

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-202□

水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

Water quality—Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons
—Gas chromatography mass spectrometry

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	5
9 结果计算与表示.....	7
10 精密度和准确度.....	9
11 质量保证和质量控制.....	9
12 废物处理.....	10
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....	11
附录 B（资料性附录） 目标化合物、内标、替代物定性定量离子.....	13
附录 C（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	14

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范水中多环芳烃的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中多环芳烃的气相色谱-质谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B和附录C为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：辽宁省沈阳生态环境监测中心。

本标准验证单位：辽宁省生态环境监测中心、黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心、辽宁省鞍山生态环境监测中心、辽宁省辽阳生态环境监测中心和吉林省吉林生态环境监测中心。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

警告：本方法所用的溶剂和试剂均具有一定毒性，实验操作过程应在通风橱中进行，并按规定佩戴防护用具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中 16 种多环芳烃液液萃取和固相萃取的气相色谱-质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒾、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘共 16 种多环芳烃的测定。

当取样量为 1000 ml，定容体积为 1.0 ml，进样体积为 2.0 μ l，液液萃取法检出限为 1.8 ng/L~22 ng/L，测定下限为 7.2 ng/L~88 ng/L；固相萃取法检出限为 2.2 ng/L~20 ng/L，测定下限为 8.8 ng/L~80 ng/L。当取样量为 2000 ml，定容体积为 0.5 ml 时，液液萃取法和固相萃取法测定部分多环芳烃检出限为 0.7 ng/L~0.9 ng/L，测定下限为 2.8 ng/L~3.6 ng/L。参见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB/T 14581 水质湖泊和水库采样技术指导

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 442 近岸海域环境监测规范

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

样品中多环芳烃经液液萃取或固相萃取方法萃取、净化和浓缩定容后，用气相色谱分离，质谱检测，根据保留时间、特征离子及不同离子丰度比定性，内标法定量。

4 干扰和消除

样品中的其他有机物可能会干扰测定，用硅胶柱或氟罗里硅土柱净化方法去除干扰，详见 7.3.1.3。

5 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准分析纯试剂,实验用水为新鲜制备的纯水。

- 5.1 正己烷 (C₆H₁₄): 色谱纯。
- 5.2 二氯甲烷 (CH₂Cl₂): 色谱纯。
- 5.3 丙酮 (C₃H₆O): 色谱纯。
- 5.4 甲醇 (CH₃OH): 色谱纯。
- 5.5 硫代硫酸钠 (Na₂S₂O₃·5H₂O)。
- 5.6 氯化钠 (NaCl): 使用前于马弗炉 400℃ 下烘烤 2 h, 冷却后于磨口玻璃瓶中密封保存。
- 5.7 无水硫酸钠 (Na₂SO₄): 使用前于马弗炉 400℃ 烘烤 4 h, 冷却后于磨口玻璃瓶中密封保存。
- 5.8 盐酸 (HCl): $\rho=1.19$ g/ml。
- 5.9 氢氧化钠 (NaOH)。
- 5.10 二氯甲烷-正己烷混合溶剂: 3+7, 临用现配。
用二氯甲烷 (5.2) 和正己烷 (5.1) 按 3:7 体积比混合。
- 5.11 盐酸溶液: 1+1, 临用现配。
将盐酸 (5.8) 加入到等体积水中混合。
- 5.12 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=0.1$ mol/L。
取 4.0 g 氢氧化钠 (5.9) 溶于少量水中, 稀释定容至 1000 ml。
- 5.13 2-氟联苯和对三联苯-*d*₁₄: 替代物, 纯度 99% 以上, 亦可采用其他类似物或氘代多环芳烃。
- 5.14 多环芳烃标准贮备液: $\rho=2000$ $\mu\text{g/ml}$ 。
直接购买市售有证标准溶液, 溶剂为二氯甲烷或甲苯。包括萘、蒽、芘、菲、蒽、荧蒽、芘、蒎、苯并[*a*]蒽、苯并[*b*]荧蒽、苯并[*k*]荧蒽、苯并[*a*]芘、二苯并[*a,h*]蒽、苯并[*g,h,i*]花、茚并[1,2,3-*cd*]芘。
- 5.15 多环芳烃标准使用液: $\rho=10.0$ $\mu\text{g/ml}$ 。
分别移取多环芳烃标准贮备液 (5.14) 和替代物贮备液 (5.18) 各 250 μl , 于 50 ml 容量瓶中, 用正己烷 (5.1) 定容, 混匀。
- 5.16 内标贮备液: $\rho=2000$ $\mu\text{g/ml}$ 。
直接购买市售有证标准溶液, 含萘-*d*₈、蒽-*d*₁₀、菲-*d*₁₀、蒎-*d*₁₂ 和芘-*d*₁₂。
- 5.17 内标使用液: $\rho=20.0$ $\mu\text{g/ml}$ 。
取 500 μl 分析内标贮备液 (5.16) 于 50 ml 容量瓶中, 用正己烷 (5.1) 定容, 混匀。
- 5.18 替代物贮备液: $\rho=2000$ $\mu\text{g/ml}$ 。
称取 2-氟联苯和对三联苯-*d*₁₄ (5.13) 约 0.1 g, 准确至 0.1 mg, 于 50 ml 容量瓶中, 用少量丙酮溶解后, 用正己烷 (5.1) 定容, 混匀。亦可直接购买市售有证标准溶液。
- 5.19 替代物中间液: $\rho=100$ $\mu\text{g/ml}$ 。
移取 500 μl 替代物贮备液 (5.18) 于 10 ml 容量瓶中, 用丙酮 (5.3) 定容, 混匀。
- 5.20 替代物使用液: $\rho=2.00$ $\mu\text{g/ml}$ 。

