

文章编号: 0254-5357(2013)05-0767-08

河流沉积物多环芳烃标准样品的制备与定值

房丽萍¹, 吴忠祥^{2*}, 王 伟¹, 宋祥梅¹, 封跃鹏¹, 田 衍¹, 王晓燕³

(1. 环境保护部标准样品研究所, 北京 100029; 2. 国家环境分析测试中心, 北京 100029;
3. 哈尔滨市环境监测中心站, 黑龙江 哈尔滨 150076)

摘要: 多环芳烃环境标准样品是保证多环芳烃环境监测和污染调查数据可靠性以及不同实验室间分析数据可比性必不可少的计量工具。美国 NIST、欧盟 IRMM、英国 LGC 等研究机构已有沉积物多环芳烃环境标准样品, 但浓度水平大部分集中在 mg/kg 浓度水平, 与我国当前的污染水平存在一定差距, 难以满足痕量分析($\mu\text{g/kg}$)质量保证与质量控制的要求。而我国受天然基体标准样品制备技术和定值分析技术的制约, 尚没有研制沉积物多环芳烃环境标准样品。本文研制了适合我国多环芳烃环境监测和科学研究需要的河流沉积物标准样品。沉积物样品采

集自松花江哈尔滨段流域, 经过自然阴干、研磨、筛分、混匀和灭菌等加工处理, 分层随机抽取 15 瓶样品对 16 种多环芳烃进行均匀性研究, 结果表明样品均匀性良好。在 30℃ 避光保存条件下, 采用线性模型进行稳定性研究, 标准样品在 16 个月稳定性检验期间未发现不稳定变化趋势。11 家实验室对该河流沉积物标准样品采用气相色谱-质谱法和液相色谱法进行联合定值, 经统计分析处理评定出 14 种多环芳烃的标准值和不确定度, 并给出 2 种多环芳烃的参考值, 特性量值在 6.9 ~ 158 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 不确定度在 1.5 ~ 25 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 可以满足多环芳烃痕量分析质量保证与质量控制的要求。该标准样品被批准为国家标准样品, 填补了国内此类标准样品和标准物质空白, 已成功应用于土壤和沉积物样品中多环芳烃的监测, 可为进一步开展有机污染物环境基体标准样品研制提供参考和借鉴。

关键词: 沉积物; 多环芳烃; 标准样品; 定值; 不确定度

中图分类号: O625.1; TQ421.31

文献标识码: A



多环芳烃(PAHs)是一类存在于环境中的有机污染物, 也是最早被发现和研究的化学致癌物之一, 主要来源于煤、石油、木材、烟草、有机高分子化合物等有机物的不完全燃烧。PAHs 具有低溶解性和疏水性, 会强烈地分配于非水相中, 常吸附在颗粒物上, 水环境中沉积物是其主要的环境归宿^[1-2]。因此, 水系沉积物中 PAHs 的监测和研究在国内已经广泛开展起来。由于沉积物样品基质的复杂性, 因此, 要想获得准确可靠的分析测试数据和保证不同实验室间数据的可比性, 来源于实际环境样品的沉积物基质标准样品是开展环境监测和科学研究质量控制必不可少的标准量具^[3-4]。沉积物 PAHs 环境

标准样品是具有足够均匀性、稳定性并充分确定了 PAHs 特性量值的材料, 是开展沉积物 PAHs 环境监测与污染调查研究等必须具备的技术条件, 是保证沉积物 PAHs 环境监测和科学研究数据量值准确可比的技术工具, 主要用于 PAHs 环境监测工作中校准仪器、方法验证、量值溯源和质量控制与保证, 是环境保护标准体系中重要的实物标准。

1 国内外沉积物标准样品的研制情况

近年来, 许多发达国家的研究机构都在积极开展沉积物标准样品的研制工作, 如美国国家标准与技术研究院(NIST)^[5-10]、欧盟标准样品与测量研究

收稿日期: 2013-03-26; 接受日期: 2013-04-12

基金项目: 国家环境保护部公益性行业科研专项基金项目(200709043)

作者简介: 房丽萍, 高级工程师, 主要从事国家环境标准样品研制工作。E-mail: fang.liping@ierm.com.cn。

院 (IRMM)^[11-13]、英国政府化学实验室 (LGC)^[14]、日本国家计量研究院 (NMIJ)^[15-16] 相继研制了沉积物 PAHs 标准样品, 涉及海洋、河流、湖泊、河口、港口等各类沉积物, 详细信息参见表 1。

