

# 十氯酮 - 二氯甲烷溶液标准物质的 定值与不确定度评定

王巧云<sup>1,2\*</sup>, 王锐<sup>1</sup>, 姜峰<sup>1</sup>, 王志龙<sup>1</sup>, 申玉星<sup>1</sup>

(1. 广州计量检测技术研究院, 广东 广州 510663; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

**摘要:** 制备了十氯酮 - 二氯甲烷溶液标准物质, 采用气相色谱 - 质谱联用法 (GC - MS) 和红外光谱法 (IR) 对十氯酮原料定性鉴定, 并采用气相色谱法 (GC/FID) 及多家实验室联合定值法对十氯酮的纯度进行定值, 测得十氯酮原料纯度为 99.9%。在 (20 ± 4) °C 下, 以重量 - 容量法配制十氯酮 - 二氯甲烷溶液标准物质, 对溶液进行均匀性与稳定性分析、量值核验, 并对其量值结果进行了不确定度评定。

**关键词:** 十氯酮; 标准物质; 定值; 不确定度评定

**中图分类号:** O657.71; O741.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2013)11 - 1388 - 06

**doi:** 10.3969/j.issn.1004 - 4957.2013.11.021

## Characterization and Uncertainty Evaluation on Reference Material of Kepone in Dichloromethane

WANG Qiao-yun<sup>1,2\*</sup>, WANG Rui<sup>1</sup>, JIANG Feng<sup>1</sup>, WANG Zhi-long<sup>1</sup>, SHEN Yu-xing<sup>1</sup>

(1. Guangzhou Institute of Measurement and Testing Technology, Guangzhou 510663, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** In the present study, a reference material of kepone in dichloromethane was developed. The qualitative analysis of the raw material of kepone was conducted by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC - MS), as well as infrared spectroscopy (IR), and its purity was characterized to be 99.9% by multi-lab certification with gas chromatography equipped with fire ionization detector (GC/FID). In (20 ± 4) °C, the solution of kepone in dichloromethane was prepared by weight capacity method, and then followed by the assessment of homogeneity, stability, quantity value. The uncertainties caused in the whole producing processes of the reference material were analyzed and evaluated.

**Key words:** kepone; reference material; characterization; uncertainty evaluation

十氯酮又名开蓬, 分子式 C<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>O, 英文名 Chlordecone/kepone (CAS 号: 143 - 50 - 0), 是一种有机氯杀虫剂<sup>[1]</sup>, 作为有效杀虫剂和杀真菌剂曾广泛用于防治白蚁, 控制香蕉根蛀虫、马铃薯甲虫、锈螨和烟草切根虫等害虫<sup>[1]</sup>。研究表明, 十氯酮具有生物蓄积性、生物毒性及内分泌干扰性, 人体接触可影响胎儿中枢神经系统发育, 对动物肝脏有致癌性, 对内泌尿、生殖系统及免疫系统也有影响<sup>[1-6]</sup>。但十氯酮的化学性质稳定、不易降解、蒸汽压较低, 且能够通过大气长距离传输和迁移<sup>[7-8]</sup>, 具有典型的持久性有机污染物 (Persistent organic pollutants, POPs) 特征, 已于 2009 年被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》, 成为新增 9 种 POPs 物质之一<sup>[9-11]</sup>。

中国是《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》的缔约国, 有控制和减少 POPs 的履约责任。十氯酮的分析多采用液相色谱法<sup>[12-13]</sup>、气相色谱法<sup>[14-17]</sup>、气相色谱 - 质谱联用法<sup>[12,18-20]</sup>等。目前, 通过国际标准物质信息库 (COMAR) 和我国国家标准物质查询平台均未检索到十氯酮相关纯度标准物质

收稿日期: 2013 - 06 - 05; 修回日期: 2013 - 07 - 08

基金项目: 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室基金 (OGL - 201109); 广州市质量技术监督局科技项目 (2010QK211, 2010QK216)

\* 通讯作者: 王巧云, 博士, 高级工程师, 研究方向: 检测技术与标物研究, Tel: 020 - 82258539, E - mail: qiaoyun9702@163.com

