

文章编号: 0254-5357(2015)02-0238-07

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.02.015

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的研制

田芹, 吴淑琪*, 佟玲, 罗代洪
(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 目前在我国有 1 个有机氯农药(OCPs)分析标准物质, 3 个多氯联苯(PCBs)分析标准物质; 国际上欧洲有 1 个 OCPs 分析标准物质和 2 个 PCBs 分析标准物质。美国、国际原子能机构和日本等组织研制了沉积物中 OCPs、PCBs 和多环芳烃的有机分析标准物质, 这些标准物质的基质性质、浓度水平与我国地质样品基质性质、实际污染情况不符。本文针对我国土壤类型的分布特点、污染特征及实际样品检测情况, 采集典型地区的土壤作为候选物, 利用传统的气相色谱-质谱法、气相色谱-串联质谱法、气相色谱-电子捕获检测器法和新技术方法——同位素稀释质谱法, 严格按照国家一级标准物质技术规范和相关标准研制了 6 个土壤有机分析标准物质(编号为 GBW07469~GBW07474), 基本涵盖了我国典型土壤类型, 包括褐土、水稻土、黄壤土和草甸土; 定值化合物包括全国地质大调查必测的 8 种 OCPs(α -666、 β -666、 γ -666、 δ -666、 p 、 p' -DDE、 p 、 p' -DDD、 o 、 p' -DDT、 p 、 p' -DDT)和选测的 7 种 PCBs(PCB28、52、101、118、153、138、180), 含量范围为 3.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~2.31 mg/kg 。此批标准物质的基质性质、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, 而且目标物种类多, 含量范围宽, 可以满足我国不同地区、不同程度污染的土壤样品中 OCPs 和 PCBs 同时测定的质量监控需求。



关键词: 土壤; 标准物质; 有机氯农药; 多氯联苯; 特性量值; 气相色谱-质谱法; 同位素稀释质谱法
中图分类号: S482.32; O625.21 **文献标识码:** A

地球化学标准物质是控制地质样品分析质量的有效手段, 是进行仪器校准、分析数据质量监控和实验室间分析数据比对的重要工具。目前, 世界上地球化学和环境样品分析标准物质, 大部分都是无机元素的基质标准物质, 有关有机化合物尤其是土壤基质的标准物质很少, 且大多数是国外研制, 满足不了实际工作的需求。为了提高我国有机污染物分析测试水平, 土壤持久性有机污染物分析需要相应的土壤有机标准物质作为支撑, 有机氯农药和多氯联苯是地质大调查必测和选测的项目, 因此研制符合

我国土壤类型及其污染特征的有机氯农药和多氯联苯标准物质意义重大。

1 土壤基质有机化合物标准物质研制现状

为满足日益引起世界关注的地质环境研究的需求, 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, 特别是多环芳烃、多氯联苯等优先监测的有机污染物标准物质, 如欧盟标准样品与测量研究院(IRMM)^[1-2]、美国国家标准与技术研究院(NIST)^[3-5]、日本国家计量研

收稿日期: 2014-09-17; 修回日期: 2015-03-05; 接受日期: 2015-03-06

基金项目: 国土资源公益性行业科研专项(200911044-02-2)

作者简介: 田芹, 副研究员, 主要研究方向为有机污染物分析与应用。E-mail: tqname81@163.com。

通讯作者: 吴淑琪, 研究员, 主要从事生态环境地球化学微量有机污染物分析研究。E-mail: wushuqi@cags.ac.cn。

究院(NMIJ)^[6-7]、英国政府化学实验室(LGC)^[8]、国际原子能机构(IAEA)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有机氯农药、多氯联苯和多环芳烃的有证标准物质,但是,有关土壤基质有机氯农药或多氯联苯分析的标准物质较少(见表1),目前仅有3个(ERM-cc007a、BCR481和BAM-U019),这些国外标准物质不仅价格昂贵,而且其基质性质和污染水平与我国土壤实际污染状况存在很大差别,无法对我国土壤中有机氯农药和多氯联苯的测定进行质量控制。

