

替代物和内标物在环境样品分析中的作用及应用

李权龙, 袁东星, 陈 猛

(厦门大学 环境科学研究中心, 海洋环境科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘 要: 环境样品分析结果的准确与否关系到环境质量分析的准确度, 没有可靠的数据质量控制方法, 数据的可靠性就无从得到保证。国际上近年来广泛应用一种适用于环境样品中有机污染物分析的数据质量控制方法, 其关键部分是替代物和内标物的使用。分析者能够准确地进行定量, 并清楚地知道自己的分析数据是否符合要求。本文作者从实际工作出发, 经过大量的验证, 确定了计算公式, 探讨了替代物和内标物的关系、它们的作用和应用。

关键词: 环境样品分析; 替代物; 内标物; 数据质量控制

中图分类号: X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-6336(2002)04-0046-04

Function and application of surrogate and internal standard in environmental sample analysis

LI Quan-long, YUAN Dong-xing, CHEN Meng

(Environmental Science Research Center, Key Lab for Marine Environmental Science of MOE, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The accuracy of environmental quality analysis depends on the accuracy of analytical data. Lack of quality control method leads to unreliable data. The core part of data quality control in advanced laboratories is the application of surrogate and internal standard. Quality control is especially suitable for trace organic analysis of environmental samples. With quality control samples the analysts can determine the target analytes accurately and make sure the data reliability. The relative equations have been derived and explained in this paper. The relationship between surrogate and internal standard has been discussed. Research examples are given to show the function and application of these quality control samples.

Key words: environmental sample analysis; surrogate; internal standard; data quality control

环境样品基底复杂, 目标物的含量低, 需要通过预处理去除干扰和富集浓缩。预处理操作繁琐, 失误也多, 引进的分析误差也较多。如果没有数据质量控制方法, 分析者难以得知和验证样品分析是否准确。如何保证环境样品分析数据的可靠性, 使分析数据能真正反映客观环境质量, 是环境科学工作者面临的一个重要课题。

20 世纪 20 年代美国的 W. A. Shewart

提出质量控制图的基本原理^[1,2], 40 年代开始, 质量控制图被广泛应用于实验室数据质量控制。质量控制图是目前许多环境工作者用以保证数据质量最常用的手段。实践证明, 质控图在相当长的一段时间里, 在一定的程度上对环境监测的常规项目, 如 N、P 及重金属的测定, 有很好的控制数据质量的作用。但是, 现今人们感兴趣的目標物已经远远超出了 N、P、重金属等简单组分的范围。越来越受重视

收稿日期: 2001-11-16, 修改稿收到日期: 2002-02-04

作者简介: 李权龙(1971-), 男, 福建上杭县人, 博士研究生, 主要研究环境分析化学。

的多环芳烃(PAH)、多氯联苯(PCB)等有机污染物,已无法用简单的质控图来控制数据质量。此外,这些目标物的介质通常是沉积物和生物样品,用纯溶剂介质的质控样品来控制它们的分析过程,显然是不适当的。再说,样品经预处理后,目标物的回收率通常不会是100%,用普通的工作曲线法和内标法进行定量分析相当困难。

国际上近年来推行一种适用于环境样品中有机污染物分析的数据质量控制方法,使数据质量得到了极大的保证。分析者能够准确地定量,并正确地了解自己的分析数据是否符合要求。这一控制方法的主要部分是替代物(surrogate)和内标物(internal standard)的使用。遗憾的是,即使是已出版的实验室数据分析专著^[3]或是美国EPA公布的标准方法^[4,5],以及未正式发表的美合同实验室的操作手册^[6],都只有简单的公式结果。这些公式的定义不同,应用也不同。本文作者经过大量的推导演算,确定了关键的计算公式,探讨了替代物和内标物的关系、它们的作用和应用。

1 替代物和内标物的作用和选择

替代物在环境样品分析中监控样品预处理过程中目标物的损失或玷污。样品中不应含替代物,替代物也不应是目标物,但应该是和目标物的物理化学性质相似的化合物,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,随样品走完预处理和仪器分析的全过程。由于替代物不存在于样品中,可以认为替代物的损失或玷污的程度,即回收率,能够准确测量。又由于替代物和目标物的物理化学性质相似,在预处理过程中两者的损失或