移取 1000 μl 替代物中间液 (5.19) 于 50 ml 容量瓶中, 用丙酮 (5.3) 定容, 混匀。

注: 所有溶液 (5.14~5.20) 均转移至具有聚四氟乙烯衬垫的螺口玻璃瓶内, 4℃以下冷藏, 密封避光保存, 保存期 1 年, 或参照标准溶液证书保存。

5.21 高纯氮气: 纯度 \geq 99.999%。

5.22 高纯氮气: 纯度 \geq 99.999%。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱-质谱仪: 具有分流/不分流进样口、程序升温功能, 采用电子轰击电离源 (EI 源)。

6.2 色谱柱: 石英毛细管色谱柱, 30 m (长) \times 0.25 mm (内径) \times 0.25 μm (膜厚), 固定相为 5% 苯基 95% 二甲基聚硅氧烷, 或其他等效的毛细管色谱柱。

6.3 固相萃取装置。

6.4 净化柱: 1000 mg 硅胶或氟罗里硅土商用固相萃取柱。

6.5 固相萃取膜/柱: 1000 mg C18 或等效类型填料、组合型填料的商用固相萃取膜, 或具有同等性能的固相萃取柱。

6.6 干燥柱: 内径 10 mm~20 mm 玻璃柱, 填有 2 g 以上无水硫酸钠 (5.7), 使用前用二氯甲烷淋洗。

6.7 浓缩装置: 旋转蒸发仪、氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。

6.8 一般实验室常用仪器设备。

7 样品

7.1 样品采集

样品采集符合 GB 17378.3、GB/T 14581、HJ 91.1、HJ 442、HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定。

样品必须采集在预先洗净烘干的棕色玻璃采样瓶中, 采样前不能用水样预洗采样瓶, 以防止样品的沾染或吸附。采样瓶要完全注满, 不留气泡。若水中有残余氯存在, 每 1000 ml 水样中加入 80 mg 硫代硫酸钠 (5.5)。

7.2 样品保存

样品运输过程中应密封、避光、4℃以下冷藏。运至实验室后, 如不能及时分析, 应于 4℃以下避光冷藏, 在 7 d 内萃取 (测定萘在 4 d 内萃取), 萃取液应于 4℃以下避光保存, 在 40 d 内分析完毕。

7.3 试样的制备

7.3.1 液液萃取

7.3.1.1 萃取

摇匀水样，量取 1000 ml（萃取所用水样体积根据水质情况可适当增减）至 2 L 分液漏斗中，依次加入 30 g 氯化钠（5.6）、100 μ l 替代物使用液（5.20）和 50 ml 正己烷（5.1）或二氯甲烷（5.2），振摇 5 min，静置分层，收集有机相于接收瓶中，重复萃取两遍，合并有机相，加入无水硫酸钠（5.7）至有流动的颗粒存在。放置 30 min，脱水干燥。

7.3.1.2 浓缩

用浓缩装置（6.7）浓缩至 1 ml 左右，待净化。如不需净化，定容至 1.0 ml，加入 10.0 μ l 内标使用液（5.17），转移至样品瓶中待分析。如萃取液为二氯甲烷，浓缩至 1 ml 左右加入适量正己烷，将溶剂转换为正己烷。

7.3.1.3 净化

用 4 ml 二氯甲烷（5.2）冲洗净化柱（6.4），再用 10 ml 正己烷（5.1）平衡净化柱，待柱内充满正己烷后关闭流速控制阀，浸润 5 min，打开控制阀，弃去流出液。待净化柱中填料即将暴露于空气之前，将浓缩后的样品萃取液（7.3.1.2）转移至柱内，接收流出液。用 1.0 ml 正己烷（5.1）洗涤装样品的浓缩瓶 2 次，将洗涤液一并转移至柱内，用 10.0 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶剂（5.10）洗脱，待洗脱液流过净化柱后关闭流速控制阀，浸润 5 min，再打开控制阀，继续接收洗脱液至完全流出。

洗脱液按（7.3.1.2）浓缩、定容至 1.0 ml，加入 10.0 μ l 内标使用液（5.17），转移至样品瓶中待分析。

注 1：测定苯并[a]芘等高沸点多环芳烃时，可通过萃取 2000 ml 水样，浓缩定容至 0.5 ml 降低检出限。

注 2：在萃取过程中出现严重乳化现象时，可采用搅动、离心、超声等方法破乳，也可采用冷冻的方法破乳。

7.3.2 固相萃取

7.3.2.1 水样的预处理

量取 1000 ml 水样（富集所用水样体积根据水质情况可适当增减），用盐酸溶液（5.11）或氢氧化钠溶液（5.12）调节 pH 为 6~8，依次加入 10 ml 甲醇（5.4）、5 g 氯化钠（5.6）和 100 μ l 替代物使用液（5.20），混匀。

7.3.2.2 活化

将固相萃取膜（6.5）安装在固相萃取装置（6.3）上，依次用 20 ml 二氯甲烷（5.2）、10 ml 丙酮（5.3）、20 ml 水活化，活化过程中均需静置 1 min。固相萃取膜的活化过程需保持液面不低于膜上表面，否则重新进行活化，也可以根据使用说明进行活化。

注：固相萃取柱依次用 10 ml 二氯甲烷（5.2）、10 ml 甲醇（5.4）和 10 ml 水活化，在活化过程中，保

持液面不低于柱床。也可以根据固相萃取柱使用说明来进行活化。

7.3.2.3 样品富集

使水样（7.3.2.1）以 25 ml/min~100 ml/min（固相萃取柱以 5 ml/min）的流速流过已活化好的固相萃取膜/柱（7.3.2.2），最后用 10 ml 水淋洗固相萃取膜/柱，弃去流出液。抽干固相萃取膜/柱或用氮气（5.22）吹干固相萃取膜/柱。

