

分析与监测

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.14.028

2,3,3',4,4'-五氯联苯(PCB 105)溶液标准样品的研制

黄林艳^{1,2}, 刘海萍^{1,2}, 赵彦辉^{1,2}, 杨刚^{1,2}, 赵亚娴^{1,2}, 房丽萍^{1,2}

(1. 生态环境部环境发展中心 环境标准样品研究所, 北京 100029; 2. 国家环境保护
污染物计量和标准样品研究重点实验室, 北京 100029)

摘要: 为了满足水环境中多氯联苯分析检测过程质量保证要求, 针对我国尚无2,3,3',4,4'-五氯联苯(PCB 105)单组分有证标准样品问题, 研制了异辛烷中PCB 105溶液标准样品。通过研究纯品原料中主成分相似物、水分、无机元素和挥发性物质等杂质, 利用质量平衡法分析PCB 105纯品纯度。优化气相色谱分析方法, 对样品的均匀性和稳定性进行研究, 全面评估标准值的不确定度, 并用气相色谱-质谱法对配制值进行验证。结果表明, PCB 105纯品纯度为99.79%, 研制的异辛烷中PCB 105溶液标准样品均匀性良好, 在22个月内室温保存条件下量值稳定。标准样品特性量值的相对扩展不确定度为2%, 标准值与同类标准样品具有量值一致性, 可用于水环境中PCB 105分析检测的质量控制和质量保证。

关键词: 多氯联苯; 标准样品; 质量保证; 均匀性; 稳定性; 不确定度

中图分类号: TU99 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2021)14-0162-07

Development of 2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl (PCB 105) Solution Reference Material

HUANG Lin-yan^{1,2}, LIU Hai-ping^{1,2}, ZHAO Yan-hui^{1,2}, YANG Gang^{1,2},
ZHAO Ya-xian^{1,2}, FANG Li-ping^{1,2}

(1. Institute for Environmental Reference Materials, Environmental Development Centre of the Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100029, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollutant Metrology and Reference Materials, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to meet the quality assurance requirements in the process of polychlorinated biphenyls analysis in water environment, a certified reference material (CRM) of 2,3,3',4,4'-pentachlorobiphenyl (PCB 105) solution in isooctane was prepared in view of the lack of related CRM in China. Purity of PCB 105 was analyzed by mass balance method, and impurities such as principal component analogs, water, inorganic elements and volatile substances in pure raw materials were detected. The analysis method of gas chromatography was optimized, the homogeneity and stability of the samples were explored, uncertainty of the standard values was comprehensively evaluated, and the formulated values were verified by gas chromatography-mass spectrometry. The purity of PCB 105 was 99.79%. Homogeneity of the reference material of PCB 105 solution in the prepared isooctane was good,

and the value was stable at room temperature for 22 months. The relative extended uncertainty of the characteristic value of the reference material was 2%, and the certified value was consistent with those of similar reference material. The prepared CRM can be used for the quality control and quality assurance during analysis of PCB 105 in water environment.

Key words: polychlorinated biphenyls; reference material; quality assurance; homogeneity; stability; uncertainty

多氯联苯(PCBs)为环境中广泛存在的一类持久性有机污染物,具有致癌、致畸、致突变毒性^[1-3]。为了加强 PCBs 污染物的环境监测与管理,我国颁布了《含多氯联苯废物污染控制标准》(GB 13015—2017)等国家标准,环境中 PCBs 污染特征、毒性效应等研究也一直是科研热点之一。PCBs 共有 209 种同类物,其中 12 种具有共平面结构的 PCBs 的毒性较其他 PCBs 更高,被称为类二噁英 PCBs^[4-5]。类二噁英 PCBs 是环境监测与科研重点关注的一类污染物,2,3,3',4,4'-五氯联苯(PCB 105)即为其中的一种。

为了支撑我国 PCBs 相关环境监测与科研需求,保证检测结果的一致性和可比性,有必要研制 PCBs 相关标准样品。目前,国内尚未研制有证 PCB 105 单组分溶液标准样品。

