

文章编号: 0254-5357(2012)04-0647-06

## 挥发性有机污染物标准物质使用的短期稳定性评价

刘玉龙<sup>1,2</sup>, 夏凡<sup>3</sup>, 张洪志<sup>4</sup>

1. 中国石油集团安全环保技术研究院, 北京 100083;
2. 中国地质大学(北京)水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083;
3. 长江流域水环境监测中心, 湖北 武汉 430010;
4. 黑龙江省水文地质工程地质勘察院, 黑龙江 哈尔滨 150030)

**摘要:** 为对挥发性有机物标准物质的短期稳定性进行评价, 选取美国 ChemService 公司生产的 LVOC-1RPM (甲醇中 54 种挥发性有机污染物混合标准物质) 和 SS-524RPM (甲醇中 4-溴氟苯和 1,2-二氯苯-d<sub>4</sub> 混合标准物质), 将其开封后转移至 2 mL 带聚四氟乙烯衬盖的棕色螺口样品瓶中再密封, 于 -18℃ 避光贮存, 采用气相色谱-质谱法测试各组分量值随贮存时间的变化。结果表明, 在 65 d 内, 两种标准物质各组分量值测量的标准偏差在 12~60 mg/L 范围内, 最大相对标准偏差为 2.97% ( $n=5$ ), 测量结果的相对不确定度小于 5.39%。在置信度为 95% 时,  $\chi^2$ -检验和不确定度评定结果表明, 评价方法满足标准物质稳定性检验的精密度和准确度要求; 标准物质各组分量值在 (2000 ± 128) mg/L 范围内时, 测量的偏差不显著。在不超过标准物质的有效期内, 开封后再密封的 LVOC-1RPM 标准物质至多可保存 65 d, 而 SS-524RPM 标准物质至少可保存 65 d。

**关键词:** 挥发性有机物; 标准物质; 保存时限; 短期稳定性

中图分类号: O213.1; O657.71; O625.15 文献标识码: A

## The Evaluation of Short-term Stability of Opened Stocks of Certified Reference Materials in the Analysis of Volatile Organic Compounds

LIU Yu-long<sup>1,2</sup>, XIA Fan<sup>3</sup>, ZHANG Hong-zhi<sup>4</sup>

1. Research Institute of Safety and Environment Technology, China National Petroleum Corporation, Beijing 100083, China;
2. Beijing Key Laboratory of Water Resources and Environmental Engineering, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;
3. Yangtze Valley Water Environment Monitoring Center, Wuhan 430010, China;
4. Hydrogeology and Engineering Geology Prospecting Institute of Heilongjiang Province, Harbin 150030, China)

**Abstract:** In order to evaluate short-term stability of opened stocks of certified reference materials (CRMs) in the analysis of volatile organic compounds (VOCs), CRMs LVOC-1RPM and SS-524RPM (including 54 VOCs and 2 surrogates in methanol, respectively, manufactured by ChemService Inc., USA) the stocks were transferred into 2 mL brown bottles equipped with Teflon-lined screw-caps, stored at -18℃ and protected from light. The variation of the CRMs' compounds with storage time was tested by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). The

收稿日期: 2012-01-28; 接受日期: 2012-04-16

基金项目: 中国地质大调查项目(1212011016009); 水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07420-008-02)

作者简介: 刘玉龙, 博士, 主要从事有机污染物测试技术与地下水污染评价控制技术研究。E-mail: liuyulong98@yahoo.com.cn.

results showed that the standard deviations of all the compounds of the 2 CRMs ranged from 12 – 60 mg/L, the maximum relative standard deviation is 2.97% ( $n=5$ ) and the maximum relative uncertainty is below 5.39%. In the 95% confidence interval, the chi-squared test ( $\chi^2$ -test) and uncertainty estimation show that precision and accuracy of the measurements is acceptable. In addition, the measurement deviation is not significant when the range of compounds of the CRMs are within  $(2000 \pm 128)$  mg/L. The experimental data also shows that the preservation period of the opened stocks of LVOC-1RPM CRMs is not more than 65 days and that of the opened stocks of SS-524RPM CRMs is not less than 65 days within the period of validity of the CRMs.

