

附件 3

《水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法 (征求意见稿)》 编制说明

《水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》

标准编制组

二〇二〇年十二月

项目名称：水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

项目统一编号：894

承担单位：辽宁省沈阳生态环境监测中心

编制组主要成员：祝琳琳 李晶 李哲 王成辉 韩艳玉 苏娜

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮 余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	2
2.1	多环芳烃的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	4
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	主要分析方法.....	5
3.2	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	6
3.3	国内相关分析方法研究.....	8
3.4	与本方法标准的关系.....	8
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	8
4.1	标准制订的基本原则.....	8
4.2	标准制修订的技术路线.....	9
5	方法研究报告.....	10
5.1	方法研究目标.....	10
5.2	规范性引用文件.....	11
5.3	方法原理.....	11
5.4	干扰和消除.....	11
5.5	试剂和材料.....	12
5.6	仪器和设备.....	12
5.7	样品.....	12
5.8	分析步骤.....	27
5.9	结果计算与表示.....	32
5.10	检出限和测定下限、精密度和准确度.....	34
5.11	质量控制指标的确定.....	36
5.12	废物处理.....	46
5.13	方法主要指标实验室分析结果.....	46
5.14	本方法和《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》(HJ 478-2009)的方法比对.....	58
5.15	固相萃取柱法和固相萃取膜法方法比对.....	61
5.16	C18 固相萃取柱和其他填料固相萃取柱方法比对.....	62
6	方法验证.....	63
6.1	方法验证方案.....	63
6.2	方法验证过程.....	64
7	与开题报告的差异说明.....	73
8	标准实施建议.....	73

9 标准征求意见情况.....	73
10 参考文献.....	73
附件一 方法验证报告.....	77

《水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法（征求意见稿）》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2007年7月原国家环境保护总局下发了《关于下达2007年国家环境保护标准制修订项目计划的通知》，项目统一编号为894，项目任务承担单位为沈阳市环境监测中心站。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2007年7月，沈阳市环境监测中心站接到制订《水质 多环芳烃的测定 液液萃取或固相萃取/气相色谱-质谱法》的任务以后，成立了标准编制组。

1.2.2 工作调研及资料查询

2007年8月~12月，根据国家环保标准制修订工作管理办法的相关规定，查阅了中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论文全文数据库，检索了国际标准化组织、美国EPA等标准分析方法，在此基础上初步确定了标准制订原则和技术路线。

1.2.3 实验室内方法研究，形成标准草案和开题报告，组织标准开题专家论证会

2008年1月~2009年6月，课题组进行部分实验，初步形成了标准分析方法草案和开题报告。

2009年9月，环境保护部科技标准司组织召开开题论证会，提出了以下具体修改意见和建议：

(1) 按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；

(2) 鉴于《水质 多环芳烃的测定 液液萃取-气相色谱法》（项目统一编号896）FID等检测器的定量和定性能力不能满足现有环境保护标准的要求，建议将两个项目整合为《水质 多环芳烃的测定 液液萃取或固相萃取 气相色谱-质谱法》；

(3) 明确不同提取方式的适用范围；

(4) 提供多种净化方法，以实验室内验证为主；

(5) 选择多种有代表性的实际水样进行验证；

(6) 细化质量控制和质量保证条款。

标准编制组根据与会专家意见和建议：将两个项目整合为《水质 多环芳烃的测定 液液萃取或固相萃取/气相色谱-质谱法》，不再进行气相色谱法的方法制订；明确了液液萃取和固相萃取的不同适用范围；采集了地表水、海水、生活污水和工业废水进行验证；同时细化了质量控制和保证条款。

1.2.4 购置实验设备，完善实验方案，补充实验

2009年10月~2018年4月，进一步完善实验方案，进行实验室研究，根据相关环境质量标准、排

放标准要求，参考 ISO 28540:2011 和 BS EN 16691:2015 方法确定采用 SIM 方法采集数据，降低曲线第一点浓度，采集地表水、海水、生活污水和工业废水进行实际样品验证，补充完善实验数据。

1.2.5 组织实验室进行方法验证，汇总验证数据

2018 年 5 月~2018 年 12 月，准备方法验证统一样品，组织方法验证，进行数据汇总。

1.2.6 编写方法征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

2019 年 1 月，根据方法验证情况完善方法文本，并编写方法编制说明，形成了《水质 多环芳烃的测定 液液萃取或固相萃取/气相色谱-质谱法》文本和编制说明征求意见稿。

1.2.7 标准征求意见稿技术审查会

2020 年 6 月 12 日，受生态环境部生态环境监测司委托，生态环境部环境标准研究所以视频会议形式召开《水质 多环芳烃的测定 液液萃取或固相萃取/气相色谱-质谱法》征求意见稿技术审查会，提出了以下具体修改意见和建议：

1、标准名称修改为“水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法”；

2、编制说明中进一步完善任务来源、国内外标准和环保工作的需求、国内外标准与本标准关系的说明，增加与 HJ 478 液相色谱方法的比对，进一步确认净化时洗脱剂的洗脱强度，固相萃取试验中补充 C18 柱适用性分析及实际样品柱/膜试验结果的对比分析，完善空气中多环芳烃对空白测试的影响分析；

3、标准文本中补充固相萃取对悬浮物含量较高样品的适用性说明，化合物检出限的说明；

4、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

标准编制组根据与会专家意见和建议：将标准名称修改为“水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法”；于编制说明中进一步完善任务来源、国内外标准和环保工作的需求、国内外标准与本标准关系的说明；增加了本标准与 HJ 478 液相色谱方法的比对实验（详见 5.14），进一步确认净化时洗脱剂的洗脱强度（详见 5.7.3.4(2)）；固相萃取试验中补充 C18 柱适用性分析（详见 5.16），进行了实际样品柱/膜试验结果的对比分析（详见 5.15），完善空气中多环芳烃对空白测试的影响分析（详见 5.11.1 及表 23）；文本中补充固相萃取对悬浮物含量较高样品的适用性说明（详见文本 7.3.2.1 注），文本中补充了对化合物检出限适用性的说明（详见文本表 A1、A2 注）。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 多环芳烃的环境危害




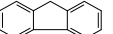
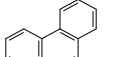
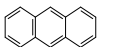


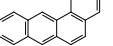
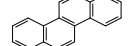
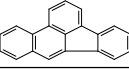
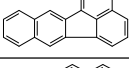
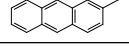
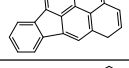
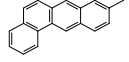
2.1.1 多环芳烃的理化性质

多环芳烃（Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs）是指两个以上苯环以稠环形式相连的化合物，是目前环境中普遍存在的污染物质。按照苯环的连接方式不同，多环芳烃可分为两类^[1]：第一类为稠环芳烃，即相邻的苯环至少有 2 个共用碳原子的多环芳烃，其性质介于苯和烯烃之间，如萘、蒽、菲、苯并[a]芘（Benzo[a]pyrene, BaP）等；第二类是苯环直接通过单键联合，或通过一个或几个碳原子连接的碳氢化合物，称为孤立多环芳烃，如联苯、三联苯等。通常所说的 PAHs 均指稠环芳烃。

稠环芳烃具有增环结构和周环合并结构两种。增环结构 PAHs 是指两个相连环的中心原子为其分子中的叔碳原子（如蒽），而周环合并结构则是指三个相连环的中心原子为分子中的叔碳原子（如芘），有些 PAHs 会同时具有上述两种结构类型（如 BaP）。增环结构可以是直线的（如蒽），也可以是有角度的（如菲）。一般来说，随着环数或角度的增加，PAHs 的疏水性和化学稳定性增大，其在环境中的持久性更强。例如，与直线型的蒽相比，具有角度结构的菲在环境中更稳定。

高纯度的 PAHs 通常是白色或浅黄绿色的固体，三环以上的 PAHs 大都是无色或淡黄色的结晶，个别颜色较深，熔点及沸点较高，所以蒸气压低。多环芳烃大多不溶于水，而辛醇—水分配系数比较高，易溶于苯类芳香性溶剂中。多环芳烃大多具有大的共轭体系，因此其溶液具有一定荧光，且化学性质稳定，不易水解。但在光和氧的作用下能够发生分解，其理化性质也随之改变。另外，PAHs 很容易吸收太阳光中可见（400 nm~760 nm）和紫外（290 nm~400 nm）区的光，对紫外辐射引起的光化学反应尤为敏感。常见多环芳烃的性质见表 1。

表 1 常见多环芳烃的理化性质

序号	化合物名称	英文名称	化学登记号	分子式	分子量	熔点(°C)	沸点(°C)	蒸汽压 kPa (25°C)	结构式
1	萘	Naphthalene	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128.18	80.2	218	1.1×10 ⁻²	
2	茈烯	Acenaphthylene	208-96-8	C ₁₂ H ₈	152.20	92~93	265~280	3.9×10 ⁻³	
3	茈	Acenaphthene	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	154.20	90~96	278~279	2.1×10 ⁻³	
4	芴	Fluorene	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	166.23	116~118	293~295	8.7×10 ⁻⁵	
5	菲	Phenanthrene	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	178.24	96~101	339~340	2.3×10 ⁻⁶	
6	蒽	Anthracene	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	178.24	216~219	340	3.6×10 ⁻⁶	
7	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	202.26	107~111	375~393	6.5×10 ⁻⁷	
8	芘	Pyrene	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	202.26	150~156	360~404	3.1×10 ⁻⁶	
9	苯并[a]蒽	Benzo[a]anthracene	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	228.30	157~167	435	1.5×10 ⁻⁸	
10	蒽	Chrysene	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	228.30	252~256	441~448	5.7×10 ⁻¹⁰	
11	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252.32	167~168	481	6.7×10 ⁻⁸	
12	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252.32	198~217	480~471	2.1×10 ⁻⁸	
13	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252.32	177~179	493~496	7.3×10 ⁻¹⁰	
14	茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	276.34	162~163	-	10 ⁻¹¹	
15	二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	C ₂₂ H ₁₂	278.35	266~270	524	1.3×10 ⁻¹¹	

序号	化合物名称	英文名称	化学登记号	分子式	分子量	熔点(°C)	沸点(°C)	蒸汽压 kPa (25°C)	结构式
16	苯并[<i>g,h,i</i>]芘	Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	191-24-2	C ₂₂ H ₁₄	276.34	275~278	525	1.3×10 ⁻¹¹	

2.1.2 多环芳烃的环境危害

PAHs 是一类非常重要的化学三致物^[2]（致癌、致畸、致突变），能损伤生殖系统，易导致皮肤癌，肺癌，上消化道肿瘤，动脉硬化，不育症等。因其具有生物难降解性和累积性，所以广泛存在于水体、大气、土壤、生物体等环境中。水体中 PAHs 呈 3 种状态：吸附在悬浮性固体上、溶解于水中、呈乳化状态。由于 PAHs 在水中的溶解度小，它在地表水中浓度很低，但 PAHs 易于从水中分配到生物体内或沉积物中。多环芳烃引起的环境污染越来越引起人们的重视，它已成为世界许多国家的优先监测物。研究表明，人类及动物癌症病变有 70%~90% 是环境中化学物质引起的，而 PAHs 则是环境致癌化学物质中数量最多的一类。在总数已达 1000 多种的致癌物中，PAHs 占了三分之一以上^[3]。1976 年 EPA 列出了 16 种 PAHs 为优先控制污染物。1990 年我国提出的 68 种水体优先控制污染物中有 7 种属于 PAHs。常见的多环芳烃具有致癌作用的多为四到六环的稠环化合物。国际癌研究中心（IARC）（1976 年）列出的 94 种对实验动物致癌的化合物其中 15 种属于多环芳烃，由于苯并[*a*]芘是第一个被发现的环境化学致癌物，而且致癌性很强，故常以苯并[*a*]芘作为多环芳烃的代表，它占全部致癌性多环芳烃的 1%~2%。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

在我国现行的环境质量标准、排放标准中，涉及水中多环芳烃指标的包括：《海水质量标准》（GB 3097-1997）、《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《石油炼制工业污染物排放标准》（GB 31570-2015）、《炼焦化学工业污染物排放标准》（GB 16171-2012）、《城镇污水处理厂排放标准》（GB 18918-2002）、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）。主要控制指标是苯并[*a*]芘（BaP），《炼焦化学工业污染物排放标准》（GB 16171-2012）控制的多环芳烃（PAHs），是指苯并[*a*]芘、荧蒽、苯并[*b*]荧蒽、苯并[*k*]荧蒽、茚并[1,2,3-*cd*]芘、苯并[*g,h,i*]芘 6 种污染物，而 2018 年 5 月实施的《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）中新增了多环芳烃中萘、蒽、荧蒽、苯并[*b*]荧蒽和苯并[*a*]芘的标准限值。标准限值详见表 2。

表 2 我国有关多环芳烃的标准限值

标准名称	颁布时间	标准限值	单位	控制指标
地表水环境质量标准	GB 3838-2002	0.0028	μg/L	BaP
海水质量标准	GB 3097-1997	0.0025	μg/L	BaP
地下水质量标准	GB/T 14848-2017	1	μg/L	萘（地下水 I 类）
		1		蒽（地下水 I 类）
		1		荧蒽（地下水 I 类）
		0.1		苯并[<i>b</i>]荧蒽（地下水 I 类）
		0.002		苯并[<i>a</i>]芘（地下水 I 类）
污水综合排放标准	GB 8978-1996	0.03	μg/L	BaP

标准名称	颁布时间	标准限值	单位	控制指标
城镇污水处理厂排放标准	GB 18918-2002	0.03	μg/L	BaP
石油炼制工业污染物排放标准	GB 31570-2015	0.03	μg/L	车间或生产设施废水排放口 BaP
炼焦化学工业污染物排放标准	GB 16171-2012	0.03	μg/L	车间或生产设施废水排放口 BaP
		0.05	mg/L	车间或生产设施废水排放口 PAHs, 本标准是指特定的苯并[a]芘、荧蒹、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、茚并[1,2,3-cd]芘、苯并[g,h,i]芘六种污染物。
石油化学工业污染物排放标准	GB 31571-2015	0.00003	mg/L	车间或生产设施废水排放口 BaP

目前我国测定水体中多环芳烃的标准分析方法仅有《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取/高效液相色谱法》(HJ 478-2009)。液相色谱法分析多环芳烃类主要使用紫外检测器、荧光检测器其技术优势荧光检测器的灵敏度高;缺点是分析复杂基质样品(石油炼制工业车间或生产设施废水、炼焦化学工业车间或生产设施废水、石油化学工业车间或生产设施废水等)时分离度能力不足,容易受到干扰定性不准确。气相色谱-质谱是一种定性定量分析多环芳烃类物质的重要手段,优势是定性准确,在不能完全将干扰物分离的情况下仍可以准确定量,数据采集方式可以选择全扫描和选择离子扫描两种方式,抗干扰较强;气相色谱-质谱法已经成为一种同时分析多组份多环芳烃重要的检测手段。同时国内关于多环芳烃的环境空气、土壤、固体废物的标准分析方法均包含高效液相色谱法和气相色谱质谱法。基于以上原因我们拟制定标准分析方法《水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》,方法推荐采用选择离子采集、增大萃取体积、降低浓缩体积的方法降低方法检出限,以满足地下水、地表水和海水质量标准中对 BaP 的标准限值要求,同时方法采用质谱检测器更加有利于复杂基质样品的定性要求。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要分析方法

用于分离检测 PAHs 的方法有:气相色谱(GC)、气相色谱-质谱法(GC-MS)、高效液相色谱(HPLC)及荧光分光光度法等,其中最常用方法是 HPLC、GC 和 GC-MS,特别是 HPLC。另外还有超临界流体色谱(SFC)、薄层色谱(TLC)及毛细管电泳法(CE)等。

3.1.1 液相色谱法

液相色谱成功用于 PAHs 分离分析已有近 40 年历史。1971 年首次用 C18 键合固定相,反相 HPLC 分离测定 PAHs,之后 HPLC 迅速被应用到 PAHs 的分析中。由于 PAHs 大多是分子量大,不易被气化的化合物,而这类化合物在紫外或荧光检测器上有相当灵敏的响应,因此液相色谱经常被列为首选的分析方法。与 GC 相比,HPLC 所分析的化合物不受其挥发性及分子量大小的限制。用反相 HPLC(RP-HPLC)分离分析 PAHs 时常采用梯度淋洗,借助计算机控制,可充分优化测定条件,提高分离分析的效果。HPLC 分析 PAHs 具有灵敏度高,选择性好等优点,因而应用最广泛。用于 HPLC 的检测器有 UV、荧光、电化学及化学发光检测器,其中荧光检测器因灵敏度高被广泛使用。

近年来随着质谱接口技术的发展,液相色谱-质谱联用开始用于 PAHs 的分析。

3.1.2 气相色谱法

气相色谱 (GC) 用于环境样品中 PAHs 分析已有 40 多年历史。1964 年, 首次报道用毛细管气相色谱分离分析 PAHs。20 世纪 70 年代中期, 发现路易斯酸浸出可使色谱柱钝化, 大大提高柱效率后, PAHs 的 GC 分析取得了很大的进展。80 年代中期液晶固定相的出现, 使分析 PAHs 异构体成为可能。最近十几年, 传统的固定相得到进一步的改进, 气相色谱分析 PAHs 的方法得以发展和完善。气相色谱是分析 PAHs 的常用方法之一。碳原子数在 24 以下的 PAHs 都可以用 GC 分析。最近研究表明, 某些高温色谱柱可以分离分析分子量大的 PAHs (7 环)。常用于 PAHs 气相色谱分析的检测器有: 火焰离子化检测器 (FID)、质谱检测器 (MS) 及傅里叶红外检测器 (FT-IR), 其中质谱检测器 (MS) 最常用。

3.1.3 纸层析-荧光光谱法

纸层析-荧光光谱法或薄层色谱-荧光光度法是分析 PAHs 应用最早的方法。在纸层析中, 由于滤纸事先经过乙酰化处理, 不再具有很强的吸水性, 而具有对有机物很强的吸着能力, 所以要用极性很强的溶剂才能将 PAHs 展开。样品经纸色谱展开分离后, 将各斑点剪下, 用洗脱液洗脱, 再经离心分离后可用荧光检测器测定。荧光法虽然灵敏度较高, 但需要纸层析, 步骤烦琐, 对于复杂样品的分离效果较差, 目前已很少使用。

3.1.4 超临界流体色谱

超临界色谱的流动相 (最常用的流动相是 CO_2) 在分析过程中是处于临界温度和临界压力之上。在这种状态下流体具有很好的萃取效率和很小的黏度, 它是介于 GC 和 HPLC 之间的色谱技术, 因而兼有 GC 和 HPLC 的优点。另外, 它不仅可以利用 GC 的检测器, 而且还可利用 HPLC 的高灵敏度的紫外检测器和荧光检测器, 因此不仅对低环数的 PAHs, 而且对高环数难挥发的 PAHs 也能得到比 HPLC 更好的分离效果和更低的检测限。

3.1.5 毛细管电泳法

由于 PAHs 本身不带电荷, 因而最常用的是毛细管电动电泳法。在合适的情况下, 其有效塔板数可高达 400 万。在分析样品时, 对 10 多种 PAHs 可达到基线分离, 对单个 PAHs 的检测限可达 $10^{-17} \sim 10^{-20}$ mol 的水平, 并具有 4 个数量级的线性范围。

超临界色谱和毛细管电泳技术是新的色谱技术, 目前虽然主要用于生命科学中活性物质的分析方面, 在 PAHs 的分析方面尚未得到大量应用。然而, 其潜在的功能和优点正促使人们对其不断的研究和改进, 以适应某些特殊情况下复杂样品中痕量 PAHs 的分析需要。

3.2 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

目前发达国家和地区都已经建立了较为成熟的水中多环芳烃类的采样和分析方法, 包括液液萃取高效液相色谱、固相萃取高效液相色谱、液液萃取气相色谱法, 方法采用液液萃取或固相萃取盘/柱提取水样, 萃取溶剂为二氯甲烷或正己烷, 基本都是采用硅胶柱净化。美国环保局 EPA 550.1、EPA 550、EPA 610 和 EPA 8310 等是用液相色谱的荧光检测器或气相色谱的 FID 检测器分析水中多环芳烃的方法。国际标准 ISO 17993:2002 中高效液相色谱法与美国的方法类似。美国 EPA 525.1、EPA 625、EPA 8270、ISO 28540:2011 和 BS EN 16691:2015 主要是采用气相色谱-质谱法测定多环芳烃。这些方法的检出限基本很难满足我国地表水、地下水和海水中苯并[a]芘的环境质量标准要求, 只有 BS EN 16691:2015 标准

的苯并[a]芘检出限为 0.33 ng/L。

3.2.1 美国 EPA 主要方法

(1) 美国 EPA 方法 550^[4]: 采用二氯甲烷萃取水中多环芳烃, 用配备荧光或紫外检测器的高效液相色谱仪测定饮用水中 16 种多环芳烃;

(2) 美国 EPA 方法 550.1^[5]: 采用固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水中 16 种多环芳烃;

(3) 美国 EPA 方法 610^[6]: 采用二氯甲烷萃取水中多环芳烃, 经硅胶柱净化后, 高效液相色谱/气相色谱法测定生活污水和工业废水中 16 种多环芳烃;

(4) 美国 EPA 方法 525.1^[7]: 采用固相萃取-气相色谱/质谱法测定饮用水中有机化合物 (包括 13 种多环芳烃);

(5) 美国 EPA 方法 625^[8]: 采用二氯甲烷萃取, 气相色谱-质谱法测定生活污水和工业废水中有机化合物 (包括 16 种多环芳烃);

(6) 美国 EPA 方法 8310^[9]: 采用二氯甲烷萃取水中多环芳烃, 经硅胶柱净化 (EPA 3630) 后, 高效液相色谱法测定地表水中 16 种多环芳烃;

(7) 美国 EPA 方法 8270^[10]: 采用二氯甲烷萃取, 气相色谱/质谱法测定有机物 (包括 16 种多环芳烃)。

3.2.2 ISO 主要方法

(1) 国际标准 ISO 17993:2002^[11]: 采用正己烷作为提取液, 经硅胶柱净化, 用高效液相色谱的荧光检测器分析饮用水或地下水中质量浓度超过 0.005 μg/L 或地表水中超过 0.01 μg/L 的 15 种多环芳烃。

(2) 国际标准 ISO 28540:2011^[12]: 采用正己烷作为提取液, 经硅胶柱净化, 用气相色谱-质谱法 (选择离子扫描) 可以检测饮用水或地下水中质量浓度超过 0.005 μg/L 或地表水中超过 0.01 μg/L 的 16 种多环芳烃, 标准附录中给出了萃取盘萃取水样的条件。

3.2.3 其他方法

英国标准 BS EN 16691:2015^[13]: 采用固相萃取盘富集水样, 经硅胶柱净化, 用气相色谱-质谱法分析水中葱、荧葱、苯并[b]荧葱、苯并[k]荧葱、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、苯并[g,h,i]芘 7 种多环芳烃。

表 3 国内外水中多环芳烃的标准分析方法比较

标准编号	目标化合物	萃取方法	取样量	净化方法	检测方法	检出限 (μg/L)
EPA 550	饮用水中 16 种 PAH	二氯甲烷液液萃取	1.0 L	—	HPLC	0.003~2.2 (BaP 0.016)
EPA 550.1	饮用水中 16 种 PAH	固相萃取 (柱、盘)	1.0 L	—	HPLC	0.003~2.2 (BaP 0.016)
EPA 610	生活污水、工业废水中 16 种 PAH	二氯甲烷液液萃取	1.0 L	10 g 硅胶净化	HPLC GC	0.013~2.3 (BaP 0.023)
EPA 525.1	饮用水中 13 种 PAH	固相萃取 (柱、盘)	1.0 L	—	GC-MS	0.01~0.2 (BaP 0.04)
EPA 625	生活污水、工业废水中 16 种 PAH	二氯甲烷液液萃取	1.0 L	10 g 硅胶净化	GC-MS	1.6~5.6 (BaP 2.5)
EPA 8310	16 种 PAH	二氯甲烷液液萃取	1.0 L	10 g 硅胶净化	HPLC	0.017~2.3 (BaP 0.023)

标准编号	目标化合物	萃取方法	取样量	净化方法	检测方法	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
ISO 17993:2002	15 种 PAH	正己烷液液萃取	1.0 L	0.5 g 硅胶净化	HPLC	0.005
ISO 28540:2011	16 种 PAH	正己烷液液萃取、固相萃取 (盘)	1.0 L	0.5 g 硅胶净化	GC-MS (SIM)	0.005
BS EN 16691:2015	饮用水、地下水和地表水中 7 种 PAH	固相萃取 (盘)	1.0 L	3 g 硅胶净化	GC-MS (SIM)	0.24~2.1 ng/L (BaP 0.33 ng/L)
HJ 478-2009	16 种 PAH	正己烷液液萃取、固相萃取 (柱)	1.0 L	1g 硅胶柱或氟罗里硅土柱净化	HPLC	0.002~0.016 (BaP 0.0004, 2.0 L 水样, 浓缩体积 0.1 ml)

3.3 国内相关分析方法研究

国内测定水体中多环芳烃的标准分析方法只有《水质多环芳烃的测定液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》^[14] (HJ 478-2009) 于 2009 年发布, 是参照国际标准和美国 EPA 方法, 采用液液萃取和固相萃取高效液相色谱法分析水中 16 种多环芳烃。

3.4 与本方法标准的关系

本方法是测定水中 16 种多环芳烃的气相色谱-质谱法, 本标准制订过程中参考借鉴上述方法。其中替代物和内标的选择参考了美国 EPA 525.1、EPA 625、EPA 8270; 样品的采集和保存参考已发布标准《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》(HJ 478-2009), 同时与美国 EPA 8310、ISO 28540:2011 标准保持一致; 液液萃取的萃取溶剂种类及用量、固相萃取柱法实验条件参考了标准《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》(HJ 478-2009); 固相萃取膜法的实验条件借鉴了美国 EPA 550.1、EPA 525.1、ISO 28540、英国 BS EN 16691; 仪器参考条件借鉴了英国 BS EN 16691。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

(1) 环境监测分析方法标准的制订符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技(2017)1 号) 和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 的要求。

(2) 方法的检出限和测定范围必须满足相关环保标准和环保工作的要求。

我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 集中式生活饮用水地表水源地特定项目中苯并[a]芘标准限值为 $2.8 \times 10^{-6} \text{ mg/L}$ 。《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) 中萘、蒽、荧蒽、苯并[b]荧蒽和苯并[a]芘的标准限值分别为 $1 \mu\text{g/L}$ 、 $1 \mu\text{g/L}$ 、 $1 \mu\text{g/L}$ 、 $0.1 \mu\text{g/L}$ 和 $0.002 \mu\text{g/L}$ 。参考国内外标准分析方法, 如果按照常规取样体积 1.0 L, 苯并[a]芘检出限很难达到标准限值要求, 通过增加采样体积、减小浓缩体积降低其检出限。

(3) 制订的方法必须准确可靠, 能够满足各项方法特性指标的要求。

(4) 制订的方法具有普遍适用性、可操作性, 易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

4.2.1 标准的技术方案

通过查阅中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议全文数据库，检索了国际标准化组织、美国等标准分析方法，确定标准修订的总体思路。

(1) 查阅国外标准、查阅国内期刊及学术论文。

① 查阅国外标准——美国 EPA 方法、ISO 方法和英国方法；

② 查阅国内标准——《水质多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取/高效液相色谱法》（HJ 478-2009）；

(2) 确定方法研究主要内容：

① 确定液液萃取所用的萃取溶剂；

② 确定固相萃取条件，包括基体改进剂加入量、水样富集流速等；

③ 通过对标准样品和实际样品净化效率和干扰去除效果的实验，确定样品净化方法；

④ 选择合适的替代物对样品的前处理进行回收率示踪；

⑤ 选择最佳分离、检测条件，提供用气相色谱-质谱法检测 16 种多环芳烃的方法。

4.2.2 标准的应用前景

(1) 我国相关环境质量和排放标准提出了苯并[a]芘等多环芳烃的限值要求。

(2) 标准使用分析设备属于环境监测站常见设备，易于推广使用。

基于上述原因，本标准将在环境质量监测中发挥重要作用。

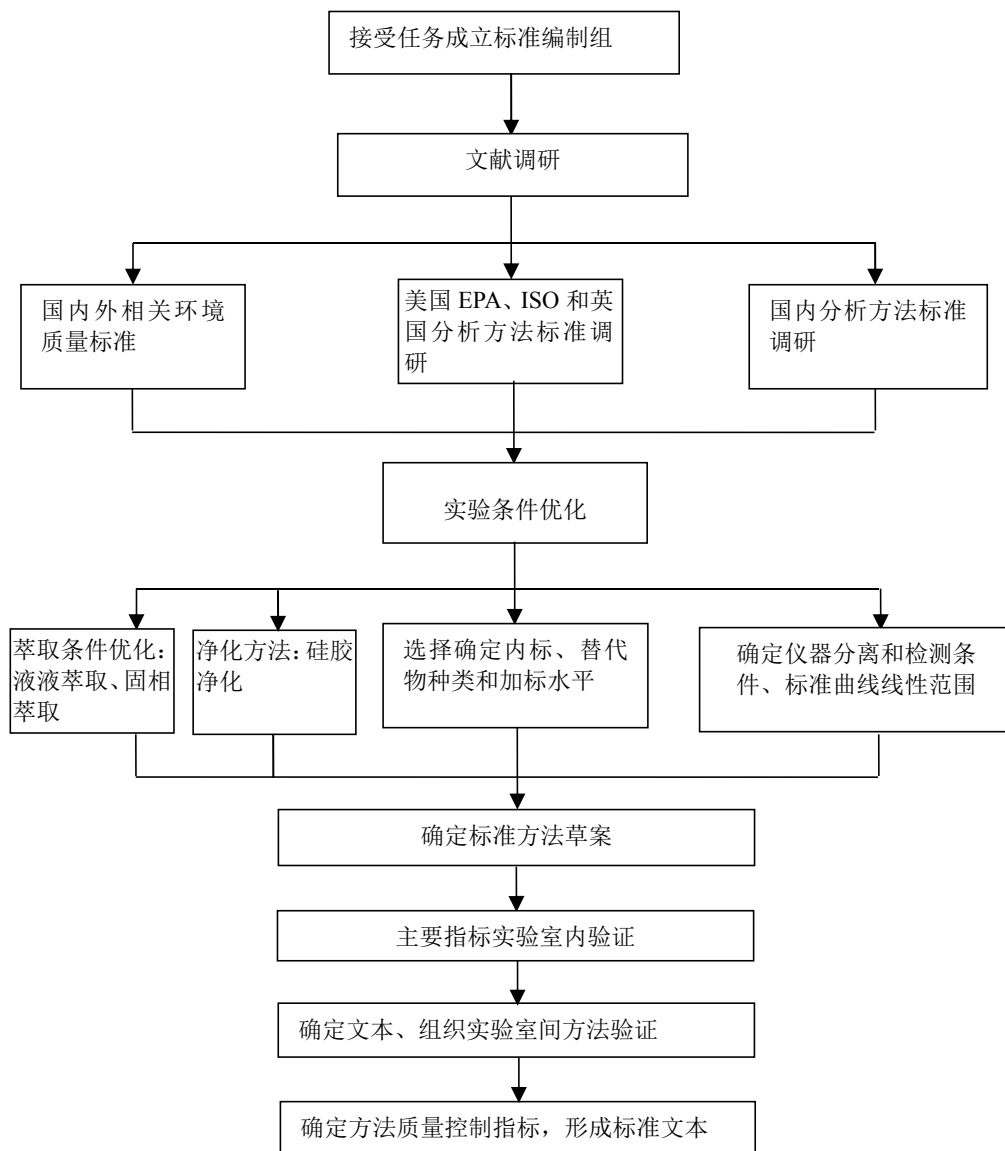


图 1 技术路线图

4.2.3 技术路线

标准技术路线见图 1。

5 方法研究报告

5.1 方法研究目标

本标准规定了对水中多环芳烃的监测分析方法，包括适用范围、方法原理、干扰和消除、实验材料和试剂、仪器和设备、样品采集和保存、样品预处理与分析、结果的表示、质量控制和质量保证等几方面的内容，研究的主要目的在于建立既满足当前环境保护工作的需要，当前实验室仪器设备指标能符合要求的标准分析方法。

