

标准物质在环境应急监测定量分析中的作用

胡冠九^{1,2}, 高占啟¹, 王荟¹

(1. 国家环境保护地表水环境有机污染物监测分析重点实验室, 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210019; 2. 江苏省太湖水质监测中心站, 江苏 南京 210019)

摘要:以环境空气中挥发性有机物(VOCs)监测为例,比较分析了标准物质在应急监测、实验室定量分析,以及应急监测定量、半定量分析中的作用。结果表明,在有标准物质进行定量校准时,应急监测方法和实验室标准分析方法的定量结果具有可比性;在无标准物质进行半定量分析时,应急监测结果可能存在较大误差。提出,在需准确定量的应急监测中应使用标准物质进行校准,以保证监测结果的准确性。

关键词:标准物质;应急监测;挥发性有机物;定量分析

中图分类号:O657.63;X830.7

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2019)04-0020-04

Application of Standard Samples in Quantitative Analysis of Environmental Emergency Monitoring

HU Guan-jiu^{1,2}, GAO Zhan-qi¹, WANG Hui¹

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring and Analysis for Organic Pollutants in Surface Water, Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210019, China; 2. Jiangsu Provincial Water Monitoring Center of Lake Taihu, Nanjing, Jiangsu 210019, China)

Abstract: This study takes the monitoring of volatile organic compounds (VOCs) in the air as an example to compare and analyze the role of reference materials in emergency monitoring, laboratory quantitative analysis, and quantitative and semi-quantitative analysis of emergency monitoring. The results showed that the quantitative results of emergency monitoring and lab monitoring are comparable when the reference materials are used in quantitative calibration, while larger deviation may exist in the emergency monitoring by semi-quantitative analysis without the reference materials. It is proposed that standard materials should be used for calibration during emergency monitoring that requires accurate quantification to ensure the accuracy of the monitoring results.

Key words: Reference materials; Emergency monitoring; Volatile organic compounds; Quantity analysis

在环境应急监测时,首先须快速对未知污染物进行定性、半定量,以了解造成污染的原因,以及污染的程度、范围^[1]。在应急监测中、后期,往往需要对污染物进行准确定量,为掌握污染物消减情况、处置效果评价、事故损害评估等提供科学的技术支撑,此时会特别强调应急监测数据的准确性和代表性^[2],有些还需要在工作程序上合法合规,使得监测结果具有可溯源性和司法可辩护性,形成的检测报告符合质量管理体系的要求、加盖计量认证(CMA)章。因此,应急监测方法的适用性、尤其是定量检测的准确性非常重要,而标准物质在证实应急监测定量方法准确与否方面起到关键性作用。

目前,我国环境标准物质以水质标准物质为主,尚缺少土壤、大气等相关环境标准物质,更缺少

环境基质标准物质,因此,需要通过加强环境标准物质体系顶层设计、科研力量和人才投入,与国外先进机构的交流合作等方式来完善、发展我国环境标准物质体系^[3]。在缺乏标准物质进行定量分析的情况下,半定量分析的结果误差性有多大,需要有数据来支撑。通过空气中挥发性有机物(VOCs)监测实例,比较应急监测方法与常规实验室方法的定量结果,以及应急监测仪器定量与半定量的结果,来证明标准物质的重要性。

收稿日期:2019-06-18;修订日期:2019-07-06

基金项目:江苏省环保科研课题基金资助项目(2015024)

作者简介:胡冠九(1969—),女,研究员级高工,博士,主要从事环境监测科研及管理工作。

1 实验部分

1.1 仪器与标准物质

1.1.1 仪器

应急监测: HAPSITE 便携式气相色谱-质谱仪(GC-MS, 美国 INFICON 公司), 气相色谱柱, SPB-1 毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×1.0 μm), 硅涂层苏玛罐(6 L, 美国 ENTECH 公司)。实验室分析: 配备大气预浓缩仪(ENTECH 7106A, 美国 ENTECH 公司)的 GC-MS 分析仪(Agilent 6890N-5973N, 美国 Agilent 公司), DB-5MS 毛细管色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm)。

1.1.2 标准物质

内标物: 1号内标(应急监测)为五氟溴苯(美国 INFICON 公司), 2号内标(实验室分析)^[4]为一溴一氯甲烷、1,2-二氟苯、氯苯-d5 和 4-溴氟苯(美国 Linde 公司)。标准气: TO-15 64 种 VOCs 混合标准气(美国 Linde 公司), 背景气为高纯氮气。

1.2 仪器分析条件

1.2.1 色谱条件^[5-6]

应急监测: 程序升温, 50℃保持7 min, 以5℃/min的速率升温至110℃, 再以15℃/min的速率升温至180℃, 保持1.3 min; 实验室分析: 冷阱浓缩仪一级冷阱捕集-150℃、解吸10℃, 二级冷阱捕集-150℃、解吸180℃, 三级聚焦-160℃、烘烤200℃; 程序升温, 35℃以5℃/min的速率升至150℃, 再以10℃/min的速率升至200℃, 保持4 min; 进样口温度140℃; 载气流速1.0 mL/min, 进样体积为400 μL; 质谱(MS)接口温度250℃; 离子源温度230℃。