表 1 显示, 国外已经研制了用于沉积物和土壤中 PAHs 分析的沉积物标准样品, 而我国此前尚未研制沉积物多环芳烃标准样品和标准物质, 此类标准样品完全依赖于国外进口。国外环境质控标准样品的价格成为发展中国家开展环境监测质量控制的一大障碍, 例如美国 NIST 的 SRM - 1941b 售价目前高达 ¥10000, 而且限制出口; NIST 的 SRM - 1944

也限制出口, 我国目前难以购买。除了价格因素和出口限制以外, 国外基体类标准样品的定值组分的浓度水平和基体性质与我国环境监测需求存在一定差异。例如, 日本 NMIJ 在 2009 年研制的 CRM 7307 - a 湖泊沉积物标准样品的含量水平在 μg/kg 级别, 其他沉积物标准样品因研制时间较早和当时的污染水平等原因, 其含量水平都是在 mg/kg 级别, 难以满足当前痕量浓度水平检测质控需求。因此, 研制满足我国当前 PAHs 环境监测和科学研究质控需求的沉积物 PAHs 标准样品具有重要科学和经济价值。

表 1 国外沉积物多环芳烃标准样品研制情况

Table 1 CRMs for PAHs in sediment

机构	名称	基质	计量单位	定值组分(标准值 ± 不确定度)
NIST (美国)	SRM - 1941b	港口沉积物	μg/kg	萘(848 ± 95), 芴(85 ± 15), 菲(406 ± 44), 蒽(184 ± 18), 3 - 甲基菲(105 ± 13), 2 - 甲基菲(128 ± 14), 1 - 甲基菲(73.2 ± 5.9), 荧蒽(651 ± 50), 芘(581 ± 39), 苯并[a]蒽(335 ± 25), 蒾(291 ± 31), 苯并菲(108 ± 5), 苯并[b]荧蒽(453 ± 21), 苯并[k]荧蒽(225 ± 18), 苯并[e]芘(325 ± 25), 苯并[a]芘(358 ± 17), 芴(397 ± 45), 苯并[g,h,i]芴(307 ± 45), 茚并[1,2,3 - cd]芘(341 ± 57), 二苯并[a,j]蒽(48.9 ± 4.6), 二苯并[a,c]蒽(36.7 ± 5.2), 二苯并[a,h]蒽(53 ± 10), 苯并[b]蒾(53 ± 12), 苯并[a]蒾(46.6 ± 4.7)
	SRM - 1944	海洋沉积物	mg/kg	萘(1.65 ± 0.31), 菲(5.27 ± 0.22), 蒽(1.77 ± 0.33), 荧蒽(8.92 ± 0.32), 芘(9.70 ± 0.42), 苯并[c]菲(0.76 ± 0.10), 苯并[a]蒽(4.72 ± 0.11), 蒾(4.86 ± 0.10), 苯并菲(1.04 ± 0.27), 苯并[b]荧蒽(3.87 ± 0.42), 苯并[j]荧蒽(2.09 ± 0.44), 苯并[k]荧蒽(2.30 ± 0.20), 苯并[a]荧蒽(0.78 ± 0.12), 苯并[e]芘(3.28 ± 0.11), 苯并[a]芘(4.30 ± 0.13), 芴(1.17 ± 0.24), 苯并[g,h,i]芴(2.84 ± 0.10), 茚并[1,2,3 - cd]芘(2.78 ± 0.10), 二苯并[a,j]蒽(0.500 ± 0.044), 二苯并[a,c]蒽(0.335 ± 0.013), 二苯并[a,h]蒽(0.424 ± 0.069), 二苯并[b,h]菲(0.288 ± 0.026), 苯并[b]蒾(0.63 ± 0.10), 苯并[a]蒾(0.518 ± 0.093)
IRMM (欧盟)	BCR - 535	淡水港口沉积物	mg/kg	芘(2.52 ± 0.18), 苯并[a]蒽(1.54 ± 0.10), 苯并[a]芘(1.16 ± 0.10), 苯并[e]芘(1.86 ± 0.13), 苯并[b]荧蒽(2.29 ± 0.15), 苯并[k]荧蒽(1.09 ± 0.15), 茚并[1,2,3 - cd]芘(1.56 ± 0.14)
LGC (英国)	LGC6188	河流沉积物	mg/kg	萘(0.22 ± 0.11), 芴(0.1), 二氢芴(0.07 ± 0.02), 芴(0.12 ± 0.04), 菲(1.04 ± 0.30), 蒽(0.36 ± 0.11), 荧蒽(1.79 ± 0.35), 芘(1.48 ± 0.50), 蒾(0.83 ± 0.16), 苯并[a]蒽(0.83 ± 0.18), 苯并[b]荧蒽(0.82 ± 0.19), 苯并[k]荧蒽(0.50 ± 0.08), 苯并[a]芘(0.65 ± 0.14), 二苯并[a,h]蒽(0.13 ± 0.05), 茚并[1,2,3 - cd]芘(0.37 ± 0.14), 苯并[g,h,i]芴(0.36 ± 0.13)
NMIJ (日本)	CRM 7307 - a	湖泊沉积物	μg/kg	芴(5.98 ± 1.08), 菲(24.46 ± 3.96), 蒽(3.59 ± 1.14), 荧蒽(25.11 ± 2.52), 芘(22.24 ± 3.54), 苯并[c]菲(3.21 ± 0.19), 苯并[a]蒽(7.15 ± 0.92), 蒾(8.39 ± 0.74), 苯并[b]荧蒽(24.87 ± 7.72), 苯并[k]荧蒽(5.28 ± 1.46), 苯并[j]荧蒽(7.00 ± 2.76), 苯并[a]荧蒽(1.56 ± 0.70), 苯并[e]芘(9.73 ± 2.70), 苯并[a]芘(4.57 ± 0.53), 芴(2.08 × 10 ³ ± 0.58 × 10 ³), 茚并[1,2,3 - cd]芘(5.61 ± 2.13), 苯并[g,h,i]芴(6.76 ± 1.89), 二苯并[a,h]蒽(0.92 ± 0.44)

