

文章编号: 0254-5357(2014)06-0857-06

湖泊沉积物中磷形态标准物质研制

袁 建^{1,2}, 王亚平^{2*}, 许春雪²

(1. 核工业北京地质研究院, 北京 100029; 2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 水体富营养化与沉积物中磷元素的形态有密切关系。为了准确测定沉积物中不同形态的磷的含量, 欧盟在2000年研制了第一个湖泊沉积物中磷形态标准物质(BCR 684), 但基本用尽已不能满足需求, 而且该标准物质采集于欧洲某湖泊, 沉积物类型及污染情况与我国湖泊不相匹配。本文结合我国沉积物的类型和湖泊污染状况, 研制了我国首批2个湖泊沉积物中磷形态标准物质(编号为GBW 07462和GBW 07463)。候选物样品采集地点为江苏太湖和湖南洞庭湖, 样品经过自然干燥、研磨、灭菌、陈化等加工处理, 随机抽取15个子样采用单因素方差分析(*F*检验法)进行均匀性检验, 检验的*F*实测值均小于临界值, 表明样品均匀性良好。根据ISO导则35推荐方法对候选物样品在一年内进行四次稳定性检查, 分析结果无方向性变化, 再通过2次验证实验, 样品稳定性良好。此批磷形态标准物质采用8家实验室联合定值, 定值参数包括五种磷形态: 总磷、无机磷、有机磷、磷灰石态磷、非磷灰石态磷; 磷形态提取方法采用欧盟SMT法, 测定方法采用钼锑钪光度法和电感耦合等离子体发射光谱法(实验过程中用欧盟BCR 684作为质量监控); 按照《一级标准物质研制规范》(JJG 1006—1994)和ISO导则35的要求给出了五种磷形态的标准值和不确定度。此批磷形态标准物质样品代表了我国典型富营养化湖泊的沉积物类型, 采样点的区域代表性强, 定值项目选择合理、量值准确, 可应用于环境、地质、农业、地球化学等研究领域沉积物的磷形态样品质量监控。

关键词: 沉积物; 磷; 形态标准物质; 欧盟SMT法; 钼锑钪分光法; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: O613.62; TQ421.31 **文献标识码:** A

水体富营养化是当今世界面临的一个严重的环境问题, 国际上30%~40%的湖泊遭受不同程度的富营养化影响^[1]。在我国大于1 km²的2300多个天然湖泊中, 24%介于富营养化和高度富营养化中, 32%介于营养化和富营养化之间。富营养化造成了水体的透明度降低, 阳光难以穿透水层而影响水中植物的光合作用, 减少氧的释放, 水中溶解氧减少, 从而造成鱼类等生物大量死亡^[2], 也会影响水质的净化, 造成周边地区饮水困难, 给人们生活和经济发展影响巨大。当前世界各个国家都有不同程度的湖泊水体富营养化现象, 湖泊水体的富营养化问题已经成为当今世界重要的研究课题。

湖泊水体的富营养化与水体中的磷元素关系密切, 磷是湖泊水体富营养化的限制因素之一^[3]。湖泊水体中磷的来源主要分为两类: 外源性和内源性。

外源性磷主要来自农业上的磷肥和工业、生活污水中的磷进入湖泊水体, 而内源性磷主要来自湖泊沉积物的释放。沉积物是水体的一个重要组成部分, 从地质尺度来看, 湖泊沉积物是湖泊营养物质的重要蓄积库, 是湖泊流域磷循环的重要归属。当湖泊水体外源性磷的输入得到有效控制时, 内源性磷就成为了湖泊水体中磷的主要来源。但是并不是沉积物中所有磷都可以释放到水体中, 不同形态的磷其释放能力不同, 如某些湖泊沉积物中磷的总量很高, 能够释放到水体中的量很少, 而有的湖泊沉积物中磷的总量不高, 但是释放量很大。因此准确测定沉积物中磷形态的含量对于湖泊的富营养化的防治具有重要意义。

标准物质是量值准确传递的保证。为了准确测定湖泊沉积物中磷形态的含量, 研制出稳定性和均匀

收稿日期: 2014-02-20; 修回日期: 2014-10-22; 接受日期: 2014-11-14

基金项目: 国家科技基础性工作专项“农产品、兽药等领域急需高端标准物质的研制”资助项目(2008FY130200)