和溶液标准物质。为满足十氯酮的环境监测和检测分析中定性和定量测定的需要, 确保分析结果的准确性、可靠性和溯源性, 以及实验室间的结果对比和互认, 本文对十氯酮-二氯甲烷溶液标准物质的制备进行了研究, 对其浓度进行了准确定值, 并对其制备过程引入的不确定度进行了逐一分析和评定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪(7890/5975C GC-MS)、气相色谱仪(配火焰离子化检测器, 7890 GC/FID)均为美国 Agilent 公司产品; 傅立叶变换红外光谱仪(Spectrum Two FTIR, 美国 PerkinElmer 公司); 灰化燃烧马弗炉(AAF 11/18, 英国 Carbolite 公司); 卡氏水分仪(831 KF Coulometer, 瑞士万通公司); 气相色谱柱: HP-5MSD, (5% - Phenyl) - methylpolysiloxan, 30 m × 320 μm × 0.1 μm; HP-5, (5% - Phenyl) - methylpolysiloxane, 30 m × 320 μm × 0.25 μm。十氯酮纯品原料(纯度大于 99%, 美国 Cerilliant), 二氯甲烷(HPLC 级, 纯度 >99%, 德国 CNW)。

### 1.2 原料的定性分析

用 GC-MS 法对纯品原料进行定性鉴定, 由质谱图可知, 原料的质谱图中碎片离子的组成及主要的碎片离子( $m/z$  234.8、271.8、354.8、454.7)与十氯酮的标准质谱图一致(见图 1); 同时, 以红外光谱图作为化合物定性的另一依据, 结果显示原料的红外光谱分析图与十氯酮的标准红外谱图基本吻合(见图 2)。因此, 确认两者分子结构相同, 该原料为十氯酮。

将原料分装到若干经过清洗和干燥的 2 mL 玻璃瓶中, 每瓶约 0.5 g, 密封储存于 4 °C 冰箱中。实验前, 取出原料置于干燥器中, 平衡至室温后待用。

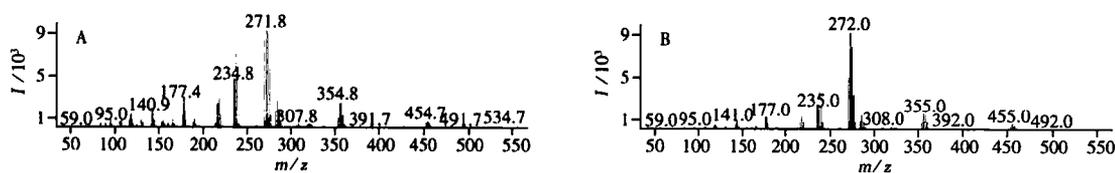


图 1 十氯酮原料(A)及十氯酮标准品(B)的质谱图  
Fig. 1 MS spectra of kepone material(A) and kepone standard(B)

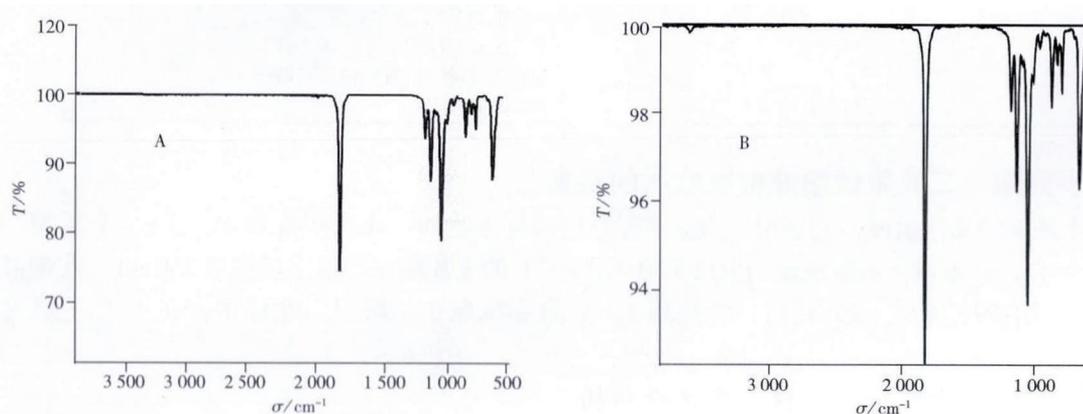


图 2 十氯酮原料(A)及十氯酮标准品(B)的红外光谱图  
Fig. 2 Infrared spectra of kepone material(A) and kepone standard(B)

