

田芹, 佟玲, 安子怡, 等. 沉积物中多环芳烃、有机氯农药和多氯联苯成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2022, 41(3): 511 - 520.

TIAN Qin, TONG Ling, AN Ziyi, et al. Development of Certified Reference Materials of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Sediments[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(3): 511 - 520.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202110130149】

沉积物中多环芳烃、有机氯农药和多氯联苯成分分析标准物质研制

田芹^{1,2}, 佟玲^{1*}, 安子怡^{1,2}, 许春雪^{1,2}, 孙慧中^{1,2}, 刁金玲³

1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
2. 自然资源部生态地球化学重点实验室, 北京 100037;
3. 中国农业大学, 北京 100193)

摘要: 多环芳烃(PAHs)、有机氯农药(OCPs)和多氯联苯(PCBs)具有致畸、致癌、致突变效应,是优先控制的污染物。污染调查和治理对策的制定依赖于精准的分析测试数据,而标准物质是数据质量控制的重要保证,然而目前现有的相关标准物质无法满足实际需要。本文针对中国主要湖泊和河流分布特点,以及污染特征及沉积物调查现状,严格按照《国家一级标准物质技术规范》(JJF 1006—1994)和《地质分析标准物质的研制规范》(JJF 1646—2017),研制了适合中国环境监测和科学研究需求的多环芳烃、有机氯农药和多氯联苯分析沉积物标准物质4个。研制过程中,为解决有机化合物标准物质的稳定性技术难点,考察了⁶⁰Co灭菌和温度对有机化合物稳定性的影响,评估了长期稳定性和短期稳定性,结果表明样品稳定性良好。针对沉积物样品基体复杂的特点,采用不同的提取和净化技术,建立合理的量值溯源链,利用传统的液相色谱法、气相色谱-电子捕获器法、气相色谱-质谱法和气相色谱-同位素稀释质谱法等多种分析方法,完成了9家实验室的协作定值。定值指标包括16种多环芳烃、3种有机氯农药和3种多氯联苯,含量范围为8.0ng/g~5.7μg/g,可以满足多环芳烃、有机氯农药和多氯联苯同时分析的质量保证与质量控制的要求。该系列标准物质已被批准为国家一级标准物质(编号GBW07352~GBW07355),可用于分析方法验证、实验室质量控制、实验室分析能力考核等方面的需要。

关键词: 沉积物; 标准物质; 多环芳烃; 有机氯农药; 多氯联苯; 认定值; 气相色谱-质谱法; 气相色谱-同位素稀释质谱法

要点:

- (1) 研制了中国河流和湖泊不同水系沉积物标准物质,定值化合物种类多:16种多环芳烃、3种有机氯农药和3种多氯联苯;特性量值覆盖范围广(ng/g到μg/g水平),可以满足不同分析测试需求。
- (2) 9家实验室采用涵盖高精度的同位素稀释质谱法等3种不同原理的分析方法进行协作定值,确保了定值准确。
- (3) 定值方法、不确定评定、定值准确度等达到同类标准物质水平。

中图分类号: O625.1; O625.21; O657.63 文献标识码: A

收稿日期: 2021-10-13; 修回日期: 2021-12-08; 接受日期: 2022-01-28

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20221838, DD20190475); 中国地质科学院基本科研业务费项目(CSJ-2021-01); 中国地质调查局地质调查项目(12120115054901)

第一作者: 田芹, 博士, 正高级工程师, 主要从事有机污染物分析技术及标准化研究。E-mail: tqname81@163.com。

通信作者: 佟玲, 硕士, 高级工程师, 主要从事有机污染物分析技术研究。E-mail: winter_tl@sina.com。

多环芳烃(PAHs)、OCPs(OCPs)、PCBs(PCBs)是3种广泛分布于环境中的代表性持久性有机污染物(POPs),是美国环保署规定的优先控制污染物,具有致畸、致癌、致突变效应,可以通过生物累积及食物链的传递作用,给生物体、生态环境和人体健康带来极大危害^[1-3]。最新研究证实PAHs可造成肺功能下降^[4],损害女性的生殖系统^[5]等;OCPs和PCBs具有高毒性、积聚性、迁移性等特征,易在生物体内富集而产生生物放大效应,从而导致各类神经、生殖和免疫系统疾病等^[6-8]。由于其低溶解性和疏水性,它们会强烈地分配于非水相中,常吸附在颗粒物上,水环境中沉积物成为其主要的归宿;同时沉积物也可能成为二次释放的源^[9],能够真实记录流域乃至区域的污染信息,调查已发现PAHs、OCPs和PCBs污染物在中国的水系沉积物中均有检出^[10-14]。因此,研究沉积物中PAHs、OCPs和PCBs的残留分布状况对了解水体污染情况以及污染物在水环境中的行为具有重要意义。

准确地分析测定是有机污染物环境分布及环境行为研究的基础,由于沉积物样品基体较为复杂,干扰较多,且有机污染物在环境基质中含量相对较低^[15],因此在样品前处理时,需要选用适当的方法进行提取以便能够尽量减少共提取物质,同时保证提取效率,对于样品的净化要求也较高,着重降低或消除复杂基体对萃取液的影响,减少仪器测定的基质效应,才能确保其中污染物定性定量的准确。污染调查和治理对策的制定都依赖于精准的分析测试数据,而标准物质对数据质量控制是必不可少的环节。中国对PAHs、OCPs和PCBs污染物的环境监测及污染控制已全面展开,然而目前现有的相关标准物质无法满足实际需要,因此研制符合中国沉积物污染特征的PAHs、OCPs和PCBs标准物质具有重大意义。

