

文章编号: 0254 - 5357(2009)02 - 0157 - 04

地下水有机污染物分析测试技术专刊

地下水中 12 项半挥发性有机污染物测定的质量控制

李 松, 饶 竹

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 以正己烷液-液萃取、气相色谱(电子捕获检测器)和高效液相色谱(紫外、荧光检测器)检测地下水调查样品中 12 项半挥发性有机污染物组分的分析为例, 从水样的储存、气相色谱进样口活性评定、试剂空白检查、萃取过程中乳化现象的消除等方面总结出一些经验。参照美国 EPA 方法中 QA/QC 的经验, 建立了全国地下水调查样品中半挥发性有机污染物分析过程的质量控制流程程序, 通过引用质量控制图直观评价批量样品分析的满意度, 实现了分析流程的受控状态。

关键词: 半挥发性有机污染物; 地下水; 质量控制; 经验交流

中图分类号: O213.1; O656.31 **文献标识码:** B

Quality Control for the Determination of 12 Semi-volatile Organic Pollutants in Groundwater Samples

Li Song, RAO Zhu

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: Liquid-liquid Extraction (LLE) with *n*-hexane was developed to extract 12 kinds of semi-volatile organic compounds in groundwater samples. Gas chromatography equipped with electron captured detector (ECD) and high performance liquid chromatography equipped with ultraviolet detector (UVD) and fluorescence detector (FLD) were used to analyze the target compounds. Some factors affecting the determinations including the preservation of the water samples, the activity evaluation of the gas chromatography injection, inspection of reagent blanks, elimination of emulsification in water sample extraction, etc. were discussed in details. Reference to the QA/QC protocols from EPA, a quality control procedure for semi-volatile organic compound analysis in groundwater samples was proposed. By using quality control charts for evaluating batch analytical results, it ensures that the analytical procedure is under the quality control.

Key words: semi-volatile organic pollutant; groundwater sample; quality control; experience exchange

利用正己烷液-液萃取地下水样中 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT、六氯苯、

苯并[a]芘, 以气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)、高效液相色谱-紫外-荧光检测器(HPLC-UV-FLD)分别检测特征化合物, 方法检测限

收稿日期: 2008-04-30; 修订日期: 2008-09-03

基金项目: 国土资源地质大调查项目资助(200120190107-05); 地质调查工作项目——地下水有机污染物分析方法研究项目资助(121201063460); 国家地质实验测试中心基本科研业务项目资助(2008CSJ02)

作者简介: 李松(1978-)男, 北京市人, 工程师, 分析化学专业。E-mail: ccagvip@163.com。

低、精密度好、简便准确,缩短了样品的萃取时间,减少了样品的使用量,适用于批量样品分析^[1-3]。

为了使分析数据能够准确反映水环境污染调查的现状,对样品处理全流程分析的质量监控是必要的手段^[4-7]。实验室分析数据的准确性受样品送检后的保存、萃取浓缩、报告输出等环节的影响,一般以平行样品的分析结果考察方法的精密度,以加标回收率结果考察方法的准确性。本文以作者单位开展全国地下水调查样品中12项半挥发性必检组分的测定项目为例(实验用仪器及主要试剂、GC-ECD和HPLC-UV-FLD分析条件、分析流程见文献[2]),介绍全国地下水调查样品中实验室分析过程各阶段的质控要求,并以质量控制图评价批量样品在分析流程中的满意度。

1 水样处理前的质量控制条件

1.1 水样的储存

根据《地下水污染调查评价规范》^[8]及美国环保署EPA 8081A方法中的要求,所采集的水样需用1 L棕色瓶,并用聚四氟乙烯垫片的瓶盖密封。水样需充满玻璃瓶,瓶中不留顶上空间和气泡。为了降低微生物对采集水样的影响和不稳定目标化合物受环境影响的降解,水样采集后需在低温(4℃)下存放,保存期为7 d,提取液可在40 d内分析完毕^[9-10]。水中的有机氯农药主要吸附在悬浮颗粒中^[11],在分析地下水样品时,需要用丙酮清洗样品采集瓶内壁,保留淋洗液并参与萃取过程。