5.1.1 方法适用范围

适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 16 种多环芳烃的测定，包括：萘、蒽、

蒾、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒽、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。EPA 将这 16 种多环芳烃确定为环境优先控制污染物，我国与多环芳烃相关的分析方法标准《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 646-2013)、《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 805-2016)、《固体废物多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 905-2018)、《水质 多环芳烃的测定液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》(HJ 478-2009)等均以这 16 种多环芳烃为基础进行制定，其中苯并[a]芘是相关质量标准和排放标准中主要控制的多环芳烃。我国地下水、地表水质量标准和生活污水、工业废水排放标准控制的多环芳烃包括蒽、蒽、苯并[a]芘、荧蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、茚并[1,2,3-cd]芘、苯并[g,h,i]芘，均包括在 16 种多环芳烃内。

5.1.2 方法拟达到的性能指标

通过本标准的制订，使方法的检出限、测定下限、精密度和准确度等尽可能满足水和废水环境质量和排放标准中对多环芳烃类的测定要求。美国环保局 EPA 550.1、EPA 550、EPA 610 和 EPA 8310 等是用液相色谱的荧光检测器或气相色谱的 FID 检测器分析水中多环芳烃的方法。国际标准 ISO 17993:2002 中高效液相色谱法与美国的方法类似。本标准中采用气相色谱质谱进行化合物的分析，在定性分析方面对比色谱准确度更高；美国 EPA 525.1、EPA 625、EPA 8270、ISO 28540:2011 和 BS EN 16691:2015 主要是采用气相色谱-质谱法测定多环芳烃（见表 3）。这些方法的检出限基本很难满足我国地表水、地下水和海水中苯并[a]芘的环境质量标准要求（见表 2），只有 BS EN 16691:2015 标准的苯并[a]芘检出限为 0.33 ng/L。本标准在制定过程中通过采用加大萃取体积和降低浓缩体积等一系列措施，使苯并[a]芘检出限降低到 0.7~0.8 ng/L，完全能够满足我国地表水（0.0028 μg/L）、地下水（0.002 μg/L）和海水（0.0025 μg/L）中苯并[a]芘的环境质量标准要求。

5.2 规范性引用文件

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/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

HJ 442 近岸海域环境监测规范

引用上述标准主要用于指导样品采集。

5.3 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。

5.4 干扰和消除

样品提取过程中会将水中其他有机物一并提取出来，用硅胶柱或氟罗里硅土柱净化方法可有效去除干扰，相关实验研究见 5.7.3.4。

5.5 试剂和材料

5.5.1 有机试剂：二氯甲烷（CH₂Cl₂）、正己烷（C₆H₁₄）、丙酮（C₃H₆O）、甲醇（CH₃OH）均为色谱纯试剂，保证样品获得理想的背景空白。其中丙酮、正己烷或二氯甲烷作为萃取或洗脱溶剂；甲醇主要用于水样基体改进剂。

5.5.2 无水硫酸钠（Na₂SO₄），分析纯或优级纯。使用前在马弗炉中于 400℃烘烤 4 h，稍冷，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。主要用于提取液脱水干燥。

5.5.3 氯化钠，分析纯或优级纯。使用前在马弗炉中于 400℃烘烤 2 h，稍冷，贮于磨口玻璃瓶中密封保存，用于防止乳化及基体改进剂。

5.5.4 淋洗液：二氯甲烷-正己烷混合溶液（3+7），净化用固相萃取柱淋洗液，临用现配。

5.5.5 PAHs 标准溶液：直接购买市售有证标准溶液，溶剂为甲苯或二氯甲烷。

保存条件和保存期参考了美国 EPA 和 ISO 的相关规定。ISO 28540:2011（水质多环芳烃）规定，10 μg/ml 以上标准溶液、内标液避免溶剂挥发、室温、避光可保存 1 年；美国 EPATO-13A（环境空气多环芳烃）规定，2000 μg/ml、25 μg/ml 标准溶液和内标、替代物溶液在 4℃±2℃密封、避光冷藏可保存 1 年，0.1 μg/ml~2.5 μg/ml 工作液上述条件保存 6 个月；美国 EPA 8310（水质多环芳烃）规定 1000 μg/ml 标准溶液在 4℃密封、避光冷藏可保存 1 年，工作液上述条件保存 6 个月。本标准规定标准溶液、内标、替代物在 4℃以下密封、避光冷藏可保存 1 年。

5.5.6 替代物：2-氟联苯（2-fluorobiphenyl）和对三联苯-*d*₁₄（P-Terphenyl-*d*₁₄）；内标：萘-*d*₈、蒽-*d*₁₀、菲-*d*₁₀、蒎-*d*₁₂和芘-*d*₁₂。替代物和内标的选择参考了美国 EPA 525.1、EPA 625、EPA 8270。

5.6 仪器和设备

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

5.6.2 色谱柱：低流失石英毛细管色谱柱，30 m（长）×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚），固定相为 5%苯基 95%二甲基聚硅氧烷，或其他等效的低流失色谱柱。

5.6.3 固相萃取装置。

5.6.4 净化柱：1000 mg 硅胶或氟罗里硅土的商用固相萃取柱。

5.6.5 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，或具有同等萃取性能的固相萃取柱。选择合适的固相萃取柱/膜，并在样品分析前进行富集效率和洗脱效率实验。

5.6.6 干燥柱：内径 10 mm~20 mm 玻璃柱，填有 2 g 以上无水硫酸钠，使用前用二氯甲烷淋洗。此干燥柱主要用于固相萃取洗脱液的干燥。

5.6.7 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。

5.6.8 一般实验室常用仪器设备。干燥柱：内径 10 mm~20 mm 玻璃柱，填有 2 g 以上无水硫酸钠，使用前用二氯甲烷淋洗。此干燥柱主要用于固相萃取洗脱液的干燥。

5.7 样品

5.7.1 样品的采集

样品采集符合 GB 17378.3、HJ/T 91、HJ 91.1、HJ/T 164 和 HJ 442 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，要在每 1000 ml 水样中加入 80 mg

硫代硫酸钠除氯。

参考已发布标准《水质多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》（HJ 478-2009），同时与美国 EPA 8310、ISO 28540:2011 标准保持一致。

5.7.2 样品的保存

相关的国内外标准均未对运输过程提出明确要求，仅 EPA525.1、EPA 550 和 EPA 610 中要求样品采集后至提取前全过程需 4℃ 冷藏，其中 EPA 610 中提及多环芳烃的光敏性，要求避光保存。ISO 28540:2011 规定样品在 3℃ ± 2℃ 避光保存，保存时间按照 ISO 5667-3:2012 执行，该标准规定保存时间为 7 d，测定萘保存时间为 4 d。美国 EPA 8310 规定 4℃ 冷藏，7 d 内萃取，萃取液冷藏 40 d 内分析。

已发布的标准《水质多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》（HJ 478-2009）参考了美国 EPA 的规定。本标准综合考虑美国 EPA 和 ISO 标准，规定：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，样品采集后应于 4℃ 以下避光冷藏，在 7d 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。

5.7.3 试样的制备

由于水样中多环芳烃的含量很低，为达到定性和定量分析的目的，必须采集一升至几升的水样。液液萃取和固相萃取是经常采用的两种萃取方法。其中液液萃取法所用仪器简单，主要为分液漏斗和一些玻璃仪器。其操作简便、可靠、重复性好，因此国内外所采用的标准分析方法都优先考虑使用液液萃取方法。固相萃取法被广泛用于多环芳烃含量很低的清洁水样的富集方面。

5.7.3.1 液液萃取法

用于多环芳烃萃取的有机溶剂，主要有环己烷、二氯甲烷、正己烷等。美国 EPA 方法采用 60 ml 二氯甲烷萃取 3 次，ISO 采用 25 ml 正己烷萃取 1 次，我国已发布的 HJ 478-2009 采用 50 ml 正己烷或二氯甲烷萃取 3 次。GB/T 13198-1991 采用的萃取剂是环己烷，它的最大优点是毒性小、价格便宜。二氯甲烷的优点是溶剂沸点低，容易浓缩可以减少浓缩过程中的损失，对多环芳烃的溶解性好，另外它比水重，分离操作比环己烷方便；但对于废水样品，由于成分复杂，二氯甲烷在提取多环芳烃的同时，其他干扰物质也更容易被同时提取，增加了净化的难度，导致样品干扰物增加。正己烷是弱极性溶剂，提取其他干扰物质较少，且沸点较环己烷低 10℃，更易浓缩。表 4 是分别用 50 ml 二氯甲烷和正己烷作为萃取溶剂，萃取 3 次的比较实验，结果显示，加标 1.0 μg，重复测定 4 次，二氯甲烷萃取回收率为 83.6%~125%，正己烷萃取回收率为 90.8%~121%，相对标准偏差均小于 15.0%。采用二氯甲烷和正己烷作为萃取溶剂都能够得到较为理想的回收率，故最终采用正己烷或二氯甲烷作为萃取溶剂，每次用 50 ml，萃取 3 次。

表 4 不同萃取溶剂的萃取效率

萃取溶剂	化合物名称	期望值 (ng/L)	实测值 (ng/L)				平均值 (ng/L)	平均回收率 (%)	RSD (%)
二氯甲烷	萘	1000	888	881	777	798	836	83.6	6.7
	蒽	1000	909	925	826	969	907	90.7	6.6
	芘	1000	877	880	759	924	860	86.0	8.2
	苊	1000	1012	943	923	1114	998	99.8	8.6

萃取溶剂	化合物名称	期望值 (ng/L)	实测值 (ng/L)				平均值 (ng/L)	平均回收率 (%)	RSD (%)
	菲	1000	969	945	1017	858	961	96.1	9.1
	蒽	1000	961	969	822	968	930	93.0	7.8
	荧蒽	1000	1090	1191	991	1001	1068	107	8.7
	芘	1000	1030	898	931	925	946	94.6	6.1
	苯并[a]蒽	1000	1245	1230	1228	1307	1253	125	3.0
	蒾	1000	1099	1083	1056	1123	1090	109	2.6
	苯并[b]荧蒽	1000	1029	937	820	1083	967	96.7	12
	苯并[k]荧蒽	1000	1208	1116	934	1137	1098	110	11
	苯并[a]芘	1000	1055	1064	1028	1062	1052	105	1.6
	茚并[1,2,3-cd]芘	1000	1125	908	910	1099	1011	101	12
	二苯并[a,h]蒽	1000	1151	936	909	1167	1041	104	13
	苯并[g,h,i]芘	1000	994	918	895	1070	969	96.9	8.2
	正己烷	萘	1000	919	893	920	900	908	90.8
蒗烯		1000	958	939	975	972	961	96.1	1.7
蒗		1000	959	931	950	940	945	94.5	1.3
芴		1000	1097	993	1038	1076	1057	106	4.4
菲		1000	983	946	988	963	970	97.0	2.0
蒽		1000	1005	978	1027	1002	1003	100	2.0
荧蒽		1000	1142	995	1117	1117	1093	109	6.0
芘		1000	1058	933	977	1050	1004	100	6.0
苯并[a]蒽		1000	1167	1151	1201	1204	1180	118	2.2
蒾		1000	1110	1050	1085	1088	1084	108	2.3
苯并[b]荧蒽		1000	956	1089	1009	969	1006	100	5.9
苯并[k]荧蒽		1000	1129	1287	1217	1196	1207	121	5.4
苯并[a]芘		1000	1118	1172	1112	1100	1125	112	2.8
茚并[1,2,3-cd]芘		1000	1035	1085	1088	1077	1071	107	2.3
二苯并[a,h]蒽		1000	1042	1120	1139	1027	1082	108	5.1
苯并[g,h,i]芘	1000	906	1088	1001	1056	1013	101	7.9	

5.7.3.2 固相萃取法

固相萃取法包括固相萃取膜（盘）法和固相萃取柱法，美国 EPA 550.1、EPA 525.1 方法规定了两种固相萃取方法，ISO 28540、英国 BS EN 16691 规定了固相萃取膜（盘）法，HJ 478-2009 规定了固相萃取柱法。固相萃取膜（盘）法因其具有富集速度快、不受样品悬浮物的影响等优点，应用更广泛，本标准研究中将两种方法均列入标准，固相萃取柱法使用 HJ 478-2009 实验条件，并在方法验证时使用，本次重点研究固相萃取膜（盘）法条件优化。

(1) 固相萃取膜

① 固相萃取膜的活化方法

用于活化固相萃取膜的溶剂，主要有二氯甲烷、丙酮、甲醇、水等。美国 EPA 550.1 和 EPA 525.1

方法采用 5 ml 二氯甲烷、5 ml 甲醇、5 ml 水，分 3 次进行活化；ISO 28540 方法中采用 4 ml 丙酮、4 ml 丙酮、4 ml 水、4 ml 水，分 4 次进行活化；英国 BS EN 16691 方法采用 20 ml 二氯甲烷、10 ml 丙酮、20 ml 水，分 3 次进行活化。采用以上 3 种方法对固相萃取膜进行活化后进行试验，由表 5 可知对实验结果无明显影响。本标准最终参考英国 BS EN 16691 方法对固相萃取膜进行活化。同时，不同品牌的固相萃取膜的使用说明中均给出了固相萃取膜的活化方法，所以也可以根据使用说明来进行固相萃取膜的活化。

表 5 固相萃取膜活化实验结果

化合物名称	期望值 (ng/L)	实测值 (ng/L)					
		EPA 550.1 方法		ISO 28540 方法		BS EN 16691 方法	
萘	1000	775	780	782	736	790	729
蒽	1000	748	793	807	839	842	844
苊	1000	779	792	796	850	836	851
芴	1000	915	944	867	947	921	945
菲	1000	764	750	787	862	825	859
蒽	1000	809	885	844	923	898	923
荧蒽	1000	1057	924	991	1163	1010	1170
芘	1000	712	688	785	808	795	799
苯并[a]蒽	1000	1021	959	1068	1183	1150	1135
蒽	1000	852	802	881	951	940	941
苯并[b]荧蒽	1000	994	875	990	1067	1154	926
苯并[k]荧蒽	1000	1027	882	1065	1084	1094	970
苯并[a]芘	1000	968	943	999	1052	1041	1067
茚并[1,2,3-cd]芘	1000	1013	864	1003	1140	1074	1097
二苯并[a,h]蒽	1000	1020	887	1015	1144	1074	1148
苯并[g,h,i]芘	1000	907	919	1106	991	1000	1068

② 洗脱溶剂的选择

用于洗脱固相萃取膜的溶剂，主要有二氯甲烷、丙酮等。美国 EPA 550.1 方法采用 5 ml 乙腈、5 ml 二氯甲烷、5 ml 二氯甲烷分 3 次进行洗脱；EPA 525.1 方法采用 5 ml 二氯甲烷、5 ml 二氯甲烷、5 ml 二氯甲烷分 3 次进行洗脱；ISO 28540 方法中采用 3 ml 丙酮、3 ml 丙酮、3 ml 丙酮，分 3 次进行洗脱；英国 BS EN 16691 方法采用 5 ml 丙酮、10 ml 二氯甲烷、5 ml 二氯甲烷 4 次来进行洗脱。本标准采用 5 ml 丙酮、10 ml 二氯甲烷 3 次来进行洗脱，丙酮能够将固相萃取膜上可能残留的水分洗脱下来，有利于下一步的二氯甲烷洗脱，加入 10 ml 二氯甲烷后对固相萃取膜整个表面可以更好的浸润，结果显示，第五级未检出，第四级洗脱液中目标化合物的占比小于 1%，因此洗脱 3 次基本可以将目标化合物洗脱完全。逐级洗脱实验结果见表 6。

表 6 溶剂逐级洗脱实验

化合物名称	期望值 (ng/L)	实测值 (ng/L)				
		第一级	第二级	第三级	第四级	第五级

		丙酮 5 ml		二氯甲烷 10 ml		二氯甲烷 10 ml		二氯甲烷 10 ml		二氯甲烷 10 ml	
萘	1000	329	375	271	260	10.8	12.4	2.99	2.21	ND	ND
蒽烯	1000	385	346	370	414	4.35	6.70	2.74	1.92	ND	ND
蒽	1000	284	245	378	493	5.87	8.78	3.88	3.22	ND	ND
芴	1000	276	233	484	503	8.09	11.15	5.59	4.67	ND	ND
菲	1000	257	232	495	512	13.9	19.9	5.14	3.98	ND	ND
蒽	1000	248	223	565	588	15.7	22.4	2.44	2.01	ND	ND
荧蒽	1000	199	204	581	658	5.44	9.12	4.67	2.95	ND	ND
芘	1000	230	225	507	586	5.70	8.84	4.29	3.21	ND	ND
苯并[a]蒽	1000	184	187	656	715	7.74	11.86	4.55	3.57	ND	ND
蒽	1000	194	190	610	663	10.3	12.3	3.98	4.90	ND	ND
苯并[b]荧蒽	1000	130	127	631	602	9.64	10.80	4.37	3.71	ND	ND
苯并[k]荧蒽	1000	129	128	634	692	9.39	10.50	4.11	3.64	ND	ND
苯并[a]芘	1000	123	142	698	615	5.73	9.67	2.94	2.62	ND	ND
茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	1000	107	100	679	605	11.6	10.3	2.35	3.85	ND	ND
二苯并[a,h]蒽	1000	121	121	605	628	10.6	14.3	5.87	3.51	ND	ND
苯并[g,h,i]花	1000	91	116	647	669	7.46	9.71	3.22	2.22	ND	ND

③ 干燥时间

对于富集水样后的固相萃取膜的干燥时间美国 EPA 550.1 和 EPA 525.1 方法中未做要求, ISO 28540 方法中要求干燥时间不能少于 7 分钟, 而英国 BS EN 16691 方法中要求干燥时间不能长于 5 分钟, 若超过 10 分钟目标化合物将会有损失。鉴于不同方法对于干燥时间要求的明显差异, 同时开放式干燥的结果会受到环境空气中多环芳烃的影响, 我们考虑在满足干燥效果的情况下尽量缩短干燥时间。由于洗脱步骤中丙酮的加入能够将固相萃取膜中的残留水分更好的洗脱下来, 且在 30 s 的干燥时间内固相萃取膜表面无可见水存在, 故干燥时间实验我们仅设定了 30 s、1 min 和 3 min, 测定结果见表 7。由表中结果可知, 不同干燥时间最终的检测结果没有明显差异, 加标回收率均在 70%以上。考虑到标准应用过程中不同品牌及材质的固相萃取膜的使用, 故本标准不再强调干燥时间问题仅要求“抽干固相萃取柱/膜或用氮气吹干固相萃取柱/膜”。

表 7 干燥时间实验

化合物名称	期望值 (ng/L)	实测值 (ng/L)					
		30 s		1 min		3 min	
萘	1000	768	797	728	747	802	858
蒽烯	1000	819	845	794	811	885	837
蒽	1000	817	847	766	807	852	824
芴	1000	886	928	841	915	940	912
菲	1000	845	860	788	856	879	807
葱	1000	894	903	833	897	948	862
芘	1000	796	784	767	737	821	850
苯并[a]葱	1000	1054	1035	975	1053	1024	1081
蒽	1000	936	897	843	893	871	921
苯并[b]荧葱	1000	1016	970	907	926	963	929
苯并[k]荧葱	1000	1148	1129	1086	1094	1115	1067
苯并[a]芘	1000	1068	1072	976	1011	974	989
茚并[1,2,3-cd]芘	1000	950	920	862	910	880	984
二苯并[a,h]葱	1000	992	930	897	949	923	1028
苯并[g,h,i]芘	1000	928	875	846	897	922	981

④ 样品流速（甲醇 50 ml/L，氯化钠 20 g/L）

关于样品的富集流速，美国 EPA 550.1 和 EPA 525.1 方法未做明确规定，仅指出 1.0 L 不含颗粒物的水样富集时间应小于 10 min；ISO 28540 方法中建议 1.0 L 水样的富集流速在 50 ml/min 左右；英国 BS EN 16691 方法中要求样品的富集流速在 25 ml/min 左右。基于不同方法对样品富集流速的不同要求，我们进行了样品富集流速实验，实验结果见表 8。由表中可知当样品的富集流速在 25 ml/min~100 ml/min 时，最终结果并没有显著区别，且样品的空白加标回收率均能够达到 70%以上，故本标准对样品富集流速不做明确要求仅给出流速范围 25 ml/min~100 ml/min，各实验室可根据自身仪器条件自行设定样品富集流速。

表 8 样品流速实验

化合物名称	期望值 (ng/L)	实测值 (ng/L)					
		100 ml/min		50 ml/min		25 ml/min	
萘	1000	793	779	774	820	828	765
蒽烯	1000	859	830	773	768	789	760
蒽	1000	841	844	807	812	846	833
芴	1000	1077	1078	1084	979	1096	1040
菲	1000	1263	1337	1163	1216	1374	1226
蒽	1000	945	983	853	893	905	910
荧蒽	1000	1163	1203	1142	1294	1253	1125
芘	1000	709	780	647	881	870	797
苯并[a]蒽	1000	1181	1219	1047	1199	1163	1171
蒽	1000	916	951	822	908	896	895
苯并[b]荧蒽	1000	934	983	890	957	933	1036
苯并[k]荧蒽	1000	942	935	886	937	916	994
苯并[a]芘	1000	953	981	870	936	923	917
茚并[1,2,3-cd]芘	1000	1410	1344	1207	1366	1316	1165
二苯并[a,h]蒽	1000	1218	1240	1188	1257	1266	1110
苯并[g,h,i]芘	1000	1142	1223	987	1259	1043	1044

⑤ 甲醇用量的确定（流速 50 ml/min，氯化钠 20 g/L）

“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），用盐酸溶液或氢氧化钠溶液调整 pH 为 6~8，依次加入 10 ml 甲醇、5 g 氯化钠和 100 μ l 替代物使用液，混匀。”其中“调整 pH 为 6~8”参考英国 BS EN 16691 方法。

关于基体改进剂——甲醇的用量，美国 EPA 550.1 和 EPA 525.1 方法中要求为 5 ml/L；标准《水质多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》（HJ 478-2009）要求为 10 ml/L；ISO 28540 方法和英国 BS EN 16691 方法中未提及基体改进剂的使用。基于不同方法对基体改进剂使用的不同要求，我们进行了基体改进剂——甲醇用量实验，实验结果见表 9。由表中可知当甲醇用量在 0 ml/L~50 ml/L 之间时，最终结果并没有显著区别，且样品空白加标回收率均能够达到 70% 以上。最终本标准采用《水质多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》（HJ 478-2009）中的要求，将固相萃取柱和膜法的基体改进剂——甲醇的用量统一为 10 ml/L。

表 9 甲醇用量实验

化合物名称	期望值 (ng/L)	实测值 (ng/L)							
		50 ml/L		10 ml/L		5 ml/L		0 ml/L	
萘	1000	770	707	793	779	800	760	770	766
萘烯	1000	700	725	859	830	820	744	694	737
萘	1000	775	798	841	844	812	800	755	808
芴	1000	966	1088	1077	1078	1077	1083	1024	1018
菲	1000	1130	1222	1263	1337	1157	1156	1138	1163
蒽	1000	825	908	945	983	870	809	833	876
荧蒽	1000	1058	1207	1163	1003	1090	1086	1011	1129
芘	1000	731	772	709	780	759	749	824	652
苯并[a]蒽	1000	1071	1111	1181	1219	1090	1172	1041	1091
蒎	1000	826	853	916	951	875	921	833	870
苯并[b]荧蒽	1000	925	910	934	983	946	986	838	889
苯并[k]荧蒽	1000	893	877	942	935	975	955	856	901
苯并[a]芘	1000	909	911	953	981	946	972	892	910
茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	1000	972	1008	1010	1044	1192	1002	1024	1049
二苯并[a,h]蒽	1000	948	1078	1118	1140	1151	1123	1001	1005
苯并[g,h,i]芘	1000	978	1071	1142	1023	1089	1039	1071	979

⑥ 氯化钠用量的确定（流速 50 ml/min，甲醇 10 ml/L）

美国 EPA 和 ISO 方法以及英国 BS EN 16691 方法中均未提及基体改进剂—氯化钠的使用，但《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》（HJ 478-2009）中要求氯化钠的加入量为 5 g/L，且根据文献报道^[14]增加溶液中的离子强度会降低有机物在溶液中的溶解度，增大其在有机相的分配系数，从而提高萃取效率；同时，盐的存在增大了溶液黏度，从而会降低有机物在溶液中的扩散速度。所以我们尝试在样品中加入氯化钠，以提高样品的萃取效率。实验结果见表 10，由表中数据可知氯化钠的加入与否对于二苯并[a,h]蒽和苯并[g,h,i]芘的萃取效率有显著影响，但是当加入氯化钠的量在 5 g/L~20 g/L 时，结果相当。故本标准最终确定氯化钠作为基体改进剂加入，加入量与《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》（HJ 478-2009）中固相萃取柱法相统一为 5 g/L。

⑦ 条件确认

根据上述实验结果，最终确定固相萃取膜的最佳实验条件为流速 25 ml/min~100 ml/min，甲醇 10 ml/L，氯化钠 5 g/L。条件确认实验结果见表 11。

表 10 氯化钠用量实验

化合物名称	期望值 (ng/L)	实测值 (ng/L)							
		20 g/L		10 g/L		5 g/L		0 g/L	
萘	1000	798	783	765	778	723	827	809	701
萘烯	1000	830	847	782	1197	791	904	1214	1157
萘	1000	862	918	849	883	873	919	898	858
芴	1000	960	951	866	974	907	1096	999	947
菲	1000	904	880	859	876	837	938	906	862
蒽	1000	954	945	926	943	900	1011	969	932
荧蒽	1000	1142	1081	1070	1123	1136	1132	1005	963
芘	1000	776	852	796	806	851	755	760	810
苯并[a]蒽	1000	1206	1187	1134	1131	1088	1170	1165	1119
蒎	1000	973	973	916	944	882	966	960	910
苯并[b]荧蒽	1000	1140	1181	1284	1163	1115	1218	1182	1163
苯并[k]荧蒽	1000	1145	1161	1274	1168	1061	1233	1183	1098
苯并[a]芘	1000	1103	1134	1222	1106	1044	1167	1130	1051
茚并[1,2,3-cd]芘	1000	1050	1049	1297	1032	987	1023	1035	958
二苯并[a,h]蒽	1000	1056	1037	1136	1011	917	1020	723	678
苯并[g,h,i]花	1000	1197	957	1141	936	915	1110	734	665

表 11 条件确认实验

化合物名称	期望值 (ng/L)	实测值 (ng/L)					
		1	2	3	4	5	6
萘	1000	775	780	782	736	790	729
萘烯	1000	748	793	807	839	842	844
萘	1000	779	792	796	850	836	851
芴	1000	915	944	867	947	921	945
菲	1000	764	750	787	862	825	859
蒽	1000	809	885	844	923	898	923
荧蒽	1000	1057	924	991	1163	1010	1170
芘	1000	712	688	785	808	795	799
苯并[a]蒽	1000	1021	959	1068	1183	1150	1135
蒎	1000	852	802	881	951	940	941
苯并[b]荧蒽	1000	994	875	990	1067	1154	926
苯并[k]荧蒽	1000	1027	882	1065	1084	1094	970
苯并[a]芘	1000	968	943	999	1052	1041	1067
茚并[1,2,3-cd]芘	1000	1013	864	1003	1140	1074	1097
二苯并[a,h]蒽	1000	1020	887	1015	1144	1074	1148
苯并[g,h,i]花	1000	907	919	1106	991	1000	1068

(2) 固相萃取柱

本标准固相萃取柱实验条件参考《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》(HJ 478-2009)。此条件下样品精密度和准确度能够达到预期要求,实验结果见表 12,本标准不再进行条件优化。

表 12 条件确认实验

化合物名称	期望值 (ng/L)	实测值 (ng/L)					
		1	2	3	4	5	6
萘	500	369	367	357	375	370	395
萘烯	500	377	390	380	357	416	416
萘	500	401	405	399	398	431	433
芴	500	438	474	446	486	509	478
菲	500	408	402	412	487	441	445
蒽	500	410	406	421	456	418	458
荧蒽	500	478	507	509	477	468	479
芘	500	431	463	432	412	424	421
苯并[a]蒽	500	487	507	507	489	500	534
䓛	500	449	454	456	426	478	474
苯并[b]荧蒽	500	469	491	502	452	520	511
苯并[k]荧蒽	500	499	496	519	473	509	484
苯并[a]芘	500	465	454	498	481	486	503
茚并[1,2,3-cd]芘	500	476	465	462	483	498	501
二苯并[a,h]蒽	500	488	445	479	491	519	517
苯并[g,h,i]芘	500	463	478	457	472	504	490

(3) 悬浮物对固相萃取法的影响

我国的水质测定指标除部分地表水项目需要现场沉降、水溶性金属要过滤外,都是包括悬浮物在内的分析结果,尤其是悬浮物会吸附脂溶性强的有机物,悬浮物对测定结果的影响不容忽视。但是,水样中的悬浮物对固相萃取法水样富集影响较大,尤其是悬浮物会造成固相萃取柱柱头堵塞,柱压增加,水样无法通过固相萃取柱;固相萃取膜(盘)相对影响小一些,因其与水样接触面积较大,悬浮物可以截留在膜、盘表面,水样能顺利通过。国外的固相萃取法一般是用于地下水、地表水等较清洁的水样富集,EPA 550.1 和 EPA 525.1 都是测定饮用水中的多环芳烃,悬浮物较高时需要液液萃取法进行萃取。BS EN 16691:2015 提及采用固相萃取膜(盘)法水样中悬浮物最高可达 500 mg/L。国内方法标准基本也是利用固相萃取法测定较清洁水样。