作者简介: 袁建, 助理工程师, 分析化学专业, 从事地质分析测试和标准物质研究工作。E-mail: yuanjian_1117@163.com。

通讯作者: 王亚平, 研究员, 从事标准物质研制和岩矿测试方面的研究工作。E-mail: wypsm@yeah.net。

性良好、量值准确的湖泊沉积物磷形态标准物质是关键的一环。欧盟于 2000 年研制了第一个湖泊沉积物中磷形态标准物质 (BCR 684), 该标准物质定值数据可靠、稳定性好, 得到了很好的应用, 对于水体尤其是富营养化水体的水质监测起到很大的作用^[4-7]。但是该标准物质采样点为欧洲某湖泊, 沉积物类型及污染情况与我国湖泊不匹配, 不能代表我国的典型湖泊, 而且 BCR 684 标准物质研制已经超过 10 年, 基本耗尽, 不能满足当前需求。我国由于形态标准物质研究起步较晚, 加之没有标准的提取方法, 尽管湖泊水体富营养化问题已经非常严重, 但一直以来并未研制出湖泊沉积物中磷形态标准物质。

本文结合我国沉积物的类型和湖泊污染情况, 研制了江苏太湖、湖南洞庭湖两个湖泊沉积物中磷形态标准物质。湖泊沉积物中磷形态的提取方法是本研究的关键, 目前国内外湖泊沉积物中磷形态提取方法很多, 许春雪等^[8] 和 Ruban 等^[9-10] 多位国内外学者对湖泊沉积物中磷的提取方法作了研究, 欧盟在研制 BCR 684 标准物质时制定的 SMT 方法^[11] 是在比较四种湖泊沉积物中磷形态提取方法的基础上建立的, 该方法重现性好, 提取形态合理, 因此本研究采用欧盟 SMT 法作为湖泊沉积物中磷形态的提取方法。磷形态的测量方法为钼锑抗光度法和电感耦合等离子体发射光谱法, 测定项目确定为 5 种磷形态: 总磷、无机磷、有机磷、磷灰石态磷、非磷灰石态磷, 其中本次研究中提取的总磷并不是指沉积物中磷元素的总含量, 而是用高浓度的盐酸提取的总有效态磷的极值。

1 候选物的采集和制备

1.1 候选物采集点概况

样品采集地点选定太湖和洞庭湖两个典型富营养化湖泊。太湖和洞庭湖是我国第二和第三大淡水湖, 具有灌溉、航运、渔业生产、供水、纳水、调节气候和美化环境等多种功能, 是我国重要的商品粮、淡水鱼、棉、麻生产基地, 在各省经济发展中占有重要地位。但是近年来由于人口增加, 经济迅速发展, 工业废水和生活污水随意排放, 农业上化肥和农药的过量使用、旅游业快速发展等带来了一系列环境问题, 造成了太湖和洞庭湖地区生态环境恶化, 水质下降、鱼类减产等严重后果, 两个湖泊的富营养化问题亟待解决^[12-13]。

1.2 候选物的采集和制备

沉积物样品的采集时间为 2010 年, 采样点用

GPS 定位, 用柱状采样器采集太湖和洞庭湖的沉积物样品, 每个湖泊设定一个具有代表性的采样点。现场测定水温、pH 等数据, 然后用聚乙烯袋低温密封保存, 保证候选物样品在采集、运输过程中不受外界污染, 运回实验室备用。候选物样品在实验室放置一年左右的时间, 以保证待测形态转化完全。样品采集概况见表 1。

表 1 样品采集概况

Table 1 Brief description of candidates

参数	太湖样品	洞庭湖样品
水深	0.9 m	0.8 m
GPS 坐标	N30°31'25.1" E120°13'11.5"	N28°48'50.2" E112°48'31.2"
水温	13.6℃	13.1℃
pH	7.57	7.68