7.3.2.4 洗脱、浓缩

固相萃取膜依次 5 ml 丙酮（5.3）、20 ml 二氯甲烷（5.2，）分 2 次洗脱，每次静置浸润 2 min，洗脱液通过预洗的干燥柱（6.6），收集至浓缩管中，最后用 10 ml 二氯甲烷（5.2）洗涤样品瓶，通过固相萃取膜和干燥柱后并入浓缩管中。

按（7.3.1.2）浓缩并转换溶剂为正己烷，定容至 1.0 ml，加入内标使用液（5.17），转移至样品瓶中待分析。

注 1：如果使用固相萃取柱，用 5 ml 二氯甲烷（5.2）洗涤样品瓶后转移至固相萃取柱，以 2 ml/min 进行洗脱，洗脱液通过预洗的干燥柱（6.6），收集至浓缩管中，再加入 5 ml 二氯甲烷（5.2），继续收集洗脱液至完全流出。

注 2：如果样品中悬浮物浓度超过 500 mg/L 或堵塞固相萃取膜/柱，建议使用液液萃取法进行样品的提取。

7.4 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.3）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：290℃；

进样方式：不分流进样，在 0.75 min 分流，分流比 60:1；

进样量：2.0 μl；

柱温：60℃保持 1 min，以 10℃/min 升温到 280℃，以 5℃/min 升温到 300℃，保持 5 min；

载气：高纯氦气（5.21）；

流量：1.0 ml/min。

8.1.2 质谱参考条件

传输线温度：280℃；离子源温度：300℃；离子源电子能量：70 eV；扫描方式：选择离子扫描（SIM）或全扫描；溶剂延迟时间：6 min；电子倍增电压：与调谐电压一致；其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

8.2 校准

8.2.1 标准系列的测定

分别移取适量多环芳烃标准使用液（5.15），用正己烷（5.1）稀释配制标准系列，标准系列浓度依次为 10.0 μg/L、25.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、250 μg/L、500 μg/L，每 1.0 ml 标准溶液加入 10.0 μl 内标使用液（5.17）。按仪器参考条件（8.1）进行分析，得到不同浓度标准溶液的质谱图，记录目标化合物、内标、替代物的保留时间和定量、定性离子峰面积。多环芳烃选择离子扫描（SIM）离子流图见图 1。也可根据仪器灵敏度或线性范围配制能够覆盖样品浓度范围的至少 5 个浓度点的标准系列。

8.2.2 平均相对响应因子的计算

按公式（1）、公式（2）计算标准系列目标化合物定量离子的相对响应因子及平均相对响应因子，并计算相对响应因子的相对标准偏差。

相对响应因子（ RRF_i ）按公式（1）计算。

$$RRF_i = \frac{A_s \rho_{IS}}{A_{IS} \rho_s} \quad (1)$$

式中：

RRF_i ——相对响应因子；

A_s ——标准溶液中目标化合物的定量离子峰面积；

ρ_{IS} ——内标的质量浓度，μg/L；

A_{IS} ——内标定量离子的峰面积；

ρ_s ——标准溶液中目标化合物的质量浓度，μg/L；

平均相对响应因子（ \overline{RRF}_i ）按公式（2）计算。

$$\overline{RRF}_i = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中：

\overline{RRF}_i ——平均相对响应因子；

RRF_i ——相对响应因子；

n ——标准系列点数

8.2.3 标准曲线的建立

以目标化合物浓度与内标浓度的比值为横坐标，目标化合物和内标的定量离子峰面积比值为纵坐标，用最小二乘法绘制标准曲线。

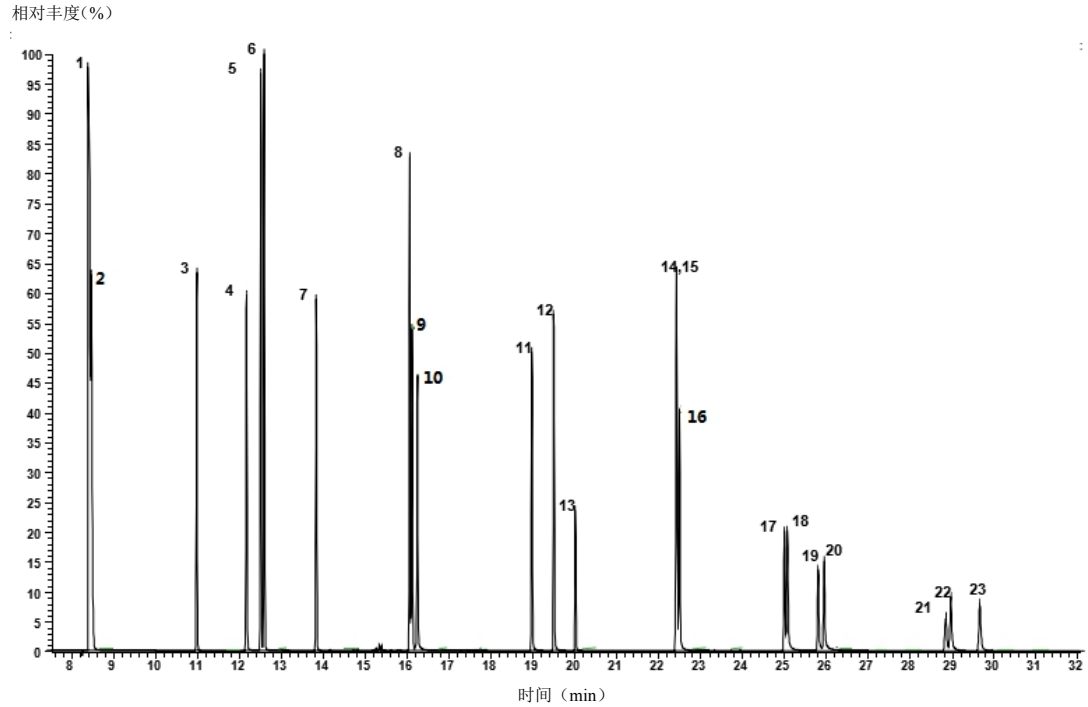
8.3 试样测定

按照与校准曲线的建立（8.2）相同的仪器条件进行试样（7.3）的测定。记录定性、定量离子的峰面积和保留时间。

当样品浓度超出标准曲线范围时，将样品稀释至标准曲线线性范围内，适当补加内标量与标准曲线一致，再进行测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器条件进行实验室空白试样（7.4）的测定。