考虑到悬浮物和柱(膜)容量的影响,在实际水样测定中,需要根据水样实际情况选择合适的萃取方式,污水优选液液萃取法,固相萃取法优选固相萃取膜法。在本方法验证时,实际样品选择了地表水、海水和较清洁的污水处理厂出水,没有使用工业废水进行验证。

5.7.3.3 样品浓缩方法

样品浓缩借鉴了标准《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》^[15] (HJ 646-2013) 中的流程“用浓缩装置浓缩至 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, 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。”。

5.7.3.4 样品的净化方法

(1) 硅胶固相萃取柱活化

将硅胶固相萃取柱固定在固相萃取净化装置上。先用 4 ml 二氯甲烷冲洗净化柱, 再用 10 ml 正己烷平衡净化柱, 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。

(2) 样品净化过程

样品净化借鉴了标准《环境空气和废气气相和颗粒物中多环芳烃的测定气相色谱-质谱法》(HJ 646-2013) 中的流程“待净化柱中填料即将暴露于空气中之前, 将浓缩后的样品提取液转移至柱内, 接收流出液。用 1.0 ml 正己烷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。”。仅对洗脱液比例进行调整。标准 HJ 646-2013 中洗脱液为二氯甲烷-正己烷 (5+5) 混合溶液。二氯甲烷极性较大, 当其在洗脱液中比例较大时, 有可能将一些极性较大的杂质随同目标化合物一同洗脱下来, 故我们尝试适当降低洗脱液中二氯甲烷的比例。

将 1.0 ml 标准溶液 (1.0 mg/L) 转移至活化后的硅胶固相萃取柱内, 打开旋塞, 待液面接近无水硫酸钠层时, 分别用二氯甲烷-正己烷 (2+8) 混合溶液和二氯甲烷-正己烷 (3+7) 混合溶液洗脱, 逐毫升接收洗脱液, 加入内标后上机测试, 结果见图 2 和 3。测定结果表明, 多环芳烃类化合物主要集中在 2.0 ml~6.0 ml 的接收液中, 采用 10.0 ml 洗脱液进行洗脱, 可以将多环芳烃类化合物洗脱完全。

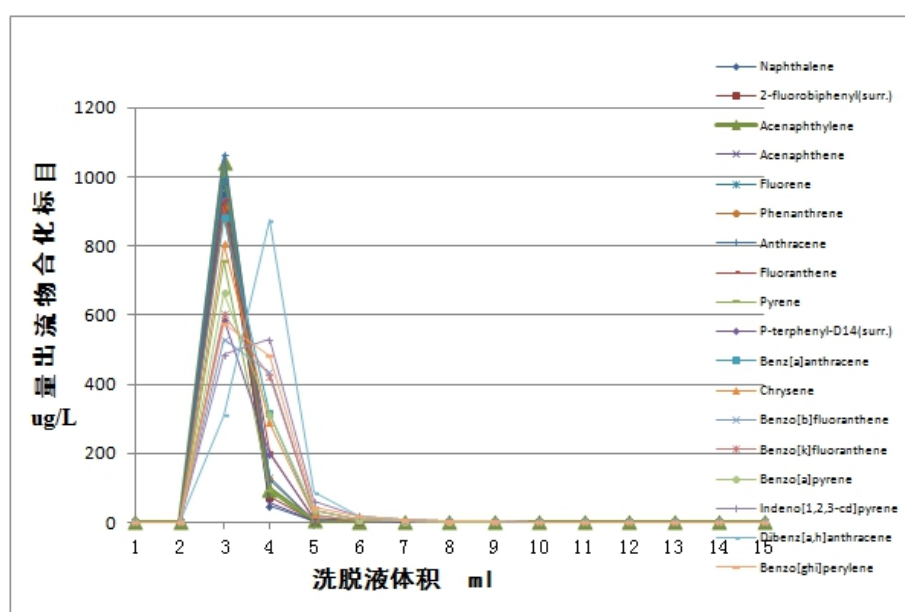


图 2 二氯甲烷-正己烷 (2+8) 混合溶液洗脱流出曲线

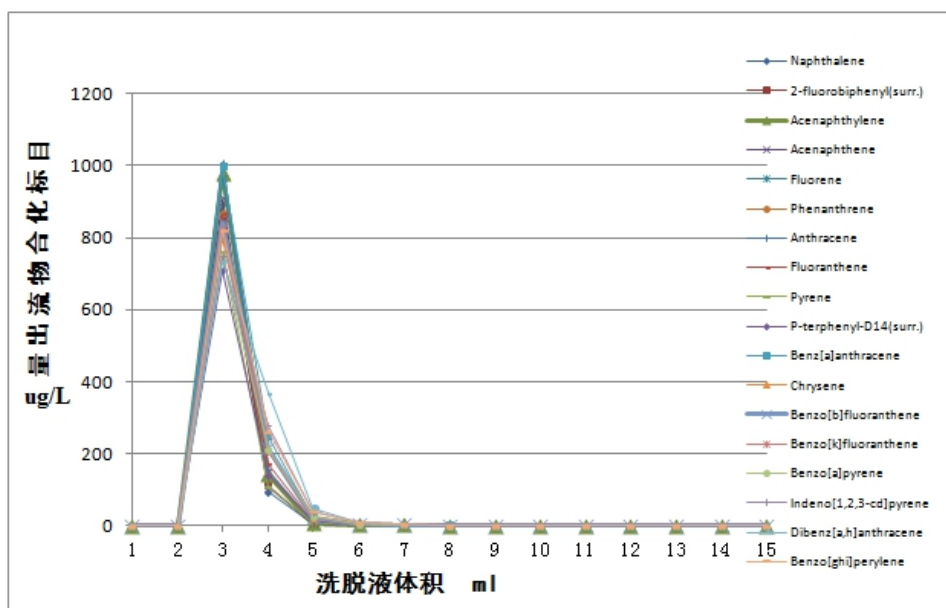


图3 二氯甲烷-正己烷（3+7）混合溶液洗脱流出曲线

二氯甲烷-正己烷（3+7）混合溶液洗脱组分集中，最终确定采用该溶液为洗脱液。加标量为 1.0 μg ，硅胶柱净化效率空白加标回收率在 87.6%~126%之间，相对标准偏差小于 10.0%。结果见表 13。为确保持好的净化效率，在用正己烷活化净化柱及用溶剂洗脱净化柱时，都应用相应溶剂浸泡净化柱，停留 5 min 后，再用溶剂继续洗脱。

在相同实验条件下，进行氟罗里硅土柱的净化实验，氟罗里硅土柱的净化效率空白加标回收率在 80.5%~115%之间，相对标准偏差小于 15.0%。结果见表 14。

表 13 硅胶柱净化加标回收率

化合物名称	加标量 (μg)	实测值 (μg)				平均值 (μg)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
萘	1.0	0.880	0.876	0.876	0.870	0.876	87.6	0.47
萘烯	1.0	0.981	0.970	0.961	0.962	0.969	96.9	0.96
芴	1.0	0.915	0.963	0.91	0.897	0.921	92.1	3.1
芴	1.0	1.095	1.053	0.967	0.974	1.022	102	6.1
菲	1.0	0.895	0.883	0.87	0.880	0.882	88.2	1.2
蒽	1.0	0.984	0.969	0.969	0.979	0.975	97.5	0.77
荧蒽	1.0	1.057	1.031	1.032	0.997	1.029	103	2.4
芘	1.0	0.949	0.821	0.953	0.830	0.888	88.8	8.2
苯并[a]蒽	1.0	1.277	1.275	1.236	1.242	1.258	126	1.7
蒽	1.0	1.071	1.073	1.036	1.040	1.055	106	1.9
苯并[b]荧蒽	1.0	0.964	0.883	1.028	1.003	0.970	97.0	6.5
苯并[k]荧蒽	1.0	1.173	1.058	1.232	1.198	1.165	116	6.5
苯并[a]芘	1.0	1.040	1.040	1.191	1.017	1.072	107	7.5
茚并[1,2,3-cd]芘	1.0	0.957	1.120	0.981	0.927	0.996	99.6	8.6
苯并[a,h]蒽	1.0	0.971	1.172	0.979	0.942	1.016	102	10
苯并[g,h,i]花	1.0	0.939	1.086	0.944	1.017	0.997	99.7	7.0

表 14 氟罗里硅土柱净化加标回收率

化合物名称	加标量 (μg)	实测值 (μg)				平均值 (μg)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
萘	1.0	0.926	0.831	0.879	0.933	0.892	89.2	5.3
萘烯	1.0	0.845	0.831	0.937	0.864	0.869	86.9	5.4
芴	1.0	0.890	0.837	0.887	0.897	0.878	87.8	3.1
芴	1.0	1.032	0.910	0.990	0.988	0.980	98.0	5.2
菲	1.0	0.988	0.867	0.842	0.897	0.899	89.9	7.1
蒽	1.0	0.965	0.850	0.855	0.886	0.889	88.9	6.0
荧蒽	1.0	0.949	0.992	0.937	0.964	0.961	96.1	2.5
芘	1.0	1.038	1.087	0.986	0.982	1.024	102	4.8
苯并[a]蒽	1.0	1.076	1.060	1.033	1.016	1.046	105	2.6
蒽	1.0	1.072	1.100	1.002	1.052	1.057	106	3.9
苯并[b]荧蒽	1.0	1.024	1.042	0.940	1.195	1.050	105	10
苯并[k]荧蒽	1.0	0.991	1.006	1.001	0.960	0.989	98.9	2.1
苯并[a]芘	1.0	1.028	0.947	1.050	1.088	1.029	103	5.8
茚并[1,2,3-cd]芘	1.0	1.049	0.946	0.923	1.041	0.990	99.0	6.6
二苯并[a,h]蒽	1.0	1.008	0.953	0.981	0.922	0.966	96.6	3.8
苯并[g,h,i]芘	1.0	1.044	0.904	0.952	1.043	0.986	98.6	7.0

实际样品（页岩炼油厂工业废水）加标 0.500 μg，前处理过程采用硅胶柱净化，净化时采用二氯甲烷-正己烷（3+7）混合溶液洗脱，净化前后谱图见图 4 和图 5，加标回收结果见表 15。实验结果显示，经过净化的样品，24.91 min 的杂质峰消失，15 min 之前的基线明显改善；未净化样品加标回收率平行性较差，经过净化后平行性明显好转。

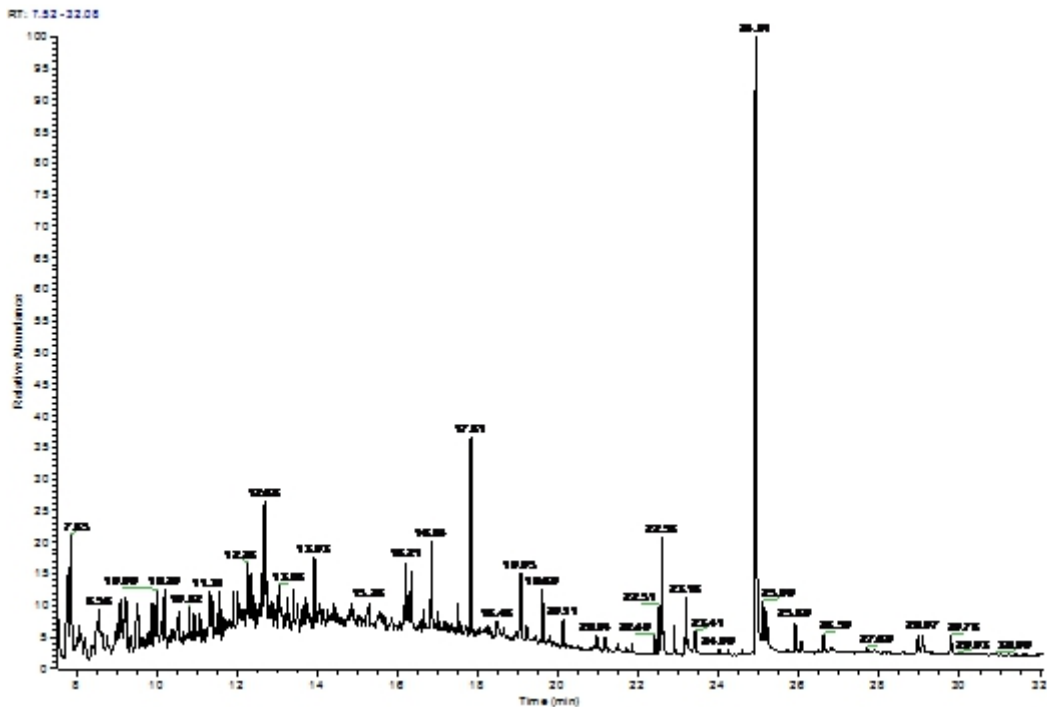


图 4 实际样品加标未净化总离子流图

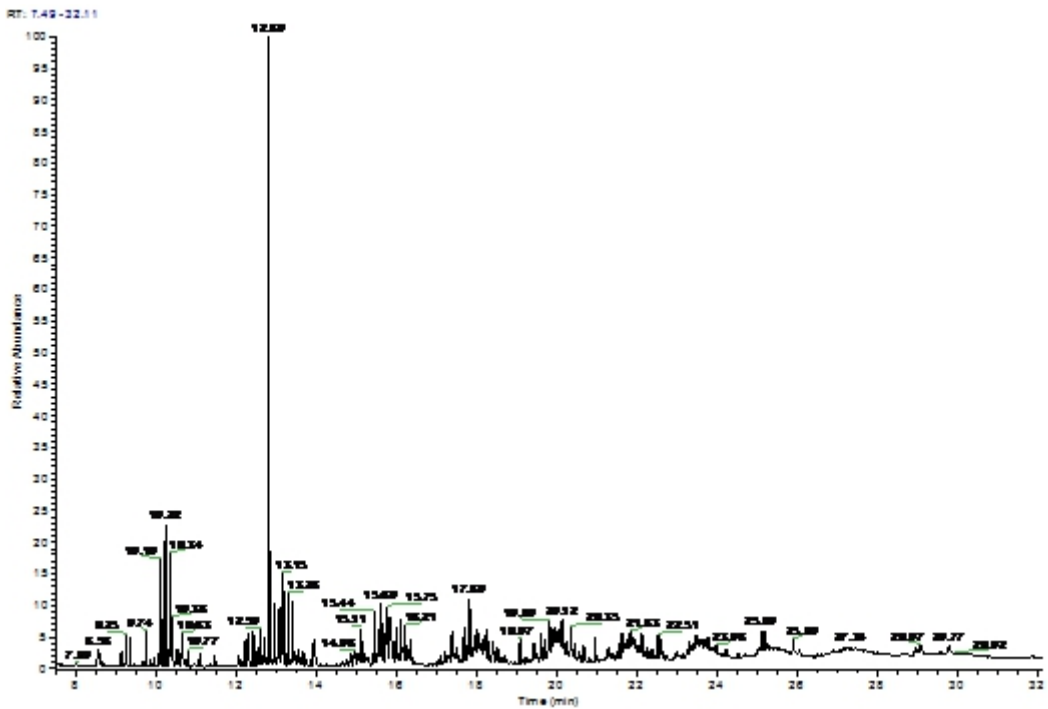


图 5 实际样品加标硅胶柱净化采用二氯甲烷-正己烷混合溶液（3+7）洗脱的总离子流图

表 15 实际样品加标硅胶柱净化效率

化合物名称	加标量 (μg)	回收率 (%)					相对偏差 (%)
		未净化-1	未净化-2	相对偏差	净化-1	净化-2	
萘	0.500	78.0	101	13	93.4	99.2	3.0
蒽烯	0.500	78.2	95.4	10	102	103	0.5
蒽	0.500	64.0	96.3	20	118	103	6.8
芴	0.500	72.2	102	17	105	103	1.0
菲	0.500	69.2	99.7	18	96.2	102	3.0
蒽	0.500	75.2	99.7	14	95.5	101	2.9
荧蒽	0.500	85.0	99.5	7.9	100	99.8	0.1
芘	0.500	87.4	105	9.1	102	98.3	1.6
苯并[a]蒽	0.500	104	95.8	3.9	106	98.3	3.9
蒽	0.500	82.8	102	11	104	95.7	4.2
苯并[b]荧蒽	0.500	79.0	101	12	92.7	106	6.5
苯并[k]荧蒽	0.500	90.6	106	7.7	102	98.4	1.9
苯并[a]芘	0.500	72.0	102	17	99.5	102	1.1
茚并[1,2,3-cd]芘	0.500	69.0	103	20	98.0	102	1.8
二苯并[a,h]蒽	0.500	66.2	102	21	102	103	0.7
苯并[g,h,i]芘	0.500	67.8	96.2	17	112	101	5.1

实际样品（页岩炼油厂工业废水）加标 0.500 μg ，前处理过程采用氟罗里硅土柱净化，净化时采用

二氯甲烷-正己烷（3+7）混合溶液洗脱，净化前后谱图见图 6 和图 7，加标回收结果见表 16。实验结果显示，经过净化的样品，7.96 min 的杂质峰消失，17.94 min 的杂质峰明显减弱，20 min 之前的基线明显改善；未净化样品加标回收率平行性较差，经过净化后平行性明显好转。

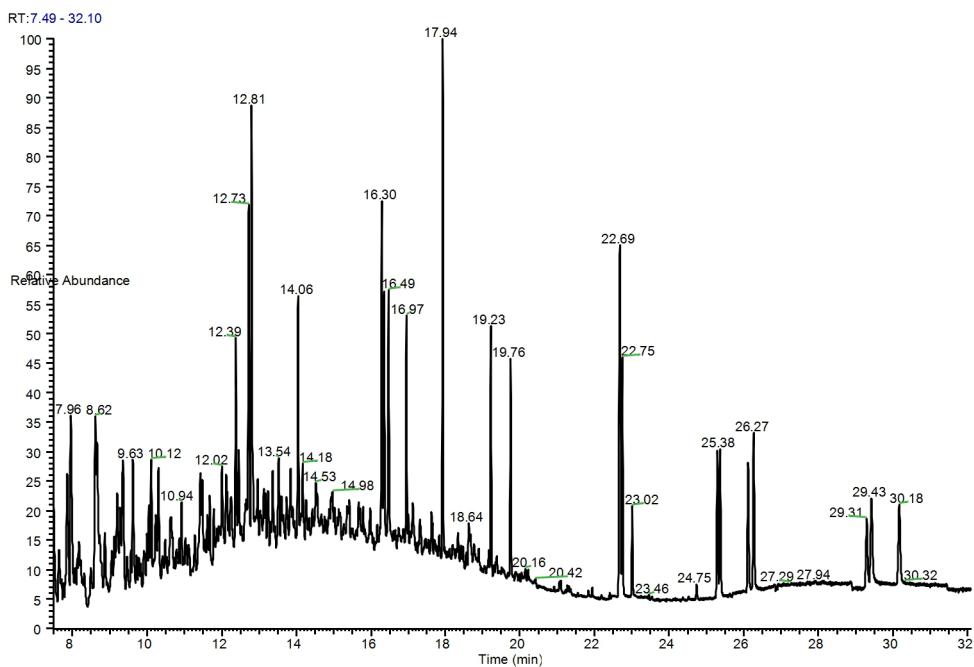


图 6 实际样品加标未净化总离子流图

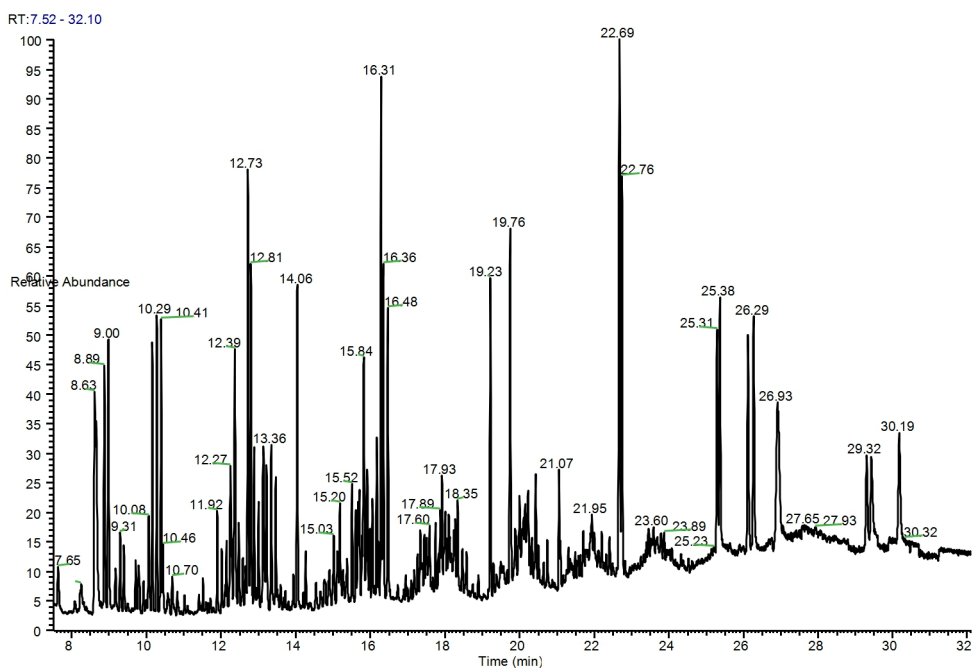


图 7 实际样品加标氟罗里硅土柱净化采用二氯甲烷-正己烷混合溶液（3+7）洗脱的总离子流图

表 16 实际样品加标氟罗里硅土柱净化效率

化合物名称	加标量 (μg)	未净化回收率 (%)			净化回收率 (%)		
		未净化-1	未净化-2	相对偏差	净化-1	净化-2	相对偏差
萘	0.500	76.5	75.5	0.66	68.7	72.6	2.7
蒽烯	0.500	72.5	79.0	4.3	72.9	74.8	1.3
蒽	0.500	67.3	72.0	3.3	67.7	67.1	0.44
芴	0.500	69.5	84.1	9.4	68.8	70.4	1.2
菲	0.500	70.4	73.7	2.2	66.7	69.9	2.3
葱	0.500	72.1	75.1	2.0	67.9	65.9	1.5
荧葱	0.500	77.3	85.2	4.8	80.6	86.5	3.5
芘	0.500	79.6	95.6	9.1	88.4	87.3	0.62
苯并[a]葱	0.500	95.3	98.0	1.4	101	102	0.56
蒾	0.500	78.7	80.1	0.89	83.4	85.3	1.1
苯并[b]荧葱	0.500	95.3	112	8.2	115	120	2.1
苯并[k]荧葱	0.500	101	74.0	15	105	115	4.5
苯并[a]芘	0.500	83.6	80.0	2.2	107	109	1.1
茚并[1,2,3-cd]芘	0.500	87.6	80.4	4.3	102	103	0.18
二苯并[a,h]葱	0.500	102	82.4	10	95.0	97.4	1.2
苯并[g,h,i]花	0.500	94.8	112	8.5	108	108	0.39

5.8 分析步骤

5.8.1 推荐的色谱条件

5.8.1.1 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 ；
 程序升温：60℃ (1 min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280℃ $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 300℃ (5 min)。
 载气：氦气，流量：1.0 ml/min。

5.8.1.2 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)；
 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。
 进样口温度、传输线温度和离子源温度参照英国方法 BS EN 16691:2015。

5.8.2 仪器性能检查

EPA 625、EPA 525 等与多环芳烃相关的气相色谱质谱方法中均要求仪器使用前用全氟三丁基胺进

行调谐,仪器每运行 12 小时或 24 小时需注入 1 μl 的 DFTPP 溶液,对仪器进行性能检查,得到的 DFTPP 关键离子丰度应满足表 17 的要求。但是近 10 年来,国际上发布的关于多环芳烃气相色谱-质谱法的方法如 ISO 28540:2011、BS EN 16691:2015 均未要求对仪器性能进行检查。伴随着科技的进步,不同品牌的气相色谱-质谱仪均具有自动调谐功能,且仪器的稳定性、灵敏度等性能指标均有很大提升,且本标准主要使用 SIM 采集离子,定性是样品和标准品的离子丰度比做比较,所以本标准不再强制要求进行 DFTPP 仪器性能检查。

表 17 DFTPP 关键离子及离子丰度评价 (EPA 8270)

质量离子 m/z	丰度评价	质量离子 m/z	丰度评价
68	小于 69 峰的 2%	199	198 峰的 5%~9%
69	存在	365	大于基峰的 1%
70	小于 69 峰的 2%	441	小于 443 峰的 150%
197	小于 198 峰的 2%	442	基峰或存在
198	基峰或存在	443	442 峰的 15%~24%

5.8.3 校准

5.8.3.1 标准系列的测定

分别移取适量多环芳烃标准使用液,用正己烷稀释配制标准系列,标准系列浓度分别为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、250 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$ 每 1.0 ml 标准溶液加入 10.0 μl 内标使用液。按仪器参考条件进行分析,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。也可根据仪器灵敏度或线性范围配置能够覆盖样品浓度范围的至少 5 个浓度点的标准系列。

我国对水体中多环芳烃的研究起步较晚,主要集中在东部沿海地区的河流和近海海域。周晓^[17]研究了青岛近岸表层海水中多环芳烃的总量在 8.231 ng/L ~272.025 ng/L 之间;韩景超^[18]研究了上海市河网中多环芳烃总量在 105.16 ng/L ~400.51 ng/L 之间;黄河水中^[19]含量为 179 ng/L ~369 ng/L ,天津河流^[20]中的含量在 45.81 ng/L ~1272 ng/L ;曹治国^[21-22]等人研究了滦河流域和漳卫南运河地表水中溶解态多环芳烃的污染特征,滦河流域水中多环芳烃的总量为 9.8 ng/L ~310 ng/L ,漳卫南运河的含量在 31.7 ng/L ~99 ng/L 之间。考虑到水中多环芳烃含量较低,尤其是苯并[a]芘控制要求(见表 2)非常严格,本标准确定的曲线最低点的原则是在仪器设备灵敏度和线性满足的条件下,最低点浓度尽可能低,为提高灵敏度,采用 SIM 方式,曲线最低点为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 。

5.8.3.2 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。多环芳烃(SIM)离子流图见图 8。

相对响应因子 (RRF_i) 按式(1)计算:

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

平均相对响应因子 (\overline{RRF}_i) 按式 (2) 计算:

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

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} —— 内标的浓度, $\mu\text{g/L}$;

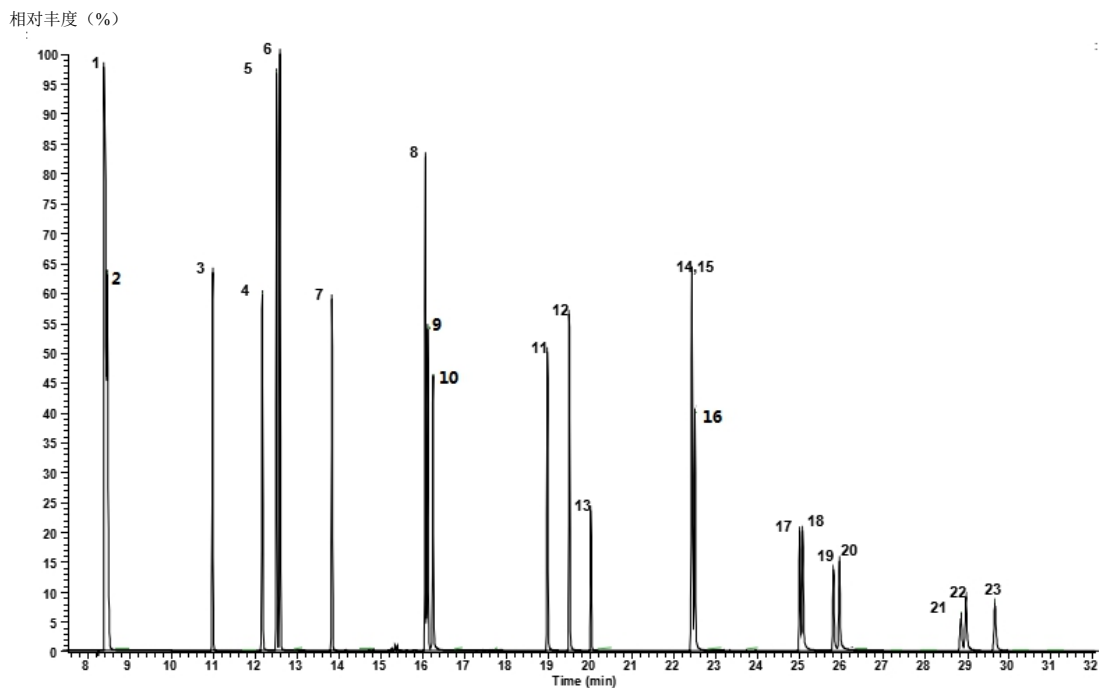
A_{is} —— 内标定量离子的峰面积;

ρ_s —— 标准溶液中目标化合物的浓度, $\mu\text{g/L}$;

\overline{RRF}_i —— 平均相对响应因子。

5.8.3.3 标准曲线的建立

以目标化合物浓度与分析内标浓度的比值为横坐标, 目标化合物和分析内标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。



1—萘- d_8 (8.42 min); 2—萘 (8.47 min); 3—2-氟联苯 (10.98 min); 4—萘烯 (12.17 min); 5—萘- d_{10} (12.52 min); 6—萘 (12.59 min); 7—芴 (13.84 min); 8—菲- d_{10} (16.07 min); 9—菲 (16.13 min); 10—蒽 (16.25 min); 11—荧蒽 (18.98 min); 12—芘 (19.51 min); 13—对三联苯- d_{14} (20.03 min); 14—苯并[a]蒽 (22.43 min); 15—蒽- d_{12} (22.44 min); 16—蒽 (22.51 min); 17—苯并[b]荧蒽 (25.02 min); 18—苯并[k]荧蒽 (25.09 min); 19—苯并[a]芘 (25.82 min); 20—芘- d_{12} (25.96 min); 21—茚并[1,2,3-*cd*]芘 (28.87 min); 22—二苯并[a,h]蒽 (29.00 min); 23—苯并[g,h,i]花 (29.69 min)。

图 8 多环芳烃选择离子扫描 (SIM) 离子流图 (5%苯基 95%二甲基聚硅氧烷色谱柱)

5.8.4 试样测定

按照与校准曲线的建立相同的仪器条件进行试样的测定。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。

5.8.5 空白试验

按照与试样测定相同的仪器条件进行实验室空白试样的测定。部分多环芳烃在环境中广泛存在,尤其是广泛存在于环境空气中,在样品前处理中会进入样品难以消除,导致实验室空白中含有部分多环芳烃,最终的样品结果只能是予以扣除,有关研究结果详见 5.11.1。