溶液标准样品通常采用称量-容量法配制,其中高纯试剂纯度值的准确度是影响溶液标准样品量值准确性和溯源性的关键。常用的高纯试剂纯度测量方法有质量平衡法^[6-8]、定量核磁法^[9-10]、差示扫描量热法^[6-8]等,其中质量平衡法通过分析高纯试剂中非挥发性杂质、水分、挥发性溶剂和残渣的含量,再从总物质中减去总杂质得到该物质的含量。质量平衡法考察因素较多,方法准确度高,可以直接溯源到 SI 单位,且不确定度相对较小,是一种潜在的基准方法^[11]。

笔者采用质量平衡法对 PCB 105 的纯度进行分析,采用称量-容量法制备异辛烷中 PCB 105 溶液标准样品,研究了标准样品的均匀性和稳定性,全面评价了标准样品的量值不确定度,为水环境中 PCB 105 的分析检测提供了量值溯源标准。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

精密电子天平(XP205,量程:0~220 g,精度:0.01 mg,瑞士 Mettler-Toledo 公司);气相色谱-质谱仪(7890A-5975C,美国 Agilent 公司);气相色谱

仪(7890A,美国 Agilent 公司);热重分析仪(Pyris1,美国 Perkin Elmer 公司);电感耦合等离子体-质谱仪(iCAP Qc,美国 Thermo 公司);容量瓶、移液管等。上述仪器设备和玻璃器皿均通过中国计量科学研究院检定合格,并在有效期内。

PCB 105(纯度 99.2%,美国 Accustandard 公司);异辛烷中 PCB 105 溶液标准样品(100 μg/mL,美国 Accustandard 公司);异辛烷中 PCB 169 溶液标准样品(100 μg/mL,生态环境部标准样品研究所);异辛烷中多氯联苯成分分析标准样品[其中 PCB 105:(138±4.7) μg/mL,中国计量科学研究院];异辛烷(农残级,美国 J. T. Baker 公司)。

1.2 标准样品制备与分析

1.2.1 样品制备

本研究 PCB 105 溶液标准样品采用称量-容量法制备。

根据拟配制标准样品的目标浓度、纯品纯度和配制体积等计算所需 PCB 105 纯品的用量。在 20℃超净间内,准确称量 0.100 2 g 的 PCB 105 纯品于烧杯中,用异辛烷溶解并完全转移至 1 000 mL 容量瓶中,多次清洗烧杯,一并转入容量瓶中,在(20±1)℃恒温箱中用异辛烷准确定容并充分摇匀。样品移入洁净带盖冷冻瓶中,置于-18℃冷冻约 1 h 后,以每瓶不少于 1.2 mL 的灌装量,灌装于 2 mL 棕色玻璃安瓿瓶中。样品分装后,分两部分分别置于室温和 4℃冷藏条件下保存。

1.2.2 样品分析

准确移取 0.50 mL 异辛烷中 PCB 105 溶液标准样品于 50 mL 容量瓶中,并加入 0.50 mL 浓度为 100 μg/mL 的异辛烷中 PCB 169 测试内标,用异辛烷定容并摇匀,待 GC-ECD 测试。

1.3 仪器分析

本研究采用气相色谱-质谱法(GC-MS)测定纯品主成分,采用气相色谱法(GC-μECD)进行样品的均匀性和稳定性等研究。

1.3.1 GC-MS 条件

HP-5MS 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 进样口温度: 290 °C; 不分流进样; 进样体积: 1 μL; 柱温: 100 °C 以 20 °C/min 升至 200 °C, 后以 2 °C/min 升至 250 °C, 再以 15 °C/min 升至 280 °C; 离子源温度: 230 °C; 四极杆温度: 150 °C; 采集模式: SIM。