松花江是中国东北最大的河流之一^[17],松花江水中有机物种类繁多,已筛选出的优先控制污染物有 28 类,其中多环芳烃是一类重要的污染物^[18]。而且哈尔滨段是人口密集、工农业发展水平较高的地区,是环境监测部门监测的重点区域。因此,选择松花江哈尔滨段作为本项标准样品的采集区域有较高的代表性。本研究项目对松花江哈尔滨段水系沉积物环境标准样品中的 16 种多环芳烃和 21 个无机元素进行了定值,均匀性检验、稳定性检验和定值等研制过程按照 GB/T 15000. 3—2008^[19]和 HJ/T 173—2005^[20]技术要求进行。本文介绍多环芳烃研究工作,无机元素的相关研究工作参见文献[21]。

2 实验部分

2.1 仪器

Agilent 6890GC/5973N MS 气相色谱 - 质谱联用仪(美国 Agilent 公司)。

万分之一电子分析天平(AE240,瑞士 Mettler - Toledo 公司);索氏提取器(250 mL);层析柱(内径 10 mm、长 30 cm);氮吹仪(美国 Organomation Assoc 公司)。

2.2 标准和主要试剂

16 种多环芳烃混合标准溶液(47543 - U, 2000 $\mu\text{g/mL}$, 美国 Supelco 公司);7 种氘代同位素标记多环芳烃替代内标标准溶液(用作回收率指示物, ES - 2044, 200 $\mu\text{g/mL}$, 美国 Cambridge 公司),包括:氘代萘 - d_8 、氘代茚 - d_8 、氘代菲 - d_{10} 、氘代荧蒽 - d_{10} 、氘代芘 - d_{10} 、氘代苯并[a]芘 - d_{12} 、氘代苯并[g,h,i]芘 - d_{12} ;内标标准溶液: C_{13} - 六氯苯(100 $\mu\text{g/mL}$, 环保部标准样品研究所)和 D_{12} - 苯并[a]蒽(200 $\mu\text{g/mL}$, 美国 Cambridge 公司);质量控制用沉积物标准样品:美国 NIST 沉积物有证标准样品(SRM 1941b, SRM 1944)。

正己烷、二氯甲烷(均为农残级,美国 J. T. Baker 公司);无水硫酸钠(优级纯,天津市津科精细化工研究所):将硫酸钠装入层析柱内,用 2 倍柱体积的二氯甲烷和正己烷洗涤后,风干过夜,110℃烘箱中烘干 12 h,最后将其保存于干燥器中备用。

活化硅胶(60 目,德国 Merck 公司):将硅胶装入大玻璃层析柱中,用 2 倍柱体积的甲醇和二氯甲烷洗涤,氮吹至干,30℃烘干 12 h,110℃烘箱中干燥,过夜,最后装入试剂瓶中密封,保存于干燥器中备用。

