

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.11.2016032806

刘海萍, 王伟, 马小爽, 等. 有机氯农药质控环境标准样品稳定性[J]. 环境化学, 2016, 35(11): 2279-2286.
LIU Haiping, WANG Wei, MA Xiaoshuang, et al. Stability study of organochlorine pesticides in methanol reference material[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(11): 2279-2286.

有机氯农药质控环境标准样品稳定性*

刘海萍^{1,2} 王 伟^{1,2} 马小爽^{1,2} 鲁炳闻^{1,2} 杨 刚^{1,2} 房丽萍^{1,2**}

(1. 环境保护部标准样品研究所, 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(筹), 北京, 100029)

摘 要 研究了甲醇中 15 种有机氯农药长期稳定性和短期稳定性, 以寻找合适的长期保存条件和运输条件. 长期稳定性考察了-18 ℃ 冷冻和室温条件不同贮存时间时样品的稳定性; 短期稳定性模拟运输过程中环境温度和运输时间, 重点考察高温时样品的稳定性, 测定数据采用趋势分析法进行评价. 结果表明, 甲醇中 15 种有机氯农药标准样品的长期保存条件为-18 ℃ 冷冻, 运输条件是在 40 ℃ 高温下至少可以稳定保存 15 d, 为后续标准样品稳定性研究提供了参考.

关键词 有机氯农药, 标准样品, 长期稳定性, 短期稳定性.

Stability study of organochlorine pesticides in methanol reference material

LIU Haiping^{1,2} WANG Wei^{1,2} MA Xiaoshuang^{1,2} LU Bingwen^{1,2}
YANG Gang^{1,2} FANG Liping^{1,2**}

(1. Institute for Environmental Reference Materials, Beijing, 100029, China;
2. State Environmental Protection Key Laboratory of Measurement and Reference Material, Beijing, 100029, China)

Abstract: In order to find suitable storage environmental and transport condition for organochlorine pesticides(OCPs) in methanol reference material, long-term stability and short-term stability were discussed. According to directives for the work of reference materials (GB/T 15000), long-term stability was tested in the different time and different temperature such as room temperature and -18 ℃. And short-term stability was investigated by simulating transport conditions such as temperature and shipping time, especially for high temperature. All the data from stability were evaluated using a linear regression model. The results showed that the long-term stability for OCPs in methanol reference material was -18 ℃, and the transport was stable for at least 15 days at 40 ℃. It is reference for the stability of other reference materials.

Keywords: OCPs, reference material, long-term stability, short-term stability.

标准样品的稳定性^[1]是指在规定的時間间隔和环境条件下, 标准样品的特性量值保持在規定范围内的性质, 分为长期稳定性和短期稳定性; 长期稳定性与标准样品在生产者的贮存条件下的行为有关, 即: 在規定保存条件长期贮存样品时稳定性; 短期稳定性与样品运输过程中的外部因素有关, 即: 在运输过程中样品的稳定性.

我国研究学者常艳^[2]、纪洁^[3]等模拟运输过程中环境温度和运输时间, 考察二者对美洛西林、挥发

2016 年 3 月 28 日收稿(Received: March 28, 2016).

* 2010 年度环境保护部环境标准制修订项目(603.9)资助.

Supported by Environmental Standards Project of the Ministry of Environmental Protection(603.9).

** 通讯联系人, Tel: 010-84665740, E-mail: fang.liping@ierm.com.cn

Corresponding author, Tel: 010-84665740, E-mail: fang.liping@ierm.com.cn

性卤代烃标准样品特性量值有效性的影响;梁旭峰^[4]、刘玉龙等^[5]研究除草剂混合标准溶液和挥发性有机物再次熔封时使用的稳定性,而同时报道长期稳定性和短期稳定性的研究较少。

本文以有机氯农药为例进行长期稳定性和短期稳定性说明,以期寻找合适的长期保存条件和运输条件,并为后续标准样品的稳定性研究提供参考。

1 实验部分(Experimental section)

1.1 主要仪器及试剂

XP205 型精密电子天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司,精度为 0.01 mg);6890/5973 型气相色谱/质谱联用仪(Agilent 公司);2000 mL 容量瓶(德国 Brand, A 级);100 mL 容量瓶(德国 Brand, A 级);以上仪器和玻璃器皿均经中国计量科学研究院检定合格。