1.2 衬管硅烷化

用GC-ECD分析有机氯农药时,首先检测 p,p' -DDT在进样口的降解率。 p,p' -DDT可降解为 p,p' -DDE和 p,p' -DDD,降解率计算公式为:

$$\text{降解率} = [(A_{\text{DDE}} + A_{\text{DDD}}) / (A_{\text{DDT}} + A_{\text{DDE}} + A_{\text{DDD}})] \times 100\%$$

式中A代表色谱峰面积。

降解率越大,表明气相色谱进样口的活性越大,待测溶液在瞬间汽化时使不稳定化合物不能完全进入毛细管色谱柱。当降解率大于15%时,应对进样口进行清洗并用5%(体积分数)的二甲基硅烷硅烷化衬管(使用正己烷或甲苯等不含水分的疏水性溶剂)^[4,9,11-13]。

1.3 试剂空白检查

实验用正己烷、丙酮溶剂分别浓缩100倍、10

倍后,经GC-ECD测定后有机氯组分含量须小于方法报告限,将其用乙腈等体积换相,经HPLC-UV-FLD测定后苯并[a]芘组分含量须小于方法报告限;乙腈浓缩5倍,经HPLC-UV-FLD测定后苯并[a]芘组分含量须小于方法报告限;选用市售屈臣氏蒸馏水、NaCl、Na₂SO₄作为实验室空白(BK),经GC-ECD、HPLC-UV-FLD测试后各目标化合物含量须小于方法报告限。如果实验室空白中目标化合物大于方法报告限,则须查找原因或重新进行方法空白分析,且与方法空白相应的同批样品也须重新进行萃取与上机分析^[10]。

1.4 质量控制指标

为了有效监控分析全过程,获取准确可靠的科学数据,参照美国EPA方法中QA/QC的经验,建立分析过程的质量控制流程程序,即每20个样品(不足20个样品按20个样品处理)为一批,每批样品至少分析一个全流程空白样品、一个平行样品、一个基体加标样品,实现分析流程的受控状态^[2]。EPA方法中要求每个样品在萃取前都要加入替代物(Surrogate)以检查样品前处理效率^[5,10]。

1.5 方法性能指标

为了考察方法的精密度和准确性,按操作流程进行基体加标回收及精密度试验,结果参见文献[2]。

2 样品萃取经验交流

2.1 可见杂质的清除

当地下水样品含有悬浮物或沉淀杂质,甚至带有颜色时,对其进行有机溶剂萃取,常常会发生乳化现象。杂质的消除可用少量脱脂棉塞住锥形漏斗,将含有沉淀或悬浮物的水样进行过滤。当样品溶液全部过滤后,用少量正己烷冲洗漏斗,并将其承接至收集瓶中。

2.2 乳化现象的消除

当用正己烷萃取水样发生乳化现象时,可向分液漏斗中加入0.1 g NaCl^[14],将乳化层转移至250 mL分液漏斗进行二次萃取。乳化现象较严重时,需要将水样进行冷冻或离心处理。

2.3 萃取溶剂的选择

物质分子有无极性和极性强弱与分子内所存在的键型和整个分子各部分的对称情况有关。为了减少样品的使用量,缩短样品的分析时间,选用

适当的有机试剂可以同时提取地下水中有机氯与苯并[a]芘组分。

地下水中12项半挥发性有机污染物大多具有非极性或弱极性的物理性质,沸点较高,化学稳定性较好,应用“相似相溶”经验规律可以选择适当的有机试剂进行提取。

二氯甲烷、苯、甲苯、石油醚、烷烃类等都是首选的液-液萃取的常用溶剂。二氯甲烷沸点低、毒性大、价格高,易对环境 and 人体造成二次污染,特别是夏季操作困难,直接影响分析结果;苯与甲苯,都是毒性相对较大的有机试剂;石油醚沸程较宽,提取液在萃取及浓缩过程中不易控制;烷烃类有机试剂具有较高的沸点,毒性相对较小,成本也相对较低。环烷烃相对于正构烷烃,黏度大、沸点高,不利于提取液的浓缩。