2.3 样品采集与制备

采用抓斗式采泥器在松花江哈尔滨段采集表层沉积物样品约 400 kg,置于室内自然阴干,捡除螺、贝壳等异物,研磨后依次过 60、80、100 目筛,将筛后所得 100 目样品在混匀机中混匀,并进行均匀性初检,初检合格后将样品分装于带有聚四氟乙烯密封内盖、洁净的棕色样品瓶中。每瓶装样量不少于 40 g,共计分装约 1360 瓶。为了保证沉积物标准样品能长期稳定保存,对分装完成的标准样品采用放射性同位素⁶⁰Co 辐照(辐照剂量 20 kGy)进行灭菌处理。同时,对样品的水分和总有机碳含量进行了测定,结果分别为 1.8% 和 1.3%。

2.4 多环芳烃分析

2.4.1 样品提取

称取 5.0 g 沉积物样品,加入 7 种各 100 ng 氘代多环芳烃混标,拌匀,平衡 1 h。加入适量无水硫酸钠,用 200 mL 二氯甲烷和正己烷混合溶剂(体积比 1 : 1)索氏提取 24 h(索氏提取器预先用溶剂索氏仪器 7 h),待冷却后将提取液用旋转蒸发仪浓缩至 1 ~ 2 mL。

2.4.2 硅胶柱净化

在 300 mm $\times$ 10 mm 层析柱内用湿法装填 7 g 硅胶和 10 mm 无水硫酸钠,用 70 mL 正己烷预淋洗,在正己烷液面刚到无水硫酸钠层上表面时,加入浓缩样品。用 20 mL 正己烷淋洗,弃去,再用 50 mL 正己烷和二氯甲烷混合溶剂(体积比 7 : 3)洗脱,收集洗脱液,旋转蒸发至少量,转入 K - D 管,氮吹至约 0.8 mL,加入 100 μL 内标(C_{13} - 六氯苯和 D_{12} - 苯并[a]蒽),正己烷定容至 1 mL,备 GC - MS 分析。

2.4.3 气相色谱 - 质谱联用仪分析条件

色谱柱:DB - 5MS(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm);升温程序:80℃保持 1 min,以 20℃/min 升至 170℃,保持 3 min;再以 5℃/min 升至 200℃,保持 3 min;最后以 2.5℃/min 升至 280℃,保持 2 min。进样口温度 310℃;不分流进样;进样量 1 μL ;电子轰击离子源(EI),电子能量为 70 eV;离子源温度 230℃;传输线温度 280℃;溶剂延迟 4 min;选择离子监测模式(SIM)。定性方法采用保留时间和离子丰度比,内标法定量。

3 结果与讨论

3.1 采样地点的选择

在原料样品采集之前,首先根据历史监测数据,在松花江流域实施了 5 个点位的多环芳烃预采样分

析,结果发现在阿什河口(城镇生活污水,E:126°42';N:45°49')和九站公园(水运码头,E:126°35';N:45°46')附近水域采集的沉积物符合标准样品制备要求。以最终干重计,在九站公园采集约 55 kg 样品,在阿什河口采集约 25 kg 样品,干燥、筛分后混匀制样,含量水平在 μg/kg 级别,满足预期要求。

3.2 干燥方式的选择

考察了冷冻干燥和自然阴干 2 种干燥方式对沉积物样品中 PAHs 含量测试结果的影响,结果表明 2 种干燥方式对单个 PAHs 含量有一定影响,但从 PAHs 总量来看,两种干燥方式没有明显差异,考虑到制备样品量较大的特点,选择自然阴干的方式进行干燥。

3.3 均匀性检验

分层随机抽取 15 瓶,每瓶样品各抽取 3 份子样,每个子样为 5.0 g,每个子样单独进行样品前处理和仪器分析,分析测试过程中采用随机顺序重复测量均匀性检验样品的方法来尽量减少仪器漂移对均匀性研究的影响。

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水平很好,瓶间均方($MS_{\text{间}}$)远大于瓶内均方($MS_{\text{内}}$),瓶间均匀性标准不确定度评价公式为:

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MS_{\text{间}} - MS_{\text{内}}}{n}}$$
 (1)

在均匀性检测分析方法的重复性欠佳的情况

下,即当 $MS_{\text{间}}$ 接近或小于 $MS_{\text{内}}$ 时,采用下式估计瓶间均匀性标准不确定度。

$$u_{bb}' = \sqrt{\frac{MS_{\text{内}}}{n}} \sqrt{2/v_{\text{内}}}$$
 (2)