1 国内外土壤和沉积物中多环芳烃、有机氯农药和多氯联苯分析标准物质研究现状

近年来,许多国家的研究机构致力于有机污染物的地质环境标准物质的研究与应用,特别是OCPs、PAHs、PCBs等优先监测的有机污染物标准物质,如日本国家计量研究院(NMIJ)^[16]、美国国家标准与技术研究院(NIST)^[17-19]、欧盟联合研究中心标准物质与测量研究所(JRC-IRMM)^[20-21]、英国政府化学家实验室(LGC)^[22]、国际原子能机构(IAEA)^[23]等相继研制了有机污染物分析基质标准物质。IAEA、日本NMIJ和美国NIST已经研制了沉

积物中同时含有OCPs、PCBs和PAHs的有证标准物质(表1)。

中国也在致力于标准物质的研制,关于OCPs、PCBs和PAHs的基体标准物质,目前有10个土壤中OCPs和PCBs分析标准物质^[24-25]、1个底泥中PAHs、1个底泥中OCPs标准物质^[25],同时还有1个河流沉积物中PAHs分析标准样品^[26],其定值组分和浓度水平只能对有限目标化合物的检测进行质量控制,尚没有同时含有PAHs、OCPs和PCBs定值的沉积物标准物质,难以满足实际工作的需求。而国外基质标准物质昂贵的价格、限制出口、时效性无法保证等,成为发展中国家开展环境监测质量控制的主要制约因素,加上其基体性质和浓度水平与中国实际污染状况也存在差别,无法满足对实际沉积物中OCPs、PAHs和PCBs分析进行质量控制的要求。因而,研制适合中国优先控制污染物监测的标准物质具有重要意义,不仅能为国家履约提供必须的质控产品,而且能对国家开展环境基体有机分析标准物质的研制提供重要的借鉴价值。

本文针对中国主要河流和湖泊流域周围环境特点、污染特征及实际样品检测质量控制的需求,采集典型地区流域受目标化合物污染的沉积物作为候选物,严格按照《国家一级标准物质技术规范》(JJF 1006—1994)和《地质分析标准物质的研制规范》(JJF 1646—2017)要求进行制备,采用多家实验室协作定值和权威实验室对定值结果进行验证,制备了4个沉积物中16种PAHs、3种OCPs和3种PCBs成分分析标准物质,可为中国不同地区不同污染水平沉积物或相似环境基质中PAHs、OCPs和PCBs的测定提供质控样品。在分析方法验证、分析质量控制和实验室能力评价等方面具有很好的应用价值。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂和材料

Thermo DSQ II气相色谱-质谱仪(GC-MS,美国ThermoFisher公司);配EI、NCI电离源;DIONEX ASE 200型加速溶剂萃取仪(美国戴安公司);KL512/509J型12位恒温水浴氮吹仪(北京康林科技股份有限公司),固相萃取装置(Visiprep DL SPE,美国Supelco公司)。万分之一电子分析天平CH8606(瑞士Mettler InstrumenteAG公司)。毛细管色谱柱select PAH 30m×0.25mm×0.15 μ m(美国Agilent公司)。

表1 国内外研制的有关土壤/沉积物中 PAHs、OCPs 和 PCBs 分析标准物质

Table 1 CRMs of PAHs, OCPs and PCBs standard materials in soils/sediments

标准物质来源	标准物质个数	标准物质编号	定值组分
中国	12	GBW(E)081518、GBW(E)081519、GBW07474	土壤中7种PCBs
		GBW08307	土壤中14种PCBs
		GBW(E)081937	土壤中15种OCPs
		GBW07473	土壤中8种OCPs
		GBW07469、GBW07470	土壤中8种OCPs和2种PCBs
		GBW07471、GBW07472	土壤中8种OCPs和7种PCBs
		GBW(E)081938	底泥中16种PAHs
		GBW(E)082042	底泥中11种OCPs
美国国家标准与技术研究院(NIST)	2	SRM 1941b SRM1944	海洋沉积物中7种OCPs、29种PCBs、24种PAHs 港口积物中3种OCPs、29种PCBs、22种PAHs
欧盟联合研究中心标准物质与测量研究所(IRMM)	5	ERM-CC007a BCR-481 BAM-U019 BCR-535 BCR-536	土壤中6种OCPs 土壤中13种PCBs 土壤中7种PCBs 淡水沉积物中7种PAHs 淡水沉积物中13种PCBs
英国政府化学家实验室(LGC)	2	LGC6114 LGC6188	港口沉积物中7种PCBs 河流沉积物中16种PAHs
国际原子能机构(IAEA)	3	IAEA-408 IAEA-417 IAEA-383	河口沉积物中5种OCPs、13种PAHs和14种PCBs 湖泊沉积物中4种OCPs、17种PAHs和24种PCBs 沉积物中1种OCPs、19种PAHs和18种PCBs
日本国家计量研究院(NMIJ)	3	NMIJ CRM 7304-a、NMIJ CRM 7305-a NMIJ CRM 7307-a	沉积物中4种OCPs和14种PCBs 沉积物中16种PAHs