**Key words:** volatile organic compounds (VOCs); certified reference material (CRMs); storage duration; short-term stability

随着全国地下水污染防治规划(2011~2020年)的实施,全国地下水基础环境调查在十二·五期间将全面展开,污染物检测将为该调查和评价提供基础数据。使用有证标准物质(certified reference materials, CRMs),可为检测数据的准确性和可比性提供根本保证。

作为一类计量器具,有机标准物质的使用和保存与无机标准物质显著不同。有机标准物质大都采用低沸点有机溶剂配制,控制溶剂挥发、抑制有机物光解和溶质在贮存器具内气液两相的分配等引起的标准物质特性量值改变,是保存有机标准溶液首先考虑的因素;且对易挥发性有机物而言,尤其是低沸点的物质(如氯乙烯),还必须控制溶质的挥发逃逸。因此,熔封于安瓿瓶中的有机标准物质,开封后需要在特定条件下保存。对于有机标准物质溶液(包括配制的高浓度储备液)的贮存期限,挥发性有机物(VOCs)通常至多3个月<sup>[1-2]</sup>,半挥发性有机物最长为1年<sup>[3-4]</sup>,并需要经常核查证明其有效。本文针对我国挥发性标准物质的研究现状和使用方法,提出依据标准物质的稳定性检验方法,对挥发性有机标准物质的短期稳定性进行评价,从而为有机标准物质的使用提供指导。

## 1 我国挥发性标准物质研制现状和使用方法

1999年,中国地质调查局启动地下水有机污染调查,地下水中挥发性有机污染物的调查指标从11项到十一·五期间扩展到50多项(其中必测指标28项)<sup>[5]</sup>。与此同时,我国的环境化学分析标准物质研制工作也取得长足发展,至2010年已批准一级和二级标准物质共2012个,在我国13类标准物质中,该类标准物质的数量最多,占我国总标准物质的33.5%<sup>[6]</sup>。然而,在挥发性有机物分析标准物质研制方面<sup>[7-8]</sup>,我国主要集中在单组分标准物质,多组分混合标准物质主要有苯系物混合标准物质(标准

物质编号分别为GSB07-1043-1999<sup>[7]</sup>、GBW(E)081023<sup>[9]</sup>、GBW(E)081154<sup>[10]</sup>、GBW(E)081155<sup>[10]</sup>和GBW(E)081156<sup>[10]</sup>),挥发性卤代烃混合标准物质(标准物质编号分别为GBW(E)081063<sup>[11]</sup>、GSB07-1403-2001<sup>[7]</sup>和GSB07-1982-2005<sup>[7]</sup>)和氯代苯类混合标准物质(标准物质编号分别为GSB07-1044-1999<sup>[7]</sup>和GSB07-1974-2005<sup>[7]</sup>)。这些混合标准物质涵盖的组分仅有22种,且这些多组分标准物质的组分之间存在交叉,单一标准物质的组分数量少(最多仅有8种组分),各组分的浓度不一致,限制了它们在全国地下水污染调查中的使用。并且我国还没有与挥发性有机污染物检测相配套的内标物和替代物标准物质。

当前我国挥发性标准物质的生产,不能满足我国地下水有机污染调查的需求,大部分有机标准物质依赖进口,美国Supelco、Chemservice、AccuStandard和O2Si等公司是国内使用的挥发性有机标准物质的主要生产商。对该类标准物质的使用,首选的是各组分浓度为2000 mg/L的混合标准物质,大多数实验采用体积比稀释法配制工作溶液,一次用量少时仅为几十微升,剩余的绝大部分标准溶液通常转移至2 mL样品瓶或其他小体积容器中密闭低温保存,作为储备液继续使用。从严格意义上,这种密封方法不能满足标准物质的贮存要求,会因溶剂挥发而使剩余的储备液不能继续使用<sup>[12]</sup>。但在短期内,该类储备液仍能维持其作为标准物质的计量特性。

## 2 实验部分

目前,各检测实验室在有机标准物质的使用上仍然缺乏经验。为正确使用有机标准物质,本文依据标准物质的稳定性检验方法<sup>[13]</sup>,在继多环芳烃类标准物质使用的短期稳定性评价<sup>[4]</sup>之后,选用美国ChemService公司生产的2种挥发性有机标准物质<sup>[14]</sup>、甲醇中54种挥发性有机污染物混合标准物