我国现有4个土壤中有机氯农药或多氯联苯成分^[9]分析标准物质,包括1个有机氯农药分析标准物质和3个多氯联苯分析标准物质,尚没有同时含有有机氯农药和多氯联苯定值的土壤标准物质,也没有按土壤类型研制的有机标准物质。我国的土壤类型和污染水平差异较大,现有的标准物质只能对某种类型基质土壤中单一类别目标化合物的检测进行质量控制。

本项目针对我国典型土壤类型分布特点、污染特征及实际样品检测质量控制的需求,采集典型地区受目标化合物污染的不同类型土壤作为候选物,利用现代分析技术手段——同位素稀释质谱法,严格按照国家一级标准物质技术规范(JJF 1006—1994)和GB/T 15000.3—2008技术要求进行制备,采用多家实验室协作定值和权威实验室对定值结果进行比对验证,制备了6个土壤中8种有机氯农药和7种多氯联苯成分分析标准物质,可为同时监控我国不同地区不同污染水平土壤中有机氯农药和多氯联苯分析数据的准确度提供保证。

2 土壤候选物样品的制备和分析方法

2.1 样品采集与制备

在我国典型土壤类型地区采集受有机氯农药或多氯联苯污染的土壤样品,在通风避光处自然阴干,除去树枝、石子等杂物,球磨过200目筛,混匀。参照BCR535、536灭菌方法^[1],在120℃烘2h灭菌、除去水分,共制备6个土壤标准物质候选物,将混匀的标准物质装入棕色带盖玻璃小瓶中(棕色小瓶经正己烷清洗后,未检出有机氯农药和多氯联苯类物质),每瓶装20g,各装1000瓶,在-18℃避光保存。

2.2 样品分析

2.2.1 仪器设备

气相色谱-质谱联用仪(Varian 450GC-240MS,

表1 国内外土壤基质中有机氯农药和多氯联苯分析标准物质研制情况

Table 1 CRMs of OCPs and PCBs in soils

标准物质来源(国家)	个数	标准物质编号	基质	定值组分
中国	4	GBW(E) 081518	土壤	多氯联苯
		GBW(E) 081519		
		GBW08307		
欧洲	5	GBW(E) 081937	土壤	有机氯农药
		ERM-CC007a	土壤	有机氯农药
		BCR-481	土壤	多氯联苯
		BAM-U019		
		BCR-536	沉积物	多氯联苯
LGC6114				
美国 NIST	3	SRM 1939a	沉积物	多氯联苯
		SRM 1941b	沉积物	有机氯农药、多氯联苯、多环芳烃
		SRM 1944		
IAEA	2	IAEA-408	沉积物	有机氯农药、多氯联苯、多环芳烃
		IAEA-417		
日本	2	NMIJ CRM 7304-a	沉积物	有机氯农药、多氯联苯、多环芳烃
		NMIJ CRM 7305-a		

美国 Varian 公司);加速溶剂萃取仪(DIONEX ASE 200,美国戴安公司);旋转蒸发器:(LABOROTA 4001-efficient, Heidolph 公司);恒温水浴氮吹仪(KL512/509J,北京康林科技股份有限公司);固相萃取装置(Visiprep DL SPE, Supelco 公司)。万分之一电子分析天平(CH8606,瑞士Mettler Instrumente AG 公司)。DM-5 毛细管色谱柱(50 m × 0.25 mm × 0.25 μm,迪马公司)。

2.2.2 标准溶液和主要试剂

8种有机氯农药有证标准溶液(α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p, p' -DDE、 p, p' -DDD、 o, p' -DDT、 p, p' -DDT, 编号 GBW(E) 060133),7种多氯联苯有证标准溶液(PCB28、52、101、118、138、153、180, 编号 GBW10039),均购自中国计量科学研究院。PCB103(编号 CIL-PCB-103),PCB204(编号 CIL-PCB-204),2,4,5,6-四氯间二甲苯(TCMX, 编号 U-ISM-300-1)。以上标准溶液均购自 LGC Standards GmbH 公司。质量控制用土壤标准物质:国际有证标准物质(ERM-cc007a, CRM-963)。

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(Restek 公司);空白样品是用不含定值组分的土壤样品在500℃条件下烘制得;实验所用正己烷、丙酮、乙酸乙酯等有机溶剂均为色谱纯(J&K Scientific 公司)。