表 18 实验室内多环芳烃的相对响应因子和标准曲线

序号	化合物名称	RRF_i						平均相对响应因子	RSD (%)	标准曲线	相关系数 (R)
		10.0 µg/L	25.0 µg/L	50.0 µg/L	100 µg/L	250 µg/L	500 µg/L				
1	萘	1.54	1.46	1.33	1.38	1.42	1.44	1.43	4.9	$y=1.437e-2x-1.32e-2$	1.0000
2	2-氟联苯	2.38	2.31	2.25	2.46	2.42	2.45	2.38	3.5	$y=2.452e-2x-2.009e-2$	1.0000
3	蒎烯	2.21	2.14	2.10	2.20	2.23	2.38	2.21	4.3	$y=2.388e-2x-6.77e-2$	0.9999
4	蒎	1.64	1.63	1.60	1.67	1.72	1.84	1.68	5.2	$y=1.846e-2x-5.781e-2$	0.9999
5	芴	1.38	1.39	1.32	1.41	1.49	1.58	1.43	6.4	$y=1.588e-2x-5.321e-2$	0.9999
6	菲	1.44	1.41	1.35	1.41	1.51	1.60	1.45	6.1	$y=1.607e-2x-5.542e-2$	0.9998
7	蒽	1.25	1.22	1.20	1.23	1.33	1.49	1.28	8.6	$y=1.504e-2x-8.2e-2$	0.9997
8	荧蒽	1.00	0.99	0.99	0.99	1.13	1.23	1.06	9.6	$y=1.239e-2x-2.688e-2$	0.9998
9	芘	2.15	1.86	2.07	2.05	2.11	1.88	2.02	6.1	$y=1.871e-2x+7.167e-2$	0.9996
10	对三联苯- d_{14}	1.44	1.25	1.35	1.40	1.48	1.36	1.38	6.0	$y=1.355e-2x+2.401e-2$	0.9997
11	苯并[a]蒽	1.09	0.97	1.01	1.06	1.08	1.05	1.04	4.5	$y=1.053e-2x+9.456e-4$	1.0000
12	蒎	1.41	1.25	1.34	1.44	1.48	1.55	1.41	7.6	$y=1.561e-2x-4.634e-2$	0.9999
13	苯并[b]荧蒽	1.43	1.26	1.37	1.43	1.42	1.58	1.41	7.3	$y=1.59e-2x-6.579e-2$	0.9997
14	苯并[k]荧蒽	1.47	1.46	1.46	1.55	1.60	1.68	1.54	5.9	$y=1.689e-2x-4.903e-2$	0.9999
15	苯并[a]芘	1.42	1.36	1.26	1.32	1.35	1.33	1.34	3.9	$y=1.328e-2x+4.869e-5$	1.0000
16	茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	0.943	0.826	0.848	0.901	0.853	0.968	0.890	6.4	$y=9.727e-3x-3.746e-2$	0.9997
17	二苯并[a,h]蒽	1.01	0.897	0.934	0.971	0.966	1.01	0.981	7.3	$y=1.111e-2x-5.340e-2$	0.9997
18	苯并[g,h,i]芘	1.10	0.984	1.08	1.03	0.984	1.13	1.05	5.9	$y=1.135e-2x-4.234e-2$	0.9996

5.9 结果计算与表示

5.9.1 化合物的定性定量方法

5.9.1.1 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:

RT_i ——待测化合物的保留时间, min;

RT_{IS} ——分析内标的保留时间, min。

按公式(4)计算辅助定性离子和定量离子峰面积比(Q)。

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

式中:

A_q ——辅助定性离子峰面积;

A_t ——定量离子峰面积。

5.9.1.2 定量分析

根据定量离子的峰面积,采用内标法定量。

表 19 多环芳烃定性定量离子

序号	化合物名称	保留时间	定量离子	辅助定性离子
1	萘- d_8	8.42	136	68, 137
2	萘	8.47	128	129, 127
3	2-氟联苯	10.98	172	171, 173
4	蒽烯	12.17	152	151, 153
5	蒽- d_{10}	12.52	164	162
6	蒽	12.59	154	153, 152
7	芴	13.84	166	165, 167
8	菲- d_{10}	16.07	188	94
9	菲	16.13	178	179, 176

序号	化合物名称	保留时间	定量离子	辅助定性离子
10	蒽	16.25	178	179, 176
11	荧蒽	18.98	202	101, 203
12	芘	19.51	202	101, 203
13	对三联苯-d ₁₄	20.03	244	122, 212
14	苯并[a]蒽	22.43	228	114, 226, 229
15	蒎-d ₁₂	22.44	240	241, 120
16	蒎	22.51	228	114, 226, 229
17	苯并[b]荧蒽	25.02	252	126, 253
18	苯并[k]荧蒽	25.09	252	126, 253
19	苯并[a]芘	25.82	252	126, 253
20	芘-d ₁₂	25.96	264	260, 265
21	茚并[1,2,3-cd]芘	28.87	276	138, 277
22	二苯并[a,h]蒽	29.00	278	139, 279
23	苯并[g,h,i]芘	29.69	276	138, 277

表 20 多环芳烃定量分析对应的内标物

内标化合物	目标化合物	内标化合物	目标化合物
萘-d ₈	萘	蒎-d ₁₂	对三联苯-d ₁₄
芘-d ₁₀	2-氟联苯		蒎
	芘烯		苯并[a]蒽
菲-d ₁₀	芘	芘-d ₁₂	苯并[b]荧蒽
	芴		苯并[k]荧蒽
	菲		苯并[a]芘
	蒽		茚并[1,2,3-cd]芘
	荧蒽		二苯并[a,h]蒽
	芘	苯并[g,h,i]芘	

5.9.2 结果计算

样品中多环芳烃的质量浓度（ ρ ）按式（5）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 ；

萘、芴、菲等多环芳烃在环境中广泛存在，在样品前处理中会进入样品难以消除，导致实验室空白中含有部分多环芳烃。6个验证实验室的平行7次的空白实验数据（表24、25）显示萘、芴和菲在大部分的实验室有检出，故本标准在“质量保证和质量控制”条款中规定“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、芴和菲大于测定下限，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”，空白在结果计算时予以扣除。当空白萘、芴和菲低于测定下限时扣除平行空白均值，不需考虑平行空白的相对偏差，主要原因是，方法验证显示，多个实验室7次空白的相对标准偏差超过30%，空白浓度较低时平行性较难控制，尤其是液液萃取法；而空白大于测定下限时，为确保所扣除空白不对结果带来较大影响，平行空白的相对偏差不得超过20%。

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。

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

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

ρ_{is} ——内标的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_i ——试样中目标化合物的定量离子峰面积；

RRF_i ——平均相对响应因子；

A_{is} ——内标定量离子的峰面积。

5.9.3 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。

5.10 检出限和测定下限、精密度和准确度

5.10.1 检出限和测定下限

按照上述实验步骤，进行全程序空白分析，平行测定7次，其中目标化合物萘、芴、菲有检出，根据HJ 168 附录A的要求，萘、芴、菲使用空白数据来进行检出限及测定下限的计算，其余14种化合物（包括芴）则使用空白加标10.0 ng/L测定结果来确定方法检出限和测定下限。6个验证实验室测试最终结果见表21、22（表中液液萃取法和固相萃取法，空白计算结果、空白加标计算结果）。但是由于《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）和《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）对苯并[a]芘限值0.0028 $\mu\text{g/L}$ 和0.002 $\mu\text{g/L}$ 的要求，苯并[a]芘的检出限不能满足要求。故增加取样体积至2000 ml，降低浓缩体积至0.5 ml，空白加标2.5 ng/L，来计算方法检出限。所得结果见表21、22（表中液液萃取法和固相萃取法，取样2.0 L，浓缩体积0.5 ml），由表中可知苯并[a]芘液液萃取法和固相萃取法的检出限分别降为

0.7 ng/L和0.8 ng/L，均低于《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）和《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）对苯并[a]芘限值的要求。

表 21 方法检出限、测定下限汇总表（液液萃取法）

序号	化合物名称	液液萃取法，空白		液液萃取法，空白加标		液液萃取法，取样 2.0 L，浓缩体积 0.5 ml	
		方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)	方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)	方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)
1	萘	22	88	不适用	不适用	不适用	不适用
2	蒽烯	未检出	未检出	2.4	9.6	不适用	不适用
3	蒽	未检出	未检出	2.8	11.2	不适用	不适用
4	芴	6.0	24.0	4.8	19.2	不适用	不适用
5	菲	19	76	不适用	不适用	不适用	不适用
6	葱	未检出	未检出	2.4	9.6	不适用	不适用
7	荧葱	未检出	未检出	2.8	11.2	不适用	不适用
8	芘	未检出	未检出	2.1	8.4	不适用	不适用
9	苯并[a]葱	未检出	未检出	2.8	11.2	不适用	不适用
10	蒎	未检出	未检出	2.9	11.6	不适用	不适用
11	苯并[b]荧葱	未检出	未检出	3.6	14.4	0.8	3.2
12	苯并[k]荧葱	未检出	未检出	1.8	7.2	0.8	3.2
13	苯并[a]芘	未检出	未检出	2.5	10.0	0.7	2.8
14	茚并[1,2,3-cd]芘	未检出	未检出	3.8	15.2	0.9	3.6
15	二苯并[a,h]葱	未检出	未检出	3.8	15.2	0.9	3.6
16	苯并[g,h,i]花	未检出	未检出	3.7	14.8	0.9	3.6

5.10.2 精密度

6 个实验室分别测定空白加标 20.0 ng/L、200 ng/L 和 500 ng/L 的样品，各实验室每个水平按照样品分析全过程平行 6 次测定，计算方法精密度。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。

5.10.3 准确度

6 个实验室对地表水、海水、生活污水和工业废水实际水体和基体加标进行分析测定，分别于 1 L 地表水、海水、生活污水和 100 mL 工业废水中加入 10.0 ng、10.0 ng、100 ng 和

100 ng 的多环芳烃标准溶液，加标量依次为 10.0 ng/L、10.0 ng/L、100 ng/L 和 1000 ng/L。液液萃取法：地表水加标回收率范围为 67.4%~105%；海水加标回收率范围为 72.1%~112%；生活污水加标回收率范围为：71.7%~112%；工业废水加标回收率范围为 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%。固相萃取法：地表水加标回收率范围为 71.7%~113%；海水加标回收率范围为 65.3%~120%；生活污水加标回收率范围为 66.8%~118%。加标回收率最终值为 78.8%±18.3%~107%±31.2%、68.7%±8.7%~112%±15.9%、和 73.5%±19.8%~106%±36.3%。

表 22 方法检出限、测定下限汇总表（固相萃取法）

序号	化合物名称	固相萃取法，空白		固相萃取法，空白加标		固相萃取法，取样 2.0 L，浓缩体积 0.5 ml	
		方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)	方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)	方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)
1	萘	20	80	不适用	不适用	不适用	不适用
2	蒽烯	未检出	未检出	3.0	12.0	不适用	不适用
3	蒽	未检出	未检出	2.9	11.6	不适用	不适用
4	芴	6.3	25.2	3.8	15.2	不适用	不适用
5	菲	12	48	不适用	不适用	不适用	不适用
6	葱	未检出	未检出	2.2	8.8	不适用	不适用
7	荧葱	未检出	未检出	3.2	12.8	不适用	不适用
8	芘	未检出	未检出	3.2	12.8	不适用	不适用
9	苯并[a]葱	未检出	未检出	2.4	9.6	不适用	不适用
10	蒎	未检出	未检出	4.4	17.6	不适用	不适用
11	苯并[b]荧葱	未检出	未检出	2.6	10.4	0.8	3.2
12	苯并[k]荧葱	未检出	未检出	4.1	16.4	0.7	2.8
13	苯并[a]芘	未检出	未检出	2.9	11.6	0.8	3.2
14	茚并[1,2,3-cd]芘	未检出	未检出	2.4	9.6	0.8	3.2
15	二苯并[a,h]葱	未检出	未检出	3.2	12.4	0.8	3.2
16	苯并[g,h,i]花	未检出	未检出	4.1	16.4	0.9	3.6

5.11 质量控制指标的确定

5.11.1 空白

空白水中多环芳烃主要由于水样在前处理过程中暴露于环境空气，环境空气中的多环芳烃主要来源于沥青路面、屋面防水材料、化石燃料燃烧等，环境空气中的多环芳烃的含量直接影响空白的大小，尤其是环境空气中的低环数（2-3）多环芳烃主要存在于气相，以萘、芴、菲为主，非常容易在样品前处理时带入样品提取液中，而高环数多环芳烃主要存在于颗粒物，一般不会对空白带来影响。标准制订单位在不同季节进行了不同前处理方法的空白研究，实验结果见表23。由表中可知，由于液液萃取时分液漏斗近似为一个封闭的空间，所以

外部环境对萘、芴、菲的含量变化影响不大；同理封闭式固相萃取方式化合物含量变化亦不大，而开放式固相萃取方式，由于固相萃取膜/柱以及溶剂均暴露于空气中，尤其是在膜/柱空气干燥的过程，外部环境变化对其影响巨大；另外开放式固相萃取空白结果对比可以看出，室外温度34℃时空白明显高于室外温度14℃。表24、表25为6家验证实验室的平行7次的空白实验数据，大部分多环芳烃未检出，但萘、芴和菲在大部分的实验室有检出，且数值存在相当大的差异，验证实验室6空白试验数据较高，主要由于实验室进行方法验证的时间为冬季，正值冬季供暖季，煤炭燃烧造成环境空气中多环芳烃含量较高，直接导致空白水样结果偏高。故本标准规定“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、芴和菲大于测定下限，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”，空白在结果计算时予以扣除。当空白萘、芴和菲低于测定下限时扣除平行空白均值，不需考虑平行空白的相对偏差，主要原因是，方法验证显示，多个实验室7次空白的相对标准偏差超过30%，空白浓度较低时平行性较难控制，尤其是液液萃取法；而空白大于测定下限时，为确保所扣除空白不对结果带来较大影响，平行空白的相对偏差不得超过20%。

表 23 空白试验

化合物名称	室外温度：34℃						室外温度：14℃					
	室内温度：25℃						室内温度：23℃					
	液液萃取 (ng/L)		封闭式 固相萃取 (ng/L)		开放式 固相萃取 (ng/L)		液液萃取 (ng/L)		封闭式 固相萃取 (ng/L)		开放式 固相萃取 (ng/L)	
萘	37.7	35.3	13.6	15.3	88.3	88.9	35.7	31.5	11.8	11.8	14.0	14.7
芴	7.94	7.09	5.56	6.96	193	191	6.27	4.08	2.33	2.26	3.96	5.08
菲	23.9	20.4	9.13	11.6	830	812	28.9	21.3	7.33	7.34	8.76	9.75

表 24 不同实验室空白中多环芳烃含量情况（液液萃取法）

化合物名称	实验室编号	测定结果 (ng/L)								相对标准偏差 (%)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)
		1	2	3	4	5	6	7	平均值				
萘	1	6.55	9.21	8.62	7.37	7.64	8.70	8.47	8.08	11.5	3.0	12.0	88
	2	10.2	10.3	11.2	10.4	11.2	10.6	11.1	10.7	4.1	1.5	6.0	
	3	14.6	13.5	15.6	10.3	7.43	7.77	14.9	12.0	29	11.0	44.0	
	4	3.61	4.53	3.29	1.14	3.29	6.33	6.85	4.15	47	6.3	25.2	
	5	3.89	4.12	4.11	9.81	4.43	3.84	8.59	5.54	46	7.9	31.6	
	6	129	116	107	113	112	114	114	115	5.9	22	88	
芴	1	5.12	10.5	9.72	6.29	7.80	9.52	7.99	8.13	24	6.0	24.0	24.0

化合物名称	实验室编号	测定结果 (ng/L)								相对标准偏差 (%)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)
		1	2	3	4	5	6	7	平均值				
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—	
	3	4.85	4.61	5.16	4.91	4.34	4.46	3.79	4.59	9.8	1.5	6.0	
	4	7.04	5.62	5.34	3.26	7.95	4.38	5.62	5.60	28	5.1	20.4	
	5	1.20	0.980	1.05	3.43	1.17	1.06	3.15	1.72	63	3.5	14.0	
	6	9.07	7.70	3.57	6.34	4.30	5.76	5.58	6.05	31	6.0	24.0	
菲	1	20.9	35.3	33.1	23.3	31.0	30.1	28.3	28.8	18	16.4	65.6	76
	2	7.79	6.98	7.63	7.65	10.0	7.42	10.0	8.22	15	4.1	16.4	
	3	20.9	21.6	25.0	18.9	19.6	19.0	17.9	20.4	12	7.6	30.4	
	4	21.8	24.3	20.3	12.0	19.6	11.2	15.3	17.8	28	15.8	63.2	
	5	5.61	3.90	4.18	8.74	5.31	5.93	8.67	6.05	32	6.3	25.2	
	6	23.6	28.2	16.5	23.6	23.9	31.6	34.2	25.9	23	19	76	

表 25 不同实验室空白中多环芳烃含量情况 (固相萃取法)

化合物名称	实验室编号	测定结果 (ng/L)								相对标准偏差 (%)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)
		1	2	3	4	5	6	7	平均值				
萘	1	17.5	21.0	23.0	26.6	20.4	33.9	32.0	24.9	25	20	80	80
	2	7.25	7.13	8.34	8.71	9.97	9.71	9.75	8.69	14	3.8	15.2	
	3	8.17	5.78	6.56	8.76	11.8	11.0	6.71	8.39	27	7.3	29.2	
	4	24.9	26.3	35.3	23.6	24.1	20.2	20.3	25.0	20	16.1	64.4	
	5	10.6	12.3	11.3	11.8	11.7	11.8	10.8	11.5	5.3	1.9	7.6	
	6	44.5	36.2	42.2	39.9	43.2	42.9	42.1	41.6	6.6	8.5	34.0	
芴	1	5.33	6.05	4.41	5.26	4.37	5.07	4.8	5.04	12	1.9	7.6	25.2
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—	
	3	1.39	5.97	1.98	3.78	4.23	0.926	0.786	2.72	72	6.3	25.2	
	4	4.55	4.38	5.01	4.49	3.87	3.92	3.76	4.28	11	1.5	6.0	
	5	2.13	2.45	2.42	2.47	2.45	2.51	2.33	2.39	5.4	0.5	2.0	
	6	3.06	3.03	3.42	2.81	3.22	2.85	3.05	3.06	6.8	0.7	2.8	
菲	1	12.0	13.4	10.4	12.6	11.0	12.4	11.1	11.9	8.9	3.5	14.0	48
	2	7.04	6.93	7.67	6.06	6.45	9.4	8.73	7.47	16	3.8	15.2	
	3	23.3	26.4	18.9	20.2	20.2	21.5	15.1	20.8	17	12	48	
	4	9.30	9.94	10.7	9.72	9.68	8.72	8.22	9.46	8.6	2.6	10.4	
	5	6.90	8.06	7.36	7.72	7.81	7.60	7.21	7.52	5.2	1.3	5.2	
	6	12.9	12.7	12.9	11.5	12.2	11.0	11.9	12.2	6.0	2.2	8.8	

5.11.2 校准

相关的美国 EPA 标准和 ISO 标准中多环芳烃的相对响应因子的相对标准偏差要求不超过 20%，EPA 8000 规定相关系数大于等于 0.995。本标准规定采用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 $\leq 20\%$ ；建立的标准曲线的相关系数 ≥ 0.995 。否则，重新进行校准。

样品测定期间每 24 h 至少测定 1 次曲线中间浓度的标准溶液，目标化合物的测定结果与标准值间的相对误差在 $\pm 20\%$ 以内。ISO 和美国 EPA 有机污染物分析方法一般规定相对误差控制在 $\pm 15\%$ 或 $\pm 20\%$ 以内，我国已发布的有机物分析方法一般规定 $\pm 20\%$ 以内。

5.11.3 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 $-50\% \sim 100\%$ 。参考了美国 EPA 8270C 的相关要求。

表 26 验证实验室校准曲线相对响应因子相对偏差统计数据表

化合物名称	验证实验室相对响应因子相对标准偏差 (RSD /%)					
	1	2	3	4	5	6
萘	2.6	1.8	8.9	1.6	1.5	4.2
2-氟联苯	5.2	7.4	4.9	2.2	3.3	2.4
蒎烯	13	4.5	6.8	3.3	13	1.7
蒎	2.6	4.6	8.5	1.7	5.0	2.6
芴	12	7.4	11	1.8	8.5	1.8
菲	6.4	4.9	5.5	2.8	5.5	3.6
蒽	18	8.2	12	7.2	18	1.7
荧蒽	19	8.9	16	1.4	19	2.4
芘	19	9.7	10	1.3	18	2.8
对三联苯- d_{14}	4.5	7.0	9.8	1.8	11	2.4
苯并[a]蒽	12	9.8	4.9	6.6	7.3	3.4
蒎	4.3	9.2	3.7	2.6	2.6	2.9
苯并[b]荧蒽	9.1	7.6	7.5	18	4.0	2.1
苯并[k]荧蒽	19	8.5	16	13	10	2.2
苯并[a]芘	19	8.8	12	18	5.8	1.7
茚并[1,2,3-cd]芘	13	9.7	12	19	11	2.1
二苯并[a,h]蒽	19	8.8	19	19	13	1.7
苯并[g,h,i]芘	18	8.8	10	16	11	3.4

5.11.4 替代物的回收率控制范围

方法验证显示，经过萃取、净化、浓缩、分析过程，2-氟联苯和对三联苯- d_{14} 的加标回收率范围分别为液液萃取 73.0%~93.5% 和 79.6%~102%，固相萃取 69.1%~86.4% 和 79.1%~113%。加标回收率最终值范围为液液萃取 62.3%~97.8% 和 72.6%~115%，固相萃取 54.9%~93.3% 和 63.1%~131%。本标准最终规定替代物的控制范围 2-氟联苯为 50%~100%，对三联苯- d_{14} 为 60%~135%。

表 27 替代物回收率验证结果（液液萃取法）

化合物名称	样品类型	加标量 (ng)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$ (%)
2-氟联苯 (替代物1)	地表水	200	85.4~93.5	88.0±9.0
	海水	200	85.4~90.2	87.0±5.4
	生活污水	200	80.1~92.8	84.6±13.2
	工业废水	200	73.0~86.2	78.8±16.5
对三联苯- d_{14} (替代物2)	地表水	200	88.0~102	95.1±14.4
	海水	200	83.9~92.2	90.3±9.6
	生活污水	200	88.3~97.6	91.4±10.2
	工业废水	200	79.6~98.0	93.6±21.0

表 28 替代物回收率验证结果（固相萃取法）

化合物名称	样品类型	加标量 (ng)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$ (%)
2-氟联苯 (替代物1)	地表水	200	77.6~84.6	82.6±7.5
	海水	200	76.0~84.1	80.0±9.6
	生活污水	200	69.1~86.4	74.1±19.2
对三联苯- d_{14} (替代物2)	地表水	200	79.1~113	97.0±33.9
	海水	200	88.2~98.4	93.5±11.4
	生活污水	200	81.7~92.4	86.7±14.1

5.11.5 空白加标

方法验证数据表明：空白加标的回收率范围为 75.8%~103%，以 $p \pm 3S$ 计算回收率范围为 52.2%~132%，详见表 29、30。

EPA 550.1 要求空白加标回收率范围为 $p \pm 30\%$ 或 $p - 3S$ (%) ~ $p + 3S$ (%)，以其中较大范围为准；

根据实验室间空白加标的验证结果，综合考虑上述标准的控制要求，本标准规定：实验室空白加标的回收率一般控制在 50%~135% 范围。

表 29 空白加标的实验室验证结果（液液萃取法）

化合物名称	测定均值 (ng/L)	加标回收率 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	$\bar{p} - 3S$ (%)	$\bar{p} + 3S$ (%)
萘	17.3	86.5	8.5	64.3	108
	176	87.8	7.6	67.9	108
	438	87.5	6.4	70.7	104
蒽烯	18.7	93.3	5.5	77.8	109
	174	86.9	8.1	65.7	108
	450	90.0	7.9	68.7	90
蒽	18.6	92.9	5.2	78.3	108
	177	88.6	9.2	64.0	113
	442	88.5	8.7	65.4	112
芴	18.0	90.1	8.8	66.3	114
	183	91.3	6.3	74.2	108
	451	90.2	8.0	68.6	112
菲	17.6	88.2	9.5	63.0	113
	179	89.3	7.1	70.4	108
	438	87.5	7.1	69.0	106
蒽	17.9	89.7	5.5	75.1	104
	182	91.0	9.1	66.2	116
	462	92.3	8.5	68.7	116
荧蒽	18.4	91.8	10	63.4	120
	192	96.2	11	64.6	128
	463	92.5	7.5	71.6	113
芘	18.5	92.4	8.2	69.7	115
	181	90.3	6.2	73.4	107
	433	86.6	8.1	65.6	108
苯并[a]蒽	19.8	99.0	9.4	71.0	127
	188	94.1	10	65.3	123
	463	92.6	5.1	78.4	107
蒽	17.8	88.8	8.5	66.2	111
	185	92.4	4.5	80.0	105
	450	89.9	6.3	72.9	107
苯并[b]荧蒽	18.1	90.6	9.2	65.5	116
	200	100	3.9	88.2	112
	475	95.0	6.4	76.7	113
苯并[k]荧蒽	17.9	89.5	12	57.6	121
	203	102	6.3	82.3	121
	484	96.7	8.9	70.9	123
苯并[a]芘	18.6	93.2	4.8	79.7	107
	192	95.9	8.1	72.6	119
	484	96.7	7.7	74.5	119

化合物名称	测定均值 (ng/L)	加标回收率 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	$\bar{p} - 3S$ (%)	$\bar{p} + 3S$ (%)
茚并[1,2,3-cd] 芘	17.8	88.8	8.6	65.9	112
	186	92.8	11	63.4	122
	466	93.2	8.4	69.8	117
二苯并[a,h]蒽	17.6	88.2	11	59.7	117
	189	94.7	6.8	75.3	114
	466	93.3	9.5	66.8	120
苯并[g,h,i]花	18.0	90.0	7.9	68.6	111
	182	91.1	11	61.3	121
	455	90.9	11	62.1	120

表 30 空白加标的实验室验证结果（固相萃取法）

化合物名称	测定均值 (ng/L)	加标回收率 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	$\bar{p} - 3S$ (%)	$\bar{p} + 3S$ (%)
萘	16.6	83.1	11	56.1	110
	160	80.2	12	52.2	108
	379	75.8	5.4	63.4	88.0
芘烯	19.0	95.0	11	62.4	128
	189	94.7	11	63.9	125
	458	91.6	11	60.4	123
芘	17.7	88.5	8.1	67.0	110
	167	83.5	10	58.1	109
	409	81.7	10	57.1	106
芴	17.3	86.6	11	57.1	116
	177	88.5	12	55.9	121
	416	83.3	11	54.9	112
菲	17.1	85.6	9.6	61.0	110
	173	86.6	9.5	62.0	111
	411	82.1	11	55.6	109
蒽	18.7	93.4	8.4	69.8	117
	185	92.5	7.4	71.9	113
	453	90.6	13	56.4	125
荧蒽	19.2	95.5	8.1	72.6	119
	190	95.0	12	60.5	129
	470	94.0	12	61.4	127
芘	18.8	94.1	11	63.6	125
	183	91.6	10	63.4	120
	438	87.5	8.7	64.6	110
苯并[a]蒽	19.7	98.5	7.2	77.2	120
	202	101	10	70.5	132

化合物名称	测定均值 (ng/L)	加标回收率 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	$\bar{p} - 3S$ (%)	$\bar{p} + 3S$ (%)
	493	98.5	10	69.1	128
蒽	18.4	92.2	9.7	65.3	119
	181	90.5	8.1	68.6	112
	442	88.5	8.4	66.2	111
苯并[b]荧蒽	18.5	92.3	8.9	67.6	117
	194	97.0	8.6	71.9	122
	449	89.9	8.5	67.1	113
苯并[k]荧蒽	18.0	90.0	9.7	63.9	116
	196	97.9	9.3	70.5	125
	479	95.8	7.5	74.3	117
苯并[a]芘	17.9	89.6	7.9	68.4	111
	189	94.6	8.1	71.7	117
	473	94.6	6.2	77.0	112
茚并[1,2,3-cd]芘	18.7	93.7	12	60.3	127
	178	88.8	10	62.1	115
	513	103	7.0	81.0	124
二苯并[a,h]蒽	18.6	93.0	11	61.6	124
	181	90.7	7.1	71.4	110
	471	94.2	10	65.7	123
苯并[g,h,i]芘	17.5	87.7	12	56.7	119
	177	88.7	12	57.6	120
	467	93.3	12	60.7	126

5.11.6 平行样

近几年新发布的标准中对于平行样的规定，《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 744-2015)中要求“每 10 个样品或每批次(少于 10 个样品/批)应分析一个平行样。单次平行试验结果的相对标准偏差应在 30%以内。”《水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 716-2014)中要求“每批样品应进行不小于 10%的平行样品测定,其相对偏差小于 20%。”《水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 715-2014)中要求“每批样品至少测定 10%的平行双样,样品数量少于 10 个时,应至少测定一个平行双样。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 $\leq 20\%$ 。”本实验室内实际样品平行样测试结果相对偏差在 0.30%~13%之间,详细结果见表 31。

结合新发布的相关标准以及实验室内实际样品平行测试结果,本标准规定,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 $\leq 20\%$ 。

表 31 实验室内实际样品平行测试结果

化合物名称	实际样品 (ng/L)	实际样品-平行 (ng/L)	相对偏差 (%)
萘	28791	24593	7.9
2-氟联苯	66.6	66.2	0.30
蒎烯	539	535	0.31
蒎	688	668	1.5
芴	1139	1001	6.4
菲	1475	1622	4.8
蒽	302	342	6.3
荧蒽	574	496	7.2
芘	1185	1311	5.0
对三联苯- <i>d</i> ₁₄	95.3	108	6.1
苯并[<i>a</i>]蒽	250	262	2.3
蒎	237	230	1.6
苯并[<i>b</i>]荧蒽	112	89.5	11
苯并[<i>k</i>]荧蒽	44.0	34.2	13
苯并[<i>a</i>]芘	224	220	0.89
茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	71.9	71.1	0.54
二苯并[<i>a,h</i>]蒽	25.0	26.2	2.4
苯并[<i>g,h,i</i>]芘	142	112	12

5.11.7 基体加标

EPA 550.1、EPA 8000 要求基体加标回收率范围为 $p \pm 30\%$ 或 $p - 3S (\%) \sim p + 3S (\%)$ ，以其中较大范围为准。方法验证数据表明：基体加标的回收率范围为 66.8%~124%，以 $p \pm 3S$ 计算回收率范围为 50.9%~142%，详见表 32。