16种PAHs有证标准溶液SRM1647f(美国NIST)、3种OCPs有证标准溶液GBW(E)060133(中国计量科学研究院)和3种PCBs有证标准溶液BCR-365(欧盟IRMM);质量控制用沉积物标准物质BCR535和BCR536(欧盟IRMM);替代物:1-氟萘、二丁基氯菌酸酯(AccuStandard公司);内标物:4种二氯甲烷中氘代PAHs溶液(萘-D10、菲-D12、蒽-D12、茈-D12,美国AccuStandard公司)。

无水硫酸钠(分析纯,北京化工厂):在马弗炉中450℃烘4h后放入干燥器待用;硅藻土30~40目(美国Restek公司);空白样品是用不含定值组分的沉积物样品在500℃条件下烘制;实验所用正己烷、丙酮等有机溶剂均为色谱纯(美国J&K Scientific公司)。商品SPE小柱:中性氧化铝固相萃取柱(Al_2O_3-N ,6mL,2.0g,CNW公司)。

2.2 标准物质候选物的采集和制备

在原料样品采集之前,在前期文献调研的基础上,选择周边工农业发达、废水、废液、化肥农药造成污染的湖泊与河流流域进行野外踏勘,采集小样,利用气相色谱-质谱法对小样中的PAHs、OCPs和

PCBs进行分析测试,含量在ng/g至 $\mu\text{g/g}$ 水平,最终确定了在中国的江苏、江西、湖南和天津等主要湖泊、河流重点流域,采集受PAHs、PCBs和OCPs污染的沉积物样品4个作为候选物,编号为GSSO-7至GSSO-10。每个候选物质量40kg以上,在室内通风避光处自然阴干,木槌粗碎,使结块压碎,除去小石子、贝壳等异物,研磨过200目筛,在混匀机中混匀,并进行均匀性初检。初检合格后将样品分装于棕色带盖玻璃瓶中,每瓶40g,各装400瓶。

为了保证沉积物标准物质能长期保存,对分装完成的标准物质候选物采用放射性同位素 ^{60}Co 灭菌后在-18℃条件下保存。

2.3 样品分析

本系列标准物质定值各实验室采用不同的分析方法测定,本文主要描述均匀检验、稳定性检验及定值分析采用的气相色谱-质谱分析方法。

2.3.1 样品提取

称取试样1.0g(精确至0.0001g),加入0.5g铜粉,与3g硅藻土混匀(硅藻土作为分散剂),放入11m萃取池中,然后用硅藻土填满,加入替代物 $1\mu\text{g/mL}$ 1-氟萘和二丁基氯菌酸酯 $100\mu\text{L}$ 后平衡

半小时,然后用加速溶剂萃取仪(ASE)进行提取,提取条件:提取剂丙酮/正己烷(V/V,1:1),系统压力10MPa,温度100℃,静态提取时间5min,循环3次,提取液收集于接收瓶中,供下一步分析用。

2.3.2 样品净化

将样品提取液浓缩至2mL左右,利用中性氧化铝固相萃取柱(Al₂O₃-N,6mL,2.0g),固相萃取(SPE)净化。分别先用10mL二氯甲烷及5mL正己烷预淋洗固相萃取柱活化,平衡后上样,用2mL二氯甲烷润洗浓缩瓶,重复3次,并转移洗脱固相萃取柱,再用10mL二氯甲烷进行洗脱;收集所有洗脱液,浓缩至0.5mL,加入1mL正己烷,继续浓缩置换成正己烷相,定容至1mL,待GC-MS分析。

2.3.3 气相色谱-质谱分析条件

离子源温度230℃,进样口温度250℃,传输线温度280℃,柱温升温程序:60℃(保持1min),18℃/min升温到160℃,然后8℃/min升温到300℃保持1min,10℃升温到320℃保持10min。

定性方法采用保留时间和离子丰度比,定量方法采用内标法定量,定量内标为4种氘代PAHs溶液(萘-D10、菲-D12、蒽-D12、茈-D12)。

3 结果与讨论

3.1 标准物质候选物的均匀性检验

从分装的最小包装单元中,随机抽取样品25瓶,每瓶样品重复测量3次,每次取样量1.0g(精确

至0.0001g),用GC-MS法对每个目标化合物进行测定,根据测定值的相对标准偏差和样品瓶间与瓶内方差检验结果判断样品的均匀性(单因素F检验法)。

瓶间均匀性不确定度(u_{bb})采用单因素方差分析法评估,即如果检测方法的重复性很好,瓶间均匀性不确定度分量等同于瓶间均匀性标准偏差(S_{bb}):

$$u_{bb} = S_{bb} = \sqrt{\frac{s_1^2 - s_2^2}{n}} \quad (1)$$

式中: u_{bb} —瓶间均匀性不确定度; S_{bb} —瓶间均匀性标准偏差; s_1^2 —组间方差; s_2^2 —组内方差; n —组内测量次数。

当均匀性评估的测量方法重复性不够好,甚至造成 $s_1^2 < s_2^2$ 时,不能采用上面公式。这时,重复性方差对 S_{bb} 的影响可以用下面公式计算:

$$u_{bb} = S_{bb} = \sqrt{\frac{s_2^2}{n}} \times \sqrt{\frac{2}{v_2}} \quad (2)$$

式中: v_2 —组内自由度。

本批标准物质对全部目标化合物进行了均匀性检验。以GSSO-7为例,均匀性检验结果见表2。在正常的精度测试下,单方差检验的F实测值均小于临界值 $F_{0.05}(24,50) = 1.737$,证明均匀性良好。同理,其他标准物质的各特性量值的均匀性检验也得到了瓶间和瓶内无显著差异、样品均匀性良好的结论。通过均匀性检验,表明1g取样量可满足多目标化合物分析的要求,因此本次研制的沉积物标准