商品 SPE 小柱: Bond GCB/NH₂, 500 mg/500 mg, 6 mL(CNW 公司)。

2.2.3 样品分析方法

(1) 样品提取

称取样品 1.0 g (精确至 0.0001 g) 与 3 g 硅藻土混匀(其中硅藻土作为分散剂),放入 11 mL 萃取池中,加入 1 μg/mL 替代物 50 μL,平衡半小时后用加速溶剂萃取仪(ASE)进行提取。ASE 提取条件为:提取剂正己烷-丙酮(体积比 1:1),系统压力 15 MPa,温度 110℃,加热时间 6 min,静态时间 5 min,冲洗体积 60%,循环 3 次。

(2) 样品净化

将样品提取液浓缩至 2 mL,采用 Bond GCB/NH₂小柱进行净化。先用 5 mL 正己烷预淋洗活化,平衡后上样,用 15 mL 正己烷-乙酸乙酯(体积比 8:2)进行淋洗,收集淋洗液,浓缩后用正己烷定容,待 GC/MS/MS 测定。

(3) 气相色谱-串联质谱分析条件

进样口温度 250℃;不分流进 1.5 min,进样体积 1 μL;升温程序:初始温度 80℃,保持 2 min,以 30℃/min 升到 210℃,再以 2℃/min 升到 250℃,保持 4 min,再以 20℃/min 升到 290℃,保持 5 min,再以 40℃/min 升到 300℃,保持 3 min 共 40.58 min。电离方式为电子轰击源(EI);传输线温度 280℃;离子阱温度 200℃;电子倍增器电压 50 V;溶剂延迟时间 10 min;采用共振模式;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。

3 土壤候选物和特性量值的确定

3.1 采样地点和土壤候选物的确定

在前期文献调研的基础上,依据我国土壤类型图,与中国地质大学(武汉)、浙江省地质矿产研究所、黑龙江省地质矿产测试应用研究所等单位合作,在北京、武汉、浙江、黑龙江、福建等地进行野外踏探,选取不同区域的土壤类型,利用气相色谱-串联质谱法对不同土壤类型样品中的目标化合物种类和含量进行测试,结合文献调研确定北京的褐土、武汉的水稻土、浙江的黄壤土、黑龙江的草甸土中含有目标化合物且污染水平不同,适合作为候选物样品。

3.2 均匀性检验

严格按照 JJF 1006—1994 进行均匀性检验工作。随机抽取样品 25 瓶,每瓶样品重复测量 3 次,每次取样品 1.0 g (精确至 0.0001 g),用气相色谱-串联质谱法对每个目标化合物进行测定,测定结果进行单因素方差分析法检验。

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

性不确定度评价计算公式为:

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

式中: u_{bb} —瓶间不均匀性导致的不确定度分量; s_1^2 —组间方差; s_2^2 —组内方差。

当均匀性评估的测量方法重复性不够好,有可能导致 $s_1^2 < s_2^2$ 时,不能采用公式(1)。此时,均匀性产生的不确定度可以用公式(2)计算:

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{s_2^2}{n}} \times \left(\sqrt{\frac{2}{v_2}}\right)^{1/4} \quad (2)$$

式中: v_1 —组间自由度; 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 GBW07471 为例,均匀性检验结果见表 2。在正常的精度测试下,GBW07471 各特性量值的单方差检验的 F 实测值均小于临界值 $F_{0.05}(24, 50) = 1.737$,证明样品的均匀性符合要求。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。依据一般情况下,标准物质证书中给出的最小取样量都是该标准物质均匀性检验时所使用的取样量^[10],推荐最小取样量 1 g,均匀性引起的不确定度将合成到总不确定度中。