质(标准物质编号为LVOC-1RPM)和甲醇中4-溴氟苯和1,2-二氯苯-d<sub>4</sub>混合标准物质(标准物质编号为SS-524RPM),开封后再密封,并在特定条件下贮存(2 mL带聚四氟乙烯衬盖棕色螺口样品瓶,-18℃,避光),采用气相色谱-质谱法(GC-MS)测定各组分量的变化,考察标准物质各组分量值在测量方法的随机不确定范围内的波动情况,进行挥发性有机标准物质的短期稳定性评价。

## 2.1 仪器

Agilent 6890N-5973 气相色谱-质谱仪,7683B型自动进样器(美国Agilent公司)。

DB-VRX 毛细管色谱柱:60 m × 0.25 mm × 1.4 μm(美国Agilent公司)。

气密性微量注射器:10 μL、1000 μL(美国Hamilton公司)。

2 mL带聚四氟乙烯衬盖的棕色螺口样品瓶(美国Agilent公司)。

## 2.2 标准物质和主要试剂

LVOC-1RPM<sup>[14]</sup>:甲醇中54种挥发性有机污染物混合标准物质(美国ChemService公司,以下简称54VOC),1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、反-1,2-二氯乙烯、1,1-二氯乙烷、顺-1,2-二氯乙烯、2,2-二氯丙烷、三氯甲烷、溴氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯丙烯、四氯化碳、苯、三氯乙烯、1,2-二氯丙烷、二溴甲烷、一溴二氯甲烷、顺-1,3-二氯丙烯、反-1,3-二氯丙烯、甲苯、1,1,2-三氯乙烷、1,3-二氯丙烷、二溴一氯甲烷、四氯乙烯、1,2-二溴乙烷、氯苯、1,1,1,2-四氯乙烷、乙苯、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯、三溴甲烷、1,1,2,2-四氯乙烷、异丙苯、1,2,3-三氯丙烷、溴苯、正丙苯、邻氯甲苯、对氯甲苯、1,3,5-三甲苯、叔丁基苯、1,2,4-三甲苯、异丁基苯、间二氯苯、对异丙基甲苯、对二氯苯、邻二氯苯、正丁基苯、1,2-二溴-3-氯丙烷、1,2,4-三氯苯、萘、六氯丁二烯和1,2,3-三氯苯,各组分的浓度为2000 mg/L,不确定度为5%。

SS-524RPM<sup>[14]</sup>:甲醇中4-溴氟苯和1,2-二氯苯-d<sub>4</sub>混合标准物质(美国ChemService公司,以下简称替代物),各组分的浓度为2000 mg/L,不确定度为5%。

F839RPS<sup>[14]</sup>:甲醇中氟苯标准物质(美国ChemService公司,以下简称内标),氟苯浓度为2000 mg/L,不确定度为5%。

上述3种有证标准物质包装规格为1 mL/支,

熔封于安瓿瓶中,证书提供的有效期为自包装后12个月内有效。

甲醇(农残级,美国迪马公司)。

## 2.3 标准溶液的配制和测试

用于评价的标准物质,生产批次相同。

首先取54VOC和替代物标准物质各1支,分别打开转移至2 mL棕色样品瓶中,拧紧瓶盖,贴好标签于-18℃保存。以此作为短期稳定性评价的对象。

分别在不同的保存时间取出54VOC和替代物标准物质,同时新开内标标准物质1支。取5个2 mL样品瓶,准确加入970 μL甲醇,拧紧瓶盖;分别用10 μL微量注射器依次准确移取10.0 μL的54VOC、替代物和内标标准溶液至样品瓶中,迅速换盖后摇匀。上述混合标准溶液称之为评价样品。

另新开54VOC和替代物标准物质各1支,用新开的54VOC、替代物和内标标准溶液,按上述步骤另配制5个混合标准溶液,称之为工作标准。

评价样品和工作标准中,各组分(包括内标)的名义浓度为20 mg/L。

将上述配制的标准溶液按照工作标准和评价样品交替进样,进行GC-MS测试。仪器升温程序为:初始40℃保持5 min,以6℃/min升至140℃,以5℃/min升至210℃,后运行240℃保持2 min;进样口温度150℃,柱流量恒流1.00 mL/min,分流比10:1,进样量1.0 μL,辅助加热区温度235℃;四极杆温度150℃,电子轰击(EI)离子源温度230℃,溶剂延迟5.50 min,数据采集方式SIM,主定量离子和辅助定量离子的选择参见文献[2]。