### 1.3 原料的均匀性分析

十氯酮原料为晶状固体, 在制备溶液标准物质之前需验证原料的均匀性。因十氯酮分子结构中有羰基, 易在水中生成偕二醇; 还可与甲醇发生化学反应, 生成半缩醛类化合物<sup>[20]</sup>, 因此本研究中十氯酮的分析避免使用液相色谱法, 而采用气相色谱法(GC/FID)进行分析。仪器分析条件: 进样量 1.0 μL, 不分流; 高纯氮气(99.998%), 柱流量 1.0 mL/min; 氢气流速 30 mL/min, 干燥空气流速 300 mL/min; 进样口温度 230 °C, 检测器温度 290 °C; 柱升温程序: 初始温度 40 °C, 保持 5 min, 5 °C/min 升至 280 °C, 保持 30 min, 总运行时间 83 min。根据《JJG 1006-1994 国家一级标准物质技术规范》的要求, 原料的均匀性分析取 15 个子样, 配制成 15 个浓度约 1.0 mg/mL 的十氯酮-二氯甲烷溶

液样品并进行分析, 检验瓶间均匀性; 每个样品做3次平行分析, 检验瓶内均匀性。测量结果经  $F$  检验, 得出  $F = 1.94$ , 小于临界值  $F_{0.05(14,30)} = 2.04$ , 表明瓶内与瓶间样品无明显差异, 十氯酮原料的均匀性良好。原料的均匀性引入的不确定度由分析结果的相对标准偏差来表示(即  $u_R = 0.02\%$ )。

#### 1.4 原料中水分及无机杂质的分析

用卡氏水分仪(卡尔费休容量法)测定原料中水分含量, 10次测量的平均值为0.04%。称取3.5g十氯酮纯品原料, 于加热恒重的小坩埚内, 放置在灰化燃烧马弗炉中, 温度设为600℃, 保持2h。冷却后取出坩埚, 至干燥器中平衡至室温, 称重(精确至0.01mg)。再置于炉中灼烧0.5h, 冷却、称重, 直至两次称重的重量基本不变。计算得出灰分占十氯酮原料的比重为0.001%。

#### 1.5 原料的定值分析

纯品原料中主要成分的定值参照国家计量实验室的通用方法, 即对样品纯度为99%以上的化合物, 采用归一化法作为有机化学纯度定值的主要方法, 定值过程根据《JJG1006-1994 国家一级标准物质技术规范》的要求严格执行。十氯酮采用多家实验室联合定值的方法, 分析方法为GC/FID。共有7家实验室参与联合定值分析, 每家实验室测试7个样品, 结果见表1。数据结果用柯克伦准则进行检验, 无异常值, 7家实验室的检测数据均用于十氯酮的纯度定值计算。多家实验室联合定值结果的平均值扣除“1.4”中水分和无机杂质含量, 得到十氯酮的纯度结果为99.91%, 修约为99.9%。

表1 十氯酮的联合定值分析结果  
Table 1 Multi-lab certification results of kepone

Item	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5	Lab 6	Lab 7
sample 1	99.99%	99.97%	99.85%	99.98%	99.94%	99.96%	99.96%
sample 2	99.98%	99.96%	99.86%	100.00%	99.92%	99.98%	99.97%
sample 3	100.00%	99.98%	99.87%	99.97%	99.93%	99.93%	99.97%
sample 4	100.00%	99.96%	99.84%	99.98%	99.93%	99.94%	99.98%
sample 5	99.97%	99.98%	99.83%	99.99%	99.92%	99.95%	99.96%
sample 6	99.98%	99.97%	99.88%	99.98%	99.94%	99.96%	99.95%
sample 7	99.97%	99.95%	99.89%	99.94%	99.95%	99.95%	99.94%
Average	99.98%	99.97%	99.86%	99.98%	99.93%	99.95%	99.96%
RSD	0.013%	0.011%	0.022%	0.019%	0.011%	0.016%	0.013%
$C$				0.279 2			
$C_{(0.01,7,6)}$				0.434 7			
柯克伦准则判定			$C < C_{(0.01,7,6)}$ , 表明各实验室的观测值无可疑值				
RSD				0.042%			

#### 1.6 十氯酮-二氯甲烷溶液标准物质的制备

以十氯酮纯品作溶质, 二氯甲烷为溶剂配制溶液标准物质。用天平称取25.03mg十氯酮(天平感量0.01mg), 以重量-容量法配制浓度为100.0mg/L的十氯酮-二氯甲烷溶液250mL, 配制温度(20±4)℃。溶液冷却至-20℃后, 分装到1mL的安瓿瓶中, 熔封, 贴标签, 在4℃下避光保存, 备用。