1.3.2 GC-μECD 条件

HP-5 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 进样口温度: 280 °C; 分流进样, 分流比为 20:1; 进样体积 1 μL; 柱温: 240 °C 以 2 °C/min 升温至 270 °C; 检测器温度: 290 °C。

2 结果与讨论

2.1 纯品纯度测定

2.1.1 色谱法测定主成分

根据文献报道和 PCBs 纯品制备过程, PCBs 纯品主要杂质为 PCB 的同类物^[12-13], 故本研究采用 GC-MS 法对纯品主成分进行测定。采用面积归一化计算方法, 以平行测定 6 次结果 (99.79%、99.78%、99.78%、99.79%、99.79%、99.79%) 的均值 99.79% 作为纯度测试值, 标准偏差为 0.005%。

将本研究所使用的农残级异辛烷浓缩 10 000 倍, 采用 GC-MS 全扫描进行检测, 色谱图中未检出 PCB 105 组分, 表明该溶剂可用于 PCB 105 溶液标准样品的配制。

2.1.2 水分的测定

采用热失重法测定 PCB 105 纯品中的含水率。热失重分析升温程序: 初温 30 °C, 以 30 °C/min 升至 80 °C, 保持 3 min, 以 30 °C/min 升至 110 °C, 保持 3 min, 再以 30 °C/min 升至 850 °C。载气 N₂, 流速 20 mL/min。结果见图 1。可见, 样品在 100 °C 左右质量不变, 则认为样品中水分未检出。

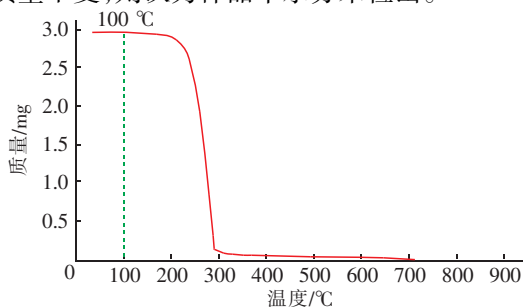


图 1 PCB 105 纯品热失重图 (水分)

Fig. 1 Thermogravimetric diagram of pure PCB 105 (water)

2.1.3 无机元素测定

PCB 105 中无机杂质测定采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 分析, 以连续测定空白样品溶液响应值的 3 倍标准偏差 (3SD) 所对应的待测元素浓度作为检出限, 以连续测定空白溶液响应值的 10 倍标准偏差 (10SD) 所对应的待测元素浓度作为定量限。将样品制备成浓度为 1.00 mg/mL 的丙酮溶液, 然后直接进 ICP-MS 进行检测, 共测定了 30 种无机元素含量, 各元素测量结果见表 1。测定结果换算为纯品中无机元素的总量, PCB 105 纯品中的总无机元素含量为 0.209 μg/g。

表 1 PCB 105 纯品中无机元素测定结果

Tab. 1 Determination results of inorganic elements in pure PCB 105 μg · mL⁻¹

元素	含量	元素	含量
Li	$< 5.104 \times 10^{-5}$	Cu	$< 2.721 \times 10^{-5}$
B	$< 7.585 \times 10^{-4}$	Zn	$< 2.042 \times 10^{-5}$
Na	$< 2.924 \times 10^{-3}$	Ge	$< 1.460 \times 10^{-4}$
Mg	$< 6.422 \times 10^{-3}$	As	$< 1.968 \times 10^{-5}$
Sc	$< 7.674 \times 10^{-5}$	Se	$< 3.780 \times 10^{-4}$
Al	1.599×10^{-4}	Sr	$< 5.186 \times 10^{-5}$
K	1.633×10^{-5}	Zr	$< 7.159 \times 10^{-7}$
Ti	$< 4.195 \times 10^{-5}$	Mo	$< 2.777 \times 10^{-6}$
V	$< 1.137 \times 10^{-5}$	Ag	$< 1.571 \times 10^{-6}$
Pb	3.215×10^{-5}	Cd	$< 2.567 \times 10^{-6}$
Cr	$< 1.070 \times 10^{-4}$	Sn	$< 9.895 \times 10^{-6}$
Mn	$< 7.976 \times 10^{-6}$	Sb	$< 4.091 \times 10^{-6}$
Fe	$< 4.200 \times 10^{-5}$	Ba	$< 8.029 \times 10^{-6}$
Co	$< 5.056 \times 10^{-6}$	W	$< 1.392 \times 10^{-6}$
Ni	$< 1.545 \times 10^{-5}$	Au	$< 2.225 \times 10^{-6}$