1.2.2 质谱条件

质谱扫描质量范围45~280 u(应急监测)、35~300 u(实验室分析), 扫描模式为全扫描。

1.3 样品采集

应急监测: 采用便携式 GC-MS 配置的手持探头自动采集大气样品, 用 TRI-BED 浓缩器浓缩样品, 采样时间2 min, 采样体积为300 mL; 实验室分析: 用硅涂层苏玛罐采集瞬时样, 带回实验室分析。

2 实验方案

实验包括应急监测、实验室定量分析和应急监测定量、半定量分析2部分。

实验1: 分别用应急监测(便携式 GC-MS)和

实验室监测(罐采样 GC-MS)2种方法, 测定某食品生产企业周边空气中的 VOCs, 通过定量检测结果的比较, 来评价应急监测方法的适用性, 内标物分别为1、2号内标。

实验2: 采用便携式 GC-MS, 在3个监测点位现场测定空气中苯系物, 分别用定量和半定量方法获得苯系物的测定结果并进行比较, 以检验2种定量方法的差异性, 内标物为1号内标, 检出物半定量浓度=(检出物总离子流图(TIC)值/内标总离子流图(TIC)值)×内标物浓度。

在应急污染事故中, 使用应急监测仪器如便携式 GC-MS 测定现场样品, 且污染物比较特殊、尚来不及准备标准物质时, 往往只能对未知污染物进行定性、半定量。半定量是用少数已知浓度的内标物(通常1~2个), 通过将样品中各组分峰面积与内标峰面积之比, 计算出样品中各组分的大致浓度数据。

在应急监测时, 半定量方法可以给出相关污染物的浓度变化趋势, 为应急处置提供一定的技术支持。理论上, 不同物质组分在同一 MS 检测器上的响应灵敏度往往不同, 即相同量的不同组分会产生不同值的峰面积, 所以不同组分用仅1~2个内标物来定量(即“半定量”)是有误差的。但用半定量法得到的结果究竟与实际值相差多少, 需用各组分的标准物质去验证。

3 结果与讨论

3.1 应急监测、实验室分析定量结果比较

某食品生产企业周边空气中, 用便携式 GC-MS 方法共检出12种 VOCs, 苏玛罐 GC-MS 法共检出15种 VOCs, 这是由于所用的样品采集方式不同, 以及检测时所用的色谱柱不同, 因此检出的 VOCs 种类不尽相同。2种方法共同检出的且可用标准物质准确定量的物质有乙醇、2-丁酮、苯、乙苯、甲苯和苯乙烯6种, 质量浓度及相对偏差见表1。由表1可知, 除了苯以外, 其他5种组分的浓度相对偏差在-8.3%~1.1%, 说明对于有标准物质、可以用校准曲线定量的 VOCs, 除去采样等因素的影响, 同一采样点、不同分析方法下的定量结果通常具有可比性。也说明通过标准物质的量值传递, 应急监测方法和实验室标准分析方法的定量结果具有可比性。

而同一采样点、有标准物质进行定量时, 便携

式 GC-MS 方法与苏玛罐 GC-MS 对苯的定量结果偏差较大,可能与样品采集或储存方式有关。便携式 GC-MS 方法是在现场用手持探头采集大气样品 2 min,经 TRI-BED 浓缩器富集后加热解吸导入色谱柱进行分离;苏玛罐 GC-MS 方法是采集瞬时样,回实验室后经 3 级冷阱浓缩、解吸后进入色谱分离系统。在 6 种检出物中,由于苯的沸点最低、挥发性最强,有可能在样品采集、储存后,检测的不是“完全一致”的苯样品,造成 2 种检测方法对苯的定量结果有偏差。

表 1 便携式 GC-MS 与苏玛罐 GC-MS 共同检出物质质量浓度比较

序号	组分	便携式 GC-MS/ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	苏玛罐 GC-MS/ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	相对偏差/ %
1	乙醇	82.3	85.2	-1.7
2	2-丁酮	4.04	4.53	-5.7
3	苯	3.20	9.95	-51.3
4	乙苯	4.01	4.16	-1.8
5	甲苯	4.41	4.31	1.1
6	苯乙烯	1.21	1.43	-8.3

3.2 应急监测定量、半定量结果比较

用便携式 GC-MS 在 3 个监测点位现场检出的 4 种苯系物定量、半定量结果见表 2。

表 2 便携式 GC-MS 法测定苯系物时定量与半定量结果比较

检出组分	监测点位	定量浓度 ^① / ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	半定量浓度 ^② / ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	相对偏差/ %
苯	1	3.67	0.91	60.3
	2	2.67	2.47	3.9
	3	3.40	0.58	70.9
甲苯	1	3.00	1.59	30.7
	2	2.00	2.08	-2.0
	3	2.00	0.99	33.8
乙苯	1	1.00	0.96	2.0
	2	0.67	1.18	-27.6
	3	0.60	0.77	-12.4
苯乙烯	1	0.80	0.96	-9.1
	2	0.80	0.96	-9.1
	3	1.20	1.34	-5.5

