

土壤中苯并[α]芘测定的准确度控制指标研究

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, 河南 郑州 450004; 2. 中国环境监测总站, 北京 100012)

摘要: 通过全国多家实验室的大量监测数据, 研究分析了土壤中苯并[α]芘测定的准确度控制指标, 并与 EPA 8270 D 进行了比较, 旨在为环境监测工作提供质量控制依据和指标。研究表明, 标准样品测定的相对误差控制范围 0~56.4%, 实际样品加标回收率为 55.8%~115%。

关键词: 土壤; 苯并[α]芘; 准确度

中图分类号: X830.7

文献标识码: A

文章编号: 1674-6732(2012)-05-0018-03

The Control Index of Accuracy for the Determination of Benzo(a)pyrene in Soil

SHEN Jin-chao¹, DUO Ke-xin¹, WANG Wei¹, CHEN Chun¹, XIA Xin²

(1. Henan Environmental Monitoring Center, Zhengzhou, Henan 450004, China; 2. The China National Environmental Monitoring Station, Beijing 100012, China)

ABSTRACT: On the basis of a large number of monitoring data from various laboratories in China, the accuracy control index for the determination of Benzo(a)pyrene in soil was studied. The index was compared with that in EPA8270D, so as to provide the QC reference and QC index for the environmental monitoring. The results indicated that the relative error control limits of standard samples were 0~56.4%, and the recoveries of real samples were 55.8%~115%.

KEY WORDS: soil; benzo(a)pyrene; accuracy

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。对监测数据的质量进行评价是确认监测活动行之有效、监测数据准确可靠的必要行为, 也是监测活动必不可少的重要环节。

苯并[α]芘是煤、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, 也是中国优先控制的环境污染物之一。大气和水体中的 PAHs 可以通过沉降、灌溉等途径进入土壤, 在动植物体内富集, 由食物链向人体转移, 最终都有可能集聚在人体中。目前, 国外关于土壤中苯并[α]芘测定的方法标准较多, 其中, 以美国 EPA 的相对全面, 但并非专为土壤监测定制, 只是汇编在《固体废物物理/化学评价方法》(SW-846)中^[1]。而包含测定相对误差和加标回收率控制指标的现行标准相对较少, 仅 EPA 8270 D 提供了以自动索氏提取和微波萃取提取土壤中苯并[α]芘的回收率明确指

标^[2]。其中, 以自动索氏提取加标土壤的回收率控制指标为 71.7%, 以微波萃取海洋沉积物的控制指标为 52%。

土壤监测尚未纳入国内常规环境质量监测范畴, 在标准分析方法体系中, 土壤中苯并[α]芘的测定仍是空白, 相关的准确度控制指标尚未建立。通过对准确度控制措施和大量监测结果的系统性研究, 提出了土壤中苯并[α]芘测定的准确度控制指标, 旨在为环境监测人员提供参考数据, 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

在全国范围内选取了能够开展土壤中苯并[α]芘测定的实验室, 分别根据自身仪器装备条件

收稿日期: 2011-10-16; 修订日期: 2011-10-24

基金项目: 环保公益国性行业科研专项经费项目(200809140)。

作者简介: 申进朝(1977—), 男, 高级工程师, 博士, 从事环境监测与分析工作。

对土壤标准样品和实际样品加标进行测定。提取方法主要有快速溶剂萃取法、索氏提取法、超声提取法和微波萃取法等,其中,60%的实验室采用加速溶剂萃取法,为当前采用比例最高的提取方法;净化方法主要有 GPC 净化、SPE 净化、弗罗里硅土柱净化和硅胶氧化铝柱净化等,其中,27%的实验室采用 GPC 净化,为当前采用比例最高的方法;仪器分析方法主要有液相色谱法和气相色谱/质谱联用法等,其中,49%的实验室采用液相色谱法,为当前采用比例最高的测定方法。