式中, n 为每个样品平行测定次数; v 为自由度。

通过比较 u_{bb} 和均匀性检验分析方法重复性标准偏差(s_r)的大小对标准样品的均匀性进行评估:当 u_{bb} (或 u_{bb}') 远小于 s_r 时,标准样品均匀, u_{bb} 在标准样品总不确定合成中可忽略不计;当 u_{bb} (或 u_{bb}') 与 s_r 相当时,标准样品基本均匀, u_{bb} 应计入标准样品总不确定度合成中;当 u_{bb} (或 u_{bb}') 远大于 s_r 时,标准样品均匀性较差或不均匀,需要对标准样品重新进行均匀化处理。

本标准样品对全部 16 种 PAHs 进行了均匀性检验,由均匀性分析测试及评价结果(见表 2)可见:标准样品瓶间均匀性相对不确定度均远小于或小于均匀性检验分析方法重复性相对标准偏差(s_r),表明该样品具有良好均匀性。

3.4 稳定性检验

根据美国 NIST 对 SRM1944 稳定性研究结果,在温度不超过 30℃ 避光环境下此类标准样品至少能稳定保存 10 年。因此,本研究主要考察了沉积物标准样品在阴凉干燥室温(不超过 30℃)贮存条件下的长期稳定性。在分装灭菌完成后的 0 月、4 个月、8 个月、12 个月、16 个月对标准样品的稳定性进行检验。在每个时间点从库存样品中随机抽取 3 瓶

表 2 标准样品均匀性检验结果

Table 2 Homogeneity tests of the reference material

特性名称	总均值 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	总 RSD/%	相对偏差 $s_r/\%$	相对不确定度 $u_{bb}/\%$	相对不确定度 $u_{bb}'/\%$	检验结果
萘	68.5	6.0	7.2	4.3	2.1	均匀
苣	10.1	4.1	3.1	3.7	0.9	均匀
二氢苣	10.7	2.3	2.9	1.6	0.9	均匀
芴	26.5	2.6	4.6	—	1.4	均匀
菲	163.6	2.6	3.2	1.8	1.0	均匀
蒽	22.7	3.2	4.0	2.2	1.2	均匀
荧蒽	139.2	2.9	4.9	0.3	1.4	均匀
䓛	112.8	3.9	4.5	2.9	1.3	均匀
苯并[a]蒽	35.0	2.7	3.9	1.5	1.2	均匀
䓞	50.6	3.1	3.1	2.5	0.9	均匀
苯并[b]荧蒽	45.8	3.8	5.7	1.9	1.7	均匀
苯并[k]荧蒽	21.7	4.2	6.9	1.3	2.0	均匀
苯并[a]䓛	30.9	4.5	4.2	3.8	1.2	均匀
䓞并[1,2,3-cd]䓛	34.1	6.3	7.6	4.8	2.2	均匀
二苯并[a,h]蒽	9.9	4.0	6.4	1.5	1.9	均匀
苯并[g,h,i]䓞	37.8	5.1	6.6	3.5	1.9	均匀

样品,每瓶样品平行分析 2 次,并以 3 瓶样品的总平均值为该时间点特性值稳定性检验结果。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。 t 计算值(t_{cal})为 $t_{\text{cal}} = |b_1|/s_{b_1}$,长期稳定性不确定度估计值(u_{lis})为 $u_{\text{lis}} = s_{b_1} \times t$,其中 t 为稳定性检验持续的时间。

通过比较 t 计算值(t_{cal})与 t 检验临界值($t_{\text{临界}}$)的大小评估抽检特性。当 $t_{\text{cal}} < t_{\text{临界}}$ 或 $t_{\text{cal}} = t_{\text{临界}}$ 时,可认为抽检特性在检验期间是稳定的;当 $t_{\text{cal}} > t_{\text{临界}}$ 时,则认为抽检特性在检验期间存在不稳定的可能性。稳定性检验结果见表 3。通过计算,除萘以外,各组分的 t_{cal} 值在 0.12~1.56 之间,小于 95% 置信水平的 $t_{0.95,3}$ 临界值 3.18,萘的 t_{cal} 值为 4.23,小于 99% 的置信水平 $t_{0.99,3}$ 临界值 5.84,这可能与萘的浓度水平偏低,分析测试再现性欠佳有关。总体来讲,标准样品在 16 个月的研究期间内稳定性良好,本研制单位将持续对该标准样品的稳定性进行定期监测。