从有机试剂的物理性质、成本价格及毒性角度考虑,地下水样中半挥发性有机污染物首选正己烷进行萃取。

2.4 替代物的选择

替代物是一种人工合成、稳定性强并在待测样品中不存在的物质。在分析过程中,可以利用每个样品的替代物添加回收率评价单个样品分析流程的可信度。替代物不是目标化合物,但与目标化合物的理化性质相似,且能够被定量测定。替代物在样品预处理前定量加入样品中,进行完全的分析过程^[15]。

EPA 8081A 方法分析水质中有机氯农药推荐的替代物是2,4,5,6-四氯间二甲苯、十氯代联苯。二丁基氯菌酸酯与十氯代联苯的性质相近,美国SUPELCO公司已有商品的2,4,5,6-四氯间二甲苯与二丁基氯菌酸酯混合替代物标准溶液出售,方便了分析者的使用。分析水质中苯并[a]芘可用对-三联苯作为替代物,效果较好(替代物应用色谱图见文献[2])。

应用GC-ECD、HPLC-UV-FLD分别分析水质中有机氯农药、苯并[a]芘时,2,4,5,6-四氯间二甲苯、对-三联苯在相应的色谱图中均为首峰(替代物I),二丁基氯菌酸酯(或十氯代联苯)在GC-ECD的色谱图中为末峰(替代物II),它们的添加回收率可以直接评价目标化合物的萃取率(见表1)。从表1可以看到,A类是比较理想的目标化合物分析结果;B1、D2类分析结果说明可能在样品提取

过程中被污染或样品有严重的基体干扰现象;B2、C2类分析结果说明可能在样品提取过程中目标化合物没有被充分萃取或在样品提取过程中有其他损失;C1、D1类一般在样品分析结果中不常见。

表1 目标化合物的添加回收率评价

Table 1 Assessment of spiked recovery of target compounds

添加回收率		目标化合物
首峰	末峰	分析结果①
回收下限 < 替代物 I < 回收上限	回收下限 < 替代物 II < 回收上限	A
替代物 I > 回收上限	替代物 II > 回收上限	B1
替代物 I < 回收下限	替代物 II < 回收下限	B2
替代物 I > 回收上限	回收下限 < 替代物 II < 回收上限	C1
替代物 I < 回收下限	回收下限 < 替代物 II < 回收上限	C2
回收下限 < 替代物 I < 回收上限	替代物 II < 回收下限	D1
回收下限 < 替代物 I < 回收上限	替代物 II > 回收上限	D2

① A 代表目标化合物的分析结果可靠;B 代表目标化合物的分析结果需要进一步确认;C 代表沸点相对较低的目标化合物分析结果需要确认;D 代表沸点相对较高的目标化合物分析结果需要确认。

3 上机结果的质控分析

3.1 分析结果的定性与定量

采用与标准组分保留时间相比较的方式对待测组分进行定性;采用外标法对待测组分进行定量分析^[2]。在仪器分析过程中,样品空白溶液上机时需要注意分析仪器本底的干扰,样品溶液的响应值要在仪器分析的线性范围内。高浓度样品检测完毕后需要注意清洗分析仪器系统,以免对后续样品造成系统污染。GC-ECD 分析有机氯农药组分时,待测组分含量较高的样品溶液需用双柱定性或气相色谱-质谱确认;HPLC-UV-FLD 分析苯并[a]芘组分,当通过荧光检测器得到的色谱分析图观察到基体对待测组分有较大干扰时,可选用紫外检测器或采用梯度洗脱程序等方法进行分析结果的确认。

3.2 地下水结果质量控制图

应用替代物标准加入法控制分析流程质量,以替代物色谱峰面积绘制质量控制图。如图1所示,以一批15个样品为例制作质量控制图,2,4,5,6-四氯间二甲苯、二丁基氯菌酸酯、对-三联苯替代物峰面积响应值(I_A)均在 $\pm 2s$ 以内。2,4,5,6-四氯间二甲苯相对标准偏差为8.98%,回收率为62.6%~92.1%;二丁基氯菌酸酯相对标准偏差为7.24%,回收率为67.1%~89.8%;对-三联苯相对标准偏差为4.67%,回收率为83.3%~97.2%。