表2 候选物GSSO-7均匀性检验结果

Table 2 Homogeneity test for candidate material GSSO-7

参数	萘	蒽	芘	苊	菲	葱	荧蒽	芘	苯并[a]葱	蒽
平均值(ng/g)	1258	228	268	308	5785	350	3725	3224	1012	1258
样品数量(件)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
最小值(ng/g)	1068	189	224	256	4886	284	3239	2819	875	1038
最大值(ng/g)	1485	253	300	349	6748	414	4225	3691	1178	1595
RSD(%)	6.77	5.68	5.87	8.49	9.39	8.90	6.63	7.82	9.43	9.67
F _{实测值}	1.594	1.545	1.703	1.542	1.367	1.444	1.425	1.256	1.587	1.670
S _{bb} (ng/g)	34.7	5.10	6.88	10.2	180	11.2	87.1	70.7	38.7	52.1

参数	苯并[b]荧蒽	苯并[k]荧蒽	苯并[a]芘	二苯并[a,h]葱	苯并[g,h,i]芘	茚并[1,2,3-cd]芘
平均值(ng/g)	826	452	769	111	908	782
样品数量(件)	25	25	25	25	25	25
最小值(ng/g)	703	390	681	97.4	802	658
最大值(ng/g)	954	518	897	131	1039	874
RSD(%)	8.72	8.01	6.63	6.56	7.54	6.67
F _{实测值}	1.593	1.682	1.688	1.373	1.506	1.665
S _{bb} (ng/g)	29.3	15.7	22.1	2.43	26.1	22.3

物质最小取样量推荐为 $1\text{g}^{[27]}$, 均匀性引入的不确定度将合成到总不确定度中。

3.2 标准物质候选物的稳定性检验

标准物质的稳定性是标准物质重要基本性质之一。有机化合物的稳定性与保存环境条件密切相关。本批标准物质主要考察了灭菌和温度对稳定性的影响, 在分装完成后, 采用放射性同位素 ^{60}Co 进行灭菌, 评估了储存条件(-18°C)长期稳定性和运输条件(25°C)的短期稳定性。

长期稳定性在0、3、6、12、40个月进行评估检验; 短期稳定性在0、1、3、6、10天进行评估检验。在每个时间点随机取2个单元, 每个单元做2个独立分析, 采用GC-MS法进行测量, 以平均值为该时间点特性量值稳定性检验结果, 根据规范《标准物质定值的通用原则及统计学原理的要求》(JJF 1343—2012)对稳定性监测数据采用一元线性拟合模型分析判定候选物的稳定性, 并计算不确定度。

当 $|b_1| < t_{0.05} \times S(b_1)$, 说明样品是稳定的。稳定性不确定度: $u_s = S(b_1) \times t$, 式中: b_1 表示拟合直线的斜率; $S(b_1)$ 表示斜率的不确定度; t 表示最后一次稳定性试验的时间; 长期稳定性不确定度记为 u_{sl} , 短期稳定性不确定度记为 u_{ss} 。

本批标准物质对全部目标化合物进行了长期稳定性和短期稳定性检验。以GSSO-7为例, 稳定性检验结果见表3、表4。在规定条件下, GSSO-7各特性量值经3年时间的长期稳定性和10天的短期稳定性分析测试, 利用直线拟合法计算得到的拟合直线斜率 b_1 均不显著, 即 $|b_1| < t_{0.05} \times S(b_1)$, 表明样品是稳定的。其他标准物质的各特性量值得到同样的稳定性检验结论。长期稳定性和短期稳定性引入的不确定度都将合成到总不确定度中。

3.3 标准物质候选物协作定值与不确定度评定

3.3.1 定值方法

沉积物标准物质采用9家实验室不同分析方法协作定值方式(表5), PAHs利用气相色谱-质谱(GC-MS)、气相色谱-同位素稀释质谱法(GC-IDMS)、液相色谱法(LC)等3种方法进行测定, OCPs和PCBs采用GC-MS、GC-IDMS、气相色谱-电子捕获检测器法(GC-ECD)进行测定; 同时权威实验室对定值结果进行了验证, 以检验定值结果的可靠性。为了保证测试结果准确可靠, 要求参加定值的实验室进行全流程空白监控和添加替代物回收率质量控制。分发给各定值实验室的样品

表3 候选物 GSSO-7 长期稳定性检验结果

Table 3 Long stability tests for candidate material GSSO-7 (-18°C)

化合物	含量平均值 (ng/g)	RSD (%)	b_1	$t_{0.05} \times S(b_1)$	u_{sl}
萘	1288	4.91	-1.289	7.800	113
萘烯	209	4.59	-0.172	1.199	17.4
萘	240	4.53	0.065	1.407	20.2
芴	279	3.81	-0.319	1.224	17.6
菲	5652	4.59	-3.614	35.59	513
蒽	315	4.21	-0.543	1.347	19.4
荧蒽	4053	3.65	4.697	16.83	243
䓛	3280	3.79	0.246	13.13	233
苯并[a]蒽	1007	4.73	-1.475	5.454	78.5
䓛	1396	3.85	-1.679	6.135	88.2
苯并[b]荧蒽	870	3.63	-0.427	4.007	57.7
苯并[k]荧蒽	474	3.04	-0.115	1.854	26.6
苯并[a]䓛	812	4.61	-0.480	4.757	68.4
二苯并[a,h]蒽	110	4.71	-0.145	0.612	8.82
苯并[g,h,i]䓛	939	5.07	-0.796	5.969	86.0
茚并[1,2,3-cd]䓛	771	5.44	-0.738	5.238	75.3