表 2 GBW07471 均匀性检验结果

Table 2 Homogeneity tests for GBW07471

项目	有机氯农药							
	α -666	β -666	γ -666	δ -666	p,p' -DDE	p,p' -DDD	o,p' -DDT	p,p' -DDT
平均值(ng/g)	238	538	56.5	50.4	339	93.2	148	553
样品数	25	25	25	25	25	25	25	25
最小值(ng/g)	215	481	52.0	45.9	300	73.4	130	464
最大值(ng/g)	272	588	63.2	55.9	394	131	166	638
RSD(%)	5.19	5.24	5.04	5.64	6.57	17.5	6.85	6.83
F 实测值	1.702	1.521	1.216	1.550	1.409	1.655	1.407	1.696
u_{bb}	5.39	10.9	0.739	1.12	7.73	6.93	3.52	16.4
项目	多氯联苯							
	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB153	PCB138	PCB180	
平均值(ng/g)	1162	310	102	136	14.3	17.6	6.77	
样品数	25	25	25	25	25	25	25	
最小值(ng/g)	1063	292	92.6	119	13.3	16.5	5.67	
最大值(ng/g)	1327	324	109	154	15.2	18.7	8.04	
RSD(%)	3.56	2.71	3.69	6.78	3.38	3.24	9.19	
F 实测值	1.014	1.313	1.246	1.674	1.651	1.577	1.455	
u_{bb}	2.87	2.59	1.04	3.97	0.204	0.230	0.226	

3.3 稳定性检验

在 -18℃ 保存条件下,按照先密后疏的原则,在 0、1、3、6、12 个月进行稳定性检验,对样品进行提取、净化,利用气相色谱-串联质谱法测定,每个样品取 4 份进行重复测试。按照 GB/T 15000.3—

2008/ISO Guide 35: 2006 推荐的一元线性拟合模型对稳定性进行评价并计算不确定度。当 $|b_1| < t_{0.05} \cdot s(b_1)$, 说明样品是稳定的。

稳定性不确定度(u_s)估计值: $u_s = s(b_1) \times t$
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。

本批标准物质对全部目标化合物进行了稳定性检验。以 GBW07471 为例, 稳定性检验结果见表 3。在 -18°C 保存条件下, GBW07471 各特性量值经 1 年时间的分析测试, 利用直线拟合法计算得到的拟合直线斜率 b_1 均不显著, $|b_1| < t_{0.05} \cdot s(b_1)$, 表明样品是稳定的。其他标准物质的各特性量值也得到了同样的稳定性检验结论。稳定性引起的不确定度将合成到总不确定度中。

表 3 GBW07471 长期稳定性检验数据 (-18°C)

Table 3 Stability tests for GBW07471 (-18°C)

化合物	测定值 (ng/g)					t 检验		
	2012年 5月	2012年 6月	2012年 8月	2012年 11月	2013年 4月	b_1	$t_{0.05} \cdot s(b_1)$	u_s
α -666	-	-	-	-	-	-1.91	6.10	23.0
β -666	552	575	572	569	549	-1.09	5.03	19.0
γ -666	53.5	50.7	49.8	54.4	50.8	-0.047	0.92	3.48
δ -666	50	45.6	40.6	46.6	43.4	-0.29	1.50	5.66
PCB28	1220	1203	1123	1242	1143	-3.82	22.2	83.7
PCB52	292	308	319	290	309	0.363	5.67	21.4
PCB101	115	108	95.1	107	109	-0.072	3.37	12.7
p,p' -DDE	368	337	372	343	349	-0.91	6.9	26.0
PCB118	137	128	122	132	113	-1.49	2.74	10.3
p,p' -DDD	94.6	87.2	103	85.8	86.7	-0.65	3.09	11.7
o,p' -DDT	144	114	130	153	142	1.3	6.38	24.1
PCB153	16.1	14.5	15.7	14.7	15.7	-0.0077	0.32	1.23
p,p' -DDT	534	507	522	557	519	0.337	8.79	33.2
PCB138	18.4	16.5	18.8	18.2	18.7	0.084	0.393	1.48
PCB180	6.56	7.88	6.27	6.76	6.84	-0.017	0.281	1.06

3.4 定值方法、质量控制和溯源性

本批标准物质邀请 9 家实验室, 采用多种分析方法协作定值, 包括气相色谱-质谱法、气相色谱-串联质谱法、气相色谱-电子捕获检测器法, 以及新技术方法——同位素稀释质谱法, 并由中国科学院生态环境研究中心利用同位素稀释高分辨质谱法对定值结果进行比对验证, 以检验定值结果的可靠性。