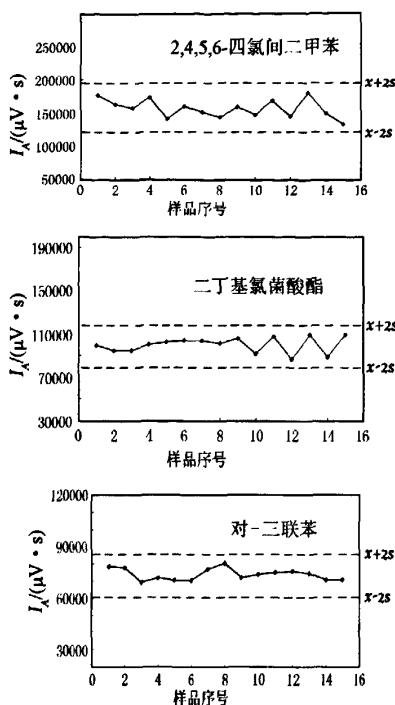


图1 2,4,5,6-四氯间二甲苯、二丁基氯蒽酸酯、对-三联苯三种替代物的峰面积响应值

Fig.1 Peak area response values of 2,4,5,6-tetrachloro-*m*-xylene, dibutyl chlorendate and *p*-Terphenyl surrogates
 \bar{x} —平均值; s —标准偏差。

4 建议

六氯苯、2,4,5,6-四氯间二甲苯两组分,由于沸点相对较低,若在操作环境温度较高的室内进行地下水的萃取及浓缩过程,可能会造成以上两组分回收率偏低的现象,如在夏季,可选择在有控温的实验室进行操作。地下水的液-液萃取过程,由于使用大量的有机试剂,分析人员应尽可能在通风橱中进行,以便减少有机试剂对操作者带来健康影响。

5 结语

通过对全国地下水中12项半挥发性有机污染物萃取过程质量控制的描述,介绍了分析操作过程中各阶段的质量要求,对地下水样品的采集与储存

和样品的萃取过程等方面进行了经验交流,并以质量控制图评价批量样品在分析流程中的满意度。

6 参考文献

- [1] 饶竹,李松,何森,苏劲.高效液相色谱-荧光-紫外串联测定土壤中16种多环芳烃[J].分析化学,2007,35(7):954-958.
- [2] 李松,饶竹,宋淑玲.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,2008,27(2):91-94.
- [3] 李松,饶竹.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,2008,27(4):295-298.
- [4] 赵扬.环境有机污染物分析质量控制[J].福建环境,1997,14(5):9-12.
- [5] US EPA Method 8081A, Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography[S].
- [6] US EPA Method 8310, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons[S].
- [7] 马玲玲,劳文剑,王学彤,刘慧,储少岗,徐晓白.北京近郊土壤中痕量半挥发性有机污染物的分析方法研究[J].分析化学,2003,31(9):1025-1029.
- [8] 中国地质调查局.地下水污染调查评价规范(1:50000-1:250000)[Z].2006.
- [9] 俞是明.圆盘膜萃取、色谱联用仪及选择离子法(SIM)定量分析水中有机氯农药[J].质谱学报,2006,27(4):209-214.
- [10] 申剑,张洪川.8081A方法分析水和土壤中有机氯农药(PESTICIDES)的质量保证和质量控制[J].甘肃环境研究与监测,2003,16(4):432-434.
- [11] 朱优峰,徐晓白,习志群.有机氯农药在多介质环境中迁移转化的研究进展[J].自然科学进展,2003,13(9):910-916.
- [12] 汪雨,支辛辛,张玲金,杨永亮. C_{18} 固相膜萃取-气相色谱法测定饮用水中12种有机氯农药[J].岩矿测试,2006,25(4):301-305.
- [13] 石毓民.使用美国EPA方法大量快速分析土壤、油和水中的POPs样品[EB/OL](2008-4-11)[2008-8-10].http://www.china-pops.net/yjnew_view.asp?id=101.
- [14] 曲仪.液相色谱法测定城市自来水中的苯并(a)芘[J].气象与环境学报,2006,22(6):43-45.
- [15] 李权龙,袁东星,陈猛.替代物和内标物在环境样品分析中的作用及应用[J].海洋环境科学,2002,21(4):46-49.