## 2.4 标准物质各组分量的计算

将相邻测量的一个工作标准和一个评价样品作为一组,采用内标校正-比响应因子法定量,计算每个评价样品中各组分的浓度,统计各组分的平均值,作为保存不同时间后标准物质各对应组分的新值<sup>[2]</sup>:

$$RF_{i,0} = \frac{A_{i,0}}{A_{IS,0}} \times \frac{c_{IS,0}}{c_{i,0}}$$

$$RF_{i,1} = \frac{A_{i,1}}{A_{IS,1}} \times \frac{c_{IS,1}}{c_{i,1}}$$

$$c_i = \frac{RF_{i,1}}{RF_{i,0}} \times 2000$$

式中, $RF_{i,0}$ 为新开标准物质中第*i*种组分的响应因子; $A_{i,0}$ 为新开标准物质中第*i*种组分主定量离子的峰面积; $A_{IS,0}$ 为对应内标的主定量离子峰面积; $c_{i,0}$ 为新开

标准物质中第*i*种组分的名义浓度(mg/L); $c_{is,0}$ 为对应内标的名义浓度(mg/L); $RF_{i,1}$ 为原标准物质第*i*种组分的响应因子; $A_{i,1}$ 为原标准物质第*i*种组分主定量离子的峰面积; $A_{is,1}$ 为对应内标的主定量离子峰面积; $c_{i,1}$ 为原标准物质中第*i*种组分的名义浓度(mg/L); $c_{is,1}$ 为对应内标的名义浓度(mg/L); $c_i$ 为原标准物质中第*i*种组分的实际浓度(mg/L)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 标准物质各组分量值随贮存时间的变化

本文结合实验室实际,按照该类标准物质的使用和贮存方法,采用GC-MS法对其使用时效性进行评价。贮存4、8、15、36和65 d后,2种标准物质各组分的测量值和标准偏差结果列于表1。随着贮存时间的延长,沸点较低的组分,如1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、反-1,2-二氯乙烯等,其量值呈现逐渐降低的趋势;而沸点较高的组分,如萘、六氯丁二烯和1,2,3-三氯苯等,其量值基本保持稳定。低沸点组分具有较高的蒸汽压<sup>[15]</sup>,易于扩散至气相而挥发逃逸,是引起低沸点组分量值降低的主要因素。

#### 3.2 测试方法的精密度

由表1可知,各组分的标准偏差在12~60 mg/L,最大相对标准偏差为2.97%。按照GC-MS仪器的精密度要求,测试的相对标准偏差应控制在2%以内,采用 $\chi^2$ -检验对测试方法的精密度进行评价<sup>[16]</sup>:

$$\chi_c^2 = \left(\frac{s}{\sigma}\right)^2$$

$$\chi_{crit}^2 = \frac{\chi_{(n-1,0.95)}^2}{n-1}$$

式中, $\chi_c^2$ 为 $\chi^2$ -检验的计算值; $s$ (标准偏差)为测试方法的精密度(mg/L); $\sigma$ (标准偏差)为测试方法要求的精密度(mg/L); $\chi_{crit}^2$ 为 $\chi^2$ -检验的临界值; $\chi_{(n-1,0.95)}^2$ 为自由度*n*-1、置信度95%时的卡方累计分布值。

根据各个组分的认定值和GC-MS法测试的精密度要求,方法要求的精密度 $\sigma$ 应在 $2000 \times 2\% = 40$  mg/L以内,取各个特性量测定的最大标准偏差60 mg/L,计算如下:

$$\chi_c^2 = \left(\frac{s}{\sigma}\right)^2 = \left(\frac{60}{40}\right)^2 = 2.25$$