表4 候选物 GSSO-7 短期稳定性检验结果

Table 4 Short stability tests for candidate material GSSO-7 (25°C)

化合物	含量平均值 (ng/g)	RSD (%)	b_1	$t_{0.05} \times S(b_1)$	u_{ss}
萘	1232	3.48	-4.261	17.74	55.9
萘烯	196	3.05	-0.625	2.438	7.67
萘	243	3.35	-1.185	2.965	9.33
芴	266	2.89	-0.237	3.45	10.9
菲	5393	3.82	-31.802	72.57	229
蒽	290	2.91	-1.115	3.221	10.2
荧蒽	4189	3.26	-17.31	52.90	167
䓛	3128	5.06	-27.27	50.83	160
苯并[a]蒽	955	2.42	0.1402	10.46	32.9
䓛	1353	2.07	-1.224	12.20	38.4
苯并[b]荧蒽	856	3.24	-1.917	12.04	37.9
苯并[k]荧蒽	466	3.66	0.281	7.697	24.2
苯并[a]䓛	812	3.30	-0.781	12.03	37.9
二苯并[a,h]蒽	103	3.76	0.0566	1.744	5.49
苯并[g,h,i]䓛	906	3.03	0.441	12.39	39.0
茚并[1,2,3-cd]䓛	745	2.92	0.128	9.839	31.0

中加入有证标准物质 BCR535 和 BCR536 作为密码样共同进行测试, 以监控定值全过程的质量, 及时发现未能预见的误差源。每个实验室对随机抽取的2瓶样品进行定值分析, 每瓶测定2次, 提供1组4个独立数据, 部分实验室利用2种或3种分析方法, 提供2组8个独立数据或者3组12个独立数据, 最终每个定值化合物收到14组56个数据。

表5 九家协作定值实验室所用分析方法

Table 5 Analytical methods used in nine collaborative laboratories

协作实验室	样品前处理方法	目标物含量测定方法
本文项目组	ASE 提取, SPE 净化	GC-ECD, GC-MS, GC-IDMS, HPLC
浙江省地质矿产研究所	ASE 提取, SPE 净化	GC-ECD, HPLC, GC-MS
安徽省地质实验研究所	索氏提取, SPE 净化	GC-ECD, HPLC, GC-MS
南京地质矿产研究所	ASE 提取, SPE 净化	GC-MS
青岛海洋地质研究所	ASE 提取, SPE 净化	GC-MS
中国农业科学院农业 质量标准与检测技术 研究所	ASE 提取, GPC 净化	GC-MS
浙江省农业科学院 农产品质量标准 研究所	ASE 提取, SPE 净化	GC-MS
江苏地质调查研究院	ASE 提取, SPE 净化	GC-ECD, HPLC, GC-MS
中国计量科学研究院	ASE 提取, SPE 净化	GC-IDMS

3.3.2 数据处理

对获得的有效数据处理方法^[28]如下:首先选用达戈斯提诺法(D Agostino)进行正态性检验($n > 50$)。本批研制的4个沉积物有机分析标准物质,所有化合物各组数据均呈正态或近正态分布。然后分别采用Grubbs和Dixon准则对离群值进行检验,只有这2种方法都离群的,才予以剔除,离群值不再参与定值统计处理;再对各组数据的标准偏差用科克伦法(Cochran)进行等精度检验,剔除可疑数据。4个沉积物有机分析标准物质最终有效数据组都不少于10组。

3.3.3 不确定度评定

标准物质不确定度主要由其均匀性不确定度(u_{bb})、稳定性不确定度(包含长期稳定性 u_{sl} 和短期稳定性 u_{ss} 、定值不确定度(u_{char}))三部分构成,三部分不确定度的合成不确定度为标准物质的总不确定度。

定值过程引入不确定度 u_{char} 分为两部分:第一部分是按照统计方法计算出的A类不确定度 u_A ;第二部分是对测量影响因素的分析以非统计分析的方法评定的B类不确定度 u_B 。由于各家所测量数据经正态分布检验分析,得出目标化合物各组数据呈正态或近正态分布,以 $u_A = S/\sqrt{n}$ 作为定值平均值的标准不确定度的估计值(式中: S 为定值结果总平均值的标准偏差。 n 为定值数据组数)。B类不确

定度包括定值校准用标准物质引入不确定度 u_{B1} 、校准曲线拟合引入的不确定度 u_{B2} 。

将定值不确定度与均匀性检验、稳定性检验引入的不确定度按照平方和开方的方法叠加,即为合成标准不确定度 u_{CRM} 。

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{bb}^2 + u_s^2 + u_{char}^2}$$

$$= \sqrt{u_{bb}^2 + u_{sl}^2 + u_{ss}^2 + u_A^2 + u_{B1}^2 + u_{B2}^2}$$

使用扩展不确定度 U_{CRM} 表示最终不确定度的值; $U_{CRM} = k \times u_{CRM}$, k 取2。不确定度的修约是按修约原则。

4 标准物质定值结果

本批标准物质由多家实验室使用多种不同方法协作进行定值。收集包括研制单位在内的共计9家单位的测量数据,按照《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)的要求对测量结果进行统计处理,评定标准值和总不确定度。当数据组为正态分布或近似正态分布时,以算术平均值为标准值。当数据组属于偏态分布时,或者协作定值数据的相对标准偏差较大,或者验证值不在不确定度范围内,均以中位值为参考值。