1—萘- d_8 （内标）；2—萘；3—2-氟联苯（替代物）；4—萘烯；5—萘- d_{10} （内标）；6—萘；7—芴；8—菲- d_{10} （内标）；9—菲；10—蒽；11—荧蒽；12—芘；13—对三联苯- d_{14} （替代物）；14—苯并[*a*]蒽；15—蒽- d_{12} （内标）；16—蒽；17—苯并[*b*]荧蒽；18—苯并[*k*]荧蒽；19—苯并[*a*]芘；20—芘- d_{12} （内标）；21—茚并[1,2,3-*cd*]芘；22—二苯并[*a,h*]蒽；23—苯并[*g,h,i*]花。

图 1 多环芳烃选择离子扫描（SIM）离子流图

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

以选择离子扫描或全扫描方式采集数据，根据试样中目标化合物的相对保留时间（ RRT ）、辅助定性离子和定量离子峰面积比值（ Q ）定性。试样中目标化合物的相对保留时间与标准曲线中间点该化合物相对保留时间的差值控制在 ± 0.03 以内。试样中目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比值（ Q ）与标准系列中间点该化合物的 Q 值的差值控制在 $\pm 30\%$ 以内。

按公式（3）计算相对保留时间（ RRT ）。

$$RRT = \frac{RT_i}{RT_{IS}} \quad (3)$$

式中：

RRT ——相对保留时间

RT_i ——目标化合物的保留时间, min;

RT_{IS} ——内标的保留时间, min。

按公式(4)计算辅助定性离子和定量离子峰面积比(Q)。

$$Q = \frac{A_q}{A_t} \times 100 \quad (4)$$

式中:

Q ——辅助定性离子峰面积和定量离子峰面积比;

A_q ——辅助定性离子峰面积;

A_t ——定量离子峰面积。

9.2 定量方法

根据定量离子的峰面积,采用内标法定量。

9.3 结果计算

样品中多环芳烃的质量浓度(ρ)按式(5)计算,利用平均相对响应因子计算的试样中多环芳烃的质量浓度(ρ_i)按公式(6)计算。

$$\rho = \frac{(\rho_i - \bar{\rho}_0) \times V \times F \times 1000}{V_s} \quad (5)$$

式中:

ρ ——水样中目标化合物的质量浓度, ng/L;

ρ_i ——由平均相对响应因子或标准曲线所得试样中目标化合物的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

$\bar{\rho}_0$ ——空白试样中萘、芴和菲的质量浓度均值, $\mu\text{g/L}$;

V ——试样的浓缩定容体积, ml;

F ——试样的稀释倍数;

V_s ——取样体积, ml。

$$\rho_i = \frac{\rho_{IS} \times A_i}{RRF_i \times A_{IS}} \quad (6)$$

式中:

ρ_i ——由平均相对响应因子所得试样中目标化合物的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

RRF_i ——平均相对响应因子;

A_i ——试样中目标化合物的定量离子峰面积;

ρ_{IS} ——内标的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

A_{IS} ——内标定量离子的峰面积。

9.4 结果表示

样品测定结果的小数点后保留位数与检出限一致,且最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6家实验室对含多环芳烃 20.0 ng/L、200 ng/L 和 500 ng/L 的空白加标样品进行了 6 次重复测定：液液萃取法实验室内相对标准偏差分别为 0.8%~18%、0.4%~9.5%和 0.7%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 4.8%~12%、3.9%~11%和 5.1%~11%；重复性限分别为 1.6 ng/L~4.7 ng/L、11.4 ng/L~25.3 ng/L 和 31.2 ng/L~79.4 ng/L；再现性限分别为 3.1 ng/L~6.2 ng/L、25.5 ng/L~62.9 ng/L 和 76.3 ng/L~147 ng/L。固相萃取法实验室内相对标准偏差分别为：1.2%~11%、0.9%~12%和 0.4%~8.9%；实验室间相对标准偏差分别为 7.2%~12%、7.1%~12%和 5.4%~13%；重复性限分别为 1.8 ng/L~4.8 ng/L、14.8 ng/L~33.3 ng/L 和 28.4 ng/L~58.7 ng/L；再现性限分别为 4.3 ng/L~6.9 ng/L、39.3 ng/L~67.6 ng/L 和 78.4 ng/L~162 ng/L。参见附录 C 中表 C.1 和 C.2。

10.2 准确度

6家实验室利用液液萃取法对地表水、海水、生活污水和工业废水实际水样进行加标分析测定，加标浓度依次为 10.0 ng/L、10.0 ng/L、100 ng/L 和 1000 ng/L：加标回收率分别为 67.4%~105%、72.1%~112%、71.7%~112%和 73.0%~119%；加标回收率最终值为 80.5%±21.6%~95.5%±18.0%、82.6%±13.8%~106%±24.0%、81.6%±21.3%~95.2%±31.2% 和 81.1%±10.2%~104%±37.2%。

