

土壤中多环芳烃测定的精密度控制指标*

申进朝^{1**} 多克辛¹ 王伟¹ 陈纯¹ 夏新²

(1. 河南省环境监测中心, 郑州, 450004; 2. 中国环境监测总站, 北京, 100012)

数据质量是环境监测工作的生命线, 只有科学准确的监测数据, 才能为环境管理提供强有力的技术支持, 为环境决策提供真实的依据。

多环芳烃是煤、石油、木材、烟草、有机高分子化合物等有机物不完全燃烧时产生的半挥发性碳氢化合物, 是重要的环境和食品污染物, 具有致癌、致畸和致突变的特殊性质, 也是我国优先控制的环境污染物之一。在我国的环境监测标准方法体系中, 土壤中多环芳烃的测定仍是空白, 相关的精密度控制指标尚未建立。国际上, 仅 EPA8270D^[1] 提供了以自动索氏提取法提取土壤中多环芳烃的精密度控制指标。

本文通过对精密度控制措施和大量监测结果的系统性研究, 提出了土壤中多环芳烃测定的精密度建议控制指标, 旨在为环境监测人员提供工作参考数据, 为开展质量控制工作提供评价依据和技术支持。

1 实验部分

1.1 监测方法和监测内容

在全国范围内选取能够开展土壤中多环芳烃测定的实验室, 分别根据自身仪器装备条件对土壤标准样品进行测定。提取方法主要有快速溶剂萃取法(采用率60%)、索氏提取法(采用率24%)、超声提取法(采用率8%)和微波萃取法(采用率4%)等; 净化方法主要有 GPC 净化(采用率27%)、SPE 净化(采用率20%)、弗罗里硅土柱净化(采用率10%)和硅胶氧化铝柱净化(采用率2%)等; 仪器分析方法主要有液相色谱法(采用率49%)和气相色谱/质谱联用法(采用率22%)等。

测定项目为土壤中的 15 种多环芳烃, 结果见表 1。

1.2 监测数据分析

在本文中, 为了保证研究结果在全国的普适性, 暂不考虑监测方法之间的差异, 即从整体上忽略提取方法、净化方法和分析测试方法的差异, 以单一实验室为统计单元, 采取如下两个步骤对数据进行处理: (1) 人工筛查: 对明显不符合相关技术规定或明显离群的监测数据给予人工剔除。(2) 采用检出水平值 1%, 即 99% 置信度, 以 Grubbs 检验对多家实验室的测定结果进行检验。

本文讨论的质控指标为精密度, 包括室内相对标准偏差(RSD)、室内平行样相对偏差(RD)、室间相对标准偏差(RSD')。各实验室内以标准样品 6 次平行测定的结果计算 RSD、以 6 次平行测定结果的最大值和最小值作为平行双样计算 RD、实验室间以各实验室 6 次平行测定的平均值计算 RSD'。

2 结果与讨论

来自全国 22 个省的 49 个实验室(22 家省级环境监测站、17 个市级环境监测站、10 家科研院所/商业实验室)分别对含 15 种多环芳烃的土壤标准样品进行 6 次平行测定。其中, 符合人工筛查要求的实验室个数为 12—39 个不等, 15 种多环芳烃的有效数据量分别为 72—234 个不等。

2.1 室内相对标准偏差

数据分析表明, 现有研究数据尚不能判定测定精密度与实验室级别之间的必然联系。15 种多环芳烃的室内相对标准偏差统计结果见表 1。由表 1 可以看出, 15 种多环芳烃测定结果的室内相对标准偏差平均值分别从 6.57%—12.8% 不等。其中, 蒽最大, 为 12.8%, 荧蒽最小, 为 6.57%。若控制比例选择 90%, 即统计结果可代表 90% 的实验室的测试水平, 可以发现, 15 种多环芳烃的室内相对标准偏差控制限值分别为 12.4%—28.0% 不等。其中, 萘最小, 为 12.4%, 蒽最大, 为 28.0%。

2.2 室内相对偏差

15 种多环芳烃的室内相对偏差统计结果见表 1。表 1 可以看出, 15 种多环芳烃测定结果的室内相对偏差平均值分别

2011 年 10 月 8 日收稿。

* 环保公益性行业科研专项经费项目(200809140)资助。

** 通讯联系人, E-mail: zhengsjc@126.com

从 8.66%—18.5% 不等. 其中, 蒽最大, 为 18.5%, 荧蒽最小, 为 8.66%. 若控制比例选择 90%, 即统计结果可代表 90% 的实验室的测试水平, 可以发现, 15 种多环芳烃测定的室内相对偏差控制限值分别为 17.1%—40.3% 不等. 其中, 萘最小, 为 17.1%, 蒽最大, 为 40.3%.