根据验证结果，综合考虑上述标准的控制要求，本标准规定：每 20 个样品或每批样品（≤20 个）测定 1 个基体加标，基体加标回收率控制范围为 50%~145%。

表 32 基体加标的实验室验证结果

化合物名称	样品类型	液液萃取		固相萃取	
		加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$ (%)
萘	地表水	72.6~89.0	82.2 ± 21.3	72.6~93.9	78.8 ± 18.3
	海水	72.1~98.3	88.8 ± 27.6	74.1~104	88.2 ± 35.1
	生活污水	84.8~91.7	87.2 ± 7.2	66.8~84.5	73.5 ± 19.8

化合物名称	样品类型	液液萃取		固相萃取	
		加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$ (%)
	工业废水	76.5~95.5	85.1±21.9	—	—
萘烯	地表水	69.3~87.0	80.5 ±21.6	79.7~102	90.6±29.4
	海水	86.2~103	95.9 ±21.3	85.1~107	101±24.0
	生活污水	71.7~91.1	81.6±21.3	72.3~93.1	85.1±27.9
	工业废水	82.2~95.5	87.0±16.5	—	—
萘	地表水	78.9~98.8	90.0±24.6	87.0~101	94.2±17.7
	海水	89.3~106	95.2±21.9	79.7~106	94.9±33.6
	生活污水	82.0~91.0	87.1±10.2	71.6~92.4	79.3±27.3
	工业废水	76.5~85.0	81.1±10.2	—	—
芴	地表水	76.7~104	89.6±31.5	76.3~107	94.5±33.3
	海水	92.5~109	105±18.9	89.1~98.8	94.4±12.0
	生活污水	81.1~94.2	88.2±13.5	72.7~99.5	85.1±27.0
	工业废水	88.4~113	96.9±27.0	—	—
菲	地表水	72.4~98.7	87.5±28.5	75.4~91.7	85.9±16.8
	海水	90.7~98.5	93.9±9.0	79.6~93.1	87.5±15.3
	生活污水	74.5~86.4	82.8±13.2	80.9~89.1	84.4±9.9
	工业废水	83.4~103	94.7±19.8	—	—
蒽	地表水	69.9~98.2	87.2±31.2	84.8~102	93.9±23.4
	海水	94.9~103	98.8±8.4	99.6~112	102±15.0
	生活污水	74.4~92.1	86.6±19.5	76.4~93.6	86.5±23.1
	工业废水	81.5~90.5	86.4±11.1	—	—
荧蒽	地表水	84.7~102	94.9±19.8	84.1~106	97.0±21.9
	海水	90.9~112	106±24.0	107~120	112±15.9
	生活污水	82.3~112	95.2±31.2	83.9~111	97.7±33.9
	工业废水	90.0~105	97.2±22.5	—	—
芘	地表水	84.8~101	90.8±19.5	86.5~113	101±27.9
	海水	76.0~87.4	82.6±13.8	84.4~96.6	90.3±12.9
	生活污水	84.7~99.4	89.4±16.5	85.4~101	90.8±20.1
	工业废水	76.3~104	86.5±29.4	—	—
苯并[a]蒽	地表水	74.2~105	91.0±31.8	89.0~124	107±31.2
	海水	103~109	104±7.2	102~113	107±12.0
	生活污水	79.1~98.3	91.0±30.0	84.0~118	106±36.3
	工业废水	89.3~119	104±37.2	—	—
蒽	地表水	88.7~105	95.5±18.0	74.4~102	89.1±33.0
	海水	78.2~90.7	85.7±12.6	85.6~106	94.4±27.0
	生活污水	82.2~91.3	87.3±9.9	71.6~91.8	85.0±22.2
	工业废水	87.8~99.7	92.7±12.6	—	—

化合物名称	样品类型	液液萃取		固相萃取	
		加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$ (%)
苯并[b]蒽	地表水	90.4~101	94.4±11.4	76.3~105	89.2±30.6
	海水	82.0~97.1	91.6±16.8	78.6~102	86.6±24.3
	生活污水	85.4~103	93.8±18.3	80.6~113	95.1±35.7
	工业废水	80.3~106	92.5±25.5	—	—
苯并[k]蒽	地表水	82.0~102	89.6±22.8	75.6~91.8	85.7±18.6
	海水	85.0~97.3	91.0±15.9	74.6~90.0	79.2±16.8
	生活污水	80.8~102	90.1±26.4	74.9~101	87.6±27.6
	工业废水	85.8~97.3	91.2±14.7	—	—
苯并[a]芘	地表水	72.2~99.5	89.2±27.6	86.3~105	94.1±19.8
	海水	74.5~106	89.1±38.1	84.5~104	94.3±22.2
	生活污水	83.6~112	94.4±31.2	77.3~99.4	87.5±24.3
	工业废水	87.0~108	98.3±24.9	—	—
茚并[1,2,3-cd]芘	地表水	79.3~102	88.8±25.8	77.4~98.5	89.2±28.8
	海水	80.9~100	91.3±19.5	70.5~85.4	79.9±16.5
	生活污水	82.9~93.6	88.8±14.7	76.4~98.6	87.4±27.3
	工业废水	79.4~95.6	87.1±20.1	—	—
二苯并[a,h]蒽	地表水	67.4~101	86.7±33.9	71.7~96.0	82.5±27.9
	海水	80.3~100	92.2±20.7	67.4~78.8	71.7±11.7
	生活污水	81.1~106	90.6±27.9	75.3~93.3	85.8±17.7
	工业废水	74.0~102	89.0±28.2	—	—
苯并[g,h,i]芘	地表水	71.5~97.8	87.3±28.5	73.2~98.8	85.4±31.8
	海水	76.2~92.8	85.6±18.3	65.3~73.6	68.7±8.7
	生活污水	79.4~106	87.5±30.0	75.1~97.8	81.3±27.6
	工业废水	86.9~101	93.1±17.1	—	—

5.12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

5.13 方法主要指标实验室分析结果

5.13.1 检出限和测定下限

按照样品分析的全部步骤分别对空白样品、空白加标水样浓度为 10.0 ng/L、2.5 ng/L (取样量 2.0 L, 浓缩体积 0.5 ml) 的样品进行 7 次平行测定。7 次平行测定的标准偏差与 99% 置信水平的 t_f 值之积为方法检出限，4 倍检出限为目标物的测定下限。结果见表 33~表 40。

表 33 液液萃取法检出限结果（以实验室空白计算）

序号	化合物名称	(单位: ng/L)										
		1	2	3	4	5	6	7	平均值	SD	检出限	测定下限
1	萘	37.4	35.4	39.7	40.2	39.4	40.2	31.1	37.6	3.4	10.6	42.4
2	芴	5.57	6.38	4.83	6.29	5.54	5.18	5.76	5.65	0.56	1.8	7.2
3	菲	7.23	8.66	8.71	8.35	8.85	9.16	8.16	8.45	0.63	2.0	8.0

表 34 液液萃取法检出限结果（空白加标 10.0 ng/L）

序号	化合物名称	(单位: ng/L)										
		1	2	3	4	5	6	7	平均值	SD	检出限	测定下限
1	萘烯	9.15	7.72	8.23	8.27	8.23	8.42	9.27	8.47	0.55	1.8	7.2
2	萘	10.5	9.6	9.63	11.1	11.7	10.7	11.5	10.7	0.84	2.7	10.8
3	芴	13.3	15.5	14.5	16.7	14.2	15.7	14.4	14.9	1.1	3.6	14.4
4	蒽	9.14	8.37	8.27	7.14	8.56	9.34	8.45	8.47	0.71	2.3	9.2
5	荧蒽	9.80	11.3	9.30	10.8	11.5	11.0	11.1	10.7	0.82	2.6	10.4
6	芘	10.3	10.7	9.83	9.63	10.1	11.5	10.9	10.4	0.65	2.1	8.4
7	苯并[a]蒽	10.4	9.50	10.6	10.9	8.96	10.4	10.7	10.2	0.71	2.3	9.2
8	蒽	11.8	10.5	10.6	11.5	10.1	11.6	12.2	11.2	0.78	2.5	10.0
9	苯并[b]荧蒽	10.9	12.8	12.5	11.1	11.8	10.3	10.9	11.5	0.92	2.9	11.6
10	苯并[k]荧蒽	10.2	8.9	9.5	9.3	9.8	9.4	10.3	9.6	0.50	1.6	6.4
11	苯并[a]芘	11.5	10.6	12.9	11.7	10.8	11.5	11.1	11.4	0.76	2.4	9.6
12	茚并[1,2,3-cd]芘	12.9	12.4	12.1	13.1	11.7	12.3	11.2	12.2	0.66	2.1	8.4
13	二苯并[a,h]蒽	12.4	13.8	12.8	12.3	11.0	13.2	13.8	12.8	0.98	3.1	12.4
14	苯并[g,h,i]芘	13.4	12.1	12.9	14.2	11.9	12.4	13.4	12.9	0.85	2.6	10.4

表 35 液液萃取法检出限结果（空白加标 2.5 ng/L）

序号	化合物名称	(单位: ng/L)										
		1	2	3	4	5	6	7	平均值	SD	检出限	测定下限
1	苯并[b]荧蒽	2.61	2.56	2.63	2.47	2.13	2.16	2.69	2.46	0.23	0.8	3.2
2	苯并[k]荧蒽	2.38	2.39	2.72	2.23	2.55	2.66	2.3	2.46	0.18	0.6	2.4
3	苯并[a]芘	2.56	2.59	2.67	2.53	2.12	2.6	2.61	2.53	0.18	0.6	2.4
4	茚并[1,2,3-cd]芘	3.07	2.83	2.38	2.49	2.68	2.97	2.61	2.72	0.25	0.8	3.2
5	二苯并[a,h]蒽	2.78	2.64	2.78	2.44	2.14	2.81	2.57	2.59	0.24	0.8	3.2

序号	化合物名称	(单位: ng/L)										
		1	2	3	4	5	6	7	平均值	SD	检出限	测定下限
6	苯并[g,h,i]芘	2.62	2.37	2.35	2.21	2.92	2.28	2.37	2.45	0.24	0.8	3.2

表 36 固相萃取法检出限结果 (以实验室空白计算)

序号	化合物名称	(单位: ng/L)										
		1	2	3	4	5	6	7	平均值	SD	检出限	测定下限
1	萘	19.7	20.4	22	21.9	19.1	18.6	18.7	20.1	1.4	4.5	18.0
2	芴	6.35	6.92	6.73	6.74	7.18	5.46	6.54	6.56	0.51	1.7	6.8
3	菲	13.5	13.2	13.9	13.8	13.7	11.9	11.8	13.1	0.83	2.6	10.4

表 37 固相萃取法检出限结果 (空白加标 10.0 ng/L)

序号	化合物名称	(单位: ng/L)										
		1	2	3	4	5	6	7	平均值	SD	检出限	测定下限
1	萘烯	6.30	6.00	5.58	5.55	6.77	5.54	5.76	5.93	0.46	1.5	6.0
2	萘	8.52	7.38	7.02	6.89	8.15	6.79	7.06	7.40	0.67	2.2	8.8
3	芴	9.5	9.4	8.48	8.4	8.38	7.63	8.11	8.56	0.67	2.2	8.8
4	蒽	9.05	8.62	7.76	7.86	7.80	7.21	7.13	7.92	0.70	2.2	8.8
5	荧蒽	9.30	9.57	7.50	8.03	8.54	7.66	8.30	8.41	0.78	2.5	10.0
6	芘	8.95	8.04	7.28	7.60	7.33	7.63	7.56	7.77	0.58	1.9	7.6
7	苯并[a]蒽	7.73	7.31	8.91	8.79	9.12	8.84	9.25	8.56	0.74	2.4	9.6
8	蒽	7.37	6.59	8.05	7.90	8.14	7.99	8.47	7.79	0.62	2.0	8.0
9	苯并[b]荧蒽	6.56	8.09	7.22	7.67	7.89	7.99	8.09	7.64	0.57	1.8	7.2
10	苯并[k]荧蒽	7.47	7.37	6.46	6.67	8.20	6.81	6.92	7.13	0.60	1.9	7.6
11	苯并[a]芘	7.87	7.03	6.06	6.19	6.83	6.62	6.36	6.71	0.62	2.0	8.0
12	茚并[1,2,3-cd]芘	9.01	8.72	7.48	7.53	7.84	7.91	7.7	8.03	0.60	1.9	7.6
13	二苯并[a,h]蒽	9.08	8.25	6.82	7.7	7.23	7.83	7.56	7.78	0.73	2.3	9.2
14	苯并[g,h,i]芘	8.32	7.71	7.16	7.32	7.83	8.53	7.52	7.77	0.50	1.6	6.4

表 38 固相萃取法检出限结果 (空白加标 2.5 ng/L)

序号	化合物名称	(单位: ng/L)										
		1	2	3	4	5	6	7	平均值	SD	检出限	测定下限
1	苯并[b]荧蒽	2.65	2.98	2.78	2.34	2.53	2.71	2.62	2.66	0.20	0.7	2.8

2	苯并[k]荧蒽	2.34	2.47	2.49	2.02	2.23	2.07	2.37	2.28	0.18	0.6	2.4
3	苯并[a]芘	2.63	2.79	2.93	2.39	2.47	2.7	2.53	2.63	0.19	0.6	2.4
4	茚并[1,2,3-cd]芘	2.51	2.91	2.47	2.29	2.54	2.68	2.95	2.62	0.24	0.8	3.2
5	二苯并[a,h]蒽	2.07	2.41	2.51	2.12	2.02	2.47	2.58	2.31	0.23	0.8	3.2
6	苯并[g,h,i]花	2.22	2.12	2.12	2.28	1.84	1.83	2.28	2.10	0.19	0.7	2.8

表 39 检出限和测定下限最终结果（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	10.6	42.4	—	—
2	蒽烯	1.8	7.2	—	—
3	蒽	2.7	10.8	—	—
4	芴	3.6	14.4	—	—
5	菲	2.0	8.0	—	—
6	葱	2.3	9.2	—	—
7	荧蒽	2.6	10.4	—	—
8	芘	2.1	8.4	—	—
9	苯并[a]葱	2.3	9.2	—	—
10	蒎	2.5	10.0	—	—
11	苯并[b]荧蒽	2.9	11.6	0.8	3.2
12	苯并[k]荧蒽	1.6	6.4	0.6	2.4
13	苯并[a]芘	2.4	9.6	0.6	2.4
14	茚并[1,2,3-cd]芘	2.1	8.4	0.8	3.2
15	二苯并[a,h]蒽	3.1	12.4	0.8	3.2
16	苯并[g,h,i]花	2.6	10.4	0.8	3.2

表 40 检出限和测定下限最终结果（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	4.5	18.0	—	—
2	蒽烯	1.5	6.0	—	—
3	蒽	2.2	8.8	—	—
4	芴	2.2	8.8	—	—
5	菲	2.6	10.4	—	—
6	葱	2.2	8.8	—	—
7	荧蒽	2.5	10.0	—	—
8	芘	1.9	7.6	—	—
9	苯并[a]葱	2.4	9.6	—	—

10	蒎	2.0	8.0	—	—
11	苯并[b]荧蒹	1.8	7.2	0.7	2.8
12	苯并[k]荧蒹	1.9	7.6	0.6	2.4
13	苯并[a]芘	2.0	8.0	0.6	2.4
14	茚并[1,2,3-cd]芘	1.9	7.6	0.8	3.2
15	二苯并[a,h]蒽	2.3	9.2	0.8	3.2
16	苯并[g,h,i]芘	1.6	6.4	0.7	2.8

5.13.2 空白加标结果

按照 HJ 168-2010 的要求, 进行高、中、低浓度的空白加标试验。取 1000 ml 水, 分别加标 20.0 ng、200 ng、500 ng, 浓缩至 1.0 ml, 取 100 ml 水加标 5.0 μg, 浓缩至 10.0 ml, 每个水平按照样品分析全过程平行测定 6 次, 计算方法精密度和空白加标回收率结果。液液萃取法相对标准偏差分别为: 1.2%~8.1%、1.6%~5.8%、0.86%~7.2%和 1.8%~5.3%; 空白加标回收率分别为: 80.6%~106%、82.8%~108%、85.2%~102%和 77.6%~115%, 详见表 41。固相萃取法相对标准偏差分别为: 3.0%~9.6%、2.2%~8.5%、1.8%~6.3%和 2.0%~7.6%; 空白加标回收率分别为: 80.5%~100%、74.1%~113%、72.8%~103%和 81.6%~121%, 详见表 42。

表 41 液液萃取法空白加标测定结果

序号	化合物名称	加标浓度 (ng/L)	6 次测定结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	RSD (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
1	萘	20.0	16.7	20.9	20.2	19.0	20.4	18.4	19.3	8.1	96.5
		200	201	200	199	209	208	204	204	2.1	102
		500	435	454	449	451	445	443	446	1.6	89.2
		50.0 μg/L	38.8	41.4	38.4	38.0	38.4	39.7	39.1	2.9	78.2
2	蒎烯	20.0	18.6	17.9	18.8	17.4	17.6	17.2	17.9	3.6	89.6
		200	167	168	166	173	151	169	166	4.6	82.8
		500	451	477	498	476	473	433	468	4.9	93.6
		50.0 μg/L	40.9	42.5	41.9	44.4	42.5	43.5	42.6	2.9	85.2
3	蒎	20.0	20.9	19.5	19.3	19.7	19.6	20.4	19.9	3.1	99.5
		200	174	182	177	182	177	176	178	1.8	89.0
		500	463	464	474	469	466	466	467	0.86	93.4
		50.0 μg/L	41.9	44.6	42.3	42.5	42.2	43.1	42.8	2.3	85.6
4	芴	20.0	16.5	14.8	16.4	16.1	17.1	18.7	16.6	7.7	83.0
		200	202	220	222	217	202	223	214	4.6	107

序号	化合物名称	加标浓度 (ng/L)	6次测定结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	RSD (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
		500	426	447	470	439	462	455	450	3.5	90.0
		50.0 μ g/L	44.6	43.9	42.4	45.6	45.5	44.7	44.5	2.7	89.0
5	菲	20.0	18.4	16.2	17.6	16.5	17.4	20.2	17.7	7.2	88.6
		200	175	176	173	184	179	177	177	2.0	88.5
		500	427	441	442	448	444	442	441	1.6	88.2
		50.0 μ g/L	42.5	45.5	43.7	43.4	42.4	43.6	43.5	2.6	87.2
6	蒽	20.0	16.5	15.5	16.8	15.8	15.8	16.3	16.1	3.1	80.6
		200	177	181	186	186	190	177	183	2.9	91.4
		500	407	417	422	445	431	435	426	3.2	85.2
		50.0 μ g/L	45.9	49.5	49.1	47.2	45.9	47.4	47.5	3.2	95.0
7	荧蒽	20.0	22.0	20.9	21.1	20.3	20.0	22.6	21.2	4.7	106
		200	209	217	195	219	217	233	215	5.8	108
		500	432	445	468	441	440	444	445	2.5	89.0
		50.0 μ g/L	46.4	45.7	48.0	45.0	48.1	46.4	46.6	2.7	93.2
8	芘	20.0	17.3	18.2	18.3	16.4	18.1	18.2	17.8	4.3	88.8
		200	166	168	172	163	185	174	171	4.5	85.7
		500	414	455	483	423	469	461	451	6.0	90.2
		50.0 μ g/L	39.1	39.5	39.9	37.0	39.0	38.3	38.8	2.7	77.6
9	苯并[a]蒽	20.0	19.8	19.0	19.6	19.2	18.6	19.7	19.3	2.4	96.6
		200	192	201	202	208	200	202	201	2.5	100
		500	472	489	513	512	517	510	502	3.5	100
		50.0 μ g/L	43.4	47.3	45.7	45.8	44.5	46.4	45.5	3.0	91.0
10	蒽	20.0	18.4	18.1	18.1	18.3	17.8	18.3	18.2	1.2	90.8
		200	166	171	173	170	173	176	171	2.0	85.5
		500	449	446	457	447	456	470	454	2.0	90.8
		50.0 μ g/L	45.4	48.9	47.3	45.1	46.1	43.8	46.1	3.9	92.2
11	苯并[b]荧蒽	20.0	18.4	18.1	17.4	19.0	19.6	18.9	18.6	4.2	92.8
		200	207	219	210	216	204	209	211	2.7	105
		500	472	463	474	462	497	489	476	3.0	95.2
		50.0 μ g/L	48.0	53.8	50.5	49.6	49.3	49.1	50.1	4.0	100

序号	化合物名称	加标浓度 (ng/L)	6次测定结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	RSD (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
12	苯并[k]荧蒽	20.0	17.5	17.6	16.6	17.5	18.0	17.4	17.4	2.6	87.2
		200	208	212	211	212	218	215	213	1.6	106
		500	443	465	472	473	500	464	470	3.9	94.0
		50.0 μ g/L	57.6	56.0	58.6	58.0	58.4	56.5	57.5	1.8	115
13	苯并[a]芘	20.0	16.7	17.2	18.3	17.9	17.5	18.0	17.6	3.3	88.0
		200	200	210	212	214	207	207	208	2.4	104
		500	428	477	444	448	449	438	446	4.0	89.2
		50.0 μ g/L	48.3	53.3	51.0	50.1	50.0	50.5	50.5	3.2	101
14	茚并[1,2,3-cd]芘	20.0	17.7	18.5	17.1	19.9	17.6	17.8	18.1	5.5	90.5
		200	176	168	174	188	174	172	175	3.8	87.7
		500	452	516	515	516	533	524	509	5.7	102
		50.0 μ g/L	45.9	50.3	48.2	43.6	47.3	48.1	47.2	4.8	94.4
15	二苯并[a,h]蒽	20.0	17.7	18.2	16.7	19.7	17.6	17.9	18.0	5.5	89.8
		200	213	200	198	209	208	202	205	2.9	102
		500	442	502	455	494	481	478	475	4.8	95.0
		50.0 μ g/L	51.6	51.4	48.6	48.6	48.4	48.4	49.5	3.1	99.0
16	苯并[g,h,i]芘	20.0	17.4	17.9	16.9	19.9	17.4	19.4	18.2	6.7	90.8
		200	199	188	207	210	209	193	201	4.5	100
		500	436	535	481	485	518	518	496	7.2	99.2
		50.0 μ g/L	46.8	50.5	47.4	44.9	51.9	48.0	48.3	5.3	96.6

表 42 固相萃取法空白加标测定结果

序号	化合物名称	加标浓度 (ng/L)	6次测定结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	RSD (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
1	萘	20.0	18.8	16.5	15.8	15.4	15.6	14.2	16.1	9.6	80.5
		200	144	150	149	150	143	153	148	2.6	74.1
		500	369	367	357	325	370	395	364	6.3	72.8
		50.0 μ g/L	44.8	41.1	37.0	40.3	41.3	40.0	40.8	6.1	81.6
2	蒽烯	20.0	17.3	16.3	16.7	17.3	16.8	18.2	17.1	3.9	85.5
		200	167	176	175	190	175	182	178	4.4	88.8
		500	377	390	380	416	387	416	394	4.2	78.9
		50.0 μ g/L	51.0	44.7	42.9	44.4	45.3	43.9	45.4	6.3	90.8

序号	化合物名称	加标浓度 (ng/L)	6次测定结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	RSD (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
3	蒽	20.0	15.6	18.3	16.4	16.4	16.7	15.8	16.5	5.8	82.5
		200	156	161	159	168	160	168	162	3.0	81.0
		500	401	405	399	378	431	403	403	4.2	80.6
		50.0 $\mu\text{g/L}$	49.3	47.5	42.4	43.7	45.0	41.5	44.9	6.1	89.8
4	芴	20.0	16.4	18.6	17.0	16.1	16.9	15.9	16.8	5.8	84.1
		200	175	191	194	200	186	197	191	4.7	95.3
		500	498	474	496	486	509	478	490	2.7	98.0
		50.0 $\mu\text{g/L}$	55.0	49.6	47.3	48.5	50.3	48.9	19.9	5.4	99.8
5	菲	20.0	17.5	17.1	19.0	17.3	17.8	16.3	17.5	5.1	87.5
		200	167	183	187	192	178	189	183	5.0	91.3
		500	408	402	412	387	441	415	411	4.3	82.2
		50.0 $\mu\text{g/L}$	50.6	46.2	44.3	45.2	46.2	47.0	46.6	4.7	93.2
6	蒽	20.0	16.9	16.1	16.3	16.9	17.5	17.3	16.8	3.2	84.0
		200	165	186	178	188	181	189	181	5.0	90.6
		500	410	406	421	396	418	418	412	2.3	82.3
		50.0 $\mu\text{g/L}$	53.6	49.1	46.3	45.7	46.4	48.0	48.2	6.1	96.4
7	荧蒽	20.0	18.1	19.9	20.2	19.0	18.7	19.5	19.2	4.1	96.2
		200	202	212	202	201	195	210	204	3.1	102
		500	478	457	509	477	468	479	478	3.6	95.6
		50.0 $\mu\text{g/L}$	60.6	61.4	54.1	60.2	50.5	56.6	57.3	7.6	114
8	芘	20.0	16.3	17.3	16.8	16.5	17.3	17.6	17.0	3.0	84.8
		200	188	197	183	185	184	178	186	3.4	92.9
		500	431	393	432	412	424	421	419	3.5	83.8
		50.0 $\mu\text{g/L}$	51.0	42.5	46.3	51.8	50.6	47.2	48.2	7.5	96.4
9	苯并[a]蒽	20.0	19.7	21.1	20.8	18.7	20.2	19.5	20.0	4.4	100
		200	221	231	217	222	226	233	225	2.7	113
		500	487	507	507	489	500	504	499	1.8	99.8
		50.0 $\mu\text{g/L}$	60.7	61.4	61.6	59.2	59.9	58.7	60.2	2.0	120
10	蒽	20.0	17.6	18.4	18.3	17.1	17.9	17.0	17.3	3.3	86.5
		200	171	178	168	171	172	179	173	2.5	86.6
		500	449	454	456	466	478	474	463	2.5	92.6
		50.0 $\mu\text{g/L}$	56.1	51.7	51.3	58.6	55.2	47.8	53.5	7.3	107
11	苯并[b]蒽	20.0	17.6	19.3	17.5	17.5	19.9	16.4	18.0	7.2	90.0
		200	182	190	181	168	188	191	183	4.7	91.7
		500	489	491	502	452	500	511	491	4.2	98.2
		50.0 $\mu\text{g/L}$	61.0	63.8	61.1	61.6	58.9	56.8	60.5	4.0	121
12	苯并[k]	20.0	16.5	17.4	16.8	16.6	18.3	14.8	16.7	6.9	83.5

序号	化合物名称	加标浓度 (ng/L)	6次测定结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	RSD (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
	荧蒽	200	175	181	173	160	176	181	174	4.4	87.2
		500	499	496	519	473	539	564	515	6.4	103
		50.0 μ g/L	62.8	58.6	57.6	59.3	60.8	60.0	59.9	3.0	120
13	苯并[a]蒽	20.0	15.4	16.9	18.3	15.2	16.3	16.7	16.5	6.9	82.5
		200	204	212	201	208	208	213	208	2.2	104
		500	465	454	495	481	486	463	474	3.3	94.8
		50.0 μ g/L	58.3	55.1	59.4	58.7	57.4	60.8	58.3	3.3	117
14	茚并[1,2,3-cd]蒽	20.0	19.3	18.0	17.5	16.5	19.5	16.5	17.9	7.3	89.5
		200	191	199	190	156	177	175	181	8.5	90.7
		500	486	475	462	483	498	501	484	3.0	96.8
		50.0 μ g/L	58.4	56.5	54.6	56.5	63.3	57.9	57.9	5.2	116
15	二苯并[a,h]蒽	20.0	18.8	17.9	17.1	18.0	19.7	18.3	18.3	4.8	91.5
		200	192	201	192	182	183	181	188	4.2	94.2
		500	488	495	479	491	519	517	498	3.2	99.6
		50.0 μ g/L	62.6	57.7	55.7	57.1	60.7	59.2	58.8	4.3	118
16	苯并[g,h,i]蒽	20.0	17.0	16.7	16.0	16.6	17.4	15.8	16.6	3.6	82.9
		200	186	178	184	155	171	174	175	6.4	87.3
		500	463	478	457	472	504	490	477	3.7	95.5
		50.0 μ g/L	50.9	58.1	55.4	55.1	60.4	56.7	56.1	5.7	112

5.13.3 实际样品加标回收率

对地表水、海水、生活污水和工业废水实际水体和基体加标进行分析测定，分别于1000 ml 地表水、海水、生活污水和100 ml 工业废水中加入10.0 ng、10.0ng、100 ng 和100 ng 的多环芳烃标准溶液，加标浓度依次为10.0 ng/L、10.0 ng/L、100 ng/L 和1000 ng/L，每个水平按照样品分析全过程平行测定6次，计算样品加标回收率。液液萃取法：地表水加标回收率范围为83.5%~103%；海水加标回收率范围为83.5%~104%；生活污水加标回收率范围为：80.1%~100%；工业废水加标回收率范围为79.8%~110%，详见表43。固相萃取法：地表水加标回收率范围为80.3%~108%；海水加标回收率范围为74.2%~112%；生活污水加标回收率范围为：79.3%~106%。详见表44。

表43 实际样品加标测定结果表（液液萃取法）

序号	化合物名称	样品类型	样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						加标回收率平 均值 (%)	相对标准 偏差 (%)
					1	2	3	4	5	6		
1	萘	地表水	ND	10.0	8.51	9.62	8.18	8.73	8.81	8.92	88.0	5.5