玷污的程度是一致的。因此,未知目标物在预处理过程中的回收率,可由已知的替代物的回收率来衡量。这就是替代物在环境样品分析中的作用。

鉴于对替代物的要求,商品的替代物通常是目标物的同位素化合物。例如,测定多环芳烃时,可选用萘、二氢萘、菲、屈等的氘代化合物。它们的物理化学性质与待测的目标物极其相似,萃取过程中的损失或玷污是一致的。经过气相色谱柱的分离后,氘代多环芳烃可以与待测的多环芳烃部分分离。接在色谱后的质谱检测器,可把这些质量数不同的氘代物检出。由于氘代物在天然环境样品中含量极微,替代物的回收率可视为目标物的回收率。

目标物回收率的计算依靠内标物,内标物与替代物一样,不应在样品中出现,也不应是目标物。但对其的物理化学性质的要求不象替代物那么严,只要与目标物相近,在检测器上能被定量检测就行。例如,在分析多环芳烃时,内标物可以是氘代物,也可以是甲基或硝基苯类化合物。内标物在每个样品预处理后、仪器分析前加入样品中,同处理过的试样一起走完仪器分析的全过程。内标物的作用是计算替代物的回收率,美国EPA标准方法中也用来作定量分析的依据。

2 相对响应因子

相对响应因子(relative response factor, RRF)由在配制标准工作曲线的试样中加入的替代物、内标物和目标物的测定结果求得。在绘制标准工作曲线的各纯试样中,除了浓度递增的目标物标准品外,还有浓度不变的替代物和内标物。相对响应因子 RRF 定义如式(1)~(3):

$$RRF_{su/s} = \frac{\text{替代物的单位浓度响应因子}}{\text{内标物的单位浓度响应因子}} = \frac{a_{su} C_s}{a_s C_{su}}, \quad (1)$$

$$RRF_{x/su} = \frac{\text{目标物的单位浓度响应因子}}{\text{替代物的单位浓度响应因子}} = \frac{a_x C_{su}}{a_{su} C_x}, \quad (2)$$

$$RRF_{x/is} = \frac{\text{目标物的单位浓度响应因子}}{\text{内标物的单位浓度响应因子}} = \frac{a_x c_{is}}{a_{is} c_x} \quad (3)$$

式中: a 表示信号峰面积; c 表示某物质的浓度; 右下标 su , is 和 x 分别表示替代物、内标物和目标物。由于标准工作曲线的试样不止一个, 因此对于每一种 RRF 来说, 有若干个分别对应于工作曲线上的某点的值。通常取它们的平均值。

3 替代物的回收率

样品中替代物在预处理过程中的损失和玷污程度, 体现在回收率上。从标准工作曲线上得到的 RRF , 可以用于替代物回收率和目标物的定量计算。

经过预处理后, 替代物在萃取后浓缩的试样中的浓度 c_{su} , 根据式(1), 应为:

$$c_{su} = \frac{a_{su} c_{is}}{a_{is} RRF_{su/is}} \quad \circ$$

式中: a_{su} 和 a_{is} 分别表示萃取后浓缩的试样中替代物和内标的信号峰面积; c_{is} 表示萃取后浓缩的试样中内标的浓度。

内标物是加入到萃取后浓缩的试样中的, 不存在预处理过程的损失和回收问题, 其在试样中的浓度和体积的乘积等于加入到萃取后浓缩的试样中内标物的重量, 用 w_{is} 表示。而替代物的回收率是预处理后试样浓度和试样体积的乘积。一定量的替代物 w_{su} 经过预处理过程后, 在萃取后浓缩的试样中的重量 w'_{su} 为:

$$w'_{su} = \frac{a_{su} w_{is}}{a_{is} RRF_{su/is}} \quad \circ$$

替代物的回收率为预处理后得到的量与预处理前的加入量 w_{su} 之比:

$$\frac{w'_{su}}{w_{su}} = \frac{a_{su} w_{is}}{a_{is} w_{su} RRF_{su/is}} \quad \circ$$

可得替代物的回收率 Rec :

$$Rec(\%) = \frac{a_{su} w_{is} \times 100}{a_{is} w_{su} RRF_{su/is}} \quad (4)$$

替代物的回收率, 一般在 40% 至 120% 间

就认为是合格的。回收率过高或过低说明操作过程有误差, 应该避免。数理统计计算的结果认为, 替代物的回收率在 40% 至 120% 间, 分析误差在要求的范围内。这与传统的加标回收率必须达到近 100% 的要求有很大差别。传统的定量分析一般是利用工作曲线来进行的, 其间的内标物可校正仪器分析的误差, 对于预处理过程中误差的校正无能为力, 因此希望回收率接近 100%。而采用替代物后, 定量分析依靠替代物进行, 利用回收率对数据进行校正。