标准物质定值应该尽量采用权威性的绝对测量法。同位素稀释质谱法以具有相同分子结构的稳定同位素(^{13}C 、 ^2H 等) 标记的化合物作为内标, 该内标物的物理化学性质与被分析的目标化合物最为接近, 消除样品在前处理和检测过程中的系统差异, 这种特性与色谱/质谱的高灵敏度和处理复杂样品的能力结合起来使得色谱/同位素稀释质谱技术被公

认为是一种测量微量及痕量有机物的基准方法^[11-12]。高分辨同位素稀释质谱法具有选择性更好(峰形单一, 一般无干扰峰)、定量更准确(减少假阳性结果)等优点。一些在低分辨质谱法和电子捕获监测器法中由于干扰太多而无法准确定量的目标物在高分辨质谱法中可准确定量, 进一步保证了定值结果的准确可靠。国际上近年来研制的很多标准物质, 如欧盟研制的 ERM-CC007a 土壤中有机氯标准物质, 我国 GBW08307 土壤中多氯联苯等国家一级标准物质, 都采用同位素稀释质谱法定值。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。分配给各定值实验室的样品中加入有证标准物质 ERM-CC007a 和 CRM-963 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 4 瓶样品进行定值分析, 每瓶测定 3 次, 取其测定均值代表 1 个数据, 分别利用 2 种不同方法, 提供 8 个独立数据, 个别实验室利用 1 种分析方法, 提供 4 个独立数据。

用于制作校正曲线的标准溶液都是国际或我国有证标准物质, 其特性量值通过重量法制备的标准溶液可溯源到测量国际单位制; 使用的仪器设备和天平及计量器具按国家计量部门有关规定进行检定或校准, 量值准确可靠, 可溯源到国家标准计量源。

3.5 数据处理与不确定度评定

3.5.1 测试数据统计处理^[13]

对获得的有效数据首先选用达戈斯提诺法(D Agostino)进行检验正态性检验($n > 50$)。本批研制的 6 个土壤有机分析标准物质, 除了 GBW07469 中的 PCB52 偏正态, 其余均呈正态或近似正态。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。6 个土壤有机分析标准物质最终有效数据组都不少于 13 组。

3.5.2 认定值与不确定度

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 GB/T15000.3—2008/ISO Guide 35:2006 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, 以算术平均值为最佳估计值。当数据组属于偏态分布时, 以中位值为参考值。本批标准物质 GBW07469 的 PCB52 以中位值为参考值, 其他化合物都是以算术平均值作为最佳估计值(认定值)。不确定度的评定, 主要考虑协作定值的不确定度分量(u_{char})、均匀性不确定度分量(u_{hb})和长期

稳定性不确定度分量 (u_s), 以 $u_{CRM} = \sqrt{u_{bb}^2 + u_s^2 + u_{char}^2}$ 作为合成标准不确定度的估计值。使用扩展不确定度 $U_{CRM} = k \times u_{CRM}$ 表示最终不确定度的值, k 值取 t 分布中 95% 置信区间的 t 值。

有机氯农药和多氯联苯的定值结果见表 4。

4 结语

研制的 6 个土壤中有机氯农药和多氯联苯标准物质, 已被批准为国家一级标准物质(批准编号为 GBW07469 ~ GBW07474), 是我国第一个按土壤类型分类研制的有机标准物质, 基本涵盖了我国主要土壤类型, 主要包括褐土、水稻土、黄壤土和草甸土, 标准物质候选物完全来源于实际地质环境样品, 因此基质性质、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。

与我国已有类似标准物质相比, 此批标准物质定值目标物种类更多, 同时含有 8 种有机氯农药和 7 种多氯联苯; 且目标物含量范围宽 ($3.9 \mu\text{g}/\text{kg} \sim$

$2.31 \text{ mg}/\text{kg}$), 可以满足不同地区、不同程度污染的土壤样品中有机氯农药和多氯联苯同时测定的质量监控需求。可为我国履行《斯德哥尔摩公约》开展持久性有机污染物监测提供了必需的质控样品, 在分析方法验证、分析质量控制和实验室能力评价、技术仲裁检验等方面具有很好的应用价值。

致谢: 我国 8 家实验室: 中国计量科学院标准物质研究中心、南京地质矿产研究所、安徽省地质实验研究所、浙江省地质矿产研究所、青岛海洋地质研究所、天津市地质矿产测试中心、江苏地质调查院测试研究所、农业部环境保护科研监测所, 参加了该标准物质的联合定值。土壤样品的采集由中国地质大学(武汉)、浙江省地质矿产研究所、黑龙江省地质矿产测试应用研究所协助完成。由中国科学院生态环境研究中心对定值结果进行比对验证。候选物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!