序号	化合物名称	样品类型	样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						加标回收率平均值 (%)	相对标准偏差 (%)
					1	2	3	4	5	6		
		海水	ND	10.0	8.82	9.19	9.22	9.53	9.67	8.45	91.4	4.9
		生活污水	ND	100	80.2	90.2	86.2	88.2	100.2	96.2	90.2	7.9
		工业废水	124	1000	948	991	926	942	980	938	83.0	2.7
2	萘烯	地表水	ND	10.0	8.87	8.04	8.29	8.39	8.69	8.99	85.4	4.3
		海水	ND	10.0	9.72	10.0	9.83	9.81	9.67	9.79	98.0	1.1
		生活污水	ND	100	78.2	81.5	76.9	82.6	80.5	80.9	80.1	2.7
		工业废水	ND	1000	841	892	944	837	922	909	89.1	4.9
3	萘	地表水	ND	10.0	9.53	9.03	9.33	9.93	10.3	10.6	98.0	6.2
		海水	ND	10.0	8.78	9.31	8.95	9.07	9.01	9.05	90.3	1.9
		生活污水	ND	100	87.7	91.8	88.8	91.9	90.6	90.2	90.2	1.8
		工业废水	ND	1000	800	792	797	786	816	798	79.8	1.3
4	芴	地表水	ND	10.0	7.10	9.12	8.98	8.82	9.65	9.36	88.4	10
		海水	ND	10.0	10.1	10.7	9.81	10.3	9.54	9.76	100	4.3
		生活污水	ND	100	82.4	91.6	81.2	88.3	85.4	89.0	86.3	4.7
		工业废水	ND	1000	1100	1155	1032	1096	1146	1064	110	4.3
5	菲	地表水	ND	10.0	9.71	9.84	10.1	8.35	9.51	8.33	93.1	8.3
		海水	ND	10.0	9.66	10.3	9.14	9.80	8.34	8.96	93.6	7.3
		生活污水	ND	100	78.5	84.6	81.3	86.1	80.6	85.9	82.9	3.8
		工业废水	199	1000	1170	1224	1158	1190	1255	1094	98.3	4.7
6	蒽	地表水	ND	10.0	8.86	9.06	9.46	10.1	10.7	10.7	98.1	8.2
		海水	ND	10.0	10.0	9.86	10.2	9.96	9.11	10.1	98.7	3.9
		生活污水	ND	100	78.9	84.1	80.5	85.7	79	87.6	82.6	4.5
		工业废水	ND	1000	898	840	952	903	905	900	90.0	4.0
7	荧蒽	地表水	ND	10.0	8.02	7.92	9.82	11.1	10.0	10.4	95.5	14
		海水	ND	10.0	10.6	10.3	10.3	10.8	10.0	10.5	104	2.6
		生活污水	ND	100	97.4	95.9	99.9	102	104	103	100	3.2
		工业废水	ND	1000	1024	1092	1014	1047	1093	1075	106	3.2
8	芘	地表水	ND	10.0	8.39	8.46	9.65	8.37	9.02	8.36	87.1	6.0
		海水	ND	10.0	9.14	9.32	9.25	9.77	9.13	9.74	93.9	3.1
		生活污水	ND	100	97.9	96.1	95	90.2	96.9	94.3	95.1	2.9
		工业废水	125	1000	840	966	905	929	923	989	80.0	5.6
9	苯并[a]蒽	地表水	ND	10.0	10.1	10.4	9.39	9.96	9.86	9.29	98.3	4.3
		海水	ND	10.0	9.84	9.58	9.54	9.51	9.54	9.55	95.9	1.3
		生活污水	ND	100	95.1	96.2	97.1	93	90.3	91.9	93.9	2.8
		工业废水	ND	1000	1103	1107	1089	1035	1137	1122	110	3.2

序号	化合物名称	样品类型	样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						加标回收率平均值 (%)	相对标准偏差 (%)
					1	2	3	4	5	6		
10	蒎	地表水	ND	10.0	8.64	8.40	10.6	10.1	10.5	10.5	97.9	10
		海水	ND	10.0	9.36	8.78	8.80	9.09	9.41	9.53	91.6	3.5
		生活污水	ND	100	91.0	92.2	93.1	96.0	91.5	92.0	92.6	1.9
		工业废水	ND	1000	939	955	937	948	956	952	94.8	0.9
11	苯并[b]蒎	地表水	ND	10.0	9.11	9.85	9.44	9.27	9.64	9.49	94.5	2.8
		海水	ND	10.0	10.5	10.1	9.8	10.8	10.2	10.3	103	3.6
		生活污水	ND	100	90.3	85.6	87.3	85.6	91.2	96.3	89.4	4.6
		工业废水	ND	1000	914	908	872	989	944	834	91.0	5.9
12	苯并[k]蒎	地表水	ND	10.0	8.30	7.89	9.25	9.59	9.29	9.95	90.4	8.7
		海水	ND	10.0	10.7	10.2	9.26	10.4	10.1	9.68	101	5.2
		生活污水	ND	100	80.5	83.8	85.2	86.2	82.4	85.0	83.9	2.5
		工业废水	ND	1000	929	925	901	996	943	806	91.7	6.8
13	苯并[a]蒎	地表水	ND	10.0	10.0	8.38	10.9	10.7	10.8	10.8	103	9.5
		海水	ND	10.0	8.70	8.03	8.40	8.42	9.05	8.53	85.2	4.0
		生活污水	ND	100	97.0	97.1	96.3	103	102	104	99.9	3.4
		工业废水	ND	1000	1074	1062	1004	1187	971	1166	108	8.0
14	茛并[1,2,3-cd]蒎	地表水	ND	10.0	8.10	7.46	9.07	8.96	9.54	9.74	88.1	9.9
		海水	ND	10.0	8.45	8.07	8.27	8.94	8.29	8.11	83.5	3.8
		生活污水	ND	100	86.2	82.8	82.4	87.5	88.5	81.4	84.8	3.5
		工业废水	ND	1000	818	927	799	969	990	973	91.3	9.2
15	二苯并[a,h]蒎	地表水	ND	10.0	7.31	8.06	8.3	8.55	9.33	9.37	84.9	9.3
		海水	ND	10.0	8.88	8.45	8.36	8.87	8.69	8.58	86.4	2.5
		生活污水	ND	100	84.3	86.3	94.0	92.0	93.3	87.4	89.6	4.5
		工业废水	ND	1000	861	995	874	1030	1001	1074	97.2	8.9
16	苯并[g,h,i]蒎	地表水	ND	10.0	7.58	7.15	8.40	9.17	9.16	8.65	83.5	10
		海水	ND	10.0	8.76	8.40	8.29	8.84	8.85	8.43	85.9	2.9
		生活污水	ND	100	82.5	85.6	90.4	87.4	84.1	81.7	85.3	3.8
		工业废水	ND	1000	865	961	822	996	1039	882	92.7	9.1

表 44 实际样品加标测定结果表（固相萃取法）

序号	化合物名称	样品类型	样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						加标回收率平均值 (%)	相对标准偏差 (%)
					1	2	3	4	5	6		
1	萘	地表水	ND	10.0	8.35	8.66	9.25	8.38	9.91	10.3	91.4	9.0
		海水	ND	10.0	8.30	9.68	8.53	7.29	9.30	10.9	90.0	14

序号	化合物名称	样品类型	样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						加标回收率平均值 (%)	相对标准偏差 (%)
					1	2	3	4	5	6		
		生活污水	ND	100	82.3	75.3	72.3	89.9	80.6	75.1	79.3	8.1
2	萘烯	地表水	ND	10.0	10.2	10.6	9.64	10.6	8.74	9.06	98.1	8.1
		海水	ND	10.0	10.2	9.61	10.6	10.3	10.4	7.45	97.6	12
		生活污水	ND	100	91.6	89.7	88.6	98.5	93.4	91.8	92.3	3.8
3	萘	地表水	ND	10.0	8.91	9.31	8.35	9.31	8.45	8.77	88.5	4.6
		海水	ND	10.0	10.7	10.4	11.9	10.5	11.1	12.4	112	7.3
		生活污水	ND	100	82.3	78.6	78.3	88.1	83.1	80.5	81.8	4.4
4	芴	地表水	ND	10.0	10.1	8.44	8.24	9.34	10.2	8.94	92.2	9.1
		海水	ND	10.0	9.01	8.82	10.7	9.07	10.0	12.2	99.5	13
		生活污水	ND	100	94.3	86.2	84.1	95.9	90.0	86.1	89.4	5.4
5	菲	地表水	ND	10.0	10.1	7.90	8.10	8.70	8.20	7.50	84.2	11
		海水	ND	10.0	8.39	8.60	10.4	8.83	9.57	10.5	93.8	9.8
		生活污水	ND	100	95.2	95.2	82.9	82.6	86.6	85.8	88.0	6.5
6	蒽	地表水	ND	10.0	9.61	9.11	9.41	9.41	8.28	9.01	91.4	5.2
		海水	ND	10.0	10.3	10.0	11.5	10.1	10.6	10.1	104	5.3
		生活污水	ND	100	96.2	91.3	91.2	100	94.2	93.9	94.4	3.5
7	荧蒽	地表水	ND	10.0	9.87	10.4	9.37	9.77	11.6	12.0	105	10
		海水	ND	10.0	11.5	11.1	11.7	12.1	11.6	11.3	115	2.9
		生活污水	ND	100	105	96.8	98.4	106	103	105	102	3.8
8	芘	地表水	ND	10.0	9.85	9.45	9.65	8.43	9.25	8.75	92.3	5.9
		海水	ND	10.0	8.90	8.61	10.5	9.26	9.14	11.8	97.1	13
		生活污水	ND	100	94.4	92.1	95.4	102.0	98.8	98.8	96.9	3.7
9	苯并[a]蒽	地表水	ND	10.0	10.5	10.3	11.5	10.1	11.8	10.7	108	6.3
		海水	ND	10.0	10.2	10.9	11.3	10.8	11.3	12.0	111	5.5
		生活污水	ND	100	105	101	104	109	108	108	106	3.0
10	蒎	地表水	ND	10.0	9.17	9.19	8.74	8.69	10.2	10.4	94.0	7.8
		海水	ND	10.0	10.3	10.6	10.4	10.2	10.1	10.6	104	2.0
		生活污水	ND	100	89.8	85.7	89.0	93.3	92.5	91.0	90.2	3.1
11	苯并[b]荧蒽	地表水	ND	10.0	9.48	8.68	8.24	7.75	8.64	8.66	85.8	6.7
		海水	ND	10.0	8.41	8.25	8.58	8.26	8.70	8.84	85.1	2.8
		生活污水	ND	100	89.7	89.1	88.3	82.8	82.3	81.8	85.7	4.4
12	苯并[k]荧蒽	地表水	ND	10.0	8.90	8.07	8.51	7.72	7.30	7.69	80.3	7.3
		海水	ND	10.0	7.92	8.15	9.06	8.42	8.92	9.48	86.6	6.9
		生活污水	ND	100	82.1	77.6	77.6	84.6	81.9	85.3	81.5	4.1
13	苯并[a]芘	地表水	ND	10.0	8.65	9.79	9.55	9.83	8.56	8.49	91.5	7.0
		海水	ND	10.0	10.4	10.2	10.7	10.5	11.0	11.2	107	3.7

序号	化合物名称	样品类型	样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						加标回收率平均值 (%)	相对标准偏差 (%)
					1	2	3	4	5	6		
		生活污水	ND	100	97.0	97.1	96.3	103	102	104	99.9	3.4
14	茚并 [1,2,3-c d]芘	地表水	ND	10.0	8.03	8.43	10.1	8.94	8.85	8.59	88.2	8.0
		海水	ND	10.0	7.61	7.59	8.33	7.93	8.29	8.74	80.8	5.6
		生活污水	ND	100	86.2	82.8	82.4	87.5	88.5	81.4	84.8	3.5
15	二苯并 [a,h]蒽	地表水	ND	10.0	8.61	8.69	9.46	8.63	8.82	8.45	87.8	4.1
		海水	ND	10.0	7.38	7.46	8.04	7.82	8.18	8.53	79.0	5.6
		生活污水	ND	100	87.3	83.6	84.0	86.1	90.4	91.2	87.1	3.7
16	苯并 [g,h,i] 芘	地表水	ND	10.0	8.87	8.19	8.33	8.79	8.91	8.71	86.3	3.5
		海水	ND	10.0	7.17	7.18	7.30	7.41	7.44	8.06	74.2	4.5
		生活污水	ND	100	85.5	84.3	84.4	87.8	88.2	80.2	85.1	3.4

5.14 本方法和《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》(HJ 478-2009)的方法比对

本方法和 HJ 478-2009 的前处理方法基本一致，只是检测原理存在差异，方法的编制说明给出的空白加标和实际样品加标均能获得较为理想的精密度和准确度结果，但是，实际样品加标并不能完全考察复杂基质对测定结果的干扰。

为测定两种方法的的可比性，采用本方法和 HJ 478-2009 的方法对同一工业废水样品进行测试，采用液液萃取法分别平行测试 6 次。采用 HJ 478-2009 方法紫外检测器测定 16 种多环芳烃，与本方法相比，结果普遍偏高；采用 HJ 478-2009 方法荧光检测器可以测定除蒽烯以外的 15 种多环芳烃，与本方法相比，多数组分测定结果偏高，但差距小于紫外检测器法。配对 *t* 检验结果表明，本方法与 HJ 478-2009 方法紫外检测器法只有蒽测定结果无显著性差异，本方法与 HJ 478-2009 荧光检测器法相比，菲、荧蒽、芘、茚并[1,2,3-*cd*]芘测定结果无显著性差异。综合考虑液相色谱法和质谱法的检测原理，以及液相色谱法结果普遍偏高的情况，推测主要原因是液相色谱法抗干扰能力差，容易受到干扰，导致假阳性增强；HJ 478-2009 方法中的两种检测方法相比，荧光检测器选择性更好，测定 15 种多环芳烃好于紫外检测器，但也有 5 种组分测定结果与本方法差异非常大。由于不同水样中干扰物差异较大，对测定结果的影响也完全不同，本次样品为工业废水，基质较复杂，干扰物很多，因此本次测定结果的差异并不能代表其他水质样品的差异。但是，由于本方法为保留时间和化合物特征离子定性定量，抗干扰能力更强，结果的可靠性更好。具体结果详见表 45、表 46。

表 45 本方法与 HJ 478-2009 实际样品方法比对结果

序号	化合物名称	分析方法	平行测试 6 次结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6		
1	萘	本方法	4296	4561	4614	4738	4661	4678	4591	3.4

序号	化合物名称	分析方法	平行测试 6 次结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6		
		HJ 478-2009 (紫外)	14837	14449	13779	12707	14689	15280	14290	6.4
		HJ 478-2009 (荧光)	15115	15781	13992	14993	14997	15586	15077	4.1
2	茈萜	本方法	21.7	24.0	24.3	19.8	26.3	26.6	24	11.1
		HJ 478-2009 (紫外)	2269	2364	2141	2256	2260	2345	2273	3.5
		HJ 478-2009 (荧光)	—	—	—	—	—	—	—	—
3	茈	本方法	582	659	677	548	664	675	634	8.7
		HJ 478-2009 (紫外)	1475	1545	1337	1460	1455	1470	1457	4.6
		HJ 478-2009 (荧光)	937	938	825	913	889	905	901	4.6
4	芴	本方法	553	695	646	522	639	643	616	10.6
		HJ 478-2009 (紫外)	420	478	441	465	458	476	456	4.9
		HJ 478-2009 (荧光)	826	860	753	818	818	845	820	4.5
5	菲	本方法	852	875	927	924	926	866	895	3.8
		HJ 478-2009 (紫外)	912	1021	967	962	993	1010	977	4.0
		HJ 478-2009 (荧光)	934	991	876	927	1021	981	955	5.5
6	蒽	本方法	308	327	342	345	348	351	337	4.9
		HJ 478-2009 (紫外)	404	447	437	413	438	438	430	3.9
		HJ 478-2009 (荧光)	122	116	133	113	142	115	124	9.4
7	荧蒽	本方法	82.9	87.3	101	101	100	94.9	94.5	8.2
		HJ 478-2009 (紫外)	106	132	105	140	135	140	126	13.0
		HJ 478-2009 (荧光)	99.5	102	94.0	98.6	99.4	103	99.4	3.2
8	芘	本方法	114	127	132	135	144	149	133	9.3
		HJ 478-2009 (紫外)	1286	1298	1186	1211	1216	1270	1244	3.7
		HJ 478-2009 (荧光)	138	152	132	138	138	144	140	4.9

序号	化合物名称	分析方法	平行测试 6 次结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6		
9	苯并[a] 蒽	本方法	15.7	16.6	16.8	16.4	16.0	15.4	16.1	3.4
		HJ 478-2009 (紫外)	24.6	18.8	22.6	25.9	27.3	29.1	24.7	14.8
		HJ 478-2009 (荧光)	13.6	14.2	12.6	12.9	12.6	13.3	13.2	4.8
10	蒽	本方法	15.6	16.3	12.2	17.1	15.5	15.3	15.3	10.9
		HJ 478-2009 (紫外)	17.1	18.0	23.5	20.7	16.0	22.3	19.6	15.4
		HJ 478-2009 (荧光)	8.39	8.05	5.49	5.54	5.29	5.38	6.35	22.8
11	苯并[b] 荧蒽	本方法	6.4	6.4	5.9	5.9	4.8	5.3	5.8	10.9
		HJ 478-2009 (紫外)	21.1	16.7	20.8	26.7	23.6	22.0	21.8	15.2
		HJ 478-2009 (荧光)	26.61	19.84	19.40	22.85	24.84	25.18	23.1	12.8
12	苯并[k] 荧蒽	本方法	3.0	2.0	2.2	2.6	3.0	2.4	2.5	16.3
		HJ 478-2009 (紫外)	31.6	28.0	18.0	23.6	32.0	29.2	27.1	19.9
		HJ 478-2009 (荧光)	1.76	1.70	1.57	1.64	1.58	1.73	1.66	4.8
13	苯并[a] 芘	本方法	7.8	6.9	7.4	6.7	6.6	6.0	6.9	9.2
		HJ 478-2009 (紫外)	37.0	33.2	34.4	40.2	32.5	36.5	35.6	8.0
		HJ 478-2009 (荧光)	12.5	12.7	11.7	12.4	11.7	13.3	12.4	5.0
14	茚并 [1,2,3-c d]芘	本方法	4.5	4.3	4.1	4.6	4.1	4.4	4.3	4.8
		HJ 478-2009 (紫外)	16.1	18.0	17.3	16.7	19.6	20.9	18.1	10.1
		HJ 478-2009 (荧光)	5.21	5.03	4.73	4.16	4.40	5.34	4.81	9.7
15	二苯并 [a,h]蒽	本方法	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		HJ 478-2009 (紫外)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		HJ 478-2009 (荧光)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
16	苯并 [g,h,i] 芘	本方法	5.1	5.5	5.5	4.0	4.1	4.2	4.7	15.0
		HJ 478-2009 (紫外)	15.6	12.1	15.2	12.8	15.7	11.5	13.8	13.7
		HJ 478-2009	3.34	3.93	3.14	3.53	3.05	3.77	3.46	10.1

序号	化合物名称	分析方法	平行测试 6 次结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6		
		(荧光)								

表 46 本方法与 HJ 478-2009 方法的差异性检验结果

序号	化合物名称	不同方法测定结果均值			本方法和下列方法的显著性差异	
		本方法	HJ 478-2009 (紫外)	HJ 478-2009 (荧光)	HJ 478-2009 (紫外)	HJ 478-2009 (荧光)
1	萘	4591	14290	15077	有差异	有差异
2	芴烯	24	2273	无响应	有差异	—
3	芴	634	1457	901	有差异	有差异
4	芴	616	456	820	有差异	有差异
5	菲	895	977	955	有差异	无差异
6	蒽	337	430	124	有差异	有差异
7	荧蒽	94.5	126	99.4	有差异	无差异
8	芘	133	1244	140	有差异	无差异
9	苯并[a]蒽	16.1	24.7	13.2	有差异	有差异
10	蒾	15.3	19.6	6.35	无差异	有差异
11	苯并[b]荧蒽	5.8	21.8	23.1	有差异	有差异
12	苯并[k]荧蒽	2.5	27.1	1.66	有差异	有差异
13	苯并[a]芘	6.9	35.6	12.4	有差异	有差异
14	茚并[1,2,3-cd]芘	4.3	18.1	4.81	有差异	无差异
15	二苯并[a,h]蒽	—	—	—	—	—
16	苯并[g,h,i]芘	4.7	13.8	3.46	有差异	有差异

5.15 固相萃取柱法和固相萃取膜法方法比对

在方法验证过程中，4 家实验室采用的固相萃取膜法进行测定，2 家实验室采用固相萃取柱法进行测定。表 47 为固相萃取柱法、膜法实际样品加标测定结果均值比对，由表中可知 16 种多环芳烃柱法、膜法实际样品测定结果相对偏差均≤10%。

表 47 固相萃取柱法、膜法实际样品加标结果比对

序号	化合物名称	地表水加标 10.0 ng/L 测定结果			海水加标 10.0 ng/L 测定结果			生活污水加标 100 ng/L 测定结果		
		柱法	膜法	相对偏差 (%)	柱法	膜法	相对偏差 (%)	柱法	膜法	相对偏差 (%)
1	萘	8.78	7.43	-8.3	7.89	9.28	8.1	80.9	69.8	-7.4

序号	化合物名称	地表水加标 10.0 ng/L 测定结果			海水加标 10.0 ng/L 测定结果			生活污水加标 100 ng/L 测定结果		
		柱法	膜法	相对偏差 (%)	柱法	膜法	相对偏差 (%)	柱法	膜法	相对偏差 (%)
2	萘烯	9.08	9.06	-0.11	10.1	10.1	0	83.8	85.7	1.2
3	萘	9.48	9.39	-0.50	8.26	101	10	77.8	80.0	1.4
4	芴	9.16	9.59	2.3	9.38	9.46	0.46	84.4	85.5	0.65
5	菲	8.71	8.52	-1.1	8.20	9.02	4.8	85.8	83.8	-1.2
6	蒽	9.54	9.32	-1.2	10.8	10.7	-0.16	87.2	86.1	-0.63
7	荧蒽	9.70	9.70	0	10.8	11.3	2.3	95.0	99.0	2.1
8	芘	10.7	9.81	-4.3	8.68	9.20	2.9	91.5	90.5	-0.56
9	苯并[a]蒽	10.6	11.0	1.7	10.8	10.7	-0.35	98.0	110	5.5
10	蒎	8.60	9.06	2.6	10.6	8.88	-8.6	84.8	85.0	0.12
11	苯并[b]荧蒽	8.60	9.08	2.7	9.03	8.48	-3.2	83.6	101	9.3
12	苯并[k]荧蒽	8.83	8.43	-2.3	8.28	7.74	-3.3	88.8	87.0	-1.1
13	苯并[a]芘	9.02	9.60	3.1	10.3	9.00	-6.7	84.8	88.8	2.3
14	茚并[1,2,3-cd]芘	7.77	9.50	10	7.80	8.10	1.9	76.4	92.9	9.7
15	二苯并[a,h]蒽	7.75	8.50	4.6	7.57	6.97	-4.1	86.9	85.2	-0.94
16	苯并[g,h,i]花	7.59	9.02	8.6	6.94	6.84	-0.78	76.0	83.9	5.0

5.16 C18 固相萃取柱和其他填料固相萃取柱方法比对

表 48 为 C18 固相萃取柱和聚苯乙烯-二乙烯基苯球形高分子共聚物填料固相萃取柱实际样品加标测定结果均值比对，由表中可知 16 种多环芳烃柱法实际样品测定结果相对偏差均≤20%。

表 48 不同填料固相萃取柱实际样品加标结果比对

序号	化合物名称	地表水加标 10.0 ng/L 测定结果			海水加标 10.0 ng/L 测定结果			生活污水加标 100 ng/L 测定结果		
		C18 柱	共聚物填料柱	相对偏差 (%)	C18 柱	共聚物填料柱	相对偏差 (%)	C18 柱	共聚物填料柱	相对偏差 (%)
1	萘	8.18	9.39	6.9	8.37	7.41	-6.1	77.3	84.5	4.4
2	萘烯	9.88	8.27	-8.9	9.97	10.2	1.1	74.6	92.9	11
3	萘	9.72	9.25	-2.5	7.97	8.56	3.6	75.2	80.4	3.3
4	芴	9.48	8.85	-3.4	9.22	9.53	1.7	79.8	89.0	5.5
5	菲	8.84	8.58	-1.5	7.96	8.45	3.0	84.2	87.3	1.8
6	蒽	8.99	10.1	5.8	10.3	11.2	4.2	78.8	95.6	9.6
7	荧蒽	9.46	9.94	2.5	10.7	11.0	1.4	86.0	104	9.5
8	芘	10.1	11.3	5.6	8.44	8.93	2.8	85.4	97.6	6.7

序号	化合物名称	地表水加标 10.0 ng/L 测定结果			海水加标 10.0 ng/L 测定结果			生活污水加标 100 ng/L 测定结果		
		C18 柱	共聚物填料柱	相对偏差 (%)	C18 柱	共聚物填料柱	相对偏差 (%)	C18 柱	共聚物填料柱	相对偏差 (%)
9	苯并[a]蒽	8.42	12.4	19	10.2	11.3	5.1	84.0	112	14
10	蒽	8.14	9.06	5.3	10.6	10.5	-0.47	82.7	87.0	2.5
11	苯并[b]荧蒽	9.14	8.06	-6.3	10.2	7.86	-13	86.6	80.6	-3.6
12	苯并[k]荧蒽	9.18	8.48	-4.0	9.00	7.56	-8.7	84.7	92.9	4.6
13	苯并[a]芘	8.63	9.42	4.4	10.2	10.4	0.97	77.3	92.4	8.9
14	茚并[1,2,3-cd]芘	7.80	7.74	-0.39	8.54	7.05	-9.6	76.4	76.4	0
15	二苯并[a,h]蒽	7.72	7.78	0.39	7.88	7.26	-4.1	86.6	87.1	0.29
16	苯并[g,h,i]芘	7.86	7.32	-3.6	7.36	6.53	-6.0	75.2	76.7	0.99

6 方法验证

6.1 方法验证方案

(1) 验证单位及人员情况

参加验证的实验室及验证人员情况见表 49。

表 49 参加验证单位及验证人员一览表

单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
辽宁省生态环境监测中心	付 毓	女	34	工程师	食品科学与工程	10 年
辽宁省大连生态环境监测中心	杨 萌	男	37	工程师	环境科学	5
	李振国	男	46	高级工程师	化学工程	16
	李长虹	男	32	工程师	应用化学	5
	刘秀洋	男	34	工程师	环境科学	9
辽宁省鞍山生态环境监测中心	丁 岚	女	33	工程师	环境科学	10
辽宁省辽阳生态环境监测中心	曾 淼	女	36	工程师	有色金属冶金	4
	李 承	男	36	高级工程师	应用化学	8
	单程楠	女	35	工程师	环境工程	7
吉林省吉林生态环境监测中心	张 爽	男	31	工程师	化学	4
	邓宇杰	女	46	高级工程师	环境工程	21
黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心	陈 莹	女	33	工程师	无机化学	5
	王伟华	女	39	高级工程师	有机化学	10

(2) 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,组织6家实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证方案,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位按要求完成方法验证报告。验证内容包括:

a) 检出限和测定下限的确定方法

每个实验室按照样品分析的全部步骤分别对空白样品(取样量1.0 L,浓缩体积1.0 ml)、空白加标浓度为10.0 ng/L(取样量1.0 L,浓缩体积1.0 ml)、2.5 ng/L(取样量2.0 L,浓缩体积0.5 ml)的样品进行7次平行测定。7次平行测定的标准偏差与99%置信水平的 t_f 值之积为方法检出限,四倍检出限为目标物的测定下限。最终方法的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。

b) 方法精密度的确定方法

每个实验室按照样品分析的全部步骤分别对空白加标浓度为20.0 ng/L、200 ng/L、500 ng/L(均为取样量1.0 L,浓缩体积1.0 ml)的样品平行测定6次,分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析,计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

c) 方法准确度的确定方法

每个实验室按照样品分析的全部步骤分别测定加标浓度为10.0 ng/L、10.0 ng/L、100 ng/L、1000 ng/L(取样量分别为1.0 L, 1.0 L, 1.0 L, 100 ml,浓缩体积均为1.0 ml)的地表水、海水、生活污水、工业废水(炼油废水)样品,平行测定6次,分别计算每个样品各组分的平均值和加标回收率。固相萃取法不进行工业废水实际样品加标验证。编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析,计算加标回收率的均值及变动范围。

6.2 方法验证过程

6.2.1 验证工作过程

组织验证实验室开会,详细介绍方法过程,以及方法验证方案的主要内容,对个别实验室人员进行培训;发放验证统一样品,开展协作验证;汇总实验数据,给出验证结论。

6.2.2 结论

6.2.2.1 检出限和测定下限

液液萃取法:按照样品分析的全部步骤,由于空白中能够检测到萘、芴、菲三种化合物,因此,采用空白样品进行萘、芴、菲检出限的计算,结果分别为22 ng/L、6.0 ng/L和19 ng/L,测定下限为88 ng/L、24.0 ng/L和76 ng/L;空白含量较高,加标后浓度不适合计算检出限,而芴的空白含量较低加标后浓度还可计算检出限,因此除萘、菲外的14种多环芳烃类化合物采用空白加标10.0 ng/L的样品进行检出限的计算,结果为1.8 ng/L~4.8 ng/L,测定下限为7.2 ng/L~19.2 ng/L,芴最终采用利用空白测定的检出限和测定下限;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]芘采用空白加标2.5 ng/L(取样量2.0

L, 定容至0.5 ml)的样品进行检出限的计算, 结果为0.7 ng/L~0.9 ng/L, 测定下限为2.8 ng/L~3.6 ng/L。

固相萃取法: 按照样品分析的全部步骤萘、芴、菲采用空白样品进行检出限的计算, 结果分别为20 ng/L、6.3 ng/L和12 ng/L, 测定下限为80 ng/L、25.2 ng/L和48 ng/L; 除萘、菲外的14种多环芳烃类化合物采用空白加标10.0 ng/L的样品进行检出限的计算, 结果为2.2 ng/L~4.4 ng/L, 测定下限为8.8 ng/L~17.6 ng/L; 苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘采用空白加标2.5 ng/L (取样量2.0 L, 定容至0.5 ml) 的样品进行检出限的计算, 结果为0.7 ng/L~0.9 ng/L, 测定下限为2.8 ng/L~3.6 ng/L, 其他组分浓缩过程回收率偏低, 不适合于采用该方法测定, 不计算检出限。详见表50、51。

表 50 方法检出限和测定下限 (液液萃取法)

序号	化合物名称	空白取样体积 1.0 L, 定容体积 1.0 ml		空白加标 10.0 ng/L, 取样体积 1.0 L, 定容体积 1.0 ml		空白加标 2.5 ng/L, 取样体积 2.0 L, 定容体积 0.5 ml	
		方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)	方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)	方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)
1	萘	22	88	不适用	不适用	不适用	不适用
2	芴烯	未检出	未检出	2.4	9.6	不适用	不适用
3	芴	未检出	未检出	2.8	11.2	不适用	不适用
4	芴	6.0	24.0	4.8	19.2	不适用	不适用
5	菲	19	76	不适用	不适用	不适用	不适用
6	蒽	未检出	未检出	2.4	9.6	不适用	不适用
7	荧蒹	未检出	未检出	2.8	11.2	不适用	不适用
8	芘	未检出	未检出	2.1	8.4	不适用	不适用
9	苯并[a]蒽	未检出	未检出	2.8	11.2	不适用	不适用
10	蒽	未检出	未检出	2.9	11.6	不适用	不适用
11	苯并[b]荧蒹	未检出	未检出	3.6	14.4	0.8	3.2
12	苯并[k]荧蒹	未检出	未检出	1.8	7.2	0.8	3.2
13	苯并[a]芘	未检出	未检出	2.5	10.0	0.7	2.8
14	茚并[1,2,3-cd]芘	未检出	未检出	3.8	15.2	0.9	3.6
15	二苯并[a,h]蒽	未检出	未检出	3.8	15.2	0.9	3.6
16	苯并[g,h,i]芘	未检出	未检出	3.7	14.8	0.9	3.6