#### 1.7 溶液标准物质的均匀性与稳定性分析

均匀性分析: 即取分装好的溶液标准物质样品15个, 做瓶间均匀性检验; 每个样品做3次平行分析, 做瓶内均匀性检验。分析结果经  $F$  检验, 得出  $F = 1.68$ , 小于  $F_{0.05(14,30)} = 2.04$ 。表明瓶内与瓶间样品无显著性差异, 溶液的均匀性良好。均匀性检验结果的相对标准偏差  $s_H = 0.06\%$ 。

稳定性分析: 包括短期稳定性和长期稳定性。同时, 每次稳定性分析前用GC-MS进行分析, 检验样品在稳定性考察时间内, 是否有新的杂质生成。短期稳定性分析包括: ①每天取2个样品, 监测连续2周内溶液的量值变化。每个样品分析2次, 取平均值为分析结果; ②监测-18、4、25℃3个温度点下溶液的浓度值, 考察模拟的运输及贮存条件下溶液量值的变化。将分析结果按时间变化绘制散点图, 拟合线性回归曲线, 用该曲线斜率的显著性评估标准物质的稳定性, 即为趋势分析法。分析结果显示, 2周内, 溶液标准物质中无新的杂质生成; 时间与浓度值的回归趋势线的斜率  $b_1 = 0.003 5$ ,  $t_{0.95,n-2} \cdot s(b_1) = 0.023 9$ , 即  $b_1 < t_{0.95,n-2} \cdot s(b_1)$ , 表明十氯酮-二氯甲烷溶液的短期稳定性良好。长

期稳定性即在 4 ℃ 的保存条件下，于 1 年时间内，按先密后疏的原则，分别在第 1、2、4、7、12 月时检测溶液标准物质质量值的变化。每次取 5 个样品，每个样品测 2 次，取 5 个样品的平均值作为检测结果。分析结果显示，在 1 年时间内，溶液标准物质中无新的杂质生成；时间与浓度值的回归趋势线的斜率  $b_1 = 0.0026$ ， $t_{0.95, n-2} \cdot s(b_1) = 0.0192$ ，满足  $b_1 < t_{0.95, n-2} \cdot s(b_1)$ ，表明在 1 年时间内，100.0 mg/L 十氯酮-二氯甲烷溶液的量值非常稳定。稳定性检验结果的相对标准偏差为  $s_s = 0.07\%$ 。

### 1.8 溶液标准物质的量值核验

十氯酮-二氯甲烷溶液标准物质以重量-容量法的配制值作为量值结果。重新配制一批 100.0 mg/L 十氯酮-二氯甲烷溶液。以新配制的溶液作为标准溶液，用 GC/FID 法对原溶液进行量值核验，核验结果的相对标准偏差为 0.24%。

## 2 溶液标准物质定值的不确定度评定

如图 3 所示，十氯酮-二氯甲烷溶液标准物质质量值的不确定度主要来自十氯酮原料的定值过程、原料的均匀性、溶液标准物质的配制过程及其均匀性、稳定性、量值核验等引入的不确定度。

### 2.1 十氯酮原料定值过程引入的不确定度

多家实验室联合定值过程中的不确定度来源主要有 3 部分(见表 2)，其中分量  $u_1$  和  $u_2$  均来自联合定值结果(表 1)，即 A 类不确定度计算；而 B 类不确定度是 GC/FID 法的响应因子产生的不确定度  $u_3$ 。根据“1.5”部分，十氯酮的纯度定值结果为 99.91%，即杂质含量为  $100\% - 99.91\% = 0.09\%$ 。由于十氯酮及杂质在选择测量条件下因灵敏度不同、温湿度的变化等原因，杂质测量带来的误差估计为 50%。杂质引入的相对标准不确定度计为  $0.09\% \times 50\% = 0.045\%$ 。在选定的色谱条件下，低于检测限(0.001%)的杂质忽略不计，则  $u_3 = 0.045\%$ 。综合上述不确定度分量及原料均匀性引入的不确定度  $u_R$  (“1.3”部分)，十氯酮原料定值引入的相对标准不确定度  $u_k = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_R^2} = \sqrt{0.042\%^2 + 0.022\%^2 + 0.045\%^2 + 0.02\%^2} = 0.07\%$ 。