$$\chi_{crit}^2 = \frac{\chi_{(n-1,0.95)}^2}{n-1} = \frac{9.488}{5-1} = 2.37$$

由于 $\chi_c^2 < \chi_{crit}^2$ ,表明在置信度为95%时,测试方法满足标准物质评价测试方法的精密度要求。

表1 56种挥发性有机物在不同保存时间的测量值

Table 1 Analytical results of 56 compounds in CRMs at different days

组分	$\rho_B / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$				
	4 d	8 d	15 d	36 d	65 d
1,1-二氯乙烯	1972 ± 25	1982 ± 47	2003 ± 47	1989 ± 44	1873 ± 51
二氯甲烷	1952 ± 45	1989 ± 58	1985 ± 35	1965 ± 48	1925 ± 38
反-1,2-二氯乙烯	1984 ± 30	1969 ± 48	2001 ± 33	1975 ± 46	1916 ± 41
1,1-二氯乙烷	1965 ± 36	1963 ± 43	1992 ± 31	1964 ± 36	1942 ± 31
顺-1,2-二氯乙烯	1981 ± 15	1990 ± 39	2003 ± 16	1979 ± 16	1966 ± 16
溴氯甲烷	1968 ± 32	1960 ± 39	1982 ± 32	1954 ± 34	1957 ± 36
三氯甲烷	1961 ± 41	1960 ± 38	1978 ± 32	1955 ± 35	1950 ± 42
2,2-二氯丙烷	1979 ± 12	1975 ± 49	2005 ± 26	1970 ± 31	1933 ± 49
1,2-二氯乙烷	1964 ± 45	1966 ± 35	1975 ± 29	1955 ± 32	1946 ± 42
1,1,1-三氯乙烷	1963 ± 41	1961 ± 43	1988 ± 30	1962 ± 37	1946 ± 36
1,1-二氯丙烯	1987 ± 16	2021 ± 45	2016 ± 28	2003 ± 15	1992 ± 15
四氯化碳	1959 ± 48	1957 ± 49	1990 ± 36	1953 ± 52	1945 ± 39
苯	1973 ± 15	1974 ± 44	2002 ± 26	1971 ± 23	1956 ± 40
二溴甲烷	1966 ± 46	1970 ± 35	1973 ± 31	1958 ± 38	1959 ± 45
1,2-二氯丙烷	1971 ± 25	1976 ± 40	1985 ± 24	1968 ± 20	1955 ± 43
三氯乙烯	1973 ± 20	1965 ± 43	1989 ± 25	1968 ± 24	1958 ± 32
一溴二氯甲烷	1956 ± 53	1970 ± 33	1970 ± 36	1950 ± 37	1948 ± 55
顺-1,3-二氯丙烯	1977 ± 14	2000 ± 53	2005 ± 14	1994 ± 20	1998 ± 31
反-1,3-二氯丙烯	1967 ± 20	1996 ± 54	1994 ± 22	1996 ± 51	1982 ± 42
1,1,2-三氯乙烷	1961 ± 36	1990 ± 36	1968 ± 40	1955 ± 34	1885 ± 34
甲苯	1977 ± 12	1986 ± 45	1996 ± 18	1984 ± 20	1982 ± 36
1,3-二氯丙烷	1963 ± 34	1987 ± 33	1974 ± 38	1957 ± 32	1956 ± 58
二溴一氯甲烷	1953 ± 55	1987 ± 34	1972 ± 43	1952 ± 43	1974 ± 47
1,2-二溴乙烷	1968 ± 31	1993 ± 36	1982 ± 33	1965 ± 28	1978 ± 40
四氯乙烯	1974 ± 17	1972 ± 40	1976 ± 29	1965 ± 27	1965 ± 55
1,1,1,2-四氯乙烷	1957 ± 44	1989 ± 34	1974 ± 45	1952 ± 42	1974 ± 50
氯苯	1976 ± 21	2000 ± 41	1992 ± 28	1981 ± 26	1987 ± 38
乙苯	1972 ± 21	1997 ± 46	1991 ± 27	1984 ± 30	1997 ± 32
对二甲苯	1969 ± 26	1989 ± 37	1979 ± 37	1966 ± 34	1969 ± 53
间二甲苯	1969 ± 26	1989 ± 37	1979 ± 37	1966 ± 34	1969 ± 53
三溴甲烷	1950 ± 51	1992 ± 33	1973 ± 56	1943 ± 46	1970 ± 51
苯乙烯	1973 ± 23	2015 ± 50	2000 ± 31	1996 ± 38	1999 ± 41
1,1,2,2-四氯乙烷	1958 ± 41	1989 ± 31	1989 ± 56	1940 ± 41	1972 ± 56
邻二甲苯	1966 ± 28	1991 ± 34	1976 ± 41	1962 ± 36	1968 ± 51
1,2,3-三氯丙烷	1962 ± 38	1997 ± 35	1979 ± 54	1948 ± 40	1970 ± 52
异丙苯	1970 ± 23	2003 ± 40	1991 ± 40	1974 ± 37	1966 ± 58
溴苯	1974 ± 29	2003 ± 30	1987 ± 46	1968 ± 33	1983 ± 48
正丙苯	1967 ± 27	2002 ± 37	1986 ± 45	1967 ± 39	1984 ± 44
邻氯甲苯	1960 ± 33	1994 ± 31	1980 ± 47	1958 ± 37	1978 ± 47
对氯甲苯	1964 ± 30	1998 ± 35	1982 ± 50	1959 ± 36	1979 ± 47
1,3,5-三甲苯	1969 ± 26	2002 ± 37	1986 ± 48	1968 ± 39	1985 ± 46
叔丁基苯	1967 ± 25	2005 ± 38	1989 ± 49	1969 ± 36	1986 ± 46
1,2,4-三甲苯	1968 ± 26	2003 ± 35	1985 ± 50	1964 ± 38	1981 ± 48
异丁基苯	1966 ± 28	2000 ± 33	1982 ± 54	1957 ± 40	1981 ± 49
间二氯苯	1965 ± 34	1991 ± 33	1976 ± 56	1946 ± 40	1972 ± 50
对二氯苯	1968 ± 31	1994 ± 34	1982 ± 57	1950 ± 37	1972 ± 49
对异丙基甲苯	1967 ± 28	2000 ± 31	1984 ± 57	1961 ± 39	1981 ± 47
邻二氯苯	1968 ± 33	1994 ± 33	1984 ± 59	1950 ± 40	1971 ± 53
正丁基苯	1964 ± 28	1998 ± 35	1964 ± 48	1952 ± 42	1976 ± 49
1,2-二溴-3-氯丙烷	1954 ± 39	1994 ± 33	1971 ± 49	1940 ± 39	1981 ± 52
1,2,4-三氯苯	1982 ± 36	2007 ± 44	2008 ± 54	1965 ± 39	1998 ± 45
萘	1980 ± 34	2006 ± 43	2008 ± 57	1968 ± 38	2004 ± 49
六氯丁二烯	1976 ± 32	1987 ± 31	1969 ± 51	1940 ± 44	1977 ± 53
1,2,3-三氯苯	1976 ± 32	1995 ± 34	1995 ± 58	1954 ± 36	2007 ± 33
4-溴氟苯	2019 ± 51	2058 ± 34	2018 ± 60	1999 ± 38	1979 ± 52
1,2-二氯苯-d <sub>4</sub>	2032 ± 46	2051 ± 33	2044 ± 56	2014 ± 33	1978 ± 56