α -六六六(α -HCH, 纯品, 纯度 98.3%, Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司);六氯苯(HCB, 纯品, 纯度 99.5%, Chem Service 公司); β -六六六(β -HCH, 纯品, 纯度 97.5%, Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司); γ -六六六(γ -HCH, 纯品, 纯度 99.5%, Chem Service 公司); δ -六六六(δ -HCH, 纯品, 纯度 98.5%, Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司);七氯(Heptachlor, 纯品, 纯度 99.2%, Chem Service 公司);艾氏剂(Aldrine, 纯品, 纯度 98.8%, Chem Service 公司);环氧七氯 B(HCE isomer B, 纯品, 纯度 99.86%, Accustandard 公司);4,4'-滴滴伊(p,p' -DDE, 纯品, 纯度 99.1%, Chem Service 公司);狄氏剂(Dielin, 纯品, 纯度 98.5%, Chem Service 公司);4,4'-滴滴滴(p,p' -DDD, 纯品, 纯度 99.1%, Chem Service 公司);2,4'-滴滴涕(o,p' -DDT, 纯品, 纯度 99.0%, Accustandard 公司);4,4'-滴滴涕(p,p' -DDT, 纯品, 纯度 99.3%, Chem Service 公司);顺-氯丹(α -Chlordane, 纯品, 纯度 98.92%, Accustandard 公司);反-氯丹(γ -Chlordane, 纯品, 纯度 99.1%, Accustandard 公司);甲醇(HPLC 级, Fisher Scientific 公司)。

1.2 样品制备与分析

1.2.1 样品制备

在 20±1 °C 的超净间中,使用经过检定合格的分析天平分别准确称量经过纯度分析的有机氯农药纯品(称量质量见表 1)于 100 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并全部转移到预先加入 1000 mL 甲醇的 2000 mL 容量瓶中,加入甲醇定容至刻度线,充分摇匀。随后转移到洁净干燥的冷冻瓶中,在-18 °C 冰柜中冷冻约 1 h。取出该冷冻瓶,再次充分摇匀,使用有机样品自动灌装设备,灌装于 2 mL 棕色玻璃安瓿中,每瓶灌装量不少于 1.2 mL。

1.2.2 样品分析

分装后的样品分别置于室温和-18 °C 冷冻 2 种环境保存,-18 °C 冷冻保存的样品在分析前于室温平衡,并摇动均匀。

准确移取 1.0 mL 甲醇中 15 种有机氯农药混合标准样品于刻度管中,加入 1.0 mL 浓度为 25 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的甲醇中¹³C₆-六氯苯溶液,充分混合均匀,待 GC/MSD 测试。

表 1 15 种有机氯农药称量质量
Table 1 The mass of OCPs (15 components)

试剂名称 Name	称量质量 Mass/g	试剂名称 Name	称量质量 Mass/g	试剂名称 Name	称量质量 Mass/g
α -六六六	0.0517	七氯	0.0502	4,4'-滴滴滴	0.0503
六氯苯	0.0504	艾氏剂	0.0512	2,4'-滴滴涕	0.0536
β -六六六	0.0513	环氧七氯 B	0.0503	4,4'-滴滴涕	0.0500
γ -六六六	0.0513	4,4'-滴滴伊	0.0508	顺-氯丹	0.0505
δ -六六六	0.0524	狄氏剂	0.0522	反-氯丹	0.0529

1.3 仪器条件

参照《水和废水监测分析方法》(第四版)和 GB5750.9—2006《生活饮用水标准检验方法》,建立了本标准样品 GC/MSD 法,优化后的分析条件为:HP-5MS 毛细色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口

温度 220 ℃;载气高纯氮(≥99.999%);柱流量(恒流)1.0 mL·min⁻¹;分流比 20:1;进样量 1.0 μL;程序升温:170 ℃保持 3 min,以 2 ℃·min⁻¹升温至 205 ℃,保持 7 min;溶剂延迟 3.60 min;离子源(EI)温度 230 ℃;四极杆温度 150 ℃,辅助加热区温度 280 ℃;选择离子模式采集(SIM).其总离子流图见图 1.