1.2 监测数据分析

为了保证研究结果能够代表当前的测定技术水平,本研究暂不考虑监测方法之间的差异,即从整体上忽略提取、净化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范或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^[3]。

文中讨论的质控指标为准确度,包括相对误差(Relative Error, RE)、加标回收率(Recovery, R)。各实验室内分别对标准样品和实际样品加标进行 6 次平行测定,以单个实验室标准样品平行测定的平均值与参考值比较计算相对误差,以实际样品中添加的标准物质回收量与加标量比较计算加标回收率,统计相对误差和加标回收率的分布范围,提出控制指标范围。

2 结果与讨论

来自全国 22 个省的 49 家实验室(22 个省级环境监测站、17 个市级环境监测站、10 家科研院所/商业实验室)分别对苯并[α]芘含量为 396 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的土壤标准样品进行 6 次平行测定。经人工筛查,得到有效测定数据 29 组 174 个(剔除的实验室与实验室的级别并无必然的联系,各级均有)。各实验室全部数据(含 Grubbs 检验剔除数据)见图 1。由图可见,不同实验室间的测定结果分布相对集中。

2.1 相对误差

数据分析表明,现有研究数据尚不能判定测定准确度与实验室级别之间的必然联系。29 个实验室内测定相对误差经 Grubbs 检验(99% 置信度),无异常,范围为 0.90% ~ 64.7%,均值为 24.0%,标准偏差为 20.1%。以 29 个相对误差为样本,统

计各百分位点的值。可以发现,90 分位的相对误差值为 56.4%。在实际的监测工作中,若控制比例选择 90%,即建议控制指标限值可覆盖 90% 实验室的测试水平,可以发现,苯并[α]芘标样测定的相对误差应为 0 ~ 56.4%。

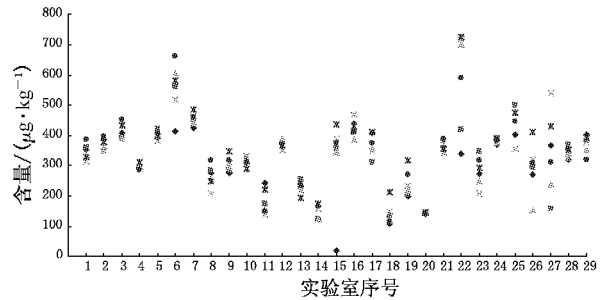


图 1 苯并(a)芘标准样品测试结果分布

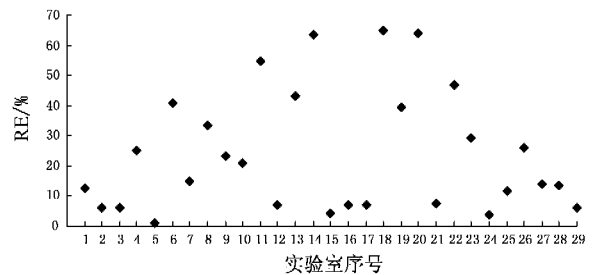


图 2 苯并(a)芘标准样品测试结果相对误差分布

2.2 加标回收率

来自全国的 49 个实验室对土壤实际样品中的苯并[α]芘进行了 6 次加标回收率的平行测定,经人工筛查,得到有效测定数据 45 组 270 个。计算单一实验室内加标回收率平均值。45 个加标回收率平均值经 Grubbs 检验,无异常值,分布情况见图 3。加标回收率范围为 39.2% ~ 119%,均值为 85.2%,标准偏差为 19.6%。