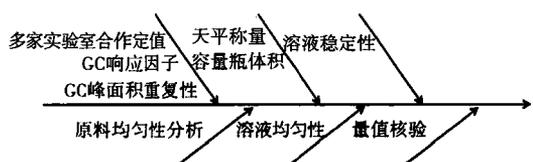


图 3 十氯酮-二氯甲烷溶液标准物质的不确定度来源图

Fig. 3 Plot of uncertainty sources for reference material of kepone in dichloromethane

表 2 联合定值过程的不确定度评定

Table 2 Uncertainty evaluation of multi-lab certification

Uncertainty Components (不确定度分量)	Relative Standard Uncertainty (相对标准不确定度)
①将合作定值的平均值作为一组新的测量结果，取该组数据的相对标准偏差作为不确定来源之一( $u_1$ )	0.042%
②合作定值的方法重复性，取各家定值结果中最大的相对标准偏差为( $u_2$ )	0.022%
③合作定值所用的方法即 GC-FID 法的响应因子产生的不确定度( $u_3$ )	0.045%

### 2.2 溶液标准物质定值过程引入的不确定度

2.2.1 天平称量引入的不确定度 天平称量十氯酮纯品时，引入的不确定度包括：①天平的变动性：由天平的检定证书可知其变动性为 0.1 mg，假设为矩形分布，则  $u_{1\text{变动性}} = 0.1 \text{ mg} / \sqrt{3} = 0.058 \text{ mg}$ ；样品净重为两次称量操作所得，每次称量均为独立观测结果，故  $u_{2\text{变动性}} = \sqrt{2 \times u_{1\text{变动性}}^2} = \sqrt{2 \times 0.058^2} = 0.082 \text{ (mg)}$ ；②天平的最大允差：由天平的检定证书可知其最大允差为  $\pm 0.2 \text{ mg}$ ，假设为矩形分布，则  $u_{1\text{最大允差}} = 0.2 \text{ mg} / \sqrt{3} = 0.115 \text{ mg}$ ；同样，样品净重为两次称量操作所得，每一次称重均为独立观测结果，故  $u_{2\text{最大允差}} = \sqrt{2 \times u_{1\text{最大允差}}^2} = \sqrt{2 \times 0.115^2} = 0.163 \text{ (mg)}$ ；③浮力的影响。由于称量在常压下进行，浮力的影响忽略不计。因此，由天平称量纯品引入的合成标准不确定度  $u_{\text{称量}} = \sqrt{u_{2\text{变动性}}^2 + u_{2\text{最大允差}}^2} = \sqrt{0.082^2 + 0.163^2} = 0.183 \text{ (mg)}$ ，相对标准不确定度  $u_{\text{rel称量}} = 0.183 \text{ mg} / 25.03 \text{ mg} \times 100\% = 0.732\%$ 。

2.2.2 容量瓶体积引入的不确定度 将称得的十氯酮以二氯甲烷溶解并定容于 250 mL 容量瓶中。容量瓶体积引入的不确定度主要有 3 个来源：①容量瓶校准引入的不确定度。根据 JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》的规定，250 mL A 级容量瓶的最大允差为  $\pm 0.15 \text{ mL}$ ，假设为三角形分布，由校

准带来的标准不确定度  $u_{\text{校准}} = 0.15 \text{ mL}/\sqrt{6} = 0.0612 \text{ mL}$ ; ②人眼观测容量瓶刻度线引入的不确定度。该项不确定度可由容量瓶定容的重复性来评估, 10 次测量的标准偏差为 0.5 mL, 即  $u_{\text{重复性}} = 0.5 \text{ mL}$ ; ③温度的影响。温度引入的不确定度考虑容量瓶和溶剂在实验室温度(20 ± 4) °C 下的体积变化, 而溶剂体积膨胀远大于玻璃容量瓶, 因此, 主要考虑二氯甲烷的体积膨胀。二氯甲烷的膨胀系数为  $1.37 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , 温度引起的体积变化为:  $250 \text{ mL} \times (24 - 20) \text{ }^{\circ}\text{C} \times 1.37 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} = 1.37 \text{ mL}$ , 该值的分布假设为矩形分布, 则标准不确定度  $u_{\text{温度}} = 1.37 \text{ mL}/\sqrt{3} = 0.791 \text{ mL}$ ; 3 个因素导致的合成标准不确定度  $u_{\text{体积}} = \sqrt{u_{\text{校准}}^2 + u_{\text{重复性}}^2 + u_{\text{温度}}^2} = \sqrt{0.0612^2 + 0.5^2 + 0.791^2} = 0.938 \text{ (mL)}$ , 相对标准不确定度  $u_{\text{rel体积}} = 0.938 \text{ mL}/250 \text{ mL} \times 100\% = 0.375\%$ 。