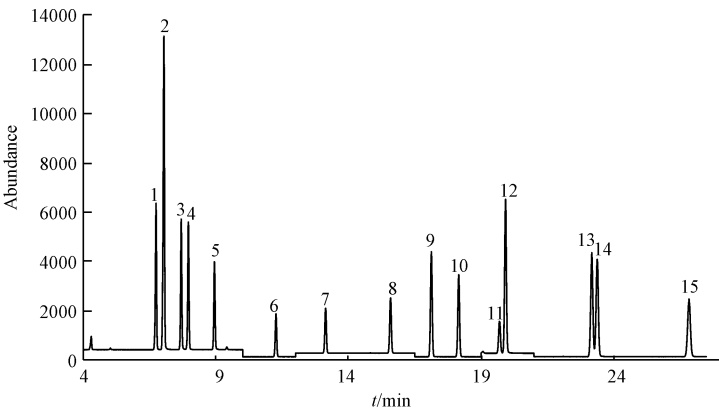


图 1 甲醇中 15 种有机氯农药混合样品总离子流图

(1.α-六六六;2.¹³C₆-六氯苯+六氯苯;3.β-六六六;4.γ-六六六;5.δ-六六六;6.七氯;7.艾氏剂;8.环氧七氯 B;
9.反式氯丹;10.顺式氯丹;11.狄氏剂;12.4,4'-滴滴伊;13. 4,4'-滴滴涕;14. 2,4'-滴滴涕;15. 4,4'-滴滴涕)

Fig.1 Total ion chromatogram of Organochlorine pesticides in methanol

(1.α-HCH;2.¹³C₆-HCB+ HCB;3.β-HCH;4.γ-HCH;5.δ-HCH;6.heptachlor;7.aldrine;
8. HCE (isomer B);9. γ-chlordane;10. α-chlordane;11. dieldrine;12.p,p'-DDE;13. p,p'-DDD;14.o,p'-DDT;15. p,p'-DDT)

1.4 稳定性检验

按 GB 15000.3—2008 的要求,甲醇中 15 种有机氯农药标准样品的 15 个指标成分采用单因素方差分析法评价均匀性都良好.均匀性检验合格后方可进行稳定性检验.

1.4.1 长期稳定性

参考有机氯农药^[6]和多环芳烃^[7]等半挥发有机物标准样品的研制经验,本研究考察了室温和-18 ℃冷冻 2 种条件下样品的长期稳定性.按照先密后疏的原则,在一定的时间间隔内,对标准样品进行稳定性检验,测定时间分别为:配制后 1 天、1 个月、3 个月、6 个月、9 个月、12 个月、18 个月和 21 个月.每次随机抽取室温和-18 ℃冷冻条件下样品各 3 支,用 GC-MSD 分析抽检样品,每支样品平行测定 3 次,以 3 瓶样品测定值的总平均值作为单次室温和-18 ℃冷冻条件下的稳定性测定值.

1.4.2 短期稳定性

结合天气情况和运输方式,模拟极端运输条件,考察一定时间间隔内在 30 ℃和 40 ℃条件下标准样品的稳定性,测定时间分别为:配制后当天、3、7、15 d,每次随机抽取 30 ℃和 40 ℃条件下样品各 3 支,每支样品平行测定 3 次,以 3 瓶样品测定值的总均值作为单次 30 ℃和 40 ℃条件下稳定性测定值.

1.4.3 稳定性统计方法

参照 GB 15000.3—2008^[8],稳定性特性量值变化与贮存时间之间存在线性关系,以 X 表示稳定性监测的时间(月或天), Y 表示每次稳定性监测的检验结果,则存在 $Y=b_1X+b_0$.由公式(1)—(4)计算斜率 b_1 及其不确定度 $s(b_1)$,通过比较斜率的绝对值 $|b_1|$ 和 $t_{\alpha,n-2} \times s(b_1)$ 的大小,来判断样品是否随时间变化.若 $|b_1|$ 小于 $t_{\alpha,n-2} \times s(b_1)$,说明稳定;否则样品不稳定.