2.1.4 挥发性有机物的测定

采用热失重法对 PCB 105 纯品中挥发性有机物进行测定, 分析升温程序同 2.1.2 节。结果见图 2, 可见, 样品在 80 °C 左右质量不变, 则认为样品中挥发性有机物未检出。

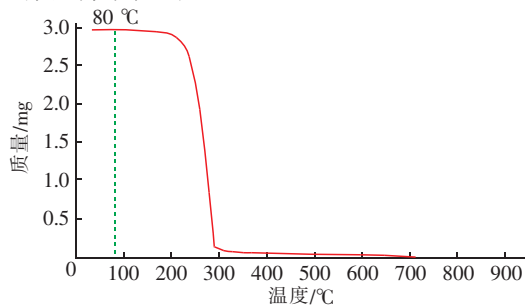


图 2 PCB 105 纯品热失重图 (挥发性有机物)

Fig. 2 Thermogravimetric diagram of pure PCB 105 (VOC)

2.1.5 PCB 105 纯度定值结果

采用质量平衡法计算纯度值^[14-15],即 PCB 105 纯度值为 GC-MS 测量值扣除水分、无机元素、挥发性有机物等的结果,即: $P_{\text{PCB105}} = P_{\text{GC-MS}} \times (1 - \%_{\text{water}} - \%_{\text{inorganic}} - \%_{\text{voc}}) = 99.79\%$ 。

2.2 均匀性研究

溶液标准样品的均匀性主要受目标组分在溶剂中的混匀程度以及样品在分装过程中溶剂挥发等影响。

按照《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》(GB/T 15000.3—2008)的要求,采用分层随机抽样方法,在样品分装的前、中、后期随机抽取样品 15 支,按照 1.3.2 节的分析方法,对每支抽检样品重复测定 3 次,以单因素方差分析法对检测数据进行统计和评价。根据自由度(v_1, v_2)及显著性水平 α ,查得临界的 $F_{\alpha}(v_1, v_2)$ 值,若统计计算的 $F < F_{\alpha}(v_1, v_2)$,则认为组内和组间无明显差异,样品均匀。

异辛烷中 PCB 105 溶液标准样品的均匀性测定结果如表 2 所示,均匀性检验数据和统计结果如表 3 所示。

可见,统计量 $F < F_{0.05}(14, 30)$ 临界值,表明研制的异辛烷中 PCB 105 溶液标准样品均匀性良好。

表 2 PCB 105 溶液标准样品均匀性测定结果

Tab. 2 Homogeneity determination results of PCB 105 solution reference material

编号	重复测定次数			均值
	1	2	3	
1	99.76	99.81	99.61	99.73
2	99.61	99.81	99.44	99.62
3	99.35	99.65	99.55	99.52
4	99.99	99.76	99.95	99.9
5	99.55	99.35	99.59	99.50
6	99.48	99.52	99.92	99.64
7	99.86	99.68	99.44	99.66
8	99.60	99.75	99.88	99.74
9	99.72	99.60	99.32	99.54
10	100.00	99.75	99.46	99.74
11	100.10	99.85	99.77	99.92
12	99.96	99.76	99.62	99.78
13	99.96	99.68	100.2	99.93
14	99.36	99.41	99.65	99.47
15	99.67	99.74	99.40	99.60

表 3 PCB 105 溶液标准样品均匀性检验数据与统计结果

Tab. 3 Homogeneity test data and statistical results of PCB 105 solution reference material