6家实验室利用固相萃取法对地表水、海水和生活污水实际水样进行加标分析测定，加标浓度依次为 10.0 ng/L、10.0 ng/L 和 100 ng/L：加标回收率分别为 71.7%~113%、65.3%~120%和 66.8%~118%；加标回收率最终值为 78.8%±18.3%~107%±31.2%、68.7%±8.7%~112%±16.2%和 73.5%±19.8%~106%±36.3%。参见附录 C 中表 C.3 和 C.4。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白

每20个样品或每批样品（≤20个）至少做2个空白实验，如果其中萘、蒽和菲大于测定下限，平行空白的相对偏差不得超过20%，其他多环芳烃不得大于方法检出限。

11.2 校准

采用 8.2.2 的平均相对响应因子进行校准时，标准系列各点相对响应因子的相对标准偏差≤20%；采用 8.2.3 建立标准曲线时，相关系数≥0.995。否则，查找原因并重新绘制标准曲线。

样品测定期间每 24 h 至少测定 1 次曲线中间点浓度的标准溶液，目标化合物的测定结果与标准值间的相对误差在±20%以内。

11.3 内标

样品内标、连续校准的内标与曲线中间点的内标比较，保留时间变化不超过 10 s，峰面积变化-50%~100%。

11.4 替代物的回收率

经过提取、净化、浓缩、分析过程，2-氟联苯和对三联苯- d_{14} 的回收率控制范围分别为 50%~100%和 60%~135%。

11.5 空白加标

实验室空白加标的回收率应控制在 50%~135%范围。

11.6 平行样

每 20 个样品或每批样品（ ≤ 20 个）至少测定 1 个平行样，当测定结果为 10 倍检出限以内（包括 10 倍检出限），平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 50\%$ ，当测定结果大于 10 倍检出限，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

11.7 基体加标

每 20 个样品或每批样品（ ≤ 20 个）至少测定 1 个基体加标样品，基体加标的回收率一般控制在 50%~145%范围。

12 废物处理

实验中产生的废液应分类收集和保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

采用选择离子扫描 (SIM) 方式测得的方法检出限和测定下限, 见表 A.1、A.2。

表 A.1 方法检出限和测定下限 (液液萃取法)

序号	化合物名称	取样体积 1.0 L, 定容体积 1.0 ml		取样体积 2.0 L, 定容体积 0.5 ml	
		检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
1	萘	22	88	—	—
2	蒽烯	2.4	9.6	—	—
3	蒽	2.8	11.2	—	—
4	芴	6.0	24.0	—	—
5	菲	19	76	—	—
6	葱	2.4	9.6	—	—
7	荧葱	2.8	11.2	—	—
8	芘	2.1	8.4	—	—
9	苯并[a]葱	2.8	11.2	—	—
10	蒎	2.9	11.6	—	—
11	苯并[b]荧葱	3.6	14.4	0.8	3.2
12	苯并[k]荧葱	1.8	7.2	0.8	3.2
13	苯并[a]芘	2.5	10.0	0.7	2.8
14	茚并[1,2,3-cd]芘	3.8	15.2	0.9	3.6
15	二苯并[a,h]葱	3.8	15.2	0.9	3.6
16	苯并[g,h,i]花	3.7	14.8	0.9	3.6

注：“—”表示此条件不适用于相关化合物的测定。

表 A.2 方法检出限和测定下限（固相萃取法）

序号	化合物名称	取样体积 1.0 L, 定容体积 1.0 ml		取样体积 2.0 L, 定容体积 0.5 ml	
		检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
1	萘	20	80	—	—
2	蒽烯	3.0	12.0	—	—
3	蒽	2.9	11.6	—	—
4	芴	6.3	25.2	—	—
5	菲	12	48	—	—
6	葱	2.2	8.8	—	—
7	荧葱	3.2	12.8	—	—
8	芘	3.2	12.8	—	—
9	苯并[a]葱	2.4	9.6	—	—
10	蒽	4.4	17.6	—	—
11	苯并[b]荧葱	2.6	10.4	0.8	3.2
12	苯并[k]荧葱	4.1	16.4	0.7	2.8
13	苯并[a]芘	2.9	11.6	0.8	3.2
14	茚并[1,2,3-cd]芘	2.4	9.6	0.8	3.2
15	二苯并[a,h]葱	3.1	12.4	0.8	3.2
16	苯并[g,h,i]芘	4.1	16.4	0.9	3.6

注：“—”表示此条件不适用于相关化合物的测定。

附录 B

(资料性附录)

目标化合物、内标、替代物定性定量离子

表 B.1 目标化合物、内标和替代物定性定量离子

序号	化合物名称	定量离子 (目标离子)	辅助定性离子	化合物类型	定量内标
1	萘- <i>d</i> ₈	136	68, 137	内标 1	
2	萘	128	129, 127	目标化合物	内标 1
3	2-氟联苯	172	171, 173	替代物 1	内标 2
4	蒎烯	152	151, 153	目标化合物	内标 2
5	蒎- <i>d</i> ₁₀	164	162	内标 2	
6	蒎	154	153, 152	目标化合物	内标 2
7	芴	166	165, 167	目标化合物	内标 3
8	菲- <i>d</i> ₁₀	188	94	内标 3	
9	菲	178	179, 176	目标化合物	内标 3
10	蒽	178	179, 176	目标化合物	内标 3
11	荧蒽	202	101, 203	目标化合物	内标 3
12	芘	202	101, 203	目标化合物	内标 3
13	对三联苯- <i>d</i> ₁₄	244	122, 212	替代物 2	内标 4
14	苯并[<i>a</i>]蒽	228	114, 226, 229	目标化合物	内标 4
15	蒎- <i>d</i> ₁₂	240	241, 120	内标 4	
16	蒎	228	114, 226, 229	目标化合物	内标 4
17	苯并[<i>b</i>]荧蒽	252	126, 253	目标化合物	内标 5
18	苯并[<i>k</i>]荧蒽	252	126, 253	目标化合物	内标 5
19	苯并[<i>a</i>]芘	252	126, 253	目标化合物	内标 5
20	芘- <i>d</i> ₁₂	264	260, 265	内标 5	
21	茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	276	138, 277	目标化合物	内标 5
22	二苯并[<i>a,h</i>]蒽	278	139, 279	目标化合物	内标 5
23	苯并[<i>g,h,i</i>]芘	276	138, 277	目标化合物	内标 5