表 3 标准样品稳定性检验结果

Table 3 Stability tests of the reference material

多环芳烃	总均值 $w/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	RSD/%	b_0	b_1	s_{b_1}	t_{cal}	相对不确定度 $u_{\text{lis}}/\%$
蒽	58.6	13.3	64.0	-0.682	0.594	1.15	16.2
萘	9.3	18.7	7.3	0.254	0.06	4.23	10.3
二氢萘	8.7	18.6	7.3	0.171	0.11	1.56	20.2
芴	25.8	6.9	24.8	0.120	0.15	0.82	9.1
菲	164.9	4.4	164.2	0.089	0.658	0.14	6.4
蒽	23.2	5.9	22.0	0.156	0.088	1.77	6.1
荧蒽	134.0	4.5	137.1	-0.389	0.505	0.77	6.0
芘	106.3	6.2	109.6	-0.406	0.554	0.73	8.3
苯并[a]蒽	38.9	9.6	35.9	0.375	0.263	1.43	10.8
蒽	49.7	10.9	51.1	-0.178	0.482	0.37	15.5
苯并[b]荧蒽	47.7	5.7	48.3	-0.080	0.242	0.33	8.1
苯并[k]荧蒽	23.2	11.0	22.4	0.095	0.225	0.42	15.6
苯并[a]芘	30.5	7.7	29.5	0.119	0.204	0.59	10.7
茚并[1.2.3-cd]芘	34.0	6.3	35.1	-0.144	0.176	0.82	8.3
二苯并[a,h]蒽	8.2	24.0	7.2	0.130	0.164	0.79	31.8
苯并[g,h,i]芘	33.7	12.7	32.5	0.153	0.382	0.40	18.1
Σ16PAHs	796.7	2.7	798.6	-0.228	1.98	0.12	4.0

注:置信概率 95%、自由度 3 的 t 检验临界值为 $t_{0.95,3} = 3.18$;置信概率 99%、自由度 3 的 t 检验临界值为 $t_{0.99,3} = 5.84$ 。

3.5 协作定值与不确定度评定

3.5.1 定值方法

沉积物标准样品采用多个实验室协作测定方式定值,参加定值实验室有 11 家。为了保证参加实验室所采用的定值分析方法具有可比性,在标准样品正式定值之前专门开展了 2 轮次的实验室间比对实

验,并要求参加定值的实验室进行质量控制。为了消除苯并[j]荧蒽对苯并[b]荧蒽和苯并[k]荧蒽准确测定的影响,还专门为参加实验室提供了苯并[j]荧蒽标样对色谱分离效果进行确认。参加实验室定值分析 PAHs 采用的提取方法有:索氏提取、自动索氏提取和加速溶剂萃取,净化方法有硅胶柱净化、弗罗里土柱净化和凝胶渗透色谱净化,仪器分析方法有气相色谱/质谱法和高效液相色谱法,采用的色谱柱有 HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)、DB-1MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)、Waters PAH C18 专用色谱柱(250 mm×4.6 mm×5 μm)、Zorbax Eclipse PAH 专用色谱柱(100 mm×4.6 mm×1.8 μm)、Waters Acquity UPLC BEH RP18 色谱柱(150 mm×2.1 mm×1.7 μm)。

每个实验室对随机抽取的 6 瓶样品进行定值分析,每瓶测定 3 次,取其测定均值代表一个数据,每个实验室提供 6 个独立数据。

3.5.2 数据处理方法

对获得的数据采用分别采用 Grubbs、Cochran 和 Dixon 准则进行检验,对检验查得的歧离值或离群值,经专家小组讨论后决定其取舍。原则上经 Grubbs 准则查得的统计离群值一般只标注,但不舍去;经 Cochran 准则查得的可疑值和离群值,如其相对标准偏差≤15%,原则上将不予剔除,而是参与统计计算;经 Dixon 准则查得的统计离群值均全部予以剔除,最终要求有效数据组数不少于 8 组。以剔除异常值的总平均值为标准值。

3.5.3 不确定度评估

采用 GB/T 15000.3—2008/ISO Guide 35:2006 推荐的不确定度基本模型对特性量值不确定度进行分析,主要考虑协作测定的不确定度分量(u_{char})、瓶间不均匀性不确定度分量(u_{bb})和长期不稳定性不确定度分量(u_{lis}),沉积物标准样品不确定度计算公式为: $u_{\text{c}} = \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{lis}}^2}$ (式中,标准样品定值的不确定度 $u_{\text{char}} = \frac{s}{\sqrt{p}}$, s 为总均值标准偏差, p 为参加统计的有效数据组数)。

4 定值结果

按以下原则评定沉积物标准样品的特性量值:协作测定有效数据组在 8 组及 8 组以上、相对扩展不确定度小于 30% 时,特性值以标准值和总不确定度给出,标准值为协作测定总均值,总不确定度为扩展不确定度,扩展因子(k)等于 3;否则,特性量值只