统计结果	瓶间	瓶内
平方和 SS/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	0.979	1.060
均方 MS/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	0.069 9	0.035 3
自由度	14	30
F 检验	1.98	

2.3 稳定性研究

对异辛烷中 PCB 105 溶液标准样品的长期稳定性进行研究,监测时间为标准样品配制完成后的当月、1 个月、3 个月、6 个月、9 个月、12 个月、18 个月和 22 个月。每次随机抽取室温、4℃ 冷藏保存条件下样品各 3 支,每支样品平行测定 3 次,以 3 支样品测定平均值作为该时间点稳定性监测结果。测定结果采用 t 检验进行稳定性评价。

异辛烷中 PCB 105 溶液标准样品的长期稳定性趋势见图 3,长期稳定性监测统计检验结果见表 4。

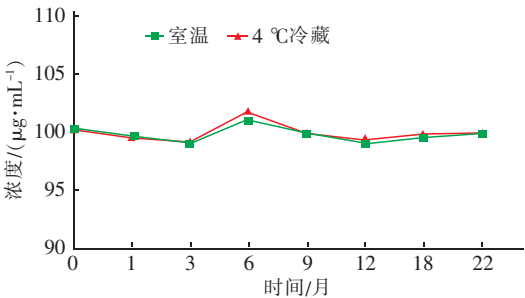


图 3 PCB 105 溶液标准样品稳定性随时间变化趋势

Fig. 3 Variation trend of stability of PCB 105 solution reference material with time

表 4 PCB 105 溶液标准样品稳定性检验结果

Tab. 4 Stability test results of PCB 105 solution reference material

统计结果	室温	冷藏
$b_0/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	99.88	100.0
$b_1/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	-0.013 5	-0.008 3
$s(b_1)/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	0.033 7	0.039 4
$t_{0.95,n-2}$	2.45	2.45
$t_{0.95,n-2} \times s(b_1)$	0.082 6	0.096 5

从图 3 可见,在室温、4℃ 冷藏两种保存条件下,异辛烷中 PCB 105 溶液标准样品的特性量值随时间无明显变化。由统计计算结果可知,在室温和 4℃ 冷藏两种保存条件下,异辛烷中 PCB 105 溶液标准样品统计计算斜率 $|b_1|$ 小于 $t_{\alpha,n-2} \times s(b_1)$ 。上述结果表明,在 22 个月的监测时间内,研制的异辛

烷中 PCB 105 溶液标准样品在室温、4℃ 冷藏保存条件下稳定性良好。

2.4 量值及其不确定度评定

本研究溶液标准样品采用称量-容量法制备,采用配制值为标准值,即异辛烷中 PCB 105 溶液标准样品的标准值为 100 μg/mL。通过分析标准样品特性量值不确定度的主要来源^[16],得出本研究标准样品标准值的不确定度主要包含配制不确定度分量 u_{char} 、瓶间均匀性不确定度分量 u_{bb} 和长期稳定性不确定度分量 u_{ls} ,即标准样品的合成不确定度 u_{CRM} 按下式计算:

$$u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{ls}}^2} \quad (1)$$

2.4.1 配制不确定度分量

标准样品配制不确定度主要由试剂的纯度、称量质量以及定容体积的不确定度组成,合成标准配制不确定度计算公式为:

$$u_{\text{char}} = \sqrt{\left(\frac{u_p}{p}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_v}{v}\right)^2} \times C \quad (2)$$

① 纯度不确定度 u_p

GC-MS 测量纯度不确定度由测量重复性引入的不确定度 u_1 、各组分响应差异对定值结果引入的不确定度 u_2 和仪器的测量线性引入的不确定度 u_3 组成。 u_1 用多次重复测量结果的标准偏差表示,即 $u_1 = 0.005\%$ 。 u_2 为 B 类不确定度,由于 PCB 中主要杂质为其同类物,与主成分在 GC-MS 法测量条件下的灵敏度不同,对主成分纯度测量带来的误差为杂质含量的 50%,即 $u_2 = 0.11\%$ 。由于采用 GC-MS 测定 PCB 180 纯品纯度定值方法研究过程中所确定的样品进样量在 MS 检测器的检测线性范围内,故 u_3 忽略不计。合成上述各项不确定度分量得到 GC-MS 法纯度不确定度为:

$$u_{\text{GC-MS}} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = 0.11\%$$