表 4 定值化合物认定值及不确定度

Table 4 Certified values and uncertainties for compounds

标准物质名称	标准物质编号	认定值及不确定度(ng/g)	有机氯农药的特性量值							
			α -666	β -666	γ -666	δ -666	p,p' -DDE	p,p' -DDD	o,p' -DDT	p,p' -DDT
土壤中有有机氯农药和多氯联苯成分分析标准物质	GBW07469	认定值	175	395	33.2	42.1	108	114	160	609
		U_{CRM}	25	34	9.2	9.9	18	28	25	86
		k	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13
	GBW07470	认定值	650	907	161	104	382	228	493	21.2×10^2
		U_{CRM}	68	99	41	29	45	75	76	3.0×10^2
		k	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13
	GBW07471	认定值	229	561	51.8	49	369	107	146	511
		U_{CRM}	53	48	8.0	14	61	34	55	82
		k	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14
	GBW07472	认定值	8.4	15.5	6.5	3.9	342	36	24	225
		U_{CRM}	2.1	4.3	2.8	1.6	61	12	11	67
		k	2.13	2.13	2.13	2.14	2.13	2.14	2.13	2.13
土壤中有有机氯农药成分分析标准物质	GBW07473	认定值	23.1×10^2	684	176	20.6	360	295	52	232
		U_{CRM}	2.9×10^2	77	44	8.0	57	91	18	56
		k	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13
标准物质名称	标准物质编号	认定值及不确定度	多氯联苯的特性量值							
			PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB153	PCB138	PCB180	
土壤中有有机氯农药和多氯联苯成分分析标准物质	GBW07469	认定值	74	(13.2)	-	-	-	-	-	
		U_{CRM}	12	-	-	-	-	-	-	
		k	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	
	GBW07470	认定值	16.2	-	-	-	-	-	-	
		U_{CRM}	4.9	-	-	-	-	-	-	
		k	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	
	GBW07471	认定值	11.8×10^2	291	109	126	16.5	18.6	7.0	
		U_{CRM}	1.9×10^2	49	29	25	3.2	3.7	2.6	
		k	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.18	
	GBW07472	认定值	400	253	230	192	118	151	41.3	
		U_{CRM}	59	33	55	40	30	31	8.7	
		k	2.13	2.13	2.14	2.13	2.13	2.13	2.13	
土壤多氯联苯成分分析标准物质	GBW07474	认定值	9.1×10^2	6.2×10^2	5.6×10^2	396	276	384	102	
		U_{CRM}	1.4×10^2	1.1×10^2	1.5×10^2	79	52	93	34	
		k	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.14	2.13	