注:数值为5次测量的(平均值±标准偏差);对二甲苯和间二甲苯共流出,测量结果为二者的总量,计算时将总量除以2分别作为对二甲苯和间二甲苯的结果,再行统计;4-溴氟苯和1,2-二氯苯-d<sub>4</sub>为替代物。

### 3.3 测量方法的不确定度

稳定性检验是标准物质评价的必要环节,采用测量方法的准确度应满足要求。以第4天的结果(见表1)为例(在实验条件下标准物质储存如此短的时间,其稳定性足以保证),采用测量结果的不确定度评定方法对测量方法的准确度进行评估。依据不确定度评定方法<sup>[17-23]</sup>,识别出测量结果的不确定度来源主要包括测量结果重复性引入的不确定度、校准引入的不确定度和方法回收率引入的不确定度<sup>[18]</sup>。

#### 3.3.1 测量结果重复性引入的不确定度分量

实际样品的测量为单次测量,测量结果重复性引入的不确定度用单次测量标准偏差表示,各个组分的标准偏差为4~55 mg/L。取标准偏差的最大值,采用样品浓度为2000 mg/L,计算测量结果重复性引入的相对不确定度为0.0275。

#### 3.3.2 校准引入的不确定度分量

主要包括两部分,一是校准方法引入的不确定度,本研究采用单点内标校正-比响应因子法进行校准,该类不确定度可忽略;二是校准用标准溶液浓度引入的不确定度,主要包括配制工作标准溶液引入的不确定度、进样引入的不确定度、加入内标物引入的不确定度。

(1)配制工作标准引入的不确定度。包括标准物质的不确定度,10 μL(允许误差为±0.05 μL)和1000 μL(允许误差为±5 μL)数字注射器引入的不确定度,计算方法在文献[19-23]中均有详细论述。经计算,该类相对不确定度为0.0255。