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

(1)

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X}$$

(2)

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n - 2}}$$

(3)

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}$$

(4)

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 目标组分的确定

在《地表水环境质量标准》^[9]、《地下水质量标准》^[10]、《生活饮用水卫生标准》^[11]、《海水质量标准》^[12]、《渔业水质标准》^[13]和《城市供水水质标准》^[14]中限制的有机氯农药组分(表2)包括六六六(总量)、六氯苯、滴滴涕、丙体六六六(别名为林丹)、七氯和环氧七氯.中国地质调查局组织编写的《地下水污染调查评价规范》(DD2008-01)规定重点区调查水样测试指标中 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、六氯苯、4,4'-滴滴伊、4,4'-滴滴涕、4,4'-滴滴滴、2,4'-滴滴涕为必测项目;七氯、环氧七氯、艾氏剂、狄氏剂、氯丹为选测项目.为了满足上述环境标准和 DD2008-01 中有机氯农药的质控需求,本研究以 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、六氯苯、4,4'-滴滴伊、4,4'-滴滴涕、4,4'-滴滴滴、2,4'-滴滴涕、七氯、环氧七氯、艾氏剂、狄氏剂、氯丹为目标组分.

表 2 我国现行水环境标准中有机氯农药的标准限值规定
Table 2 The limit of OCPs in environmental standards for water

标准名称 Standard name	标准编号 Standard number	有机氯农药组分 OCPs
《地表水环境质量标准》	GB 3838—2002	六氯苯、滴滴涕、林丹、环氧七氯
《地下水质量标准》	GB 14848—93	六六六、滴滴涕
《生活饮用水卫生标准》	GB 5749—2006	六六六(总量)、滴滴涕、七氯、六氯苯、林丹
《海水质量标准》	GB 3097—1997	六六六、滴滴涕
《渔业水质标准》	GB 11607—89	丙体六六六、滴滴涕
《城市供水水质标准》	CJ/T 206—2005	林丹、滴滴涕、六氯苯

2.2 稳定性的影响因素

影响 OCPs 标准样品稳定的主要因素为 15 种 OCPs 在甲醇试剂中的稳定性、标准样品的分析程序和储存温度.15 种 OCPs 的理化性质十分稳定,属于持久性有机污染物的范畴,但一些组分(如 2,4'-滴滴涕和 4,4'-滴滴涕)在分析检测过程中容易被吸附或发生热降解,因此,在 OCPs 标准样品的制备和检测过程中,采取严格的管理措施防止样品在分析检测过程中被吸附,对成品最小包装单元采用棕色安瓿瓶避光.

2.3 长期稳定性研究

甲醇中 15 种有机氯农药混合标准样品在-18 ℃冷冻和室温条件的稳定性趋势图见图 2.从图 2(a)可知,在-18 ℃冷冻条件下,15 种有机氯农药指标成分的浓度值随时间没有显著性差异,说明其稳定性良好;从图 2(b)可知,在室温条件下,除 δ -六六六浓度值随时间有显著性差异外,其余14 种有机氯农药浓度值随时间没有显著性差异.

采用 GB/T 15000.3—2008 推荐的稳定性统计方法,长期稳定性研究的统计结果见表 3.从表 3 可知,在-18 ℃冷冻条件下,15 种组分均符合 $|b_1| < t_{0.95,6} \times s(b_1)$;在室温条件下,除 δ -六六六外,其余 14 种有机氯农药组分均符合 $|b_1| < t_{0.95,6} \times s(b_1)$,其结论与稳定性趋势图的结果一致.

2.4 短期稳定性研究

从 2.3 节可知,甲醇中 15 种 OCPs 样品在室温 12 个月时 δ -六六六的量值明显降低,但是已有文献报道,夏天是一年气温最高的季节,一般达到 37 ℃,有时甚至高达 40 ℃^[15],本研究模拟相对极端的环境温度和当前运输的实际情况,考察了 30 ℃和 40 ℃条件下样品在 15 d 内的稳定性.