综合天平称量和容量瓶定容引入的不确定度, 十氯酮-二氯甲烷溶液配制过程引入的总相对标准不确定度  $u_{\text{pre}} = \sqrt{u_{\text{rel称量}}^2 + u_{\text{rel体积}}^2} = \sqrt{0.732\%^2 + 0.375\%^2} = 0.822\%$ 。

### 2.3 溶液标准物质的均匀性与稳定性引入的不确定度

根据“1.7”所述, 十氯酮-二氯甲烷溶液的均匀性引入的不确定度  $u_{\text{H}} = s_{\text{H}} = 0.06\%$ , 稳定性引入的不确定度  $u_{\text{s}} = s_{\text{s}} = 0.07\%$ 。十氯酮-二氯甲烷溶液具有挥发性, 考虑到溶液配制, 样品分装、熔封等过程可能存在溶剂挥发等诸多外在或人为不确定因素, 且这些过程无法全部量化评估, 因此, 将稳定性引入的不确定度适当扩大, 取  $u_{\text{as}} = k \cdot u_{\text{s}}$ ,  $k=2$ , 即  $u_{\text{as}} = 0.14\%$ 。

### 2.4 溶液标准物质质量值核验引入的不确定度

根据“1.8”所述, 十氯酮-二氯甲烷核验结果的相对标准偏差为 0.24%, 即量值核验引入的不确定度  $u_{\text{ck}} = 0.24\%$ 。

### 2.5 溶液标准物质的合成不确定度

十氯酮-二氯甲烷溶液标准物质定值结果的相对合成标准不确定度  $u$  由上述各不确定度分量合成而得:

$$u = \sqrt{u_{\text{k}}^2 + u_{\text{pre}}^2 + u_{\text{H}}^2 + u_{\text{as}}^2 + u_{\text{ck}}^2} = \sqrt{0.07\%^2 + 0.822\%^2 + 0.06\%^2 + 0.14\%^2 + 0.24\%^2} = 0.87\%$$

相对扩展不确定度  $U = k \cdot u = 2 \times 0.87\% = 1.74\%$ , 修约为 2%,  $k=2$ 。

综上, 十氯酮-二氯甲烷溶液标准物质的浓度为 100.0 mg/L,  $U=2\%$  ( $k=2$ )。

### 2.6 比对分析

为确保所研制的标准物质质量值具有准确性、可靠性和溯源性, 将德国 Fluka 公司的十氯酮标准品以二氯甲烷为溶剂, 配制成 100.0 mg/L 的溶液, 与本研究制备的十氯酮-二氯甲烷溶液标准物质作比对分析。分析结果:  $|W_{\text{测}} - W_{\text{RM}}| = 0.04$ ,  $\sqrt{U_{\text{RM}}^2 + U_{\text{测}}^2} = 0.19$ , 其中  $W_{\text{RM}}$  为十氯酮(Fluka)-二氯甲烷溶液的浓度值;  $W_{\text{测}}$  为本研究制备的十氯酮-二氯甲烷溶液的测量值;  $U_{\text{测}}$  和  $U_{\text{RM}}$  分别为本研究制备的和用 Fluka 标准品配制的十氯酮-二氯甲烷溶液的扩展不确定度。比对结果满足  $|W_{\text{测}} - W_{\text{RM}}| \leq \sqrt{U_{\text{RM}}^2 + U_{\text{测}}^2}$  的要求, 表明研制的溶液标准物质具有质量控制有效性和溯源性。