沉积物中PAHs、OCPs和PCBs成分分析标准物质定值结果见表6。

5 结论

采自中国典型湖泊和河流流域的天然沉积物样品,研制了4个沉积物中PAHs、OCPs和PCBs分析标准物质,已被批准为国家一级标准物质(编号为GBW07352~GBW07355),与中国已有类似标准物质互为补充,进一步完善了不同基体中PAHs、OCPs和PCBs分析标准物质。该批标准物质的特点为:定值化合物种类多,能同时对PAHs、OCPs和PCBs进行质量监控;含量范围宽,从ng/g水平到 $\mu\text{g/g}$ 水平。且主要研制技术,如定值方法、不确定度评定、定值准确度等均达到国内外同类标准物质水平,能够应用于沉积物及类似环境地质样品分析中。

该批标准物质的候选物来源于实际地质环境样品,基质性质、目标组分的浓度水平和污染特征与实际环境样品具有较好的一致性,完善了现有标准物质体系,能够满足地质、农业、环境等领域调查、监测、分析质量控制的需求,也可用于分析方法的验证和实验室分析能力考核。

表6 沉积物标准物质认定值及扩展不确定度

Table 6 Certified values and expanded uncertainties for sediments reference materials

特性量	特性量值及扩展不确定度			
	GBW07352 ($\mu\text{g/g}$)	GBW07353 (ng/g)	GBW07354 (ng/g)	GBW07355 (ng/g)
蒽	1.31 ± 0.29	(53)	(23)	(61)
危烯	0.20 ± 0.05	-	-	-
芴	0.25 ± 0.06	-	-	-
芘	0.29 ± 0.06	(12)	(9)	(13)
菲	5.7 ± 1.3	(92)	(66)	(172)
蒽	0.30 ± 0.06	(9)	(8)	(12)
荧蒽	4.10 ± 0.66	80 ± 13	71 ± 13	159 ± 27
芘	3.24 ± 0.61	46 ± 10	46 ± 9	111 ± 22
苯并[a]蒽	1.03 ± 0.20	30 ± 8	24 ± 7	101 ± 20
蒽	1.46 ± 0.24	54 ± 13	34 ± 10	104 ± 21
苯并[b]荧蒽	0.90 ± 0.17	51 ± 11	31 ± 9	119 ± 20
苯并[k]荧蒽	0.50 ± 0.09	(18)	15 ± 5	35 ± 9
苯并[a]芘	0.84 ± 0.18	25 ± 6	18 ± 6	40 ± 9
二苯并[a,h]蒽	0.11 ± 0.03	(12)	(10)	(15)
苯并[g,h,i]芘	0.95 ± 0.21	43 ± 11	24 ± 7	83 ± 18
茚并[1,2,3-cd]芘	0.77 ± 0.18	34 ± 8	20 ± 6	56 ± 12
p,p'-DDE	-	-	61 ± 14	-
甲体六六六	-	-	26 ± 7	12 ± 4
乙体六六六	-	-	43 ± 10	29 ± 7
PCB 28	-	-	39 ± 9	-
PCB 52	-	-	46 ± 11	-
PCB 101	-	-	43 ± 11	-

注: 括号内数据表示参考值; “-”表示该化合物未定值。

致谢: 9家实验室: 中国计量科学研究院、浙江省地质矿产研究所、安徽省地质实验研究所、南京地质矿产研究所、青岛海洋地质研究所、江苏地质调查研究院、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、浙江省农业科学院农产品质量标准研究所、中国科学院生态环境研究中心参加了该标准物质的协作定值或结果验证; 标准物质的制备由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所协助完成。在此一并表示感谢!

6 参考文献

- [1] Yang J, Qadeer A, Liu M, et al. Occurrence, source and partition of PAHs, PCBs and OCPs in the multiphase system of an urban lake, Shanghai [J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 106: 17 – 25.
- [2] 张文博, 刘宾绪, 江涛, 等. 环渤海渔港沉积物多环芳烃的污染特征和生态风险评估[J]. *环境化学*, 2022, 41(2): 1 – 11.
- Zhang W B, Liu B X, Jiang T. et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from