表 51 方法检出限和测定下限（固相萃取法）

序号	化合物名称	空白取样体积 1.0 L, 定容体积 1.0 ml		空白加标 10.0 ng/L, 取样体积 1.0 L, 定容体积 1.0 ml		空白加标 2.5 ng/L, 取样体积 2.0 L, 定容体积 0.5 ml	
		方法检出限	方法测定下限	方法检出限	方法测定下限	方法检出限	方法测定下限
1	萘	20	80	不适用	不适用	不适用	不适用
2	蒽烯	未检出	未检出	3.0	12.0	不适用	不适用
3	蒽	未检出	未检出	2.9	11.6	不适用	不适用
4	芴	6.3	25.2	3.8	15.2	不适用	不适用
5	菲	12	48	不适用	不适用	不适用	不适用
6	蒽	未检出	未检出	2.2	8.8	不适用	不适用
7	荧蒽	未检出	未检出	3.2	12.8	不适用	不适用
8	芘	未检出	未检出	3.2	12.8	不适用	不适用
9	苯并[a]蒽	未检出	未检出	2.4	9.6	不适用	不适用
10	蒽	未检出	未检出	4.4	17.6	不适用	不适用
11	苯并[b]荧蒽	未检出	未检出	2.6	10.4	0.8	3.2
12	苯并[k]荧蒽	未检出	未检出	4.1	16.4	0.7	2.8
13	苯并[a]芘	未检出	未检出	2.9	11.6	0.8	3.2
14	茚并[1,2,3-cd]芘	未检出	未检出	2.4	9.6	0.8	3.2
15	二苯并[a,h]蒽	未检出	未检出	3.2	12.4	0.8	3.2
16	苯并[g,h,i]花	未检出	未检出	4.1	16.4	0.9	3.6

注：表 50、51 中芴的最终检出限和测定下限为阴影部分结果。

6.2.2.2 方法精密度

6个实验室分别测定空白加标20.0 ng/L、200 ng/L和500 ng/L的样品，各实验室每个水平按照样品分析全过程平行测定6次，计算方法精密度。液液萃取法实验室内相对标准偏差分别为：0.82%~18%，0.40%~9.5%，0.70%~11%；实验室间相对标准偏差分别为：4.8%~12%，3.9%~11%，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，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，76.3 ng/L~147.0 ng/L。固相萃取法实验室内相对标准偏差分别为：1.2%~11%，0.87%~12%，0.45%~8.9%；实验室间相对标准偏差分别为：7.2%~12%，7.1%~12%，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，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，78.4 ng/L~162.2 ng/L。详见表52、53。

表 52 方法精密度验证结果（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	17.3	4.3~15	8.5	4.7	5.9
	200	176	0.97~5.9	7.6	17.0	40.3
	500	438	1.1~5.3	6.4	37.0	85.3
蒽烯	20	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	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	0.89~5.4	8.7	31.2	111
芴	20	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	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	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	0.82~5.5	8.5	39.0	116
荧蒽	20	18.4	1.4~8.0	10	2.7	5.8
	200	192	0.88~8.3	11	23.7	62.9
	500	463	1.7~5.0	7.5	41.1	104
芘	20	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	19.8	0.82~9.6	9.4	2.9	5.9
	200	188	0.40~4.0	10	15.1	55.6
	500	463	0.70~5.6	5.1	41.4	76.3
蒽	20	17.8	0.93~5.9	8.5	1.6	4.5
	200	185	0.60~3.4	4.5	11.4	25.5
	500	450	1.7~5.3	6.3	38.0	86.9
苯并[b]荧蒽	20	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[k]荧蒽	20	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

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[a]芘	20	18.6	1.4~9.2	4.8	3.0	3.7
	200	192	0.68~4.5	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	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	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	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 53 方法精密度验证结果（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	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	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
蒹	20	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	17.3	1.8~6.4	11	2.3	5.9
	200	177	3.3~12	12	33.3	67.6
	500	416	0.88~4.7	11	38.0	137
菲	20	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
蒽	20	18.7	2.5~5.9	8.4	2.1	4.8
	200	185	0.87~10	7.4	29.4	46.8
	500	453	1.2~3.7	13	31.8	162
荧蒽	20	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	18.8	2.9~6.9	11	2.6	6.2

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)
	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	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	0.45~2.8	10	31.6	140
蒽	20	18.4	2.0~5.9	9.7	2.0	5.3
	200	181	1.5~3.9	8.1	14.8	43.1
	500	442	0.66~3.0	8.4	28.4	107
苯并[b]荧蒽	20	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	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	0.97~6.7	7.5	51.4	111
苯并[a]芘	20	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	18.7	3.5~8.8	12	3.1	6.9
	200	178	2.1~8.5	10	25.5	54.7
	500	513	0.91~3.8	7.0	44.5	109
二苯并[a,h] 蒽	20	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	0.45~3.8	10	36.8	137
苯并[g,h,i] 芘	20	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

6.2.2.3 方法准确度

6个实验室对地表水、海水、生活污水和工业废水实际水体和基体加标进行分析测定，加标浓度依次为10.0 ng/L、10.0 ng/L、100 ng/L和1000 ng/L。其中工业废水加标是取100 ml水样，浓缩定容至1.0 ml，其他均为取样1.0 L，浓缩定容至1.0 ml。液液萃取法：地表水加标回收率范围为67.4%~105%；海水加标回收率范围为72.1%~112%；生活污水加标回收率范围为：71.7%~112%；工业废水加标回收率范围为73.0%~119%。固相萃取法：地表水加标回收率范围为71.7%~113%；海水加标回收率范围为65.3%~120%；生活污水加标回收率范围为：66.8%~118%。详见表54、55。

表 54 准确度验证结果（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 $\bar{P} \pm 3 S_p$ (%)
萘	地表水	ND	10	72.6~89.0	82.2 ± 21.3
	海水	ND	10	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	69.3~87.0	80.5 ± 21.6
	海水	ND	10	86.2~103	95.9 ± 21.3
	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
萘	地表水	ND	10	78.9~98.8	90.0 ± 24.6
	海水	ND	10	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	76.7~104	89.6 ± 31.5
	海水	ND	10	92.5~109	105 ± 18.9
	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
菲	地表水	ND	10	72.4~98.7	87.5 ± 28.5
	海水	ND	10	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	69.9~98.2	87.2 ± 31.2
	海水	ND	10	94.9~103	98.8 ± 8.4
	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	84.7~102	94.9 ± 19.8
	海水	ND	10	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	84.8~101	90.8 ± 19.5
	海水	ND	10	76.0~87.4	82.6 ± 13.8
	生活污水	ND	100	84.7~99.4	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	74.2~105	91.0 ± 31.8
	海水	ND	10	103~109	104 ± 7.2
	生活污水	ND	100	79.1~98.3	91.0 ± 30.0
	工业废水	ND	1000	89.3~119	104 ± 37.2
蒽	地表水	ND	10	88.7~105	95.5 ± 18.0
	海水	ND	10	78.2~90.7	85.7 ± 12.6

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 $\bar{P} \pm 3 S_p$ (%)
	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 蒽	地表水	ND	10	90.4~101	94.4±11.4
	海水	ND	10	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]荧蒽	地表水	ND	10	82.0~102	89.6±22.8
	海水	ND	10	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	72.2~99.5	89.2±27.6
	海水	ND	10	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	79.3~102	88.8±25.8
	海水	ND	10	80.9~100	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] 蒽	地表水	ND	10	67.4~101	86.7±33.9
	海水	ND	10	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] 芘	地表水	ND	10	71.5~97.8	87.3±28.5
	海水	ND	10	76.2~92.8	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 55 准确度验证结果（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 $\bar{P} \pm 3S_p$ (%)
萘	地表水	ND	10	72.6~93.9	78.8±18.3
	海水	ND	10	74.1~104	88.2±35.1
	生活污水	ND	100	66.8~84.5	73.5±19.8
苊烯	地表水	ND	10	79.7~102	90.6±29.4
	海水	ND	10	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	87.0~101	94.2±17.7
	海水	ND	10	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	76.3~107	94.5±33.3
	海水	ND	10	89.1~98.8	94.4±12.0
	生活污水	ND	100	72.7~99.5	85.1±27.0
菲	地表水	ND	10	75.4~91.7	85.9±16.8
	海水	ND	10	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	84.8~102	93.9±23.4
	海水	ND	10	99.6~112	102±15.0
	生活污水	ND	100	76.4~93.6	86.5±23.1
荧蒽	地表水	ND	10	84.1~106	97.0±21.9
	海水	ND	10	107~120	112±15.9
	生活污水	ND	100	83.9~111	97.7±33.9
芘	地表水	ND	10	86.5~113	101±27.9
	海水	ND	10	84.4~96.6	90.3±12.9
	生活污水	ND	100	85.4~101	90.8±20.1
苯并[a]蒽	地表水	ND	10	89.0~124	107±31.2
	海水	ND	10	102~113	107±12.0
	生活污水	ND	100	84.0~118	106±36.3
蒽	地表水	ND	10	74.4~102	89.1±33.0
	海水	ND	10	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	76.3~105	89.2±30.6
	海水	ND	10	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	75.6~91.8	85.7±18.6
	海水	ND	10	74.6~90.0	79.2±16.8
	生活污水	ND	100	74.9~101	87.6±27.6
苯并[a]芘	地表水	ND	10	86.3~105	94.1±19.8
	海水	ND	10	84.5~104	94.3±22.2

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 $\bar{P} \pm 3S_p$ (%)
	生活污水	ND	100	77.3~99.4	87.5±24.3
茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	地表水	ND	10	77.4~98.5	89.2±28.8
	海水	ND	10	70.5~85.4	79.9±16.5
	生活污水	ND	100	76.4~98.6	87.4±27.3
二苯并[<i>a,h</i>]蒽	地表水	ND	10	71.7~96.0	82.5±27.9
	海水	ND	10	67.4~78.8	71.7±11.7
	生活污水	ND	100	75.3~93.3	85.8±17.7
苯并[<i>g,h,i</i>]芘	地表水	ND	10	73.2~98.8	85.4±31.8
	海水	ND	10	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

6.2.3 《方法验证报告》见附一。

7 与开题报告的差异说明

技术路线基本无变化，只是为满足苯并[*a*]芘的环境质量要求，降低了标准曲线的第一点浓度和最高点浓度，在测定苯并[*a*]芘时提高了取样体积和降低浓缩体积，并通过方法验证给出了1组高沸点多环芳烃的检出限和测定下限。另外，参考ISO 28540:2011和BS EN 16691:2015取消了对气相色谱-质谱仪的DFTPP仪器检查要求。

8 标准实施建议

9 标准征求意见情况

10 参考文献

- [1] 王连生, 邹惠仙, 韩朔睽. 多环芳烃分析技术[M]. 南京: 南京大学出版社, 1988.
- [2] Betts, K. S. Secondhand suspicions: breast cancer and passive smoking [J]. Environmental Health Perspectives, 2007,115(3):A136-A143.
- [3] 惠秀娟. 环境毒理学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [4] Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water by liquid-liquid

- extraction and HPLC with coupled ultraviolet and fluorescence detection :EPA Method 550[S/OL].July1990.<http://down/foodmate.net/standard/sort/13/29351.html>.
- [5] Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water by liquid-solid extraction and HPLC with coupled ultraviolet and fluorescence detection :EPA Method 550.1[S/OL] :July 1990. <http://www.stdlibrary.com/p-521706.html>.
- [6] Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater method 610-polycyclic aromatic hydrocarbons[S/OL]. <https://www.doc88.com/p-667159214601.html>.
- [7] Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry Revision 2.2—EPA EMSL-Ci : EPA Method 525.1[S/OL] :May 1991. <http://www.stdlibrary.com/d-498370.html>.
- [8] Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater method 625—base/neutrals and acids[S/OL]. <https://wenku.baidu.com/view/63dfc7c758f5f61fb7366630.html>.
- [9] Polynuclear aromatic hydrocarbons: EPA Method 8310[S/OL]: September 1986. <https://wenku.baidu.com/view/c3238d0a79563c1ec5da719d.html>
- [11] Water quality-Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons(PAH) in water by HPLC with fluorescence detection after liquid-liquid extraction: ISO 17993:2002(E) [S/OL]. [2002-08-15]. <http://www.doc88.com/p-8495041306339.html>.
- [12] Water quality — Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water — Method using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS) :ISO 28540:2011[S/OL]. [2011-08-01]. <http://www.doc88.com/p-7088890560144.html>.
- [13] Water quality-Determination of selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in whole water samples-Method using solid phase extraction (SPE) with SPE-disk combined with gas chromatography mass spectrometry:BS EN 16691:2015[S/OL]. [2015-09-30].<https://www.antpedia.com/standard/7108740.html>.
- [14] 国家环境保护局科技标准司.水环境监测方法标准: HJ 478-2009[S/OL].北京: 中国环境科学出版社, 2009[2009-11-1].<http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/200910/W020111114526878497793.pdf>.
- [15] 刘志超, 胡霞林, 刘景富.一次性固相微萃取-高效液相色谱法测定环境水样中的 3 种多环芳烃[J].色谱, 2010,28 (5) 513-516.
- [16] 国家环境保护局科技标准司.大气环境监测方法标准: HJ 646-2013[S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013[2013-9-1].<http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/201306/w02013060855523210414.pdf>.
- [17] 周晓.青岛近岸海水中多环芳烃的测定[D/OL].青岛: 中国海洋大学, 2006.
- [18] 韩景超.上海市河网中多环芳烃赋存水平及其面源污染特征[D/OL].上海: 华东师范大学,

2013.

- [19] Li G C,Xia X H,Yang Z F.Distribution and sources of Polycyclic aromatic hydrocarbon in the middle and lower reaches of the Yellow River,China[J].Environment Pollution,2006,144:985-993.
- [20] Shi Z,Tao S,Pan B.Contamination of rivers in Tianjin,China by Polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environment Pollution, 2005,134:97-111.
- [21] 曹治国,刘静玲,王雪梅等. 漳卫南运河地表水中溶解态多环芳烃的污染特征、风险评价与来源辨析[J].环境科学学报, 2010,30(2):254-260.
- [22] 曹治国,刘静玲,栾云等. 滦河流域多环芳烃的污染特征、风险评价与来源辨析[J]. 环境科学学报, 2010,30(2):246-253.

附件

方法验证报告

方法名称： 水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

项目承担单位： 辽宁省沈阳生态环境监测中心

验证单位： 辽宁省生态环境监测中心、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、
吉林省吉林生态环境监测中心、黑龙江省哈尔滨生态环境监测
中心

项目负责人及职称： 祝琳琳（高级工程师）

通讯地址及电话： 沈阳市浑南区全运三路 98 号 电话： 13909826795

报告编写人及职称： 祝琳琳（高级工程师）

报告日期： 2018 年 12 月 24 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168)的规定,《水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》组织6家有资质的实验室进行验证。其中实验室1为辽宁省生态环境监测中心,实验室2为辽宁省大连生态环境监测中心,实验室3为辽宁省鞍山生态环境监测中心,实验室4为辽宁省辽阳生态环境监测中心,实验室5为吉林省吉林生态环境监测中心,实验室6为黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心。

附表1-1-1、附表1-1-2和附表1-1-3分别为《水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》验证实验室基本情况。

附表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析 工作年限	所在单位名称
付 毓	女	34	工程师	食品科学与工程	10	辽宁省生态环境监测中心
杨 萌	男	37	工程师	环境科学	5	辽宁省大连生态环境监测中心
李振国	男	46	高级工程师	化学工程	16	辽宁省大连生态环境监测中心
李长虹	男	32	工程师	应用化学	5	辽宁省大连生态环境监测中心
刘秀洋	男	34	工程师	环境科学	9	辽宁省大连生态环境监测中心
丁 岚	女	33	工程师	环境科学	10	辽宁省鞍山生态环境监测中心
曾 淼	女	36	工程师	有色金属冶金	4	辽宁省辽阳生态环境监测中心
李 承	男	36	高级工程师	应用化学	8	辽宁省辽阳生态环境监测中心
单程楠	女	35	工程师	环境工程	7	辽宁省辽阳生态环境监测中心
张 爽	男	31	工程师	化学	4	吉林省吉林生态环境监测中心
邓宇杰	女	46	高级工程师	环境工程	21	吉林省吉林生态环境监测中心
陈 莹	女	33	工程师	无机化学	5	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心
王伟华	女	39	高级工程师	有机化学	10	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

附表 1-1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	方法验证单位名称
气相色谱-质谱仪	Agilent GCMS 5975	US55131925	良好	辽宁省生态环境监测中心
固相萃取装置	SPE-DEX	1512623182	良好	
浓缩装置	G3	111211925	良好	
气相色谱-质谱仪	Agilent7890A/5975C	US73337277 CN10739102	良好	辽宁省大连生态环境监测中心
固相萃取装置	CNW Technologies GmbH		良好	
浓缩装置	BiotageTurboVap II	TV1419N20420	良好	
气相色谱-质谱仪	TRACE1300/ISQ	712001064/ISQ130229	良好	辽宁省鞍山生态环境监测中心
固相萃取装置	AUTO SPR-03D	11230001	良好	
浓缩装置	KL512 氮吹仪	061301	良好	
气相色谱-质谱仪	Agilent 7890-5977A	CN14393085/US1435M 401	良好	辽宁省辽阳生态环境监测中心
固相萃取装置	SPE-DEX®4790	09-1214	良好	
浓缩装置	EV341	150208V1140	良好	
气相色谱-质谱仪	7890-5975C	US81839723/CN10829 016	良好	吉林省吉林生态环境监测中心
固相萃取装置	SPE-DEX	10-1387	良好	
浓缩装置	JHD005	JH180604	良好	
气相色谱-质谱仪	GCMS-QP2010	025248000024AE	良好	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心
固相萃取装置	AT-280	BJ201105-31-AT	良好	
浓缩装置	Turbovap II	TV0439N12614	良好	

附表 1-1-3 使用试剂登记表

名称	规格	纯化处理	备注	方法验证单位名称
二氯甲烷	农残级	—	4 L	辽宁省生态环境监测中心
丙酮	农残级	—	4 L	
甲醇	农残级	—	4 L	
正己烷	农残级	—	4 L	
二氯甲烷	农残级	—	4 L	辽宁省大连生态环境监测中心
丙酮	农残级	—	4 L	
甲醇	农残级	—	4 L	
正己烷	农残级	—	4 L	
二氯甲烷	色谱纯	—	Dikmapure R141359	辽宁省鞍山生态环境监测中心
丙酮	色谱纯	—	J.T.Baker CN:67-64-1	
甲醇	色谱纯	—	Dikmapure 50140	
正己烷	色谱纯	—	Dikmapure R141167	
二氯甲烷	HPLC 级	—	Fisher	辽宁省辽阳生态环境监测中心
丙酮	HPLC 级	—	Fisher	
甲醇	农残级	—	Merch	
正己烷	农残级	—	Merch	
二氯甲烷	农残级	—	农残级	吉林省吉林生态环境监测中心
丙酮	农残级	—	农残级	
甲醇	农残级	—	农残级	
正己烷	农残级	—	农残级	
二氯甲烷	色谱纯	—	Fisher Chemical 4L	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心
丙酮	色谱纯	—	Fisher Chemical 4L	
甲醇	色谱纯	—	Fisher Chemical 4L	
正己烷	色谱纯	—	Fisher Chemical 4L	

1.2 方法校准曲线相关系数统计数据

附表 1-2-1 验证实验室校准曲线相关系数统计数据表

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018年5月2日~11日

化合物名称	平均相对响应因子	平均相对响应因子相对标准偏差 (RSD /%)
萘	1.25	2.6
2-氟联苯	1.42	5.2
萘烯	1.11	13
萘	1.84	2.6
芴	1.38	12
菲	1.35	6.4
蒽	1.12	18
荧蒽	1.04	19
芘	1.18	19
对三联苯-d ₁₄	0.908	4.5
苯并[a]蒽	0.859	12
蒎	1.14	4.3
苯并[b]荧蒽	1.01	9.1
苯并[k]荧蒽	1.09	19
苯并[a]芘	0.784	19
茚并[1,2,3-cd]芘	0.256	13
二苯并[a,h]蒽	0.235	19
苯并[g,h,i]芘	0.453	18

附表 1-2-2 验证实验室校准曲线相关系数统计数据表

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2018年5月9日~18日

化合物名称	平均相对响应因子	相关系数或平均相对响应因子相对标准偏差 (RSD /%)
萘	1.10	1.8
2-氟联苯	1.94	7.4
萘烯	1.58	4.5
萘	1.16	4.6
芴	0.533	7.4
菲	1.10	4.9
蒽	0.764	8.2
荧蒽	0.429	8.9
芘	0.542	9.7
对三联苯-d ₁₄	0.753	7.0
苯并[a]蒽	0.343	9.8
蒎	0.965	9.2
苯并[b]荧蒽	1.11	7.6
苯并[k]荧蒽	1.76	8.5
苯并[a]芘	1.67	8.8
茚并[1,2,3-cd]芘	0.556	9.7
二苯并[a,h]蒽	0.477	8.8
苯并[g,h,i]芘	0.721	8.8

附表 1-2-3 验证实验室校准曲线相关系数统计数据表

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2018年5月23日~30日

化合物名称	平均相对响应因子	相关系数或平均相对响应因子相对标准偏差 (RSD /%)
萘	2.14	8.9
2-氟联苯	1.42	4.9
萘烯	1.43	6.8
萘	1.08	8.5
芴	0.95	11
菲	1.52	5.5
蒽	1.33	12
荧蒽	1.22	16
芘	1.90	10
对三联苯-d ₁₄	1.31	9.8
苯并[a]蒽	1.07	4.9
蒎	1.45	3.7
苯并[b]荧蒽	1.40	7.5
苯并[k]荧蒽	1.70	16
苯并[a]芘	1.42	12
茚并[1,2,3-cd]芘	0.923	12
二苯并[a,h]蒽	1.03	19
苯并[g,h,i]芘	1.07	10

附表 1-2-4 验证实验室校准曲线相关系数统计数据表

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试日期：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	平均相对响应因子	相关系数或平均相对响应因子相对标准偏差 (RSD /%)
萘	1.02	1.6
2-氟联苯	0.900	2.2
萘烯	0.683	3.3
萘	0.944	1.7
芴	0.827	1.8
菲	1.00	2.8
蒽	1.30	7.2
荧蒽	0.864	1.4
芘	0.838	1.3
对三联苯-d ₁₄	1.00	1.8
苯并[a]蒽	1.28	6.6
蒎	0.900	2.6
苯并[b]荧蒽	1.09	18
苯并[k]荧蒽	0.638	13
苯并[a]芘	1.17	18
茚并[1,2,3-cd]芘	2.44	19
二苯并[a,h]蒽	2.13	19
苯并[g,h,i]芘	1.23	16

附表 1-2-5 验证实验室校准曲线相关系数统计数据表

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试日期：2018年9月23日~28日

化合物名称	平均相对响应因子	相关系数或平均相对响应因子相对标准偏差 (RSD /%)
萘	1.04	1.5
2-氟联苯	1.03	3.3
萘烯	1.16	13
萘	1.09	5.0
芴	0.65	8.5
菲	1.13	5.5
蒽	0.528	18
荧蒽	0.680	19
芘	0.772	18
对三联苯-d ₁₄	1.28	11
苯并[a]蒽	0.600	7.3
蒎	1.29	2.6
苯并[b]荧蒽	1.39	4.0
苯并[k]荧蒽	1.75	10
苯并[a]芘	0.961	5.8
茚并[1,2,3-cd]芘	0.916	11
二苯并[a,h]蒽	0.630	13
苯并[g,h,i]花	0.963	11

附表 1-2-6 验证实验室校准曲线相关系数统计数据表

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试日期：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	平均相对响应因子	相关系数或平均相对响应因子相对标准偏差 (RSD /%)
萘	5.93×10^{-3}	4.2
2-氟联苯	1.06×10^{-2}	2.4
萘烯	1.05×10^{-2}	1.7
萘	6.43×10^{-3}	2.6
芴	3.71×10^{-3}	1.8
菲	5.71×10^{-3}	3.6
蒽	5.81×10^{-3}	1.7
荧蒽	6.75×10^{-3}	2.4
芘	7.15×10^{-3}	2.8
对三联苯-d ₁₄	4.16×10^{-3}	2.4
苯并[a]蒽	6.22×10^{-3}	3.4
蒎	6.06×10^{-3}	2.9
苯并[b]荧蒽	6.26×10^{-3}	2.1
苯并[k]荧蒽	6.36×10^{-3}	2.2
苯并[a]芘	6.10×10^{-3}	1.7
茚并[1,2,3-cd]芘	6.18×10^{-3}	2.1
二苯并[a,h]蒽	6.39×10^{-3}	1.7
苯并[g,h,i]花	6.23×10^{-3}	3.4

1.3 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1-3-1 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白计算结果）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心
测试日期：2018年5月2日~11日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	6.55	9.21	8.62	7.37	7.64	8.70	8.47	8.08	0.93	3.143	3.0	12.0
芴	5.12	10.5	9.72	6.29	7.80	9.52	7.99	8.13	1.9	3.143	6.0	24.0
菲	20.9	35.3	33.1	23.3	31.0	30.1	28.3	28.8	5.2	3.143	16.4	65.6

附表 1-3-2 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白计算结果）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心
测试日期：2018年5月9日~18日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	10.2	10.3	11.2	10.4	11.2	10.6	11.1	10.7	0.45	3.143	1.5	6.0
菲	7.79	6.98	7.63	7.65	10.0	7.42	10.0	8.22	1.3	3.143	4.1	16.4

附表 1-3-3 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白计算结果）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心
测试日期：2018年5月23日~30日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	14.6	13.5	15.6	10.3	7.43	7.77	14.9	12.0	3.5	3.143	11.0	44.0
芴	4.85	4.61	5.16	4.91	4.34	4.46	3.79	4.59	0.45	3.143	1.5	6.0
菲	20.9	21.6	25.0	18.9	19.6	19.0	17.9	20.4	2.4	3.143	7.6	30.4

附表 1-3-4 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白计算结果）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试日期：2018 年 5 月 30 日~6 月 4 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	3.61	4.53	3.29	1.14	3.29	6.33	6.85	4.15	2.0	3.143	6.3	25.2
芴	7.04	5.62	5.34	3.26	7.95	4.38	5.62	5.60	1.6	3.143	5.1	20.4
菲	21.8	24.3	20.3	12.0	19.6	11.2	15.3	17.8	5.0	3.143	15.8	63.2

附表 1-3-5 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白计算结果）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试日期：2018 年 9 月 23 日~28 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	3.89	4.12	4.11	9.81	4.43	3.84	8.59	5.54	2.5	3.143	7.9	31.6
芴	1.20	0.980	1.05	3.43	1.17	1.06	3.15	1.72	1.1	3.143	3.5	14.0
菲	5.61	3.90	4.18	8.74	5.31	5.93	8.67	6.05	2.0	3.143	6.3	25.2

附表 1-3-6 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白计算结果）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试日期：2018 年 10 月 29 日~11 月 8 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	129	116	107	113	112	114	114	115	6.8	3.143	21.4	85.6
芴	9.07	7.70	3.57	6.34	4.30	5.76	5.58	6.05	1.9	3.143	6.0	24.0
菲	23.6	28.2	16.5	23.6	23.9	31.6	34.2	25.9	5.9	3.143	18.6	74.4

附表 1-3-7 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018年5月2日~11日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	8.91	8.86	8.54	7.87	7.9	8.06	8.54	8.38	0.44	3.143	1.4	5.6
萘	9.48	9.27	9.26	8.53	8.48	8.96	9.58	9.08	0.44	3.143	1.4	5.6
芴	11.0	10.0	9.73	8.99	9.69	10.0	10.7	10.0	0.67	3.143	2.2	8.8
蒽	8.63	8.37	7.9	7.36	7.29	7.38	8.03	7.85	0.53	3.143	1.7	6.8
荧蒽	9.89	9.32	8.88	8.38	8.12	8.12	8.50	8.75	0.66	3.143	2.1	8.4
芘	9.37	8.89	8.43	7.98	7.59	7.71	8.1	8.30	0.65	3.143	2.1	8.4
苯并[a]蒽	12.5	11.7	11.0	10.6	10.2	10.1	10.4	10.9	0.89	3.143	2.8	11.2
蒾	9.42	9.03	8.45	8.02	8.68	7.78	8.12	8.50	0.59	3.143	1.9	7.6
苯并[b]荧蒽	9.68	10.1	9.5	9.15	8.95	9.17	9.92	9.49	0.43	3.143	1.4	5.6
苯并[k]荧蒽	8.72	9.16	8.48	7.67	7.79	7.88	8.33	8.29	0.54	3.143	1.8	7.2
苯并[a]芘	10.7	9.77	9.29	9.3	8.69	8.44	8.81	9.29	0.77	3.143	2.5	10.0
茚并[1,2,3-cd]芘	12.5	12.5	10.5	9.97	10.4	9.42	11.1	10.9	1.2	3.143	3.8	15.2
二苯并[a,h]蒽	10.9	9.78	8.37	8.41	8.31	7.17	8.90	8.84	1.2	3.143	3.8	15.2
苯并[g,h,i]花	11.2	11.1	9.64	8.92	9.17	8.77	9.78	9.79	0.99	3.143	3.2	12.8

附表 1-3-8 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2018年5月9日~18日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	10.4	10.4	10.7	10.3	10.2	10.9	9.42	10.3	0.47	3.143	1.5	6.0
萘	10.1	10.5	10.4	10.7	10.4	9.54	9.48	10.1	0.48	3.143	1.6	6.4
芴	10.3	10.1	9.81	9.36	10.7	10.5	10.3	10.2	0.45	3.143	1.5	6.0
蒽	9.54	9.41	10.8	10.1	10.1	9.72	10.8	10.1	0.56	3.143	1.8	7.2
荧蒽	9.93	9.58	10.6	10.4	10.2	9.52	9.41	9.95	0.47	3.143	1.5	6.0
芘	10.6	10.1	10.3	10.3	10.9	10.2	9.42	10.3	0.46	3.143	1.5	6.0
苯并[a]蒽	9.45	9.58	10.8	10.1	10.2	9.83	9.77	9.95	0.45	3.143	1.5	6.0
蒾	9.73	9.04	9.25	9.46	9.49	10.02	9.69	9.53	0.32	3.143	1.1	4.4
苯并[b]荧蒽	9.84	9.26	10.2	10.4	9.6	9.05	9.5	9.70	0.49	3.143	1.6	6.4
苯并[k]荧蒽	7.90	7.76	8.32	7.92	7.80	7.92	7.86	7.93	0.18	3.143	0.6	2.4
苯并[a]芘	10.7	10.1	10.3	9.81	9.7	10.1	10.2	10.1	0.33	3.143	1.1	4.4
茚并[1,2,3-cd]芘	9.95	9.70	9.53	9.66	9.92	9.27	9.6	9.66	0.23	3.143	0.8	3.2
二苯并[a,h]蒽	9.95	10.2	9.34	9.57	9.24	10.5	11.0	9.97	0.64	3.143	2.0	8.0
苯并[g,h,i]芘	10.9	10.2	11	10.1	10.1	9.83	9.42	10.2	0.56	3.143	1.8	7.2