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 C.1 方法的精密度结果 (液液萃取法)

化合物名称	加标浓度 (ng/L)	测定均值 (ng/L)	实验室内相对标 准偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> / (ng/L)	再现性限 <i>R</i> / (ng/L)
萘	20.0	17.3	4.3~15	8.5	4.7	5.9
	200	176	1.0~5.9	7.6	17.0	40.3
	500	438	1.1~5.3	6.4	37.0	85.3
蒽烯	20.0	18.7	2.2~4.8	5.5	2.0	3.4
	200	174	3.6~5.5	8.1	22.0	44.4
	500	450	1.2~5.8	7.9	46.8	108
蒽	20.0	18.6	1.5~5.2	5.2	1.8	3.2
	200	177	1.3~4.1	9.2	12.3	47.2
	500	442	0.9~5.4	8.7	31.2	111
芴	20.0	18.0	2.6~10	8.8	2.7	5.1
	200	183	1.4~5.0	6.3	14.1	35.4
	500	451	1.4~5.3	8.0	34.5	106
菲	20.0	17.6	3.2~13	9.5	3.5	5.7
	200	179	1.7~3.5	7.1	11.6	36.9
	500	438	1.5~5.2	7.1	34.4	92.0
蒽	20.0	17.9	1.0~4.6	5.5	1.7	3.1
	200	182	1.1~4.2	9.1	13.4	48.0
	500	462	0.8~5.5	8.5	39.0	116
荧蒽	20.0	18.4	1.4~8.0	10	2.7	5.8
	200	192	0.9~8.3	11	23.7	62.9
	500	463	1.7~5.0	7.5	41.1	104
芘	20.0	18.5	1.7~5.6	8.2	2.1	4.6
	200	181	1.4~9.5	6.2	22.3	37.6
	500	433	1.6~10	8.1	58.8	112
苯并[a]蒽	20.0	19.8	0.8~9.6	9.4	2.9	5.9
	200	188	0.4~4.0	10	15.1	55.6
	500	463	0.7~5.6	5.1	41.4	76.3
蒽	20.0	17.8	0.9~5.9	8.5	1.6	4.5
	200	185	0.6~3.4	4.5	11.4	25.5
	500	450	1.7~5.3	6.3	38.0	86.9

续表

化合物名称	加标浓度 (ng/L)	测定均值 (ng/L)	实验室内相对标 准偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> / (ng/L)	再现性限 <i>R</i> / (ng/L)
苯并[<i>b</i>]荧蒽	20.0	18.1	1.4~8.8	9.2	2.9	5.4
	200	200	1.6~8.3	3.9	25.3	31.9
	500	475	2.7~8.5	6.4	70.1	106
苯并[<i>k</i>]荧蒽	20.0	17.9	1.8~5.0	12	1.8	6.2
	200	203	1.2~4.0	6.3	15.5	38.6
	500	484	1.0~7.0	8.9	52.5	130
苯并[<i>a</i>]芘	20.0	18.6	1.4~9.2	4.8	3.0	3.7
	200	192	0.7~4.5	8.1	13.7	45.4
	500	484	1.3~8.4	7.7	67.9	121
茚并[1,2,3- <i>cd</i>] 芘	20.0	17.8	2.9~14	8.6	3.8	5.5
	200	186	1.6~6.0	11	17.8	57.1
	500	466	1.6~11	8.4	79.4	131
二苯并[<i>a,h</i>]蒽	20.0	17.6	2.3~9.2	11	2.4	5.8
	200	189	1.9~6.1	6.8	24.8	42.7
	500	466	2.8~9.7	9.5	76.6	142
苯并[<i>g,h,i</i>]芘	20.0	18.0	2.5~18	7.9	3.9	5.3
	200	182	2.1~8.5	11	23.3	59.5
	500	455	1.0~8.4	11	64.4	147

表 C.2 方法的精密度结果 (固相萃取法)

化合物名称	加标浓度 (ng/L)	测定均值 (ng/L)	实验室内相对标 准偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> / (ng/L)	再现性限 <i>R</i> / (ng/L)
萘	20.0	16.6	7.3~11	11	4.8	6.7
	200	160	2.1~9.8	12	24.3	56.7
	500	379	2.2~8.9	5.4	58.7	78.4
蒎烯	20.0	19.0	2.0~5.2	11	1.8	6.3
	200	189	2.7~6.7	11	23.6	61.3
	500	458	1.4~4.7	11	34.7	149
蒎	20.0	17.7	1.2~6.9	8.1	2.2	4.5
	200	167	2.8~4.4	10	16.8	49.8
	500	409	2.2~4.6	10	38.1	120
芴	20.0	17.3	1.8~6.4	11	2.3	5.9
	200	177	3.3~12	12	33.3	67.6
	500	416	0.9~4.7	11	38.0	137
菲	20.0	17.1	1.3~8.5	9.6	2.7	5.2
	200	173	2.8~5.9	9.5	19.6	49.3
	500	411	1.4~4.3	11	33.5	128