- fishing ports along the coast of Bohai Sea [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(2): 1 – 11.
- [3] 李玉芳, 潘萌, 顾涛, 等. 北京哺乳期女性及婴幼儿多环芳烃暴露风险变化特征[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(4): 578 – 586.
- Li Y F, Pan M, Gu T, et al. Exposure of mother and infants to polycyclic aromatic hydrocarbons during lactation, Beijing [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(4): 578 – 586.
- [4] Hou J, Yin W J, Li P, et al. Joint effect of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalates exposure on telomere length and lung function [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 386: 121663.
- [5] Ye X Q, Pan W Y, Li C M, et al. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and risk for premature ovarian failure and reproductive hormones imbalance [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 91: 1 – 9.
- [6] Donat – Vargas C, Åkesson A, Berglund M, et al. Dietary exposure to polychlorinated biphenyls and risk of breast, endometrial and ovarian cancer in a prospective cohort [J]. *British Journal of Cancer*, 2016, 115: 1113 – 1121.
- [7] Abbassy M A, Khalifa M A, Nassar A M K, et al. Analysis of organochlorine pesticides residues in fish from Edko Lake (North of Egypt) using eco – friendly method and their health implications for humans [J]. *Toxicology Research*, 2021, 37: 495 – 503.
- [8] Yin S J, Sun Y, Yu J H, et al. Prenatal exposure to organochlorine pesticides is associated with increased risk for neural tube defects [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 770: 145284.
- [9] 赵亚静, 邹立, 牛增元, 等. 液相色谱 – 高分辨质谱技术在沉积物和颗粒物中有机污染物分析的研究进展 [J]. *分析测试学报*, 2021, 40(9): 1396 – 1408.
- Zhao Y J, Zou L, Niu Z Y, et al. Advances in the analysis of organic contaminants in sediments and particulate matters by liquid chromatography – high resolution mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2021, 40(9): 1396 – 1408.
- [10] 刘焯, 王玉洁, 汪福顺, 等. 多环芳烃在新安江河流 – 水库体系表层沉积物中的分布、来源及生态风险评估 [J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2020, 26(1): 113 – 122.
- Liu Y, Wang Y J, Wang F S, et al. Occurrence, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from Xin’ anjiang river – reservoir system [J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science Edition)*, 2020, 26(1): 113 – 122.
- [11] 许妍, 陈佳枫, 徐磊, 等. 白洋淀表层沉积物中有机氯农药和全多氯联苯的分布特征及风险评估 [J]. *湖泊*

- 科学,2020,32(3):654-664.
- Xu Y, Chen J F, Xu L, et al. Distribution and risk assessment of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surficial sediments from Lake Baiyangdian [J]. *Lake Science*, 2020, 32 (3): 654-664.
- [12] 范晨子,刘永兵,赵文博,等. 云南安宁水系沉积污染物分布特征与风险评价[J]. *岩矿测试*,2021,40(4):570-582.
- Fan C Z, Liu Y B, Zhao W B, et al. Pollution distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the river sediments in Anning, Yunnan Province [J]. *Rock and Mineral Analysis*,2021,40(4):570-582.
- [13] Li H X, Jiang W W, Pan Y L, et al. Occurrence and partition of organochlorine pesticides (OCPs) in water, sediment, and organisms from the eastern sea area of Shandong Peninsula, Yellow Sea, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*,2021,162:111906.
- [14] Wang P, Shang H T, Li H H, et al. PBDEs, PCBs and PCDD/Fs in the sediments from seven major river basins in China: Occurrence, congener profile and spatial tendency [J]. *Chemosphere*,2016,144:13-20.
- [15] 雷沛,潘科,张洪,等. 水体沉积物中16种优控PAHs的快速萃取[J]. *环境化学*,2019,38(3):494-502.
- Lei P, Pan K, Zhang H, et al. A device for the rapid extraction of 16 priority PAHs in aquatic sediments [J]. *Environmental Chemistry*,2019,38(3):494-502.
- [16] Itoh N, Aoyagi Y, Takatsu A, et al. Certified reference material for quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment from the National Metrology Institute of Japan [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*,2009,393:2039-2049.
- [17] SRM (1941b) organics in marine sediment [R]. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology (NIST),2015.
- [18] SRM (1944) certificate of analysis. New York/New Jersey waterway sediment [R]. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology (NIST),2017.
- [19] Wise S A, Poster D L, Schantz M M, et al. Two new marine sediment standard reference materials (SRMs) for the determination of organic-contaminants [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*,2004,378:1251-1264.
- [20] Wegener J W M, Cofino W P, Maier E A, et al. The preparation, testing and verification of two freshwater sediment reference materials for polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls: BCR CRM535 and CRM536 [J]. *Trends in Analytical Chemistry*,1999,18(1):14-25.
- [21] Wegener J W M, Maier E A, Kramer G N, et al. The certification of the contents (mass fractions) of polycyclic aromatic hydrocarbons: Pyrene, benz[a]anthracene, benzo[a]pyrene, benzo[e]pyrene, benzo[b]fluoranthene and indeno[1,2,3-cd]pyrene in freshwater harbour sediment CRM 535, EUR 17795EN [R]. Commission of the European Communities; Community Bureau of Reference,1997.
- [22] LGC 6188. Statement of measurement. River sediment-PAHs (Latest Amendment) [R]. Laboratory of the Government Chemist (LGC),2020.
- [23] Tolosa I, Cassi I, Huertas D. A new marine sediment certified reference material (CRM) for the determination of persistent organic contaminants; IAEA-459 [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26:7347-7355.
- [24] 田芹,吴淑琪,佟玲,等. 中国典型类型土壤中有有机氯农药和多氯联苯成分分析标准物质研制[J]. *岩矿测试*,2015,34(2):238-244.
- Tian Q, Wu S Q, Tong L, et al. Preparation of certified reference materials of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyl in Chinese typical soils [J]. *Rock and Mineral Analysis*,2015,34(2):238-244.
- [25] 国家标准物质管理委员会. 标准物质目录 [M]. 北京:中国质检出版社,中国标准出版社,2017.
- National Administrative Committee for Certified Reference Materials. List of standard substances [M]. Beijing: Quality Inspection of China Press, Standards Press of China,2017.
- [26] 房丽萍,吴忠祥,王伟,等. 河流沉积物多环芳烃标准样品的制备与定值 [J]. *岩矿测试*,2013,32(5):767-774.
- Fang L P, Wu Z X, Wang W, et al. Preparation and certification of river sediment reference material for polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Rock and Mineral Analysis*,2013,32(5):767-774.
- [27] 国家标准物质管理委员会. 标准物质的研制管理与应用 [M]. 北京:中国计量出版社,2010.
- National Administrative Committee for Certified Reference Materials. Preparation, management and application of reference materials [M]. Beijing: China Metrology Publishing House,2010.
- [28] 国家标准物质管理委员会. 标准物质定值原则和统计学原理 [M]. 北京:中国质检出版社,2011.
- National Administrative Committee for Certified Reference Materials. Reference material general and statistical principles for certification [M]. Beijing: Quality Inspection of China Press,2011.