水分测量结果为未检出,其不确定度水平相对色谱法测量纯度引入不确定度而言可忽略不计。因此, $u_w = 0$ 。

PCB 105 纯品中的总无机元素含量为 0.209 μg/g,其含量与有色谱响应部分杂质含量相差 3 个数量级,因此,总无机元素测量的不确定度相对色谱法测量纯度引入不确定度而言可忽略不计。因此 $u_{\text{in}} = 0$ 。

挥发性溶剂测量结果为未检出,其不确定度水

平相对色谱法测量纯度引入不确定度而言可忽略不计。因此 $u_{\text{voc}} = 0$ 。

将上述四部分不确定度分量按照公式进行合成,即得纯度标准值的合成标准不确定度:

$$u_p = \sqrt{u_{\text{GC-MS}}^2 + u_w^2 + u_{\text{in}}^2 + u_{\text{voc}}^2} = 0.11\%$$

② 称量质量不确定度 u_m

称量质量的不确定度包括天平校准的不确定度和天平称量的不确定度合成,则 $u_m = \sqrt{0.4^2 + 0.1^2} = 0.41 \text{ mg}$ 。

③ 体积不确定度 u_v

定容体积引入的不确定度主要包括容量瓶校准的不确定度、溶剂定容的不确定度和温度影响的不确定度,则 $u_v = \sqrt{0.16^2 + 0.07^2 + 3.29^2} = 3.30 \text{ mL}$ 。

④ 配制不确定度 u_{char}

根据上述各配制不确定度分量,则: $u_{\text{char}} = \sqrt{0.001^2 + 0.004^2 + 0.003^2} \times 100 = 0.54 \text{ μg/mL}$ 。

2.4.2 瓶间均匀性不确定度分量

根据 GB/T 15000.3—2008 的评价方法和均匀性检验结果,溶液标准样品的瓶间均匀性不确定度分量 u_{bb} 计算公式如下:

$$u_{\text{bb}} = \sqrt{\frac{\text{MS}_{\text{间}} - \text{MS}_{\text{内}}}{n}} \quad (3)$$

则 $u_{\text{bb}} = 0.11 \text{ μg/mL}$ 。

2.4.3 长期稳定性不确定度分量

根据稳定性监测结果,研制的异辛烷中 PCB 105 溶液标准样品在室温条件下保存 22 个月是稳定的。根据 GB/T 15000.3—2008,长期稳定性不确定度分量 u_{ls} 的计算公式如下:

$$u_{\text{ls}} = s(b_1) \times t \quad (4)$$

则 $u_{\text{ls}} = 0.0337 \times 22 = 0.75 \text{ μg/mL}$ 。

2.4.4 合成不确定度

根据上述计算结果,异辛烷中 PCB 105 溶液标准样品特性值的合成不确定度为 0.93 μg/mL。在 95% 置信水平下,取包含因子 $k = 2$,则异辛烷中 PCB 105 溶液标准样品的相对扩展不确定度为: $U_{\text{CRM}} = k \times (u_{\text{CRM}}/x_{\text{CRM}}) \times 100\% = 2 \times (0.93/100) \times 100\% = 2\%$ 。

2.5 量值比对研究

为了验证研制的标准样品量值的准确性,将研制的异辛烷中 PCB 105 溶液标准样品与市售同类标

准样品进行量值比对。以本研究研制的标准样品为测量标准,测定中国计量科学研究院生产的同类标准样品,以3次测量的平均值作为测定值,测定结果按下式进行评价:

$$|x_{\text{CRM}} - x_{\text{meas}}| \leq k \sqrt{u_{\text{CRM}}^2 + u_{\text{meas}}^2} \quad (5)$$