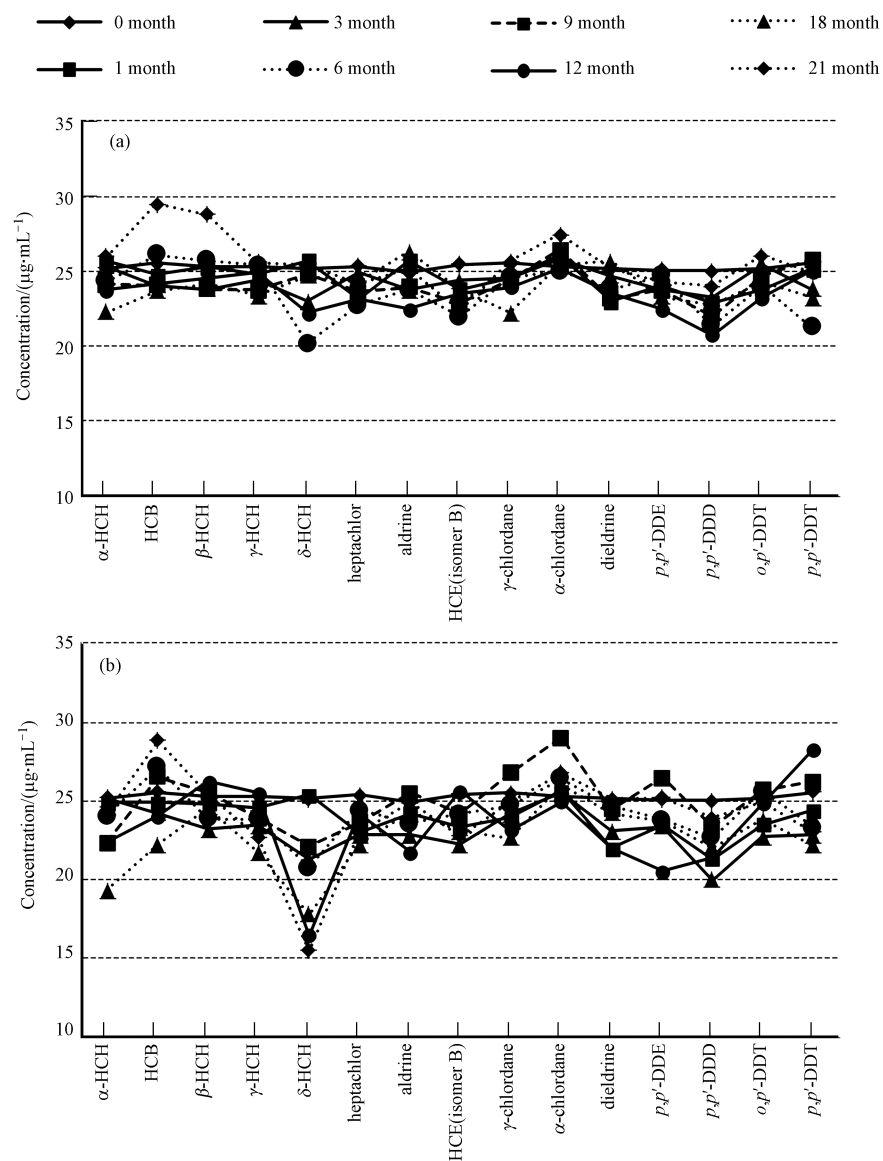


图 2 甲醇中 15 种有机氯农药-18 ℃ 冷冻条件(a)和室温条件(b)下长期稳定性趋势图

Fig.2 The long-term stability trend of OCPs in methanol at -18 ℃ and ambient storage

表 3 甲醇中 15 种有机氯农药长期稳定性统计结果

Table 3 The statistical results of long-term stability for OCPs

组分名称 Compounds	-18 ℃ 冷冻 freeze(-18 ℃)				室温 Ambient			
	$b_0/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$b_1/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$s(b_1)/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$t_{0.95,6}\times s(b_1)/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$b_0/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$b_1/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$s(b_1)/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$t_{0.95,6}\times s(b_1)/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
α-六六六	25.04	-0.058	0.0589	0.144	24.89	-0.168	0.0804	0.197
六氯苯	24.40	0.0903	0.0931	0.228	25.14	0.0316	0.107	0.262
β-六六六	24.39	0.0873	0.0776	0.191	24.50	0.0409	0.0486	0.119
γ-六六六	24.79	-0.0164	0.042	0.103	24.78	-0.105	0.0519	0.127
δ-六六六	23.63	0.0281	0.102	0.250	24.33	-0.432	0.0849	0.208
七氯	24.00	-0.0137	0.0478	0.117	24.11	-0.0627	0.0472	0.116
艾氏剂	24.23	0.0268	0.0654	0.160	23.86	0.0133	0.0647	0.159
环氧七氯 B	24.14	-0.0748	0.051	0.125	24.16	-0.0379	0.0623	0.153
反-氯丹	24.79	-0.0442	0.053	0.130	24.84	-0.0426	0.0668	0.164
顺-氯丹	25.42	0.0450	0.0372	0.0911	25.82	0.0417	0.0658	0.161