续表

化合物名称	加标浓度 (ng/L)	测定均值 (ng/L)	实验室内相对标 准偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> / (ng/L)	再现性限 <i>R</i> / (ng/L)
蒽	20.0	18.7	2.5~5.9	8.4	2.1	4.8
	200	185	0.9~10	7.4	29.4	46.8
	500	453	1.2~3.7	13	31.8	162
荧蒽	20.0	19.1	1.5~5.9	8.1	2.2	4.7
	200	190	2.6~5.5	12	20.5	66.9
	500	470	1.5~4.1	12	39.3	156
芘	20.0	18.8	2.9~6.9	11	2.6	6.2
	200	183	1.9~5.7	10	18.4	55.2
	500	438	1.0~4.2	8.7	34.0	111
苯并[a]蒽	20.0	19.7	1.2~5.4	7.2	1.8	4.3
	200	202	2.2~4.0	10	17.8	59.6
	500	493	0.4~2.8	10	31.6	140
蒎	20.0	18.4	2.0~5.5	9.7	2.0	5.3
	200	181	1.5~3.9	8.1	14.8	43.1
	500	442	0.7~3.0	8.4	28.4	107
苯并[b]荧蒽	20.0	18.5	1.6~10	8.9	2.9	5.3
	200	194	1.3~7.1	8.6	24.1	51.8
	500	449	1.8~4.7	8.5	37.4	112
苯并[k]荧蒽	20.0	18.0	2.4~11	9.7	3.0	5.6
	200	196	1.5~6.7	9.3	19.7	54.2
	500	479	1.0~6.7	7.5	51.4	111
苯并[a]芘	20.0	17.9	2.5~8.3	7.9	2.4	4.5
	200	189	2.4~3.7	8.1	16.9	45.4
	500	473	1.3~3.9	6.2	33.3	87.4
茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	20.0	18.7	3.5~8.8	12	3.1	6.9
	200	178	2.1~8.5	10	25.5	54.7
	500	513	0.9~3.8	7.0	44.5	109
二苯并[a,h]蒽	20.0	18.6	2.7~5.1	11	2.1	6.2
	200	181	1.6~4.7	7.1	17.0	39.3
	500	471	0.4~3.8	10	36.8	137
苯并[g,h,i]芘	20.0	17.5	2.8~4.9	12	1.9	6.1
	200	177	2.3~6.5	12	19.1	60.8
	500	467	1.4~7.1	12	52.5	160

表 C.3 方法的准确度结果（液液萃取法）

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 3 S_{\bar{P}}$ (%)
萘	地表水	ND	10.0	72.6~89.0	82.2 ± 21.3
	海水	ND	10.0	72.1~98.3	88.8 ± 27.6
	生活污水	ND	100	84.8~91.7	87.2 ± 7.2
	工业废水	115~134	1000	76.5~95.5	85.1 ± 21.9
萘烯	地表水	ND	10.0	69.3~87.0	80.5 ± 21.6
	海水	ND	10.0	86.2~103	95.8 ± 21.0
	生活污水	ND	100	71.7~91.1	81.6 ± 21.3
	工业废水	ND	1000	82.2~95.5	87.0 ± 16.5
蒽	地表水	ND	10.0	78.9~98.8	90.0 ± 24.6
	海水	ND	10.0	89.3~106	95.2 ± 21.9
	生活污水	ND	100	82.0~91.0	87.1 ± 10.2
	工业废水	ND	1000	76.5~85.0	81.1 ± 10.2
芴	地表水	ND	10.0	76.7~104	89.6 ± 31.5
	海水	ND	10.0	92.5~109	105 ± 18.6
	生活污水	ND	100	81.1~94.2	88.2 ± 13.5
	工业废水	ND	1000	88.4~113	96.9 ± 27.0
菲	地表水	ND	10.0	72.4~98.7	87.5 ± 28.5
	海水	ND	10.0	90.7~98.5	93.9 ± 9.0
	生活污水	ND	100	74.5~86.4	82.8 ± 13.2
	工业废水	166~203	1000	83.4~103	94.7 ± 19.8
蒽	地表水	ND	10.0	69.9~98.2	87.2 ± 31.2
	海水	ND	10.0	94.9~103	98.8 ± 8.7
	生活污水	ND	100	74.4~92.1	86.6 ± 19.5
	工业废水	ND	1000	81.5~90.5	86.4 ± 11.1
荧蒽	地表水	ND	10.0	84.7~102	94.9 ± 19.8
	海水	ND	10.0	90.9~112	106 ± 24.0
	生活污水	ND	100	82.3~112	95.2 ± 31.2
	工业废水	ND	1000	90.0~105	97.2 ± 22.5
芘	地表水	ND	10.0	84.8~101	90.8 ± 19.5
	海水	ND	10.0	76.0~87.4	82.6 ± 13.8
	生活污水	ND	100	84.3~99.4	89.4 ± 16.5
	工业废水	96.3~127	1000	76.3~104	86.5 ± 29.4
苯并[a]蒽	地表水	ND	10.0	74.2~105	91.0 ± 31.8
	海水	ND	10.0	103~109	105 ± 7.2
	生活污水	ND	100	79.1~107	91.0 ± 30.0
	工业废水	ND	1000	89.3~119	104 ± 37.2