将采集的沉积物候选物样品手工分成小块, 放在干净的塑料布上风干约 2 周, 去除石块、贝壳及植物根茎等杂物; 用木锤反复将样品敲碎至约 50 目, 进一步去除杂物, 过 20 目筛; 将上述样品放入高铝瓷球磨机内, 加入少许球石轻度球磨 2 h 左右出料, 过 1 mm 尼龙筛, 弃去筛上物。将筛下样品取出 0.5 ~ 1.0 kg, 供原样的矿物鉴定; 余下样品放入高铝瓷球磨机中研细, 直至候选物样品过 0.074 mm 筛的过筛率达到 99.90%, 烘干灭活后用磁选法除去制样过程中带入的金属物质; 最后在出料口下料, 全部样品装入 25 L 塑料桶中保存备用。在出料口下料过程中, 随机采 25 瓶样品, 每瓶约 30 g 留作均匀性检验之用。本研究制备的湖泊沉积物中磷形态标准物质 500 个单元, 每个单元 50 ~ 100 g。

2 均匀性检验

标准物质的均匀性是标准物质一个重要指标, 也是标准物质传递准确量值的物质基础。形态标准物质的研制, 由于提取流程繁琐、时间长, 测试精密度相对元素总量的测定较低。因此本系列标准物质的均匀性检验严格执行国家《一级标准物质研制规范》(JJG 1006—1994)^[14] 的有关要求, 由于拟研制 500 个单元, 因此从每个候选物样品中随机抽取 15 个子样, 每个子样取双份, 用钼锑抗分光光度法^[15-16] 测定总磷、无机磷、有机磷、磷灰石态磷、非磷灰石态磷的含量。此外, 为了充分说明样品的均匀性, 还采用 X 射线荧光光谱法测定 15 个子样的

全量磷,对全量磷也进行了均匀性检验。

对于测定结果的判断采用单因素方差分析(*F*检验法),此法是通过组间方差和组内方差的比较来判断各组测量值之间有无系统误差,如果二者之比值小于统计检验的临界值(即 $F < F_{0.05}$ 临界值)则认为样品是均匀的。

样品的均匀性检验结果见表2。检测项目的 *F* 实测值均小于 *F* 表列表临界值 $F_{0.05}(14,15) = 2.42$,所有检测项目的相对标准偏差(RSD)小于4%,在良好测试精度下,样品测试的标准偏差较小,说明样品均匀性良好。虽然太湖样品的无机磷和洞庭湖样品的磷灰石态磷的 *F* 值较小,但是这两种形态的相对标准偏差均小于4%,因为也认为这两种形态是均匀的。

表2 候选物样品均匀性检验结果

Table 2 The results of homogeneity test for candidate samples

样品	参数	全量磷	总磷	无机磷	有机磷	磷灰石态磷	非磷灰石态磷
太湖 候选物	x (mg/kg)	541	528	220	147	118	108
	s (%)	8.44	11.17	7.01	5.20	4.70	1.98
	RSD(%)	1.65	2.12	3.19	3.56	4.00	1.84
	<i>F</i>	2.38	0.92	0.47	1.03	1.96	0.60
洞庭湖 候选物	x (mg/kg)	806	768	324	228	101	260
	s (%)	11.23	12.42	4.48	5.30	2.07	9.80
	RSD(%)	1.39	1.62	1.38	2.32	2.04	3.76
	<i>F</i>	2.14	0.59	0.76	1.52	0.47	2.07

注: x 为含量平均值, s 为标准偏差,RSD为相对标准偏差,*F*为实测值,*F*表列表临界值 $F_{0.05}(14,15) = 2.42$ 。

3 稳定性检验

标准物质的稳定性是指在特定的时间和贮存条件下,标准物质的特性量值保持在规定范围内的能力。

本研究中2个候选物样品完成分装后,室温下(15℃)避光保存。稳定性检验中,2个候选物样品5种形态的特性量值的提取和测定方法同均匀性检验。2个候选物样品分别在2010年12月至2011年12月进行4次稳定性检查,结果见表3。获得的分析数据采用ISO导则35^[17]推荐的稳定性检验方法进行统计检验。由稳定性检验结果可知,采用ISO导则35推荐的方法计算得到的拟合直线斜率 b_1 均不显著 [$|b_1| < t_{0.05} \times s(b_1)$],因而未观测到不稳定性,表明在12个月的考察期内,2个候选物样品的特性量值均保持稳定。

为了验证本系列标准物质的稳定性,本课题组

又分别在2012年和2013年进行了两次验证实验,实验过程中用欧盟BCR 684作为质量监控,结果见表4。通过两次验证可知,该标准物质特性量值的含量没有明显变化,测量值均在规定的范围内,因此可以认定稳定性良好。本课题组以后还会对该系列标准物质进行跟踪监测,确保有效期内样品具有良好的稳定性。