(2)进样引入的不确定度。VOCs组分采用10 μL自动进样器进样1 μL,经计算进样体积引入的相对标准不确定度为0.01<sup>[24]</sup>。

(3)加入内标物引入的不确定度。内标物的配制程序和工作标准溶液的配制相同,故加入内标物引入的相对不确定度为0.0255。

(4)校准引入的相对不确定度。经计算为 $\sqrt{2 \times 0.0255^2 + 0.01^2} = 0.0374$ 。

#### 3.3.3 方法回收率引入的不确定度分量

采用测量方法回收率的显著性差异判别方法<sup>[18]</sup>,以第4天的结果进行判定,结果表明,在置信度为95%,扩展因子 $k=2$ 时,方法回收率不存在显著性差异,定量时不需要进行回收率校正。

取各个组分回收率引入的相对不确定度的最大值,作为方法回收率引入的相对不确定度为0.0277。

#### 3.3.4 合成相对不确定度

合成相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{0.0275^2 + 0.0374^2 + 0.0277^2} = 0.054$$

需要指出的是,上述所得的合成相对不确定度,是对所有测量不确定度分量做最大估计得出的,具体到每一组分的不确定度应较之要小。该值与标准物质证书提供的相对不确定度5%基本一致,表明采用评价方法的准确度满足标准物质稳定性检验要求<sup>[13]</sup>。

### 3.4 标准物质各组分量值的偏差评估

本文测试方法精密度的标准物质各特性量值不确定度的影响不能忽略,采用下式:

$$|\bar{c} - c_{\text{CRM}}| \leq 2 \sqrt{u_{\text{CRM}}^2 + \sigma^2} \quad (1)$$

对各组分测量偏差的显著性进行判别。式中, $\bar{c}$ 为标准物质各组分的测定值(mg/L); $c_{\text{CRM}}$ 为标准物质各组分的认定值(mg/L); $u_{\text{CRM}}$ 为标准物质各组分的标准不确定度(mg/L); $\sigma$ 为测试方法要求的精密度(mg/L)。当 $\bar{c}$ 满足式(1)时,表明在置信度为95%时,测量的偏差不显著<sup>[16]</sup>。

对于54VOC和替代物标准物质,根据其证书提供的相对不确定度,取扩展因子 $k=2$ <sup>[17]</sup>,计算各组分的标准不确定度:

$$u_{\text{CRM}} = \frac{2000 \times 5\%}{2} = 50 \text{ mg/L}$$

取方法精密度 $\sigma=40$  mg/L,代入式(1)有:

$$|\bar{c} - 2000| \leq 2 \sqrt{50^2 + 40^2} = 128 \text{ mg/L}$$

即在置信度为95%时,标准物质各组分量值在(2000±128) mg/L的范围内时,测量的偏差不显著。

将上述范围作为标准物质开封后再密封贮存的时效性判据。据表1,对于54VOC,在前36 d,各组分的量值为1940~2058 mg/L,表现出良好的稳定性;而到了65 d,除了1,1-二氯乙烯的量值下降到1873 mg/L,达到了(2000±128) mg/L范围的下限,其他各组分均落在此范围内。以上表明,该标准物质开封后在规定的条件下贮存,在不超出其有效期内至多可保存65 d。

对于SS-524RPM,在前65 d,各个组分的量值为1978~2058 mg/L,表现出良好的稳定性。表明该标准物质分装后在规定的条件下贮存,在不超出其有效期内至少可保存65 d(本研究未继续延长时间,对其短期稳定性进行完整实验)。

## 4 结语

对54种挥发性有机混合污染物和替代物混合标准物质开封后再密封的短期稳定性评价表明,标准物质再密封于2 mL聚四氟乙烯衬盖棕色螺口样品瓶,于-18℃避光贮存,在标准物质的有效期内,置信度为95%时,LVOC-1RPM“甲醇中54种挥发性有机污染物混合标准物质”至多可保存65 d;SS-524RPM“甲醇中4-溴氟苯和1,2-二氯苯-d<sub>4</sub>混合标准物质”至少可保存65 d。