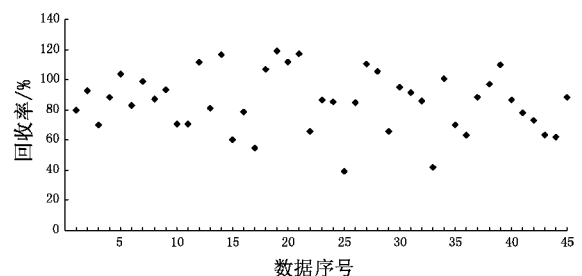


图 3 苯并(a)芘实际样品测定加标回收率分布

以 45 个加标回收率为样本,统计各区间的数值分布情况,结果见表 1。可以发现,45 个回收率在其平均值加减 0.5 倍标准偏差范围内的占

39.8%, 在平均值加减1倍标准偏差范围内的占65.4%, 在平均值加减1.5倍标准偏差范围内的占89.3%。因此, 在实际的监测工作中, 为使建议控制指标既能覆盖大多数实验室, 同时又不能过于宽

泛而失去控制的意义, 建议控制实际样品加标回收率在55.8%~115%之间, 即可覆盖约90%的实验室内测定水平。

表1 苯并(a)芘实际样品加标回收率测定统计结果

%

回收率范围	范围内实验室比例	回收率范围	范围内实验室比例	回收率范围	范围内实验室比例
$\bar{x} - 0.5s$ 75.4	39.8	$\bar{x} - s$ 65.6	65.4	$\bar{x} - 1.5s$ 55.8	89.3
$\bar{x} + 0.5s$ 95.0		$\bar{x} + s$ 105		$\bar{x} + 1.5s$ 115	

2.3 与美国 EPA 准确度控制指标的比较

目前, 国外关于土壤中苯并[α]芘测定的相对误差和加标回收率控制指标相对较少, 仅美国 EPA 提供了以自动索氏提取和微波萃取提取土壤中苯并[α]芘的明确指标, 而国内尚无相应的指标。与 EPA 8270 D 中的自动索氏提取(实际样品)和微波萃取(标准样品)结果进行比较, 结果见图4。

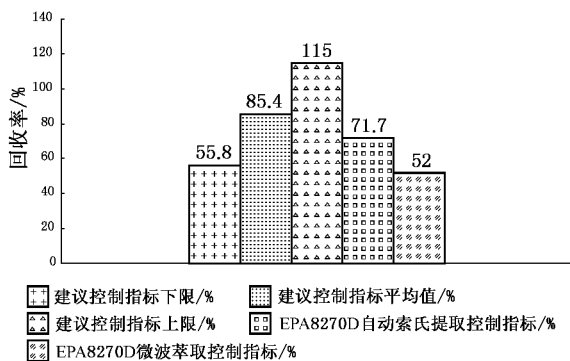


图4 土壤中苯并(a)芘测定的加标回收率控制指标对比

由图4可以看出, 与美国 EPA 质控指标相比, 当前国内土壤中苯并[α]芘实际样品测定的回收率建议控制限值的平均值与 EPA 8270 D 自动索氏提取方法所列质控指标基本处于同一水平。这说明当前国内土壤中苯并[α]芘测试的准确度是值得信赖的。

3 结论

参与研究的全国22个省的49个实验室, 尚有20个实验室不能提供有效数据, 说明当前国内实验室间监测能力差异显著。29个有效的标准样品测定相对误差统计结果表明, 土壤中苯并[α]芘标准样品测定的相对误差宜控制在0~56.4%, 实际样品测定加标回收率控制范围宜在55.8%~115%。

随着与土壤环境监测相关的国家、行业标准的逐步完善和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准确度质控指标, 使土壤环境监测更加科学, 以促进中国土壤环境监测技术现代化的发展。

致谢: 该文得到了22个省级环境监测站、17个市级环境监测站、10家科研院所/商业实验室的大力支持, 在此表示感谢!

[参考文献]

[1] Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846) [EB/OL]. EPA.
 [2] EPA 8270 D, Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S]. EPA, 2007.
 [3] 蒋子刚, 顾雪梅. 分析测试中的数理统计与质量保证[M]. 上海: 华东化工学院出版社, 1991.

声 明

本刊已加入中国学术期刊网络出版总库、中国学术期刊综合评价数据库、万方数据—数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库、中文科技期刊数据库和教育阅读网。本刊已许可其以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意本刊上述声明。

《环境监控与预警》编辑部