给出参考值,参考值为协作测定总均值。沉积物标准样品的特性量值评定结果列于表 4,其中萘和苯并[g,h,i]芘为参考值。

表 4 沉积物标准样品量值评定结果
Table 4 Certified and reference values for 16 PAHs in sediment environmental reference materials

特性量值	计量单位	标准值	总不确定度 ($k=3$)
萘	μg/kg	58	17
萘	μg/kg	8.9	3.6
二氢萘	μg/kg	8.4	1.6
芴	μg/kg	21.8	4.5
菲	μg/kg	158	25
蒽	μg/kg	19.4	3.9
荧蒽	μg/kg	119	19
芘	μg/kg	101	20
苯并[a]蒽	μg/kg	39.3	7.1
蒎	μg/kg	47.8	8.7
苯并[b]荧蒽	μg/kg	51.3	8.0
苯并[k]荧蒽	μg/kg	20.1	3.4
苯并[a]芘	μg/kg	30.5	5.6
茚并[1,2,3-cd]芘	μg/kg	32.9	6.7
二苯并[a,h]蒽	μg/kg	6.9	1.5
苯并[g,h,i]芘	μg/kg	39	13

5 结语

研制完成的河流沉积物中 16 种多环芳烃环境基体标准样品完全来源于实际环境样品,未进行目标组分种类和浓度的添加,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地一致性,对分析方法验证、分析测试过程质量控制和实验室能力评价工作提供了更好的实物计量支持,尤其适用于较低浓度水平(μg/kg 级别)沉积物和土壤中多环芳烃分析的质量控制。研制过程严格按照 GB/T 15000.3—2008/ISO Guide 35: 2006 技术规范要求对全部特性量值进行了均匀性和稳定性检验,检验结果表明均匀性良好,在为期 16 个月的稳定性检验期内,未见显著性不稳定变化趋势。组织 11 家协作实验室开展了沉积物标准样品的协作定值分析研究,采用不同分析方法完成了对 16 种优先控制多环芳烃的量值评定,共评定标准值 14 项、参考值 2 项,浓度水平在 μg/kg 级别,定值总不确定度小于 30%。

此环境标准样品研制成功填补了我国多环芳烃环境基体标准样品空白,该环境标准样品已于 2011 年 12 月被国家质量监督检验检疫总局批准为国家标准样品(编号为:GSB 07-2784-2011)。

致谢:国家环境分析测试中心、国家地质实验测试中心、中国科学院生态环境研究中心、南京市环境监测中心站、上海市环境监测中心、天津市环境监测中心、江苏省环境监测中心、浙江省环境监测中心、哈尔滨市环境监测中心站、杭州市环境监测中心站等 11 家协作实验室参加了该标准样品的联合定值,水系沉积物样品采集由哈尔滨市环境监测中心站协助完成,在此一并表示感谢!

6 参考文献

[1] 陆继龙,蔡波,郝立波,白荣杰,孙素梅,王大勇. 第二松花江中下游河段底泥中多环芳烃的初步研究[J]. 岩矿测试, 2007, 26(4): 325-327.

[2] 申进朝,多克辛,王伟,陈纯,夏新. 土壤中 16 种多环芳烃测定的准确度控制指标研究[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(12): 142-145.

[3] Namiesnik J, Zygmunt B. Role of reference materials in analysis of environmental pollutants [J]. *The Science of the Total Environment*, 1999, 228: 243-257.

[4] Ulberth F. Certified reference materials for inorganic and organic contaminants in environmental matrices [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 386: 1121-1136.

[5] Certification of Analysis. SRM 1944: New York/New Jersey Waterway Sediment [R]. National Institute of Standards and Technology, 1999.

[6] Certification of Analysis. SRM 1941b: Organic in Marine Sediment [R]. National Institute of Standards and Technology. 2004.

[7] Certificate of Analysis. SRM 1944: PAHs in New York/New Jersey Waterway Sediment, National Institute of Standards and Technology, Certificate Revision History: 22 December 2008 (Extension of Certification Period) [R]. 1999.

[8] Schantz M M, Jr Benner B A, Hays M J, Kelly W R, Jr Vocke R D, Demiralp R D, Greenberg R R, Schiller S B, Lauenstein G G, Wise S A. Certification of standard reference material (SRM) 1941a, Organics in marine sediment [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1995, 352: 166-173.

[9] Wise S A, Schantz M M, Benner B A, Hays M J, Schiller S B. Certification of polycyclic aromatic hydrocarbons in a marine sediment standard reference material [J]. *Analytical Chemistry*, 1995, 67: 1171-1178.

