

有机氯农药溶液标准物质质量值比对实施方案

1. 概述

任务来源：国家质量监督检验检疫总局——质检量函【2017】42号。

组织单位：全国标准物质计量技术委员会（MTC24）。

主导实验室：中国计量科学研究院。

参比实验室：有机氯农药溶液有证标准物质生产单位。

有机氯农药是全世界曾广泛使用的一种广谱杀虫剂，是首批列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》的受控物质之一，具有致癌性、生殖毒性、神经毒性和内分泌干扰性等特性，对于人体和环境可产生较大健康风险。同时，该类物质进入环境中后，很难降解，具备长距离迁移能力及生物富集能力，从而可能造成持久性的危害。国内外关于有机氯农药及其残留检测的标准很多，因此有机氯标准物质的需求也比较突出，国内检测实验室使用频率很高。

六氯环己烷，俗称六六六，是有机氯农药中使用最早，应用最广的杀虫剂之一。我国 GB 3838-2002，GB 15618-2008 等标准中对六六六标准限值均做出相关规定，该物质是我国食品检验和环境监测工作中的重要目标物之一。六六六有 7 种异构体，分别称为： α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、 ϵ -六六六、 η -六六六、 θ -六六六，另有一对旋光异构体，其中 α -、 β -、 γ -、 δ -六六六又被称为甲体、乙体、丙体和丁体六六六，丙体六六六又称为林丹（Lindane）。丙体六六六是工业生产的纯度最高的六六六，一般达到 95 % 以上。据报道，丙体六六六与其他异构体相比，其杀虫效果更为有效，在部分禁用六六六的国家和地区，林丹曾作为替代产品进行生产使用。

市场上销售的丙体六六六溶液标准物质种类复杂，不仅包括国家有证标准物质，也包括国内外商业公司产品，标准物质研制的年代跨度长，所用溶剂，定值技术以及不确定度评定等存在一定差异，而在有机氯混合溶液标准物质中，丙体六六六一直是重要单体之一，

具有一定代表性。综上，本次量值比对选择丙体六六六作为代表单体，开展相关溶液类国家有证标准物质的量值比对。此外，对于其它来源的样品（如商业机构产品）将通过其它样品收集方式（如第三方购买）以用于研究性评估。

本次比对将参照 JJF1117.1《化学量测量比对》规范，通过 E_n 值判断比对样品标称值的等效度。参照 JJF1186《标准物质认定证书和标签内容编写规则》对技术资料完整性进行评价。通过技术研讨、培训等方式提升研制(生产)单位的定值能力，以提高我国有机氯农药溶液标准物质的质量。

2. 技术依据

[1] JJF 1117.1 《化学量测量比对》

[2] JJF1186《标准物质认定证书和标签内容编写规则》

3. 技术方案

3.1 样品提交

本量值比对将向所有丙体六六六（ γ -六六六、林丹）相关溶液类（单标或混标）国家有证标准物质研制单位发出正式通知，要求各参比实验室提交：

- （1）获批丙体六六六/ γ -六六六/林丹标准物质的在售样品：按照正常生产程序生产，每种标准物质提供同一批次、至少 6 瓶样品作为比对样品；
- （2）有效的标准物质认定证书(盖章)；
- （3）制备及定值技术报告及其他相关技术记录(详见附件 3)。

3.2 溯源性保证

本次量值比对中使用 GBW06403 γ -HCH 农药纯度分析国家一级标准物质提供测量量值溯源。该标准物质由农药原粉经重结晶和区域熔融提纯方法制得，采用气相色谱法（GC）、差示扫描量热法（DSC）和熔点下降法进行纯度定值。纯度值为 99.9%，相对不确定度为 0.3 %。通过气相色谱法进行均匀性和稳定性分析，结果表明取样量为（25-50）