续表3

组分名称 Compounds	-18 ℃ 冷冻 freeze(-18 ℃)				室温 Ambient			
	$b_0/$	$b_1/$	$s(b_1)/$	$t_{0.95,6} \times s(b_1)/$	$b_0/$	$b_1/$	$s(b_1)/$	$t_{0.95,6} \times s(b_1)/$
	($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
狄氏剂	23.77	0.0541	0.049	0.120	23.42	0.0453	0.0666	0.163
4,4'-滴滴伊	24.27	-0.0419	0.0389	0.0953	23.94	0.00037	0.0916	0.224
4,4'-滴滴滴	22.96	-0.0282	0.0715	0.175	22.22	0.0270	0.0834	0.204
2,4'-滴滴涕	24.36	0.0212	0.048	0.118	24.22	0.0219	0.0504	0.123
4,4'-滴滴涕	24.43	-0.0116	0.0795	0.195	24.94	-0.0537	0.107	0.262

注： $t_{0.95,6} = 2.45$.

甲醇中 15 种有机氯农药混合标准样品在 30 ℃ 和 40 ℃ 条件下的稳定性趋势图见图 3.从图 3 可知, 在 30 ℃ 和 40 ℃ 条件下,15 种有机氯农药指标成分的浓度值随时间没有显著性差异,说明其稳定性良好.