[10] Wise S A, Poster D L, Schantz M M, Kucklick J R, Sander L C, de Alda M L, Schubert P S, Parris R M,

- Porter B J. Two new marine sediment standard reference materials (SRMs) for the determination of organic contaminants [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 378: 1251 – 1264.
- [11] Wegener J W M, Maier E A, Kramer G N, Cofino W P. 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 17795 EN[R]. Commission of the European Communities; Community Bureau of Reference, Brussels. 1997.
- [12] Wegener J W M, Cofino W P, Maier E A, Kramer G N. 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.
- [13] de Voogt P, Maier E A, Kramer G N, Chollot A. 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 a Dried Contaminated Industrial Soil CRM 524, EUR 16933 EN [R]. Commission of the European Communities; Community Bureau of Reference, Brussels. 1996.
- [14] LGC 6188. Statement of Measurement. River Sediment-PAHs [R]. LGC, 2000.
- [15] Itoh N, Aoyagi Y, Takatsu A, Yarita T. 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.
- [16] Yarita T, Takatsu A, Inagaki K, Numata M, Chiba K, Okamoto K. Matrix certified reference materials for environmental monitoring from the National Metrology Institute of Japan (NMIJ) [J]. *Accreditation and Quality Assurance*, 2007, 12: 156 – 160.
- [17] 聂海峰,李括,彭敏,刘飞,杨柯. 松花江底积物中多环芳烃生态风险评价[J]. 中国地质, 2011, 38(4): 1102 – 1110.
- [18] 王东辉. 松花江水体中多环芳烃类污染物的污染研究[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(9): 69 – 70, 73.
- [19] GB/T 15000.3—2008/ISO Guide 35: 2006, 标准样品工作导则(3) 标准样品定值的一般原则和统计方法[S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
- [20] HJ/T 173—2005, 环境标准样品研复制技术规范[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2005.
- [21] 田衍,吴忠祥,张萍,邢小茹. 松花江哈尔滨水系沉积物中无机元素环境标准样品的研制[J]. 岩矿测试, 2012, 31(2): 338 – 341.

Preparation and Certification of River Sediment Reference Material for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

FANG Li-ping¹, WU Zhong-xiang^{2*}, WANG Wei¹, SONG Xiang-mei¹, FENG Yue-peng¹,
TIAN Kan¹, WANG Xiao-yan³

(1. Institute for Environmental Reference Materials of Ministry of Environmental Protection, Beijing 100029, China;

2. National Research Center for Environment Analysis and Measurement, Beijing 100029, China;

3. Harbin Environmental Monitoring Center Station, Harbin 150076, China)

Abstract: Matrix-type certified reference materials (CRMs) prepared from real environmental samples are used to ensure the reliability of environmental analyses and the comparability of results from different laboratories. Internationally, the National Institute of Standards and Technology (NIST) in the USA, the Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) of the Joint Research Centre (JRC) in the European Union, and the UK Laboratory of the Government Chemist (LGC) have developed sediment CRMs for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Although some matrix-type CRMs are available for the quantification of PAHs in sediment and soils, their PAH contamination is mostly at the mg/kg level. Thus, they are not suitable for the QA of analyses of PAHs at the $\mu\text{g/kg}$ level. In China, by restricting preparative techniques and value-assignment techniques of natural matrix CRMs, no CRMs of PAHs in sediment have been developed. Therefore, based on the foreign research experience, CRMs of PAHs in river sediment have been developed for Chinese environmental monitoring and scientific research. A method for developing CRMs of PAHs in sediment is described in this paper. Sediment sample was collected from Songhua River, and air-dried, ground, homogenized and sterilized. A good homogeneity was obtained by the testing for 16 kinds of PAHs from 15 units selected by a random stratified scheme covering the whole batch, and 3 sub-samples were analyzed in each unit. At 30°C without direct sunlight, the concentrations of 16 PAHs were not changed during monitoring period of 16 months. Based on the results from difference analytical techniques including Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Reversed-phase Liquid Chromatography by 11 collaborating laboratories, reference values for 14 PAHs are given, and reference values for 2 PAHs are in the range of 6.9 – 158 $\mu\text{g/kg}$. Expanded uncertainty of each PAH is 1.5 – 25 $\mu\text{g/kg}$. Since the values of PAHs in the CRM are much lower than those in other CRMs and are comparable to the actual PAHs content in sediment or soil, the CRMs are suitable for PAH monitoring in sediment and soil samples and method validation.

Key words: sediment; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); certified reference material (CRM); certification; uncertainty