mg 范围内均匀性良好，三年内稳定性良好。该标准物质取得国际互认，在国际计量局关键比对数据库（KCDB）中能力编号为 HPC-00005。

3.3 比对测量

比对样品到达主导实验室后按照证书要求进行保存，使用时恒温至证书中规定的使用温度，以最大程度避免外界条件对对比工作的影响。经过调研，相关测量方法中气相色谱-电子捕获检测器（GC/ECD）和气相色谱法-氢火焰离子化检测器（GC/FID）是丙体六六六溶液标准物质定值过程中所使用的主要方法，可以满足对目标量值范围内丙体六六六的测量需求。GC/IDMS 方法由主导实验室应用于 CCQM-K39 溶液中有有机氯农药（DETERMINATION OF CHLORINATED PESTICIDES IN SOLUTION）国际计量比对中，测量结果获国际等效一致。

综上，本次比对将：1) 根据比对样品量值范围采用 GC/ECD 或 GC/FID 方法，对比对样品和由 GBW06403 γ -HCH 农药纯度分析国家一级标准物质制备的标准样品的特性量值进行测量。测量采用外标法，通过校准曲线法或双点校正法进行定量；2) 在发现标准物质特性量值不准确的情况下，以 GC/IDMS 法进行验证，并通过同批次其它单元样品的复测判定标准物质的瓶间均匀性是否对量值准确性造成影响。

考虑到现有溶液标准物质的基体不尽相同，因此评价过程中将进行基体适用性评价，考察在采用同一检测方法时，不同溶液基体对主成分单位浓度面积响应的的影响。如存在显著影响，则使用与考察目标相同的基体配制标准溶液，以避免不同基体对分析结果造成的差异。

评价测量结果的不确定度由测量重复性引入的不确定度，校准曲线线性引入的不确定度，溶液制备过程引入的不确定度、国家一级标准物质纯品纯度定值的不确定度组成。

3.3 量值比对结果的评价

评价内容主要包括量值准确性评价和技术资料完整性评价。

(1) 量值准确性评价采用 E_n 值方法^[1]。 E_n 值绝对值不超过 1 即判定该标准物质质量值准确、实验室定值能力满意。

E_n 值计算公式如下：

$$E_n = \frac{X_{rm} - X_{meas}}{\sqrt{U_{rm}^2 + U_{meas}^2}}$$

式中：

E_n —— E_n 比率，也叫 E_n 值；

X_{rm} ——参比实验室出具的认定证书中给出的标称值；

X_{meas} ——主导实验室的测量值；

U_{rm} ——参比实验室标称值的扩展不确定度；

U_{meas} ——主导实验室测量值的扩展不确定度；

U_{rm} 和 U_{meas} 的置信水平为 95%。

(2) 技术资料完整性主要评价标准物质认定证书内容的规范性、全面性和有效性，评价标准参照 JJF1186《标准物质认定证书和标签内容编写规则》。

4. 时间安排

量值比对的时间进度安排如下：

时间节点	任务	责任人
2017.12.31	完成量值比对方案	主导实验室
2018.1.31	正式通知参比实验室	主导实验室、参比实验室
2018.2.28	参比实验室提交量值比对登记表	参比实验室
2018.3.31	参比实验室提交比对样品和技术报告到主导实验室	主导实验室、参比实验室
2018.8.31	完成样品比对分析	主导实验室
2018.9.26	完成比对数据处理，形成量值比对报告	主导实验室
2018.10.11	向 MTC24 提交量值比对报告，开展审定	主导实验室

2018.12- 2019.3	发放量值比对结果、整改、报批	主导实验室、参比实验室
--------------------	----------------	-------------

5, 主导实验室联系方式

中国计量科 学研究院	联系人	宋善军	邵明武	卢晓华
	办公电话	64524735	64524788	64524776
	电子邮件	songsj@nim.ac.cn	shaomw@nim.ac.cn	luxh@nim.ac.cn
	通讯地址	北京市北三环东路 18 号中国计量科学研究院化学所		
	邮编	100029		