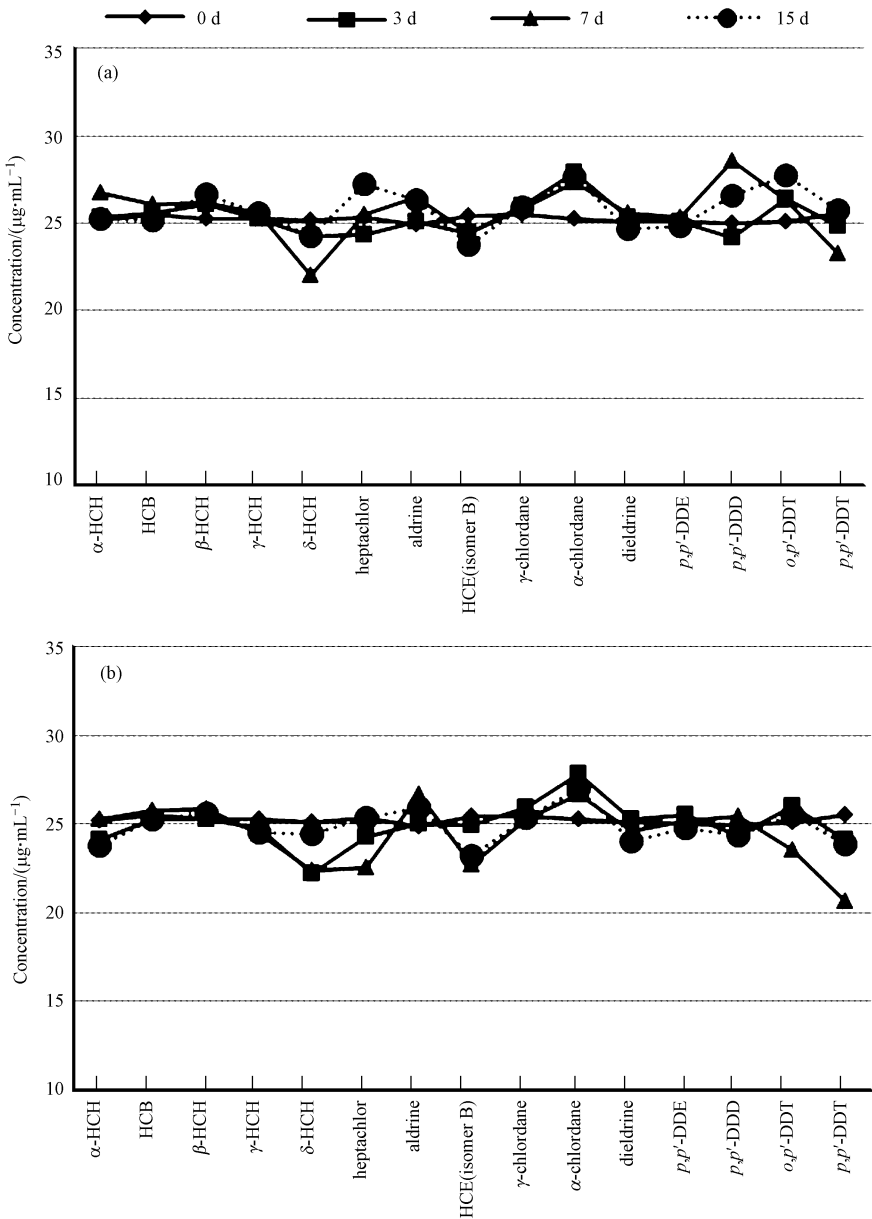


图 3 甲醇中 15 种有机氯农药 30 ℃ (a) 和 40 ℃ (b) 条件下短期稳定性趋势图
Fig.3 The short-term stability trend of OCPs in methanol at 30 ℃ and 40 ℃ storage

短期稳定性测定数据采用 GB /T 15000.3—2008 测定结果进行统计分析,结果见表 4.从表 4 可见,在 15 d 的稳定性检验期内,样品中 15 种组分均符合 $|b_1| < t_{0.95,2} \times s(b_1)$,说明该标准样品在 15 d 的稳定性检验期内,在 30 ℃ 和 40 ℃ 条件下稳定性均良好.因此,本标准样品 40 ℃ 温度下至少可以稳定保存 15 d.

表 4 甲醇中 15 种有机氯农药短期稳定性统计结果
Table 4 The statistical results of short-term stability for OCPs

组分名称 Compounds	30 ℃				40 ℃			
	$b_0/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$b_1/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$s(b_1)/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$t_{0.95,2}\times s(b_1)/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$b_0/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$b_1/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$s(b_1)/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$t_{0.95,2}\times s(b_1)/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
α -六六六	25.57	0.0104	0.0803	0.345	25.03	-0.0712	0.0658	0.283
六氯苯	25.75	-0.0265	0.037	0.159	25.51	-0.00878	0.0248	0.107
β -六六六	25.54	0.0811	0.0241	0.104	25.35	0.0239	0.0229	0.0985
γ -六六六	25.30	0.0202	0.0109	0.0469	25.05	-0.0453	0.0271	0.117
δ -六六六	24.27	-0.0552	0.138	0.593	22.64	-0.015	0.332	1.43
七氯	24.60	0.159	0.0704	0.303	24.32	0.0112	0.142	0.611
艾氏剂	25.06	0.102	0.0507	0.218	25.15	0.0782	0.0711	0.306
环氧七氯 B	25.10	-0.0956	0.0318	0.137	25.05	-0.156	0.0915	0.393
反-氯丹	25.70	0.0198	0.0228	0.098	25.63	-0.0218	0.0262	0.113
顺-氯丹	26.37	0.105	0.106	0.456	26.31	0.0616	0.106	0.456
狄氏剂	25.38	-0.0314	0.0363	0.156	25.27	-0.0818	0.0194	0.0834
4,4'-滴滴伊	25.17	-0.0159	0.0222	0.0955	25.32	-0.0313	0.0262	0.113
4,4'-滴滴涕	25.14	0.150	0.182	0.783	24.94	-0.0248	0.0575	0.247
2,4'-滴滴涕	25.43	0.154	0.0389	0.167	25.06	-0.00424	0.118	0.507
4,4'-滴滴涕	24.76	0.0173	0.121	0.520	24.23	-0.110	0.212	0.912

注: $t_{0.95,2}=4.30$.

3 结论 (Conclusion)

通过研究甲醇中 15 种有机氯农药标准样品的长期稳定性和短期稳定性,以找到合适的长期储存条件和运输条件.通过考察样品在室温和-18 ℃ 条件下的长期稳定性,表明在 21 个月的稳定性检验期内,样品在-18 ℃ 下稳定性良好,即样品的长期保存条件为-18 ℃ ;通过考察 30 ℃ 和 40 ℃ 条件下 15 d 内样品的短期稳定性,表明在 15 d 的稳定性检验期内,样品在 30 ℃ 和 40 ℃ 条件下稳定性均良好,即样品的运输条件在 40 ℃ 下 15 d 内稳定.