4 定量分析

定量分析计算可以从目标物和内标物关系入手。以 w_s 表示预处理前的样品取样量, a_x 表示萃取后浓缩的试样中目标物的信号峰面积, 由式(3)可得样品预处理后目标物在试液中的量 w_x 为:

$$w_x = \frac{a_x w_{is}}{a_{is} RRF_{x/is}} \quad \circ$$

样品中目标物的质量分数 c (g/g) 为:

$$c(\text{g/g}) = \frac{w_x / Rec}{w_s} \quad \circ$$

将式(4)代入, 经过运算得:

$$c(\text{g/g}) = \frac{a_x w_{su} RRF_{su/is}}{a_{su} RRF_{x/is} w_s} \quad \circ$$

从式(1)和式(3)可知:

$$\frac{RRF_{su/is}}{RRF_{x/is}} = \frac{1}{RRF_{x/su}} \quad \circ$$

固体样品以质量分数来表示, 于是有:

$$c(\mu\text{g/g}) = \frac{a_x w_{su} (\mu\text{g})}{a_{su} RRF_{x/su} w_s (\text{g})} \quad (5)$$

水样以质量浓度来表示, 于是有:

$$c(\mu\text{g/L}) = \frac{a_x w_{su} (\mu\text{g}) \times 1000}{a_{su} RRF_{x/su} v_s (\text{mL})} \quad (6)$$

式(6)中 v_s 表示预处理前的样品取样体积。

从上述结果可以看出, 测得替代物和目标

物的峰面积后,可以方便地计算出目标物的含量。其间已通过回收率校正了样品预处理过程中的误差,并可忽略样品预处理后试样的体积问题,即不必定容。美国 EPA 标准方法^[4]则利用内标物进行目标物的定量计算,此时预处理后的试样需要定容。

5 应用实例

本课题组近年来引入了上述的数据质量控制概念,在实际样品分析中采用了替代物、内标物等质控样品,使样品分析的数据质量得到保证。

5.1 沉积物和生物样品中多环芳烃的分析

所配制的标准工作曲线各试样中含有不同浓度的目标物标准品、同浓度的内标物和替代物,直接入 GC-MS 仪器分析,求得 $RRF_{su/is}$ 和 $RRF_{x/su}$ (见式 1 和式 2)。替代物可选用商品氘代物:萘(naphthalene-d8)、二氢茈(ace-naphthene-d10)、菲(phenanthrene-d10)和屈(chrysene-d12)。将替代物定量加入每一准确称量的样品中。样品经过萃取、浓缩、净化、再浓缩等步骤,使试样体积约为 1 mL,但不须准确定容。再定量加入内标物氘代芴(fluorene-d10)。此份试样即可供仪器分析,获得 a_x 、 a_{su} 等数据。根据式(4),求得替代物的回收率,检验萃取净化过程的误差是否在允许范围内。再根据式(5),算出原样品中目标物的含量。实验中,加入了 4 种替代物。这 4 种不同环数的替代物,分别用于计算样品中对应环数的相似目标物的含量,以求得到更符合实际的分析结果。

5.2 水样中痕量有机磷农药分析的替代物的选择

河水中的有机磷农药残留量极微,需要经过萃取富集预处理。然而,难以购得商品的氘代有机磷农药标准品。在条件实验中发现,各种有机磷农药用本课题组建立的膜萃取技术萃取,回收率是基本一致的。因此,可选用一种样品中不含有的、非目标物的有机磷农药作为替代物。在对福建省某临近农药厂的河流中的甲胺磷及其中间体进行监测时,选用了甲基对硫磷为替代物。这是因为该农药厂从不生产甲基对硫磷,且福建省内没有甲基对硫磷出售,当地农民也不使用,故认为该河流水样中不含甲基对硫磷。监测获得了很好的结果,替代物的回收率在 67%~94% 之间。选用的内标物为磷酸三甲酯。

环境样品分析的数据质量关系到环境质量分析的准确度,甚至关系到政策法规的修订和执行。采用替代物和内标物,可使数据质量得到保证,值得推广应用。

参考文献:

- [1] 奚旦立,孙裕生,刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 1994. 286-347.
- [2] 朱良漪. 分析仪器手册[Z]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 170-173.
- [3] BERGER W, McCARTY H, SMITH R R. Environmental Laboratory Data Evaluation [M]. Amsterdam, NY: Genium Publishing Corporation, 1996.
- [4] US EPA Standard Method 8260. Volatile Organic Compounds by GC/MS[S].
- [5] US EPA Standard Method 8270. Semivolatile Organic Compounds by GC/MS[S].
- [6] Geochemical and Environmental Research Group, Texas A & M University. Quantitative Determination of PAHs by GC-MS. SOP-9733[R]. Texas: A & M University, 1998.