Development of Certified Reference Materials of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Sediments

TIAN Qin^{1,2}, TONG Ling^{1*}, AN Ziyi^{1,2}, XU Chunxue^{1,2}, SUN Huizhong^{1,2}, DIAO Jinling³

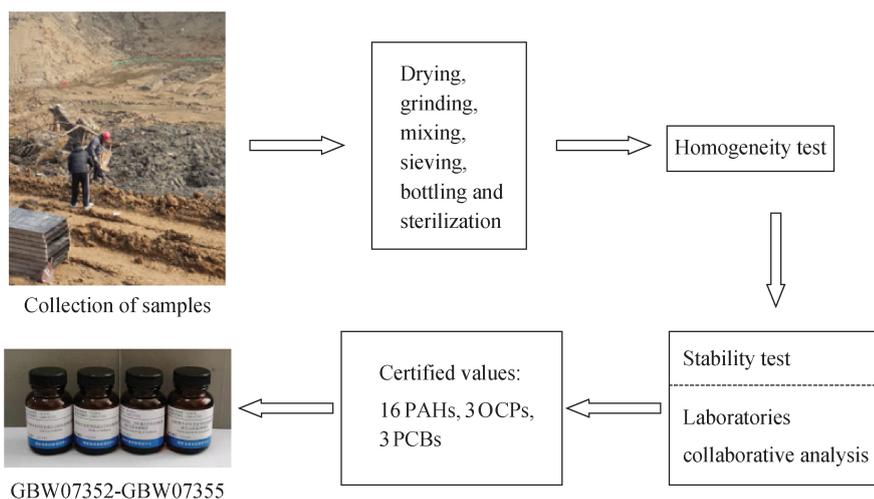
(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Key Laboratory of Eco-geochemistry, Ministry of Natural Resources, Beijing 100037, China;

3. China Agricultural University, Beijing 100193, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The certified reference materials of sediments from different stream systems of rivers and lakes in China have been developed. This series of reference materials not only have three kinds of certified values: 16 PAHs, 3 OCPs and 3 PCBs, but also have a wide content range from ng/g to $\mu\text{g/g}$ levels, which meet the needs of different analyses.
- (2) Nine laboratories used three analytical methods for collaborative analysis, including high-precision isotope dilution mass spectrometry, which ensured the accuracy of the certified values.
- (3) The method of certified values, accuracy and uncertainty have achieved the level of research and development of similar reference materials in the world.



ABSTRACT

BACKGROUND: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) have teratogenic, carcinogenic and mutagenic effects, which are priority pollutants. The formulation of pollution investigation and treatment measures depends on accurate analysis and test data, and certified reference materials (CRMs) are an important guarantee for data quality control. However, the existing relevant reference materials cannot meet the actual needs of pollution monitoring in China.

OBJECTIVES: To prepare four CRMs of sediments for analysis of PAHs, OCPs and PCBs, and to meet the needs of environmental monitoring and scientific research for the monitoring of priority pollutants in China.

METHODS: In this study, according to the specifications of certified reference materials (JJF 1006—1994, JJF1343—2012 and JJF 1646—2017), 4 CRMs of PAHs, OCPs and PCBs in different sediments (GBW07352 – GBW07355) have been developed for Chinese environmental monitoring and scientific research. In the development process, in order to solve the technical difficulties of the stability of organic compound reference materials, the effects of ^{60}Co sterilization and temperature on the stability of organic compounds were investigated. In view of the complex characteristics of the sediment sample matrix, different extraction and purification technologies were adopted to reduce or eliminate the influence of the complex matrix on the extraction solution and reduce the matrix effect of instrument measurement. Nine laboratories' collaborative analysis was carried out by using traditional methods including high performance liquid chromatography (HPLC), gas chromatography – electron capture detector (GC – ECD), gas chromatography – mass spectrometry (GC – MS) and new techniques of gas chromatography – isotope dilution mass spectrometry (GC – IDMS).

RESULTS: The sediment candidates have good homogeneity and stability. The certified values and expanded uncertainty for 16 PAHs, 3 OCPs and 3 PCBs are given, and the concentrations range from 9.0ng/g to 5.7 $\mu\text{g/g}$, which meets the requirements of quality assurance and quality control for analysis of PAHs, OCPs and PCBs.

CONCLUSIONS: This series of reference materials has been approved as a national first – class reference material, numbered from GBW07352 to GBW07355. This series of CRMs can be used in analytical method validation, laboratory quality control, laboratory analysis ability assessment.

KEY WORDS: sediments; certified reference materials; polycyclic aromatic hydrocarbons; organochlorine pesticides; polychlorinated biphenyls; certified values; gas chromatography – mass spectrometry; gas chromatography – isotope dilution mass spectrometry