参考文献 (References)

[1] 全浩,韩永志. 标准物质及其应用技术[M]. 北京:中国标准出版社,2003:34-35.
QUAN H, HAN Y Z. Reference material and its use[M]. Beijing: Standards Press of China,2003:34-35(in Chinese).
[2] 常艳,马双成,胡昌勤. 美洛西林标准物质短期稳定性研究[J]. 药物分析杂志,2013,33(4):684-688.
CHANG Y, MA S C, HU C Q. Short-term stability study of Mezlocillin reference material[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2013,33(4):684-688(in Chinese).
[3] 纪洁,何雅娟,邵明武.挥发性卤代烃溶液标准物质短期稳定性研究[J].化学试剂,2014,36(4):334-336.
JI J, HE Y J, SHAO M W. Short-term stability of the volatile halohydrocarbon solution reference materials[J].Chemical Reagent,2014,36(4):334-336(in Chinese).
[4] 梁旭锋,王岩,林黎明,等. 除草剂混合标准溶液中标准物质稳定性研究[J].山东农业科学,2014,46(4):106-109.
LIANG X F,WANG Y, LIN L M, et al. Study on stability of reference materials in mixed standard herbicide solution[J]. Shandong Agricultural Sciences,2014,46(4):106-109(in Chinese).
[5] 刘玉龙,夏凡,张洪志. 挥发性有机污染物标准物质使用的短期稳定性评价[J].岩矿测试,2012,31(4):647-652.
LIU Y L, XIA F, ZHANG H Z. The evaluation of short-term stability of opened stocks of certified reference materials in the analysis of volatile organic compounds[J]. Rock and Mineral Analysis,2012,31(4):647-652(in Chinese).

- [6] 房丽萍,邱赫男,刘海萍,等. 16 种多环芳烃混合溶液标准样品研究[J]. 计量技术, 2014(4):11-15.
FANG L P, QIU H N, LIU H P, et al. Development of the calibration certified reference material of 16 Polycyclic aromatic hydrocarbons mixture [J]. Measurement Technique, 2014(4):11-15(in Chinese).
- [7] 封跃鹏,鲁炳闻,刘海萍. 8 种有机氯农药混合校准标准样品研制[J]. 化学试剂, 2013,35(11):995-998.
FENG Y P, LU B W, LIU H P. Development of the calibration certified reference material of 8 organic chlorine pesticides mixture[J]. Chemical Reagent, 2013,35(11):995-998(in Chinese).
- [8] GB 15000.3—2008. 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.
GB 15000.3—2008. Directives for the work of reference materials(3)-Reference materials-general and statistical principles for certification [S]. Beijing: Standards Press of China,2008(in Chinese).
- [9] GB 3838—2002. 地表水环境质量标准[S]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
GB 3838—2002. Environmental quality standards for surface water[S]. Beijing: China Environmental Science Press,2002(in Chinese).
- [10] GB/T 14848—93. 地下水质量标准[S]. 北京:中国标准出版社,1993.
GB/T 14848—93. Quality standards for ground water[S]. Beijing: Standards Press of China,1993(in Chinese).
- [11] GB 5479—2006. 生活饮用水卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
GB 5479—2006. Standards for drinking water quality[S]. Beijing: Standards Press of China,2006(in Chinese).
- [12] GB 3097—1997. 海水水质标准[S]. 北京:中国环境科学出版社,1997.
GB 3097—1997. Sea water quality standard[S]. Beijing: China Environmental Science Press,1997(in Chinese).
- [13] GB 11607—89. 渔业水质标准[S]. 北京:中国建筑工业出版社,1989.
GB 11607—89. Water quality standard for fisheries[S]. Beijing: China Architecture & Building Press,1989(in Chinese).
- [14] CJ/T 206—2005. 城市供水水质标准[S]. 北京:中国标准出版社,2005.
CJ/T 206—2005. Water quality standards for urban water supply[S]. Beijing: Standards Press of China,2005(in Chinese).
- [15] 孙燕,濮梅娟,张备,等. 南京夏季高温日数异常的分析[J]. 气象科学, 2010,30(2):279-284.
SUN Y, PU M J, ZHANG B, et al. Analysis of high temperature days anomaly in Nanjing[J]. Journal of Meteorological Sciences, 2010,30(2):279-284(in Chinese).