式中: x_{CRM} 为CRM的标准值; x_{meas} 为CRM的测定均值; u_{meas} 为测量结果的标准偏差; k 为置信水平95%时的包含因子,通常取2。

如果 $|x_{\text{CRM}} - x_{\text{meas}}| \leq k \sqrt{u_{\text{CRM}}^2 + u_{\text{meas}}^2}$,说明制备

表5 PCB 105 溶液标准样品量值比对结果

Tab. 5 Comparison results of PCB 105 solution reference material

$\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

标准样品	测定值	x_{meas}	u_{meas}	x_{CRM}	u_{CRM}	$ x_{\text{CRM}} - x_{\text{meas}} $	$k \sqrt{u_{\text{CRM}}^2 + u_{\text{meas}}^2}$
PCB 105	139, 140, 138	139	0.80	139	7.3	0.00	15

3 结论

采用称量-容量法制备了异辛烷中PCB 105溶液标准样品。通过测定PCB 105纯品中色谱纯度、水分、无机元素和挥发性有机溶剂,采用质量平衡法对纯品纯度进行测定。均匀性和稳定性研究结果表明,研制的标准样品特性值是均匀的,在室温和4℃冷藏保存条件下22个月内具有良好的稳定性。异辛烷中PCB 105溶液标准样品的标准值均采用配制值,不确定度由配制不确定度、均匀性不确定度和长期稳定性不确定度分量合成,相对扩展不确定度为2%,且与同类标准样品均具有良好的量值一致性,为我国水环境中PCBs的分析检测提供了实物标准支撑。

参考文献:

- [1] SU G J, HUANG L Y, SHI R F, *et al.* Thermal dechlorination of PCB-209 over Ca species-doped Fe_2O_3 [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 81–90.
- [2] 毕新慧, 徐晓白. 多氯联苯的环境行为[J]. *化学进展*, 2000, 12(2): 152–160.
BI Xinhui, XU Xiaobai. Behaviors of PCBs in environment [J]. *Progress in Chemistry*, 2000, 12(2): 152–160 (in Chinese).
- [3] 杨淑伟, 黄俊, 余刚. 中国主要排放源的非故意产生六氯苯和多氯联苯大气排放清单探讨[J]. *环境污染与防治*, 2010, 32(7): 82–85, 91.
YANG Shuwei, HUANG Jun, YU Gang. Inventory study of unintentionally produced hexachlorobenzene and polychlorinated biphenyls release to the air [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2010, 32(7): 82–

的标准样品量值与同类标准样品的量值一致性良好, 否则一致性欠佳。

选用中国计量科学研究院研制的异辛烷中多氯联苯成分分析标准样品进行量值比对分析, 其中PCB 105浓度为 $(138 \pm 4.7) \mu\text{g}/\text{mL}$ ($k=2$)。比对评价结果如表5所示。由表5可见, $|x_{\text{CRM}} - x_{\text{meas}}| \leq k \sqrt{u_{\text{CRM}}^2 + u_{\text{meas}}^2}$, 表明研制的异辛烷中PCB 105溶液标准样品量值与同类标准样品具有良好的量值一致性。

85, 91 (in Chinese).