表 1 室内、室间相对标准偏差平均值(RSD、RSD')和室内相对偏差(RD)统计结果

序号	化合物	RSD 平均值 /%	RSD 控制限值 /%	RD 平均值 /%	RD 控制限值 /%	RSD' /%	EPA8270DRSD 指标/%
1	萘	7.12	12.4	9.04	17.1	24.3	15
2	苊	7.97	16.9	9.24	20.2	37.3	4
3	苊烯	9.92	16.2	12.8	22.0	56.6	5.7
4	芴	9.26	20.3	11.9	26.8	27.1	3.4
5	菲	6.85	13.1	8.83	18.6	19.3	5.4
6	蒽	12.8	28.0	18.5	40.3	38.1	3.9
7	荧蒽	6.57	13.8	8.66	18.6	14.2	6.9
8	芘	8.30	16.1	10.4	20.5	14.4	0.8
9	苯并(a)蒽	7.80	15.4	10.0	19.5	29.0	3.8
10	苯并(b)荧蒽	7.62	17.7	10.0	21.5	11.7	5.0
11	苯并(a)芘	12.0	27.9	16.0	33.4	32.6	4.1
12	苯并(a,h)蒽	9.49	19.2	12.4	25.5	18.6	6.3
13	苯并(g,h,i)芘	10.9	19.8	13.7	25.6	23.6	8.0
14	苯并(k)荧蒽	7.77	18.3	11.0	27.7	11.8	4.1
15	䓛	7.35	15.3	9.80	21.0	13.2	4.4

2.3 室间相对标准偏差

15 种多环芳烃的室内相对偏差统计结果见表 1. 可以看出, 15 种多环芳烃测定结果的室间相对偏差分别从 11.7%—56.6% 不等. 其中, 苊烯最大, 为 56.6%, 苯并(b)荧蒽最小, 为 11.7%. 通过实验室间比对, 可以发现, 各实验室间的测定结果差异较为显著, 这与监测方法不统一有关, 各实验室的技术水平也存在一定差异. 因此, 在当前的监测技术水平基础上, 如果监测方法不统一, 土壤中多环芳烃的测定不具备开展实验室间比对的条件, 也不便将室间相对标准偏差作为质控指标.

2.4 与 EPA 质控指标的比较

目前, 国内外尚无关于土壤中 16 种多环芳烃测定的 RD 和 RSD' 控制指标, 仅 EPA8270D 提供了以自动索氏提取法提取土壤中 15 种多环芳烃的 RSD 控制指标. 将本文研究的标准样品 RSD 结果与 EPA8270D 中数据进行比较, 见表 1.

可以看出, 与 EPA 质控指标比较, 当前国内土壤中 15 种多环芳烃标准样品测定的 RSD 建议控制限值远高于 EPA 控制指标(萘除外). 这与目前我国土壤中多环芳烃的测定水平和方法尚未标准化有关, 也与本研究中没有单独分析萃取、净化和分析测试方法的差异有关.

3 结论

参与研究的全国 22 个省的 49 个实验室, 尚有十余个实验室不能报出有效数据, 说明当前国内实验室间监测能力差异显著. 15 种多环芳烃测定结果的统计结果表明, 测定结果的室内相对标准偏差建议控制限值分别为 12.4%—28.0% 不等, 室内相对偏差建议控制限值分别为 17.1%—40.3% 不等.

本课题得出的结论将为下一步工作的开展奠定一定的基础. 随着我国土壤环境监测相关国家、行业标准的逐步完善和中国环境监测整体技术水平的提高, 土壤中多环芳烃的监测技术将逐步规范、统一, 在条件允许的情况下, 可逐步严格标准样品测定精密度质控指标, 以使土壤环境监测更加科学, 促进我国土壤环境监测技术的现代化发展.

关键词: 土壤, 多环芳烃, 精密度.

参 考 文 献

- [1] EPA Method 8270D. Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S]. 2007