## 3 结 论

对纯度大于 99% 的十氯酮原料用质谱和红外光谱手段进行定性鉴定分析后, 进行水分、无机杂质含量的测定, 并联合多家实验室合作定值。用经过准确定值的十氯酮纯品制备十氯酮-二氯甲烷溶液标准物质, 对其进行均匀性及稳定性考察、量值核验, 并与国外标准物质进行比对分析, 对溶液标准物质的量值进行不确定度评定。该溶液标准物质的研制过程具有质量保证, 量值准确可靠, 可满足十氯酮的环境监测和检测分析需要。目前国际标准物质信息库(COMAR)和国家标准物质查询平台均未检索到十氯酮标准物质的存在, 本研究制备的十氯酮-二氯甲烷溶液标准物质具有创新性。

## 参考文献:

- [1] U. S. Environmental Protection Agency. Toxicological Review of Chlordecone (Kepone). In support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). EPA/635/R-07/004F, [2009-09] [www.epa.gov/iris](http://www.epa.gov/iris).
- [2] Hazardous Substances Data Bank (HSDB). United States National Library of Medicine. <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>.
- [3] Cabidoche Y M, Achard R, Cattani P, Clermont D C, Massat F, Sansoulet J. *Environ. Pollut.*, **2009**, 157(5): 1697-1705.
- [4] Boucher O, Simard M N, Muckle G, Rouget F, Kadhel P, Bataille H, Chajes V, Dallaire R, Monfort C, Thome J P, Multigner L, Cordier S. *Neurotoxicology*, **2013**, 35: 162-168.
- [5] Borga K, Fisk A T, Hoekstra P F, Muir D C G. *Environ. Toxicol. Chem.*, **2004**, 23(10): 2367-2385.
- [6] Bocquene G, Franco A. *Mar. Pollut. Bull.*, **2005**, 51(5/7): 612-619.
- [7] Wu L, Xie S D. *Environ. Pollut. Control* (吴磊, 谢绍东. 环境污染与防治), **2007**, 29(8): 583-587.
- [8] Wu L, Xie S D. *Res. Environ. Sci.* (吴磊, 谢绍东. 环境科学研究), **2007**, 20(5): 50-556.
- [9] Coat S, Monti D, Legendre P, Bouchon C, Massat F, Lepoint G. *Environ. Pollut.*, **2011**, 159: 1692-1701.
- [10] Luellen D R, Vadas G G, Unger M A. *Sci. Total Environ.*, **2006**, 358(1/3): 286-297.
- [11] The New POPs Under the Stockholm Convention. <http://chm.pops.int/Implementation/NewPOPs/TheNewPOPs/tabid/672/Default.aspx>.
- [12] Bertrand J, Bodiguel X, Abarnou A, Reynal L, Bocquene G. *Chlordecone in the Marine Environment Around the French West Indies: From Measurement to Pollution Management Decisions*. ICES Conference and Meeting (CM), **2010**, Nantes. <http://archimer.ifremer.fr/doc/00014/12511/>.
- [13] Sun C X, Gao Y X, Liu T L, Huang D Y, Bi H L. *Ecol. Environ. Sci.* (孙翠香, 高原雪, 刘婷林, 黄德银, 毕洪亮. 生态环境学报), **2011**, 20(4): 727-729.
- [14] Moseman R F, Crist H L, Edgerton T R, Ward M. *Environ. Contam. Toxicol.*, **1977**, 6(2/3): 221-231.
- [15] Saleh F Y, Lee G F. *Environ. Sci. Technol.*, **1978**, 12: 297-301.
- [16] Wang Y J, Na G S, Wang Z, Yao Z W. *Chin. J. Chromatogr.* (王艳洁, 那广水, 王震, 姚子伟. 色谱), **2012**, 30(8): 847-850.
- [17] Wang Y J, Na G S, Wang Z, Yao Z W. *Chin. J. Anal. Chem.* (王艳洁, 那广水, 王震, 姚子伟. 分析化学), **2013**, 41(3): 412-416.
- [18] Hiroshi M, Atsuko H. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2004**, 18: 1243-1244.
- [19] Bordet F C, Thieffinea A, Mallet J, Heraud F, Blateau A, Inthavong D. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **2000**, 87(13): 985-998.
- [20] Dong L, Zhang X L, Shi S X, Xu P J, Zhou L, Yang W L, Zhang L F, Zhang T, Huang Y R. *Scientia Sinica Chimica* (董亮, 张秀蓝, 史双昕, 许鹏军, 周丽, 杨文龙, 张利飞, 张焱, 黄业茹. 中国科学: 化学), **2013**, 43(3): 336-350.