表3 候选物样品稳定性检验结果

Table 3 The results of stability test for candidate samples

样品	检验日期	总磷	无机磷	有机磷	磷灰石态磷	非磷灰石态磷
太湖 候选物	2010年12月测定值(mg/kg)	438	247	141	104	115
	2011年2月测定值(mg/kg)	443	233	135	106	123
	2011年6月测定值(mg/kg)	433	225	142	108	123
	2011年12月测定值(mg/kg)	407	231	145	109	112
	平均值(mg/kg)	430	234	141	107	118
	标准偏差s(%)	16.204	9.141	4.388	2.297	5.220
	RSD(%)	3.767	3.910	3.122	2.146	4.420
	b_1	-2.85774	-1.09833	0.599683	0.16119	0.293571
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	3.345	4.054	1.741	0.816	6.840
洞庭湖 候选物	2010年12月测定值(mg/kg)	692	334	219	93	304
	2011年2月测定值(mg/kg)	696	328	220	97	308
	2011年6月测定值(mg/kg)	684	318	216	92	298
	2011年12月测定值(mg/kg)	685	325	230	98	280
	平均值(mg/kg)	689	326	221	95	297
	标准偏差s(%)	5.876	6.904	6.076	2.932	12.420
	RSD(%)	0.853	2.116	2.746	3.082	4.176
	b_1	-0.81179	-0.77909	0.873413	0.244286	-2.2331
	$t_{0.05} \times s(b_1)$	2.304	3.202	2.267	1.512	2.20

表4 稳定性验证结果

Table 4 The verification results of stability

样品	验证日期	各磷形态含量(mg/kg)				
		总磷	无机磷	有机磷	磷灰石态磷	非磷灰石态磷
太湖	2012年10月	429	219	145	111	144
候选物	2013年10月	422	232	148	119	137
洞庭湖	2012年10月	649	312	227	105	237
候选物	2013年10月	667	329	239	102	246
BCR 684	2012年10月	1338	1092	217	525	531
	2013年10月	1343	1133	221	531	542

4 标准物质定值

4.1 五种磷形态的提取方法

欧盟在研制BCR 684标准物质时采用的SMT方法^[8]是在比较了四种湖泊沉积物中磷形态提取方法的基础上建立的标准提取方法,该方法流程简单,重现性好,形态提取合理。因此本研究采用欧盟的SMT方法为湖泊沉积物中磷形态的提取方法,5种磷形态的提取方法如下(各步骤振荡频率均为180~190 r/min,振幅约20 mm)。

(1) 总磷的提取

准确称取 200 mg 样品于 10 mL 瓷坩埚中, 450℃煅烧 3 h, 样品冷却至室温, 转移到 50 mL 离心管中, 用单标线移液管加入 20 mL 3.5 mol/L 盐酸, 封闭离心管振荡 16 h, 2000 g 离心 15 min。上清液中磷的含量为总磷。

(2) 无机磷和有机磷的提取

准确称取 200 mg 样品到 50 mL 离心管中, 用单标线移液管移取 20 mL 的 1 mol/L 盐酸, 封闭离心管, 振荡 16 h, 2000 g 离心 15 min, 上清液中磷的含量为无机磷。加入 12 mL 去离子水洗涤离心管中的残渣, 振荡 5 min, 在 2000 g 离心 15 min, 去掉上清液, 重复洗涤一次, 在 80℃ 鼓风干燥箱中将样品干燥, 然后转移到瓷坩埚中, 在 450℃ 煅烧 3 h, 样品冷却至室温, 转移到 50 mL 离心管中, 用单标线移液管加入 20 mL 1 mol/L 盐酸, 封闭离心管振荡 16 h, 2000 g 离心 15 min。上清液中磷的含量为有机磷。