续表

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$ (%)
蒎	地表水	ND	10.0	88.7~105	95.5±18.0
	海水	ND	10.0	78.2~90.7	85.7±12.6
	生活污水	ND	100	82.2~91.3	87.3±9.9
	工业废水	ND	1000	87.8~99.7	92.7±12.6
苯并[b]荧蒹	地表水	ND	10.0	90.4~101	94.4±11.4
	海水	ND	10.0	82.0~97.1	91.6±16.8
	生活污水	ND	100	85.4~103	93.8±18.3
	工业废水	ND	1000	80.3~106	92.5±25.5
苯并[k]荧蒹	地表水	ND	10.0	82.0~102	89.6±22.8
	海水	ND	10.0	85.0~97.3	91.0±15.9
	生活污水	ND	100	80.8~102	90.1±26.4
	工业废水	ND	1000	85.8~97.3	91.2±14.7
苯并[a]芘	地表水	ND	10.0	72.2~99.5	89.2±27.6
	海水	ND	10.0	74.5~106	89.1±38.1
	生活污水	ND	100	83.6~112	94.4±31.2
	工业废水	ND	1000	87.0~108	98.3±24.9
茚并[1,2,3-cd]芘	地表水	ND	10.0	79.3~102	88.8±25.8
	海水	ND	10.0	80.9~97.9	91.3±19.5
	生活污水	ND	100	82.9~93.6	88.8±14.7
	工业废水	ND	1000	79.4~95.6	87.1±20.1
二苯并[a,h]蒹	地表水	ND	10.0	67.4~101	86.7±33.9
	海水	ND	10.0	80.3~100	92.2±20.7
	生活污水	ND	100	81.1~106	90.6±27.9
	工业废水	ND	1000	74.0~102	89.0±28.2
苯并[g,h,i]花	地表水	ND	10.0	71.5~97.8	87.3±28.5
	海水	ND	10.0	76.2~92.7	85.6±18.3
	生活污水	ND	100	79.4~106	87.5±30.0
	工业废水	ND	1000	86.9~101	93.1±17.1
2-氟联苯 (替代物1)	地表水	ND	200	85.4~93.5	88.0±9.0
	海水	ND	200	85.4~90.2	87.0±5.4
	生活污水	ND	200	80.1~92.8	84.6±13.2
	工业废水	ND	200	73.0~86.2	78.8±16.5
对三联苯-d ₁₄ (替代物2)	地表水	ND	200	88.0~102	95.1±14.4
	海水	ND	200	83.9~92.2	90.3±9.6
	生活污水	ND	200	88.3~97.6	91.4±10.2
	工业废水	ND	200	79.6~98.0	93.6±21.0

表 C.4 方法的准确度结果（固相萃取法）

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 3 S_{\bar{P}}$ (%)
萘	地表水	ND	10.0	72.6~93.9	78.8±18.3
	海水	ND	10.0	74.1~104	88.2±34.8
	生活污水	ND	100	66.8~84.5	73.5±19.8
苊烯	地表水	ND	10.0	79.7~102	90.6±29.4
	海水	ND	10.0	85.1~107	101±24.0
	生活污水	ND	100	72.3~93.1	85.1±27.9
苊	地表水	ND	10.0	87.0~101	94.2±17.7
	海水	ND	10.0	79.7~106	94.9±33.6
	生活污水	ND	100	71.6~92.4	79.3±27.3
芴	地表水	ND	10.0	76.3~107	94.5±33.3
	海水	ND	10.0	89.1~98.8	94.3±11.7
	生活污水	ND	100	72.7~99.5	85.1±27.0
菲	地表水	ND	10.0	75.4~91.7	85.9±16.8
	海水	ND	10.0	79.6~93.1	87.5±15.3
	生活污水	ND	100	80.9~89.1	84.4±9.9
蒽	地表水	ND	10.0	84.8~102	93.9±23.4
	海水	ND	10.0	99.6~112	107±14.4
	生活污水	ND	100	76.4~93.6	86.5±23.1
荧蒽	地表水	ND	10.0	84.1~106	97.0±21.9
	海水	ND	10.0	107~120	112±16.2
	生活污水	ND	100	83.9~111	97.7±33.9
芘	地表水	ND	10.0	86.5~113	101±27.9
	海水	ND	10.0	84.4~96.6	90.3±13.2
	生活污水	ND	100	85.4~101	90.8±20.1
苯并[a]蒽	地表水	ND	10.0	89.0~124	107±31.2
	海水	ND	10.0	102~113	107±11.4
	生活污水	ND	100	84.0~118	106±36.3
蒾	地表水	ND	10.0	74.4~102	89.1±33.0
	海水	ND	10.0	85.6~106	94.4±27.0
	生活污水	ND	100	71.6~91.8	85.0±22.2
苯并[b]荧蒽	地表水	ND	10.0	76.3~105	89.2±30.6
	海水	ND	10.0	78.6~102	86.6±24.3
	生活污水	ND	100	80.6~113	95.1±35.7
苯并[k]荧蒽	地表水	ND	10.0	75.6~91.8	85.7±18.6
	海水	ND	10.0	74.6~90.0	79.2±16.8
	生活污水	ND	100	74.9~101	87.6±27.6

续表

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$ (%)
苯并[a]芘	地表水	ND	10.0	86.3~105	94.1±19.8
	海水	ND	10.0	84.5~104	94.4±22.8
	生活污水	ND	100	77.3~99.4	87.5±24.3
茚并 [1,2,3-cd]芘	地表水	ND	10.0	77.4~98.5	89.2±28.8
	海水	ND	10.0	70.5~85.4	80.0±16.5
	生活污水	ND	100	76.4~98.6	87.4±27.3
二苯并[a,h] 蒽	地表水	ND	10.0	71.7~96.0	82.5±27.9
	海水	ND	10.0	67.4~78.8	71.7±12.0
	生活污水	ND	100	75.3~93.3	85.8±17.7
苯并[g,h,i]芘	地表水	ND	10.0	73.2~98.8	85.4±31.8
	海水	ND	10.0	65.3~73.6	68.7±8.7
	生活污水	ND	100	75.1~97.8	81.3±27.6
2-氟联苯 (替代物1)	地表水	ND	200	77.6~84.6	82.6±7.5
	海水	ND	200	76.0~84.1	80.0±9.6
	生活污水	ND	200	69.1~86.4	74.1±19.2
对三联苯- <i>d</i> ₁₄ (替代物2)	地表水	ND	200	79.1~113	97.0±33.9
	海水	ND	200	88.2~98.4	93.5±11.4
	生活污水	ND	200	81.7~92.4	86.7±14.1