注: 括号内数据代表参考值; “-”表示未检出。

5 参考文献

- [1] Wegener J W M, Cofino W P, Maier E A, et al. The Preparation, Testing and Certification of Two Freshwater Sediment Reference Materials for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls: BCR CRM 535 and CRM 536 [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 1999, 18(1): 14 – 25.
- [2] de Voogt P, Maier E A, Kramer G N, et al. The Certification of the Contents (Mass Fraction) of Pyrene, Benz [a] anthracene, Benzo [a] pyrene, Benzo [e] pyrene, Benzo [b] fluoranthene, Benzo [k] fluoranthene, Indeno [1, 2, 3-cd] pyrene, Benzo [b] naphtha [2, 1-d] thiophene and Pentachlorophenol in Dried Contaminated Industrial Soil CRM 524, EUR 16933 EN [R]. Brussels: Commission of the European Communities, Community Bureau of Reference, 1996.
- [3] Schantz M M, Jr Benner B A, Hays M J, et al. Certification of Standard Reference Material (SRM) 1941a, Organics in Marine Sediment [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1995, 352: 166 – 173.
- [4] Wise S A, Schantz M M, Benner B A, et al. Certification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Marine Sediment Standard Reference Material [J]. *Analytical Chemistry*, 1995, 67: 1171 – 1178.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Yarita T, Takatsu A, Inagaki K, et al. Matrix Certified Reference Materials for Environmental Monitoring from the National Metrology Institute of Japan (NMIJ) [J]. *Accreditation and Quality Assurance*, 2007, 12: 156 – 160.
- [8] LGC 6188. Statement of Measurement. River Sediment-PAHs [R]. LGC, 2000.
- [9] 高丽荣, 郑明辉, 李敬光, 等. 土壤中多氯联苯成分分析标准物质的研制与定值 [J]. *分析化学*, 2006, 34 (11): 1579 – 1582.
- Gao L R, Zheng M H, Li J G, et al. Preparation, Testing and Certification of Soil Reference Materials for Polychlorinated Biphenyls [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2006, 34(11): 1579 – 1582.
- [10] 全国标准物质管理委员会编著. 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 Material. Preparation, Management and Application of Reference Material [M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2010.
- [11] 徐锐锋, 方向, 徐蓓, 等. 同位素稀释质谱法在痕量有机物测量国际比对中的应用 [J]. *质谱学报*, 2000, 21 (3 – 4): 167 – 168.
- Xu R F, Fang X, Xu B, et al. Applications of Isotope Dilution Mass Spectrometry in International Comparisons [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2000, 21(3 – 4): 167 – 168.
- [12] 卢宪波, 陈吉平, 王淑秋, 等. 贻贝中有机氯农药和多氯联苯标准物质的研制及同位素稀释高分辨质谱法定值 [J]. *色谱*, 2012, 30(9): 915 – 921.
- Lu X B, Chen J P, Wang S Q, et al. Preparation and Certification of Mussel Reference Material for Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls Using Isotope Dilution-High Resolution Mass Spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2012, 30(9): 915 – 921.
- [13] 全国标准物质管理委员会编著. 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 Material. Reference Material-General and Statistical Principles for Certification [M]. Beijing: China Zhijian Publishing House, 2011.

Preparation of Certified Reference Materials of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Chinese Typical Soils

TIAN Qin, WU Shu-qi*, TONG Ling, LUO Dai-hong

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: In China, there is only one certified reference material (CRM) of organochlorine pesticide (OCPs) and three CRMs of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil. Internationally, there is one CRM of OCPs and two CRMs of PCBs in soil in Europe. The National Institute of Standards and Technology (NIST) of the USA, the National Metrology Institute of Japan (NMIJ), and the International Atomic Energy Agency (IAEA) have developed sediment CRMs for OCPs, PCBs and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). However, the matrix and contamination levels of CRMs of OCPs and PCBs do not match with the actual pollution of soil in China. In this study, according to the distribution of soil types, pollution levels of organic compounds and quality control requirements of soil samples, the typical soils were collected as candidates in China. According to the primary standard material specification, 6 CRMs of OCPs and PCBs in different soil types (GBW07469 – GBW07474) have been developed. Based on the results from traditional methods including Gas Chromatography-Electron Capture Detector (GC-ECD), Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (GC-MS/MS) and new techniques of Gas Chromatography-Isotope Dilution Mass Spectrometry (GC-IDMS), Gas Chromatography-Isotope Dilution Tandem-Mass Spectrometry (GC-IDMS-MS), certified values and expanded uncertainty for 8 OCPs and 7 PCBs are given. Meanwhile, a GC-ID-HRMS method was used to determine PCBs in candidate reference materials for comparison and validation. These CRMs cover most Chinese soil types, including cinnamon, paddy, yellow and meadow soil. The certified values of OCPs and PCBs in soils range from 3.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 2.31 mg/kg . As the soils used for CRMs were collected from the field, the matrix and contamination levels of OCPs and PCBs are consistent with actual soils. The CRMs can be used in the quality control of OCPs and PCBs detection in soils of different pollution levels in different regions.

Key words: soil; certified reference materials (CRMs); organochlorine pesticides; polychlorinated biphenyls; certificated values; Gas Chromatography-Mass Spectrometry; Isotope Dilution Mass Spectrometry