(3) 磷灰石态磷和非磷灰石态磷的提取

准确称取 200 mg 样品于 50 mL 离心管中, 用单标线移液管移取 20 mL 1 mol/L 氢氧化钠溶液, 样品封闭振荡 16 h, 2000 g 离心 15 min, 将上层清液倒入塑料瓶中, 用单标线移液管移 10 mL 上清液至 50 mL 离心管中, 加 4 mL 3.5 mol/L 盐酸, 封闭离心管, 振荡 20 s 后静置 16 h, 有棕色沉淀物出现并逐渐下沉, 200 g 离心 15 min, 测量上清液中磷的含量即为非磷灰石态磷。用 12 mL 1 mol/L 氯化钠溶液洗涤离心管中的残渣, 振荡 5 min, 2000 g 离心 15 min, 除去上清液, 重复洗一次, 用单标线移液管加入 20 mL 1 mol/L 盐酸, 封闭离心管振荡 16 h, 2000 g 离心 15 min。上清液中磷的含量为磷灰石态磷。

4.2 五种磷形态的定值方法

五个定值项目(总磷、无机磷、有机磷、磷灰石态磷、非磷灰石态磷)的提取液由钼锑抗分光光度法(COL)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定。

各形态磷的定值采用多个实验室联合定值, 由我国分析测试水平高、仪器设备先进, 并多次参加国内形态标准物质定值测试的 8 家实验室, 在统一作业指导书下协作完成。参加定值测试的 8 家实验室有: 国家地质实验测试中心, 沈阳地质调查中心, 国土资源部南京矿产资源监督检测中心, 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 国土资源部西安矿产资源监督检测中心, 国土资源部合肥矿产资源监督检测中心, 国土资源部武汉矿产资源监督检

测中心, 国土资源部哈尔滨矿产资源监督检测中心。

4.3 定值及数据统计

定值数据的统计处理以国家标准 JJF 1343—2012^[18] 为指导, 先对全部数据进行技术审核, 剔除方法原理上明显缺陷的数据组, 对有明显系统偏倚或精确度差的数据组提请测试实验室进行复查或予以剔除。以各协作定值单位提供的各形态平均值为统计单元, 离群值剔除采用 Grubbs 法和 Dixon 法, 8 家定值单位所有数据经检验均符合 Grubbs 法和 Dixon 法的检验要求, 所有数据均保留。因此, 本次定值的有效数据为 8 组, 参加计算的数据 8 组。用夏皮罗-威尔克法(Shapiro-Wilk)进行数据的正态检验, 所有测试数据组均满足正态性检验的要求, 数据组呈正态或近似正态分布。

4.4 标准值的确定和不确定度的计算

本系列标准物质定值项目的数据为正态或近似正态分布, 根据 JJG 1006—1994 的要求, 以算术平均值为最佳估计值。在各实验室合作定值中, 本课题组也购买了 BCR 684 标准物质作为质量监控。

标准物质的不确定度是标准物质的一个重要量值指标。由于形态标准物质的研制相比成分分析标准物质流程复杂, 受提取条件的影响较大, 因此本次研究充分考虑两个样品的均匀性、稳定性和定值所带来的不确定度^[19-21]。分别计算稳定性、均匀性和定值的各分量不确定度, 最后合成总不确定度, 保证该标准物质特性量值定值数据的准确性。

均匀性不确定度, 按照以下公式计算:

$$U_{\text{均}} = \sqrt{\frac{1}{n} (MS_1 - MS_2)}$$

式中, n 表示测定次数; MS_1 表示单元间方差; MS_2 表示单元内方差。

稳定性不确定度, 按照以下公式计算:

$$U_{\text{稳}} = s_{(\text{bt})} \times t$$

式中, $s_{(\text{bt})}$ 由 ISO 导则 35 给出的稳定性检验方法计算得到; t 表示最后一次稳定性实验的时间。

本次研究采用多家实验室协作定值, 定值产生的不确定度采用下式计算:

$$U_{\text{定}} = s / \sqrt{N}$$

最后合成总不确定度, 不确定度的修约采用只进不舍的方法。

$$U_{\text{总}} = \sqrt{U_{\text{均}}^2 + U_{\text{稳}}^2 + U_{\text{定}}^2}$$

表 5 列出了两个标准物质的不确定度计算结果以及 BCR 684 标准物质给出的不确定度。

表5 湖泊沉积物中磷形态标准物质认定值和总不确定度数据

Table 5 The certified values and total uncertainty of candidate samples

样品	项目	总磷	无机磷	有机磷	磷灰 石态磷	非磷灰 石态磷
太湖 样品	认定值(mg/kg)	417	239	138	112	126
	总不确定度 ($U_{\text{总}}$, mg/kg)	18	20	6	7	31
	有效测量组数(N)	8	8	8	8	8
洞庭湖 样品	认定值(mg/kg)	677	330	235	99	257
	总不确定度 ($U_{\text{总}}$, mg/kg)	35	17	13	7	40
	有效测量组数(N)	8	8	8	8	8
BCR 684	认定值(mg/kg)	1373	1113	209	536	550
	总不确定度 ($U_{\text{总}}$, mg/kg)	35	24	9	28	21
	有效测量组数(N)	12	13	13	14	15

5 结语

本文报道了国内首次研制的2个湖泊沉积物中磷形态标准物质的研制过程。严格按照国家《一级标准物质规范》和ISO导则35的要求执行,样品的采集和运输过程中避免外界的污染,样品的加工制备注重样品的稳定性和均匀性。标准物质的定值采用统一的提取方法进行,测定方法选用国家标准方法,定值单位是国内具有权威性的分析测试实验室,在定值过程中采用欧盟的BCR 684标准物质作为质量监控,确保了定值数据的准确。

本次研制的湖泊沉积物中磷形态标准物质具有良好的适用性和代表性,均匀性和稳定性良好,定值项目选择合理、量值准确,可应用于环境、地质、农业、地球化学等多个领域的沉积物的磷形态样品质量监控,填补了我国在该类别标准物质的研制空白。2013年被国家质量监督检验检疫总局批准为国家一级标准物质(编号GBW 07462、GBW 07463)。通过研制湖泊沉积物中磷形态标准物质,也为今后研制湖泊沉积物中氮形态标准物质等与水体富营养化关系密切的元素形态标准物质奠定了技术基础。

6 参考文献

- [1] 徐铁群,熊慧欣,赵秀兰.底泥磷的吸附和释放研究进展[J].重庆环境科学,2003,25(11):147-149.
- [2] 拓元蒙.滇池富营养化现状、趋势及其综合防治对策[J].云南环境科学,2002,21(1):35-37.
- [3] 陈琼.氮、磷对水华发生的影响[J].生物学通报,2006,41(5):12-14.
- [4] 杨柳,唐振,郝原芳.化学连续提取法对太湖沉积物中磷的各种形态测定[J].世界地质,2013,32(3):634-639.
- [5] Hwang A, Ji W, Khim J, Kweon B. The physico-chemical properties and leaching behaviors of phosphatic clay for immobilizing heavy metals [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(6):1141-1145.
- [6] Ruikai X, Rolf D. Report on Survey of Phosphorus in sediments at Saebyvannet [R]. Department of Chemistry of Oslo University, 2012:1-14.
- [7] Hoyle C. Phosphorus Cycling in Lake Brienz, Switzerland [R]. Switzerland: EAW AG, 2004:1-35.
- [8] 许春雪,袁建,王亚平,王苏明,代阿芳.沉积物中磷的赋存形态及磷形态顺序提取分析方法[J].岩矿测试,2011,30(6):785-794.
- [9] Ruban V, Pardo P, Rauret G. Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments—A synthesis of recent works [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 370(2):224-228.
- [10] Liu J Y, Wang H, Yang H J, Ma Y J, Cai O C. Detection of phosphorus species in sediments of artificial landscape lakes in China by fractionation and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157:49-56.
- [11] Ruban V, Rauret G. European commission BCR information report [R]. European Commission, 2001:1-25.
- [12] 朱广伟.太湖富营养化现状及原因分析[J].湖泊科学,2008,20(1):21-26.
- [13] 钟振宇,陈灿,万斯.洞庭湖污染状况及防治对策[J].湖南有色金属,2011,27(4):139-143.
- [14] 国家计量局. JJF 1006—94,一级标准物质技术规范[S].北京:中国计量出版社,1995.
- [15] 国家环保总局.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002:243-248.
- [16] AWWA, APHA, WPCE, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (18th edition) [R]. Washington D C: American Public Health Association, 1995:1023-1045.
- [17] ISO导则35标准物质/标准样品生产者能力认可准则[M].北京:中国合格评定认可委员会,2007:15-19.
- [18] 国家计量局. JJF 1343—2012,标准物质定值的通用原则及统计学原理[S].北京:中国计量出版社,2012:202-243.
- [19] 刘立译.量化分析测量不确定度指南[M].北京:中国计量出版社,2003:23-56.
- [20] 全浩.标准物质及其应用技术[M].北京:中国标准出版社,2003:78-103.
- [21] 鄭明才.地球化学标准物质标准值不确定度估算探讨[J].岩矿测试,2001,20(4):289-293.