- [4] TIAN Y J, NIE Z Q, HE J, *et al.* Seasonal variations in concentrations, distributions, and air-soil exchange fluxes of dioxin-like polychlorinated biphenyls in Shanghai, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23: 3376–3384.
- [5] DONG S J, WU J J, LIU G R, *et al.* Unintentionally produced dioxin-like polychlorinated biphenyls during cooking [J]. *Food Control*, 2011, 22(11): 1797–1802.
- [6] 马康, 苏福海, 王海峰, 等. 有机纯度标准物质定值技术研究进展[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(7): 901–908.
MA Kang, SU Fuhai, WANG Haifeng, *et al.* Progress on certified technique for chemical purity of organic reference material [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2013, 32(7): 901–908 (in Chinese).
- [7] 周瑾艳, 黄彦捷, 白英臣, 等. 差示扫描量热法和质量平衡法测定林丹的纯度[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(15): 3932–3937.
ZHOU Jinyan, HUANG Yanjie, BAI Yingchen, *et al.* Determination of purity of Lindane by differential scanning calorimetry and mass balance [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2018, 9(15): 3932–3937 (in Chinese).
- [8] 孟娇然, 夏娃, 段嫚雷, 等. 乙酰苯胺纯度标准物质的定值及不确定度评定[J]. *上海计量测试*, 2019, 46(6): 14–17.
MENG Jiaoran, XIA Wa, DUAN Manlei, *et al.* Determination and uncertainty evaluation of acetanilide reference material [J]. *Shanghai Measurement and Testing*, 2019, 46(6): 14–17 (in Chinese).

- [9] 刘芳,张丽媛,王敏,等. 恩诺沙星纯度标准物质的定量核磁定值研究及其不确定度评估[J]. 化学试剂, 2017,39(9):978-981.
- LIU Fang, ZHANG Liyuan, WANG Min, *et al.* Characterization and uncertainty evaluation of enrofloxacin by quantitative NMR [J]. Chemical Reagents, 2017,39(9):978-981 (in Chinese).
- [10] 黄挺,张伟,全灿,等. 定量核磁共振新方法在纯度定值的应用[J]. 计量技术, 2018(9):8-9.
- HUANG Ting, ZHANG Wei, QUAN Can, *et al.* Application of a new method of quantitative NMR in the purity determination[J]. Measurement Technique, 2018(9):8-9 (in Chinese).
- [11] 刘照,戴新华,李孟婉,等. 质量平衡法对氨基酸纯度定值的研究进展[J]. 计量技术, 2015(8):7-11.
- LIU Zhao, DAI Xinhua, LI Mengwan, *et al.* Research progress on the determination of amino acid purity by mass balance method [J]. Measurement Technique, 2015(8):7-11 (in Chinese).
- [12] 黄林艳,赵彦辉,赵亚娟,等. 气相色谱法测定指示性多氯联苯纯度比较[J]. 中国测试, 2018,44(11):127-134.
- HUANG Linyan, ZHAO Yanhui, ZHAO Yaxian, *et al.* Purity comparison of indicative PCBs determined by gas chromatographic method [J]. China Measurement & Testing Technology, 2018, 44(11):127-134 (in Chinese).
- [13] 邵明武,陈大舟,汤桦,等. 多氯联苯纯度测定方法探讨[J]. 中国计量, 2007(1):78-79.
- SHAO Mingwu, CHEN Dazhou, TANG Hua, *et al.* Discussion on the detection methods of polychlorinated biphenyls [J]. China Metrology, 2007(1):78-79 (in Chinese).
- [14] WESTWOOD S, CHOTEAU T, DAIREAUX A, *et al.* Mass balance method for the SI value assignment of the purity of organic compounds [J]. Analytical Chemistry, 2013,85(6):3118-3126.
- [15] MA K, WANG H F, ZHAO M, *et al.* Purity determination and uncertainty evaluation of theophylline by mass balance method, high performance liquid chromatography and differential scanning calorimetry [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 650(2):227-233.
- [16] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京:中国标准出版社, 2019.
- China National Accreditation Service for Conformity Assessment. Guidance on Quantifying Uncertainty in Chemical Analysis [M]. Beijing: Standards Press of China, 2019 (in Chinese).

作者简介:黄林艳(1987-),女,江西抚州人,博士,高级工程师,主要从事环境标准样品研究与分析检测工作。

E-mail:huang.linyan@ierm.com.cn

收稿日期:2020-10-28

修回日期:2020-11-09

(编辑:孔红春)

贯彻《中华人民共和国水土保持法》,

建设生态文明