①用各自的标准物质进行定量;②用内标五氟溴苯进行半定量。

由表 2 可知,苯、甲苯、乙苯和苯乙烯定量、半定量数据的相对偏差范围分别为 3.9% ~ 70.9%、-2.0% ~ 33.8%、-27.6% ~ 2.0% 和 -9.1% ~

-5.5%。总体而言,化学性质、色谱行为、质谱行为与内标差异大的组分,如苯,在 1,3 监测点位上,其定量与半定量结果的相对偏差较大,但在 2 监测点位上,2 种定量方式的结果偏差并不大,这与低浓度样品测定本身存在较大不确定性有关;而与内标物接近的组分则相对偏差较小,如苯乙烯的色谱行为更接近五氟溴苯,前者保留时间为 4.4 min,后者为 4.1 min,因此 2 种定量方式的结果偏差较小。

许秀艳等^[7]也比较过便携式 GC-MS 监测 VOCs 的定量、半定量结果。用对 36 种 VOCs 标准气体进行 6 次重复测定时,采用定量方法所得各组分含量的相对标准偏差在 0.39% ~ 7.7%,半定量方法 4.0% ~ 50%,说明半定量方法精密度差于定量方法。对环境空气加标测定 VOCs,内标定量法获得的各组分回收率在 95.6% ~ 114%,而采用半定量方法测得各组分的回收率差别很大,多数 VOCs 的回收率较差,最低至 1.6% (氯乙烷),最高达 255% (间/对二甲苯),说明半定量方法的准确度明显差于定量方法,用半定量方法仅对某些物质可准确分析,而对许多物质计算得出的浓度存在较大误差。另外,定量、半定量法获得的结果用于结果评判时还会得到不同的结论,许秀艳等^[7]还报道,在对室内空气进行测定时,3 个点位定量法给出的二甲苯结果均不超标,而半定量法的结果均超标。

半定量方法无须一一对应的标准物质,定量计算相对简单,在应急监测前期确实能发挥一定的作用。半定量结果的准确性,与待测目标物质及其定量用内标物的性质密切相关,在未用标准物质进行验证的情况下,许多待测物半定量法得出的测定结果可能与实际浓度值相差很大。尤其在应急监测后期,对监测数据的准确度、精密度等质控要求更加严格时,使用标准物质进行校准的定量方法,才是科学的、具有法定效力的。

4 结论

在有标准物质进行定量校准的前提下,除去采样等因素影响,应急监测方法和实验室标准分析方法的定量结果具有可比性。应急监测半定量方法得出的结果,可能存在较大的误差,在需要获得样品的准确浓度时,必须使用标准物质进行校准。

应急监测中,最理想的情况是待测污染物有相应的标准物质,测定待测组分的量值传递能完全满

足质量管理体系要求;在一些污染事故中,必须测定某些特征污染物,而这些物质在无相应标准物质的情况下,也可采用该物质的工业品,甚至自行制备标准物质^[8]来定量,虽然定量准确度可能会有偏差,但对特征污染物的快速定性、定量仍是有效的方式。在情况紧急、需要大概知晓污染物浓度变化趋势时,也可采用内标物半定量的方法,但准确度较难保证。

[参考文献]

- [1] 王玉祥,丁金美,杨文武,等. 突发性水环境应急监测中快速定性未知有机污染物及案例分析[J]. 环境监控与预警, 2019,11(3):23-26.
- [2] 刀媚,滕恩江,吕怡兵,等. 我国环境应急监测技术方法和装备存在的问题及建议[J]. 中国环境监测,2013,29(4):169-175.
- [3] 房丽萍,黄林艳,赵亚娟,等. 完善我国环境标准样品体系建设的国际对比与建议[J]. 环境保护,2016,14:31-34.
- [4] 环境保护部. 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法:HJ 759—2015[S]. 北京:中国环境科学出版社,2015.
- [5] 胡冠九,高占啟,陈素兰,等. 食品企业周边空气中异味挥发性有机物测定方法比较[J]. 环境监控与预警,2017,9(5):1-4.
- [6] 高占啟,胡冠九,王荟,等. 典型酿造业厂界无组织排放 VOCs 污染特征与风险评价[J]. 环境科学,2018,39(2):52-60.
- [7] 许秀艳,吕天峰,梁宵,等. 便携式气质联用仪测定空气中挥发性有机物的方法研究[J]. 中国测试,2009,35(2):83-85,128.
- [8] 陈捷. 我国毒品分析技术应用研究[J]. 警察技术,2016,14:31-34.