3): 355-359.
- [16] 韩榕红. 大气及室内空气二氧化碳浓度测定[J]. 中国公共卫生, 2004, 20(5): 618.

本栏目责任编辑 姚朝英

(上接第10页)

- [15] ISO. ISO 10301-1997 水质 挥发性卤代烃的测定 气相色谱法 顶空或液液萃取-气相色谱法[S]. Geneva: ISO, 1997.
- [16] DIN. DIN 38407-2-1993 水、废水和污泥中低挥发性卤代烃的测定 气相色谱法[S]. Berlin: DIN, 1993.
- [17] 环境保护部. HJ 621-2011 水质 氯苯类化合物的测定 气相色谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [18] 国家环境保护总局. HJ/T 74-2001 水质 氯苯的测定 气相色谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001.
- [19] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5750.8-2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [20] 王若苹. 固相微萃取-毛细管气相色谱法快速同步分析水中硝基苯类及氯苯类化合物[J]. 中国环境监测, 2005, 21(6): 15-19.
- [21] 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.
- [22] 彭敏, 刘传生, 李永梅. 吹扫捕集/GC-MS 联用测定水中 26 种挥发性有机物[J]. 供水技术, 2010, 4(2): 55-57.
- [23] 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(6): 81-83.
- [24] 王海兵. 吹扫捕集-气质联用法(GC-MS)测定水中挥发性有机物[C]//中国环境科学学会. 中国环境科学学会 2009 年学术年会论文集(第二卷). 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [25] 费勇, 姚恩亲, 张海燕, 等. 吹扫捕集-气相色谱/质谱联用同时测定饮用水源地水中痕量挥发性有机物[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 127-130.
- [26] 郑能雄, 林华影, 柯华, 等. 吹扫捕集/气相色谱-质谱联用法同时测定水中 62 种挥发性有机物[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(6): 1268-1270, 1489.
- [27] 李义, 董建芳, 张宇. 地下水中挥发性有机物的吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定[J]. 岩矿测试, 2010, 29(5): 513-517.
- [28] 康莉, 杨俊, 李瑞园. 自来水中 28 种挥发性有机物的吹扫捕集气相色谱质谱联用分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(11): 2528-2530.

## 启事

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品中,以数字化方式复制、汇编、发行信息网络传播本刊全文。该社著作权使用费与本稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意上述声明。