## 5 参考文献

- [1] US EPA (U. S. Environmental Protection Agency). Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) [S/OL]. Method 8260c. 2006. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/pdfs/8260c.pdf> [2012-01-28].
- [2] US EPA (U. S. Environmental Protection Agency). Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry [S/OL]. Method 524.2. 1995. [https://www.nemi.gov/apex/f?p=237;38;2556651025421095:::P38\\_METHOD\\_ID;4803](https://www.nemi.gov/apex/f?p=237;38;2556651025421095:::P38_METHOD_ID;4803). [2012-01-28].
- [3] US EPA (U. S. Environmental Protection Agency). Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) [S/OL]. Method 8270d. 2007. [http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/8\\_series.htm](http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/8_series.htm). [2012-01-28].
- [4] 缪德仁,刘玉龙,张晓然,陈宏坤.多环芳烃类标准物质使用时效性评价[J].岩矿测试,2010,29(2):117-120.
- [5] 刘菲,苏明,陈鸿汉.欧美地下水有机污染调查评价进展[J].地质通报,2010,29(6):907-917.
- [6] 王亚平,袁建,许春雪.2010年北京标准物质国际研讨会综述[J].岩矿测试,2011,30(4):514-520.
- [7] 环境保护部标准样品研究所.IERM环境标准样品目录(2011年)[M/OL].<http://www.ierm.com.cn/bzyp/byxs/200705/P020110519548430261116.pdf> [2012-04-28].
- [8] 中国计量科学研究院化学所.国家标准物质信息服务平台[DB/OL].<http://www.ncrm.org.cn/CRM/SortSub.aspx?SortSubID=08&cate=1401>. [2012-04-28].
- [9] 中国计量科学研究院.甲醇中苯系物溶液标准物质[S/OL].[http://www.ncrm.org.cn/CRM/PDF/GBW\(E\)081023\\_20090519\\_154232499\\_323570.pdf](http://www.ncrm.org.cn/CRM/PDF/GBW(E)081023_20090519_154232499_323570.pdf). [2012-04-28].
- [10] 中国计量科学研究院.总挥发性有机物(TVOC)溶液标准物质[S/OL].[http://www.ncrm.org.cn/CRM/PDF/GBW\(E\)081154\\_20090423\\_153814219\\_625630.pdf](http://www.ncrm.org.cn/CRM/PDF/GBW(E)081154_20090423_153814219_625630.pdf). [2012-04-28].
- [11] 中国计量科学研究院.甲醇中卤代烃混合溶液标准物质[S/OL].[http://www.ncrm.org.cn/CRM/PDF/GBW\(E\)081063\\_20080107\\_132701498\\_624614.pdf](http://www.ncrm.org.cn/CRM/PDF/GBW(E)081063_20080107_132701498_624614.pdf). [2012-04-28].
- [12] 邵明武,汤桦,陈大舟.关于多组分痕量有机污染物溶液标准物质研制的体会[J].计量技术,2007(3):61-63.
- [13] JJG 1006—94,一级标准物质技术规范[S].
- [14] Chem Service Inc. Environmental & Analytical Standards [M/OL].<http://web1.chemservice.com/csiwebsite.nsf/2012-2013ChemServiceCatalog.pdf>. [2012-04-28].
- [15] Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics [M]. 89th Edition (Internet Version 2009). Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis, 2009: 4-448.
- [16] Roper P, Burke S, Lawn R. 李红梅,刘菲,李孟婉,译.标准物质及其在分析化学中的应用[M].北京:中国计量出版社,2006:23-26.
- [17] 中国合格评定国家认可委员会.CNAS-GL06,化学分析中不确定度的评估指南[S].2006.
- [18] 卢晓华.标准物质在化学测量结果不确定度评定中的应用举例[J].中国计量,2008(1):68-69.
- [19] 孙红梅,朱国军,刘斌,顾乃亚,杨小丽.气相色谱-质谱法测定水中挥发性有机物的测量不确定度评定[J].环境工程学报,2011,5(11):2587-2592.
- [20] 卢中明,张宿义,吴卫宇.气相色谱内标法测定浓香型白酒己酸乙酯含量的不确定度评定[J].酿酒,2009,36(5):53-55.
- [21] 李松,饶竹,黄毅,贾静.吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定地下水中苯系物的不确定度评定[J].光谱实验室,2010,27(2):423-429.
- [22] 周枝凤,马安德,陈凌云,沈梅,邹飞.自动顶空GC/MS测定血液中乙醇含量不确定度评定[J].中国法医学杂志,2010,25(1):43-47.
- [23] 李中皓,唐纲岭,陈再根,侯宏卫,边照阳,胡清源.顶空-气质联用法测定卷烟包装材料中苯不确定度评定[J].质谱学报,2009,30(6):359-363.
- [24] 李松,饶竹.气相色谱法测定地下水中六六六结果的不确定度评定[J].岩矿测试,2008,27(4):295-298.