Preparation of Phosphorus Speciation Reference Materials from Lake Sediments

YUAN Jian^{1,2}, WANG Ya-ping^{2*}, XU Chun-xue²

(1. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China;

2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: Eutrophication in water bodies has a close relationship with the phosphorus speciation in sediments. The European Union developed the first reference material for phosphorus speciation of sediments BCR 684 in 2000 in order to determine accurately the contents of phosphorus speciation in sediments. However, supplies of BCR 684 are now exhausted. Moreover, the reference material of BCR 684 was collected from a lake in Europe which does not match the type and conditions of pollution in sediments in China. To this end, two phosphorus speciation reference materials of lake sediments (serial numbers: GBW 07462 and GBW 07463) on the fundamental of BCR 684, which were collected from Tai Lake, Jiangsu province and Dongting Lake, Hunan province in China, have been developed. The reference material was prepared by being dried, ground, sterilized and aged. Homogeneity and stability tests were conducted according to the JJG 1006—1994 and ISO Guide 35. For the homogeneity test, the variance test *F* value of 15 subsamples was less than the threshold value. During one year, four analysis results showed that there were no significant statistical changes in stability. The stability of the samples was checked twice in 2012 and 2013. The results show that the stability of the two reference materials is perfectly matched. Collaboration with eight laboratories was adopted in order to obtain certified value and uncertainty calculations. Parameter for certified values includes total phosphorus, inorganic phosphorus, organic phosphorus, apatite phosphorus and non-apatite phosphorus. SMT was used as the extraction method and the determined methods are molybdenum antimony anti Spectrophotometry and ICP-AES. BCR 684 was used as the quality control. The certified values and uncertainty were obtained under the JJG 1006—1994 and ISO Guide 35. These reference materials represent sediments in lakes with high eutrophication in China. The advantages of good representation of the sampling area, reasonable proxy selection and accurate certification values deem the reference materials suitable for quality monitoring of phosphorus speciation in sediments in the fields of environment, geology, agriculture and geochemistry.

Key words: sediments; phosphorus; speciation reference materials; SMT method; Sb-Mo-Sc Spectrophotometry; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

《理化检验 – 化学分册》2015 年征订启事

《理化检验 – 化学分册》杂志创刊于 1963 年,系由上海材料研究所与机械工程学会理化检验分会联合主办的技术类刊物。主要报道材料的化学分析与仪器分析专业领域中的新方法、新技术、新设备以及国内外的研究方向。“面向生产、注重实用、反映动向、兼顾普及”是刊物的编辑方针,旨在最大限度地满足不同层次读者的需要。涉及的领域为机械、冶金、石油化工、环境科学、生命科学等。主要栏目有“试验与研究”、“工作简报”、“知识与经验介绍”、“综述”、“专题讲座”、“读者园地”、“信息与动态”等。

《理化检验 – 化学分册》为国内理化检验行业权威刊物,已被列为中文核心期刊、中国期刊方阵中双效期刊、中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库收录期刊、美国“CA 千种表”中国化学化工类核心期刊、英国皇家化学学会《分析文摘》(AA)及《质谱学通报(增补)》(MPBS)收录期刊、中国学术期刊(光盘版)和中国期刊网全文数据库收录期刊。本刊为月刊,大 16 开本,每月 18 日出版,由邮局征订向国内外公开发行,邮发代号:4-182,每册定价:15.00 元,全年 12 期共 180.00 元。

本刊已于 2006 年 12 月开通网上远程投稿系统,欢迎大家登录 www.mat-test.com 进行网上投稿。欲订阅本刊的单位与个人,请尽快到当地邮政局(所)办理订阅手续,切勿贻误。

本刊地址:上海市邯郸路 99 号;邮编:200437;电话:021-65556775-263,021-55882970;传真:021-65544911;

E-mail:hx@mat-test.com