附表 1-3-9 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2018 年 5 月 23 日~30 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	9.12	9.32	9.47	9.95	9.55	10.1	10.0	9.65	0.38	3.143	1.2	4.8
苊	9.72	8.20	10.1	9.38	10.5	10.7	10.5	9.87	0.86	3.143	2.8	11.2
芴	9.97	9.85	9.95	11.3	10.4	11.7	11.3	10.6	0.78	3.143	2.5	10.0
蒽	7.67	8.95	8.43	8.06	7.82	8.38	8.21	8.22	0.43	3.143	1.4	5.6
荧蒽	9.03	11.2	9.69	11.3	10.6	11.2	11.1	10.6	0.89	3.143	2.8	11.2
芘	9.37	9.91	9.57	10.7	9.80	10.8	10.7	10.1	0.60	3.143	1.9	7.6
苯并[a]蒽	8.73	10.37	9.64	7.91	9.52	9.81	9.47	9.35	0.80	3.143	2.6	10.4
蒾	9.35	9.31	9.39	7.30	9.67	10.1	9.85	9.27	0.92	3.143	2.9	11.6
苯并[b]荧蒽	9.70	10.0	9.72	7.63	9.55	9.92	9.78	9.48	0.83	3.143	2.7	10.8
苯并[k]荧蒽	7.80	7.96	8.29	7.44	8.41	8.19	8.84	8.13	0.45	3.143	1.5	6.0
苯并[a]芘	7.38	7.04	7.18	6.24	7.69	7.36	8.06	7.28	0.57	3.143	1.8	7.2
茚并[1,2,3-cd]芘	8.34	9.01	9.05	7.92	7.80	7.88	8.48	8.35	0.52	3.143	1.7	6.8
二苯并[a,h]蒽	7.36	7.27	8.53	6.63	7.24	7.46	7.58	7.44	0.57	3.143	1.8	7.2
苯并[g,h,i]芘	9.53	9.42	8.57	7.94	9.25	9.97	9.58	9.18	0.69	3.143	2.2	8.8

附表 1-3-10 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试日期：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	8.04	8.09	7.64	7.91	7.69	7.97	7.61	7.85	0.20	3.143	0.7	2.8
萘	8.68	9.03	8.58	8.73	8.73	9.28	8.84	8.84	0.24	3.143	0.8	3.2
芴	7.81	8.10	7.20	8.23	7.79	9.27	8.80	8.17	0.69	3.143	2.2	8.8
蒽	10.8	11.1	10.6	11.1	11.2	11.6	11.2	11.1	0.32	3.143	1.1	4.4
荧蒽	7.24	6.81	6.55	7.14	7.23	8.58	6.54	7.16	0.70	3.143	2.2	8.8
芘	7.84	7.90	7.37	7.89	8.05	8.29	7.33	7.81	0.35	3.143	1.1	4.4
苯并[a]蒽	8.04	8.00	7.62	7.99	8.12	8.38	8.10	8.04	0.23	3.143	0.8	3.2
蒾	9.92	10.2	9.57	9.98	9.98	10.3	10.1	10.0	0.24	3.143	0.8	3.2
苯并[b]荧蒽	11.4	13.2	12.8	11.8	12.0	9.70	11.9	11.8	1.12	3.143	3.6	14.4
苯并[k]荧蒽	9.23	9.09	8.94	9.42	9.99	10.49	9.39	9.51	0.55	3.143	1.8	7.2
苯并[a]芘	9.96	10.9	10.4	10.6	10.9	11.6	10.1	10.6	0.56	3.143	1.8	7.2
茚并[1,2,3-cd]芘	8.56	9.77	8.00	8.94	9.47	11.54	9.46	9.39	1.1	3.143	3.6	14.4
二苯并[a,h]蒽	6.85	7.47	6.85	6.07	5.67	6.43	6.7	6.58	0.59	3.143	1.9	7.6
苯并[g,h,i]芘	6.66	9.36	7.32	7.93	7.52	9.97	8.25	8.14	1.2	3.143	3.7	14.8

附表 1-3-11 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试日期：2018年9月23日~28日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	11.5	10.2	11.2	10.0	9.47	10.4	9.67	10.3	0.76	3.143	2.4	9.6
萘	10.2	9.66	10.1	9.55	9.68	10.5	9.63	9.90	0.37	3.143	1.2	4.8
芴	14.0	11.7	14.7	11.8	11.4	14.9	12.2	12.9	1.5	3.143	4.8	19.2
蒽	11.8	11.0	10.9	10.1	10.0	10.4	9.60	10.6	0.74	3.143	2.4	9.6
荧蒽	12.6	11.8	11.7	10.8	10.8	11.1	10.3	11.3	0.78	3.143	2.5	10.0
芘	13.1	12.2	12.3	11.8	11.5	11.9	11.0	12	0.66	3.143	2.1	8.4
苯并[a]蒽	10.5	9.81	10.6	9.59	9.61	10.34	9.69	10	0.44	3.143	1.4	5.6
蒾	9.41	9.04	10.1	8.91	9.1	9.49	9.00	9.29	0.42	3.143	1.4	5.6
苯并[b]荧蒽	8.63	8.14	9.69	8.93	9.18	9.4	9.41	9.05	0.53	3.143	1.7	6.8
苯并[k]荧蒽	9.42	8.85	10.1	9.14	9.49	9.54	9.41	9.43	0.39	3.143	1.3	5.2
苯并[a]芘	7.87	7.37	8.87	8.02	8.03	8.14	8.24	8.08	0.45	3.143	1.5	6.0
茚并[1,2,3-cd]芘	8.24	7.21	8.75	7.66	7.88	8.56	8.85	8.16	0.61	3.143	2.0	8.0
二苯并[a,h]蒽	7.40	7.03	8.19	7.21	7.43	7.77	7.95	7.57	0.42	3.143	1.4	5.6
苯并[g,h,i]芘	8.69	8.21	9.75	8.62	8.69	9.38	8.86	8.88	0.52	3.143	1.7	6.8

附表 1-3-12 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试日期：2018 年 10 月 29 日~11 月 8 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	9.04	8.81	8.70	8.83	8.67	8.48	8.46	8.71	0.20	3.143	0.7	2.8
萘	9.62	9.49	9.44	9.48	9.61	9.33	9.71	9.53	0.13	3.143	0.5	2.0
芴	11.3	11.2	11.1	11.2	11.3	11.8	11.7	11.4	0.27	3.143	0.9	3.6
蒽	9.23	8.72	8.59	9.09	8.92	8.79	8.99	8.90	0.22	3.143	0.7	2.8
荧蒽	10.2	10.2	9.90	10.1	10.1	10.5	10.5	10.2	0.22	3.143	0.7	2.8
芘	9.84	9.66	9.53	9.66	9.87	10.1	10.1	9.83	0.22	3.143	0.7	2.8
苯并[a]蒽	9.47	9.22	9.04	9.18	9.37	9.45	9.42	9.31	0.16	3.143	0.6	2.4
蒾	9.24	9.17	8.84	9.27	9.17	9.46	9.67	9.26	0.26	3.143	0.9	3.6
苯并[b]荧蒽	10.1	9.62	9.11	9.82	9.90	9.81	9.89	9.74	0.32	3.143	1.0	4.0
苯并[k]荧蒽	9.64	9.34	8.83	9.6	9.36	9.78	9.82	9.48	0.34	3.143	1.1	4.4
苯并[a]芘	8.90	8.94	8.53	8.61	8.45	8.71	8.83	8.71	0.19	3.143	0.6	2.4
茚并[1,2,3-cd]芘	9.31	8.88	8.22	8.80	9.10	9.11	9.09	8.93	0.36	3.143	1.2	4.8
二苯并[a,h]蒽	8.56	8.35	7.98	8.46	8.42	8.22	8.28	8.32	0.19	3.143	0.6	2.4
苯并[g,h,i]芘	9.31	8.92	8.37	8.75	8.66	8.72	9.2	8.85	0.33	3.143	1.1	4.4

附表 1-3-13 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，取样 2.0 L，浓缩体积 0.5 ml）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018年5月2日~11日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[b]荧蒽	9.92	8.96	9.40	9.56	9.56	8.92	9.04	9.34	0.38	3.143	0.3	1.2
苯并[k]荧蒽	8.92	8.08	8.48	8.36	8.76	8.20	8.20	8.43	0.31	3.143	0.3	1.2
苯并[a]芘	9.64	9.24	9.08	9.68	10.0	8.72	8.96	9.33	0.46	3.143	0.4	1.6
茚并[1,2,3-cd]芘	10.0	9.68	8.88	10.0	8.60	9.04	9.12	9.33	0.56	3.143	0.5	2.0
二苯并[a,h]蒽	8.44	8.04	7.08	8.20	8.40	7.44	7.24	7.83	0.57	3.143	0.5	2.0
苯并[g,h,i]芘	8.68	8.20	7.68	8.56	8.56	7.72	7.84	8.18	0.43	3.143	0.4	1.6

附表 1-3-14 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，取样 2.0 L，浓缩体积 0.5 ml）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2018年5月9日~18日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[b]荧蒽	9.84	11.2	12.0	10.5	11.8	10.1	12.5	11.1	1.0	3.143	0.8	3.2
苯并[k]荧蒽	9.56	11.7	11.1	10.6	10.9	9.28	11.4	10.7	0.91	3.143	0.8	3.2
苯并[a]芘	9.52	10.7	10.8	10.5	10.9	9.92	11.2	10.5	0.59	3.143	0.5	2.0
茚并[1,2,3-cd]芘	7.76	9.76	9.76	10.1	10.4	8.68	10.9	9.63	1.1	3.143	0.9	3.6
二苯并[a,h]蒽	6.52	8.56	8.56	8.76	9.40	7.56	9.88	8.46	1.1	3.143	0.9	3.6
苯并[g,h,i]芘	7.12	8.52	9.40	8.68	9.80	8.00	10.2	8.81	1.1	3.143	0.9	3.6

附表 1-3-15 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，取样 2.0 L，浓缩体积 0.5 ml）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2018 年 5 月 23 日~30 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[b]荧蒽	7.88	6.72	7.80	7.32	7.36	8.28	8.00	7.62	0.52	3.143	0.5	2.0
苯并[k]荧蒽	8.00	7.24	6.84	6.56	6.56	6.84	6.96	7.00	0.50	3.143	0.4	1.6
苯并[a]芘	8.48	9.20	10.64	9.24	8.24	9.72	8.68	9.17	0.82	3.143	0.7	2.8
茚并[1,2,3-cd]芘	7.88	6.44	7.08	7.32	7.24	7.28	6.84	7.15	0.45	3.143	0.4	1.6
二苯并[a,h]蒽	7.16	7.24	7.84	8.16	8.32	8.00	7.28	7.71	0.48	3.143	0.4	1.6
苯并[g,h,i]芘	7.92	7.68	7.80	7.20	7.12	6.72	7.84	7.47	0.46	3.143	0.4	1.6

附表 1-3-16 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，取样 2.0 L，浓缩体积 0.5 ml）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试日期：2018 年 5 月 30 日~6 月 4 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[b]荧蒽	11.8	11.8	11.7	11.2	11.7	11.8	13.8	12.0	0.85	3.143	0.7	2.8
苯并[k]荧蒽	6.72	7.48	6.32	6.24	7.44	7.68	8.32	7.17	0.77	3.143	0.7	2.8
苯并[a]芘	10.1	9.68	9.88	9.96	10.6	11.3	10.4	10.3	0.55	3.143	0.5	2.0
茚并[1,2,3-cd]芘	6.88	7.48	7.60	7.40	6.36	8.40	7.52	7.38	0.63	3.143	0.5	2.0
二苯并[a,h]蒽	7.04	7.04	6.88	6.64	7.40	7.80	7.28	7.15	0.38	3.143	0.3	1.2
苯并[g,h,i]芘	9.24	8.48	8.92	8.28	7.88	8.60	9.40	8.69	0.54	3.143	0.5	2.0

附表 1-3-17 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，取样 2.0 L，浓缩体积 0.5 ml）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试日期：2018 年 9 月 23 日~28 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[b]荧蒽	9.24	9.80	10.3	10.7	10.2	10.7	9.96	10.1	0.52	3.143	0.5	2.0
苯并[k]荧蒽	9.16	9.52	10.2	10.4	10.0	10.5	9.76	9.92	0.47	3.143	0.4	1.6
苯并[a]芘	7.44	7.20	8.36	8.48	8.32	8.76	7.88	8.06	0.57	3.143	0.5	2.0
茚并[1,2,3-cd]芘	8.56	9.04	9.80	9.92	9.76	9.48	8.60	9.31	0.57	3.143	0.5	2.0
二苯并[a,h]蒽	7.80	8.36	9.60	9.12	9.6	9.24	8.16	8.84	0.73	3.143	0.6	2.4
苯并[g,h,i]芘	9.12	9.48	10.2	10.3	9.64	10.0	9.32	9.71	0.44	3.143	0.4	1.6

附表 1-3-18 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，取样 2.0 L，浓缩体积 0.5 ml）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试日期：2018 年 10 月 29 日~11 月 8 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[b]荧蒽	12.0	12.0	11.0	11.8	11.8	11.8	11.0	11.6	0.45	3.143	0.4	1.6
苯并[k]荧蒽	11.6	12.1	10.9	11.2	11.5	11.4	10.8	11.4	0.43	3.143	0.4	1.6
苯并[a]芘	10.2	10.6	9.00	9.88	10.0	9.92	9.04	9.82	0.60	3.143	0.5	2.0
茚并[1,2,3-cd]芘	12.0	11.8	10.8	12.0	12.3	12.0	10.2	11.6	0.78	3.143	0.7	2.8
二苯并[a,h]蒽	10.9	10.9	9.44	10.5	11.1	10.7	9.44	10.4	0.70	3.143	0.6	2.4
苯并[g,h,i]芘	11.7	11.8	10.5	12.5	12.4	11.7	9.96	11.5	0.94	3.143	0.8	3.2

附表 1-3-19 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白计算结果）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018年5月2日~11日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	17.5	21.0	23.0	26.6	20.4	33.9	32	24.9	6.2	3.143	19.5	78.0
芴	5.33	6.05	4.41	5.26	4.37	5.07	4.8	5.04	0.59	3.143	1.9	7.6
菲	12.0	13.4	10.4	12.6	11.0	12.4	11.1	11.9	1.1	3.143	3.5	14.0

附表 1-3-20 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白计算结果）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2018年5月9日~18日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	7.25	7.13	8.34	8.71	9.97	9.71	9.75	8.69	1.2	3.143	3.8	15.2
菲	7.04	6.93	7.67	6.06	6.45	9.4	8.73	7.47	1.2	3.143	3.8	15.2

附表 1-3-21 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白计算结果）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2018年5月23日~30日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	8.17	5.78	6.56	8.76	11.8	11.0	6.71	8.39	2.3	3.143	7.3	29.2
芴	1.39	5.97	1.98	3.78	4.23	0.926	0.786	2.72	2.0	3.143	6.3	25.2
菲	23.3	26.4	18.9	20.2	20.2	21.5	15.1	20.8	3.5	3.143	11.1	44.4

附表 1-3-22 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白计算结果）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试日期：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	24.9	26.3	35.3	23.6	24.1	20.2	20.3	25.0	5.1	3.143	16.1	64.4
芴	4.55	4.38	5.01	4.49	3.87	3.92	3.76	4.28	0.45	3.143	1.5	6.0
菲	9.30	9.94	10.7	9.72	9.68	8.72	8.22	9.46	0.81	3.143	2.6	10.4

附表 1-3-23 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白计算结果）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试日期：2018年9月23日~28日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	10.6	12.3	11.3	11.8	11.7	11.8	10.8	11.5	0.60	3.143	1.9	7.6
芴	2.13	2.45	2.42	2.47	2.45	2.51	2.33	2.39	0.13	3.143	0.5	2.0
菲	6.90	8.06	7.36	7.72	7.81	7.60	7.21	7.52	0.40	3.143	1.3	5.2

附表 1-3-24 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白计算结果）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试日期：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	44.5	36.2	42.2	39.9	43.2	42.9	42.1	41.6	2.7	3.143	8.5	34.0
芴	3.06	3.03	3.42	2.81	3.22	2.85	3.05	3.06	0.21	3.143	0.7	2.8
菲	12.9	12.7	12.9	11.5	12.2	11.0	11.9	12.2	0.73	3.143	2.2	8.8

附表 1-3-25 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018年5月2日~11日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	8.96	8.34	8.32	8.46	8.24	8.38	8.99	8.45	0.31	3.143	1.0	4.0
萘	8.53	8.03	8.03	8.20	7.92	8.12	8.86	8.14	0.34	3.143	1.1	4.4
芴	9.27	8.52	8.50	8.83	8.26	8.93	10.7	8.72	0.8	3.143	2.6	10.4
蒽	8.65	7.66	7.74	7.99	7.38	7.69	9.06	7.85	0.61	3.143	2.0	8.0
荧蒽	10.9	8.61	8.25	9.50	8.79	8.98	10.7	9.16	1.0	3.143	3.2	12.8
芘	9.58	8.00	7.94	8.56	8.10	8.30	10.7	8.42	1.0	3.143	3.2	12.8
苯并[a]蒽	11.4	11.0	10.6	11.2	10.7	11.2	10.6	11.0	0.33	3.143	1.1	4.4
蒾	8.9	7.98	7.84	8.29	7.92	8.45	9.37	8.23	0.57	3.143	1.8	7.2
苯并[b]荧蒽	8.22	7.9	7.89	8.09	8.00	8.1	9.53	8.03	0.58	3.143	1.9	7.6
苯并[k]荧蒽	8.05	7.17	7.16	7.76	7.43	7.73	8.51	7.55	0.49	3.143	1.6	6.4
苯并[a]芘	8.32	7.96	7.44	7.83	8.16	8.06	8.63	7.96	0.38	3.143	1.2	4.8
茚并[1,2,3-cd]芘	7.81	6.69	7.27	6.66	6.66	8.27	8.22	7.23	0.73	3.143	2.3	9.2
二苯并[a,h]蒽	6.01	6.66	5.90	6.29	6.76	6.77	8.32	6.4	0.81	3.143	1.6	6.4
苯并[g,h,i]花	6.99	6.87	6.8	6.76	6.93	7.08	8.49	6.9	0.61	3.143	2.0	8.0

附表 1-3-26 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2018年5月9日~18日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	9.84	9.18	9.18	10.1	9.42	9.69	10	9.64	0.38	3.143	1.2	4.8
萘	9.76	9.87	10.1	10.4	10.8	9.49	10.8	10.2	0.51	3.143	1.7	6.8
芴	10.1	9.44	9.84	9.49	10.2	11	9.21	9.90	0.60	3.143	1.9	7.6
蒽	9.73	10.1	9.96	10.1	10	9.81	10.3	10.0	0.19	3.143	0.6	2.4
荧蒽	10.9	9.64	10.1	10.9	10.1	10.1	10.2	10.3	0.46	3.143	1.5	6.0
芘	10.9	10.7	10.1	10.8	9.72	9.64	9.9	10.2	0.54	3.143	1.7	6.8
苯并[a]蒽	11.0	9.87	10.5	9.82	9.25	9.38	10.7	10.1	0.67	3.143	2.2	8.8
蒾	9.25	10.5	10.6	10.4	10.4	9.66	10.5	10.2	0.52	3.143	1.7	6.8
苯并[b]荧蒽	10.2	9.35	10.7	9.71	9.79	10.1	10	9.98	0.43	3.143	1.4	5.6
苯并[k]荧蒽	9.58	10.2	10.1	10.5	10.4	10.3	9.99	10.1	0.31	3.143	1.0	4.0
苯并[a]芘	9.96	9.24	9.82	10.4	10.7	9.31	9.45	9.84	0.56	3.143	1.8	7.2
茚并[1,2,3-cd]芘	10.8	9.33	10.9	9.41	9.44	10.9	10.4	10.2	0.75	3.143	2.4	9.6
二苯并[a,h]蒽	9.99	10.6	11.0	9.60	9.64	10.2	9.45	10.1	0.57	3.143	1.8	7.2
苯并[g,h,i]芘	10.7	9.81	9.88	9.92	9.67	10.8	10.2	10.2	0.45	3.143	1.5	6.0

附表 1-3-27 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2018年5月23日~30日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	9.13	11.1	11.1	9.37	9.64	9.10	10.9	10	0.94	3.143	3.0	12.0
萘	9.62	9.52	10.2	11.0	9.76	11.1	8.55	9.97	0.89	3.143	2.9	11.6
芴	10.8	9.49	10.9	12.2	10.4	12.8	12.3	11.3	1.2	3.143	3.8	15.2
蒽	8.02	9.52	8.76	9.02	8.99	8.74	8.87	8.85	0.45	3.143	1.5	6.0
荧蒽	9.44	8.28	9.57	11	9.64	9.63	10.2	9.68	0.82	3.143	2.6	10.4
芘	9.92	11.9	9.08	9.95	9.84	9.44	9.71	9.97	0.90	3.143	2.9	11.6
苯并[a]蒽	8.45	8.23	9.45	9.99	8.8	9.45	10.2	9.23	0.75	3.143	2.4	9.6
蒾	8.74	8.51	9.62	9.56	8.75	8.27	10	9.06	0.65	3.143	2.1	8.4
苯并[b]荧蒽	7.96	9.75	8.42	8.95	8.42	8.47	9.09	8.72	0.59	3.143	1.9	7.6
苯并[k]荧蒽	8.09	7.82	7.13	7.4	6.89	7.72	7.73	7.54	0.42	3.143	1.4	5.6
苯并[a]芘	9.64	8.27	8.03	9.53	9.72	8.62	8.35	8.88	0.72	3.143	2.3	9.2
茚并[1,2,3-cd]芘	9.07	7.08	7.66	7.89	7.23	7.59	7.67	7.74	0.65	3.143	2.1	8.4
二苯并[a,h]蒽	9.34	8.16	8.08	8.64	9.28	8.54	9.25	8.76	0.54	3.143	1.7	6.8
苯并[g,h,i]芘	8.69	9.13	8.36	8.49	8.61	8.71	9.4	8.77	0.37	3.143	1.2	4.8

附表 1-3-28 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试日期：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	11.0	11.0	10.3	10.1	10.3	9.72	9.71	10.3	0.53	3.143	1.7	6.8
萘	11.7	11.5	10.6	10.4	10.8	10.2	9.94	10.7	0.65	3.143	2.1	8.4
芴	13.7	12.4	11.6	11.3	11.5	10.9	10.5	11.7	1.1	3.143	3.4	13.6
蒽	14.4	13.7	13.6	13.1	13.0	12.6	12.4	13.3	0.69	3.143	2.2	8.8
荧蒽	11.4	10.4	10.7	10.4	10.7	9.83	9.59	10.4	0.60	3.143	1.9	7.6
芘	10.8	9.87	10.1	9.85	10.4	9.36	9.07	9.91	0.59	3.143	1.9	7.6
苯并[a]蒽	14.0	14.0	14.4	14.2	14.9	13.9	13.4	14.1	0.46	3.143	1.5	6.0
蒾	9.57	9.85	10.7	10.8	13.7	10.7	9.90	10.7	1.4	3.143	4.4	17.6
苯并[b]荧蒽	8.64	8.72	8.76	8.05	7.95	7.02	6.74	7.98	0.82	3.143	2.6	10.4
苯并[k]荧蒽	8.69	7.93	9.34	9.01	12	9.08	8.52	9.22	1.3	3.143	4.1	16.4
苯并[a]芘	10.5	10.7	10.7	10.2	12.5	11.7	9.94	10.9	0.90	3.143	2.9	11.6
茚并[1,2,3-cd]芘	9.58	9.37	9.70	9.67	9.22	8.31	8.05	9.13	0.67	3.143	2.2	8.8
二苯并[a,h]蒽	8.54	8.34	9.40	9.05	8.65	7.10	6.79	8.27	0.97	3.143	3.1	12.4
苯并[g,h,i]芘	12.5	12.5	12.9	13.6	9.72	13.8	12.9	12.6	1.3	3.143	4.1	16.4

附表 1-3-29 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试日期：2018年9月23日~28日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	11.6	11.5	12.3	11.1	11.6	11.1	12.3	11.6	0.50	3.143	1.6	6.4
萘	10.9	10.7	11.1	10.5	11.1	10.5	11.3	10.9	0.31	3.143	1.0	4.0
芴	13.8	13.3	14.2	13	14.4	13.5	13.9	13.7	0.50	3.143	1.6	6.4
蒽	14.3	14.1	14.5	13.9	14.3	13.8	14.7	14.2	0.32	3.143	1.0	4.0
荧蒽	13.5	14	13.7	12.8	14.2	13.5	13.6	13.6	0.45	3.143	1.5	6.0
芘	12.1	12.6	12.8	12.0	13.1	12.6	13.0	12.6	0.42	3.143	1.4	5.6
苯并[a]蒽	11.3	11.6	11.6	10.5	11.7	11.4	11.7	11.4	0.42	3.143	1.4	5.6
蒾	8.84	9.01	8.83	8.28	9.10	8.70	9.10	8.84	0.29	3.143	0.9	3.6
苯并[b]荧蒽	7.75	8.03	7.98	7.37	8.32	7.79	7.98	7.89	0.30	3.143	1.0	4.0
苯并[k]荧蒽	8.78	9.34	8.98	8.49	9.25	9.67	8.95	9.07	0.39	3.143	1.3	5.2
苯并[a]芘	9.18	11.1	9.93	10.0	10.3	10.1	10.4	10.1	0.58	3.143	1.9	7.6
茚并[1,2,3-cd]芘	8.01	8.30	8.44	7.47	8.67	8.13	8.23	8.18	0.38	3.143	1.2	4.8
二苯并[a,h]蒽	7.92	7.76	7.71	7.02	7.88	7.18	7.48	7.56	0.35	3.143	1.2	4.8
苯并[g,h,i]芘	7.51	8.35	8.25	7.51	8.54	7.87	8.5	8.08	0.44	3.143	1.4	5.6

附表 1-3-30 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试日期：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	9.50	9.81	9.73	9.62	9.42	9.48	9.86	9.63	0.17	3.143	0.6	2.4
萘	10.4	11.0	10.2	10.7	10.4	10.6	11.0	10.6	0.31	3.143	1.0	4.0
芴	15.2	15.7	15.5	15.9	14.5	15.4	15.8	15.4	0.48	3.143	1.6	6.4
蒽	10.3	10.4	10.2	10.1	9.90	10.0	9.90	10.1	0.20	3.143	0.7	2.8
荧蒽	11.4	11.6	11.7	11.7	10.9	10.9	11.2	11.3	0.35	3.143	1.2	4.8
芘	11.4	11.8	11.8	11.7	10.8	11.0	11.3	11.4	0.40	3.143	1.3	5.2
苯并[a]蒽	9.50	9.71	9.78	9.83	9.23	9.41	9.5	9.57	0.22	3.143	0.7	2.8
蒾	9.25	9.40	9.44	9.53	8.96	9.20	9.36	9.31	0.19	3.143	0.6	2.4
苯并[b]荧蒽	9.69	10.0	10.1	9.83	9.39	9.49	9.83	9.77	0.26	3.143	0.9	3.6
苯并[k]荧蒽	9.84	10.2	10.2	10.1	9.58	9.85	9.80	9.93	0.23	3.143	0.8	3.2
苯并[a]芘	9.01	9.52	9.20	9.40	8.97	9.12	9.27	9.21	0.20	3.143	0.7	2.8
茚并[1,2,3-cd]芘	8.50	8.81	8.92	8.59	7.91	8.51	8.72	8.57	0.33	3.143	1.1	4.4
二苯并[a,h]蒽	7.88	8.76	8.86	8.31	8.57	8.39	8.44	8.46	0.32	3.143	1.2	4.8
苯并[g,h,i]芘	8.59	8.75	9.36	8.63	8.57	8.77	8.99	8.81	0.28	3.143	0.9	3.6

附表 1-3-31 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，取样 2.0 L，浓缩体积 0.5 ml）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018 年 5 月 2 日~11 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出浓度 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7						
苯并[b]荧蒽	11.2	10.1	9.72	10.4	8.76	9.12	9.76	9.85	0.79	3.143	2.5	0.7	2.8
苯并[k]荧蒽	10.8	10.0	8.88	10.0	8.56	9.04	9.56	9.55	0.77	3.143	2.5	0.7	2.8
苯并[a]芘	9.76	9.88	8.84	10.2	8.68	9.16	9.56	9.45	0.57	3.143	1.8	0.5	2.0
茚并[1,2,3-cd]芘	13.0	12.5	11.4	13.6	12.0	12.6	12.4	12.5	0.69	3.143	2.2	0.6	2.4
二苯并[a,h]蒽	11.6	11.8	10.8	12.4	10.8	12.4	11.8	11.6	0.67	3.143	2.1	0.6	2.4
苯并[g,h,i]花	11.9	10.9	10.6	13.1	10.0	11.1	11.0	11.2	1.0	3.143	3.2	0.9	3.6

附表 1-3-32 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，取样 2.0 L，浓缩体积 0.5 ml）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2018 年 5 月 9 日~18 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[b]荧蒽	9.12	8.96	9.00	11.0	9.68	9.40	9.36	9.50	0.71	3.143	0.6	2.4
苯并[k]荧蒽	8.52	8.32	8.40	10.2	9.12	8.88	8.88	8.90	0.63	3.143	0.5	2.0
苯并[a]芘	10.7	10.0	10.2	12.5	11.6	11.2	11.2	11.1	0.85	3.143	0.7	2.8
茚并[1,2,3-cd]芘	10.6	10.6	10.7	13.4	11.9	11.2	11.7	11.5	1.0	3.143	0.8	3.2
二苯并[a,h]蒽	8.88	9.32	8.96	11.6	9.88	9.48	9.84	9.70	0.91	3.143	0.8	3.2
苯并[g,h,i]花	9.08	8.88	9.08	10.8	9.56	9.12	9.2	9.39	0.67	3.143	0.6	2.4

附表 1-3-33 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，取样 2.0 L，浓缩体积 0.5 ml）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心测试日期：2018 年 5 月 23 日~30 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[b]荧蒽	12.3	12.0	10.5	11.2	11.6	9.92	12.2	11.4	0.90	3.143	0.8	3.2
苯并[k]荧蒽	9.96	9.44	9.40	8.04	9.84	8.40	9.76	9.26	0.75	3.143	0.6	2.4
苯并[a]芘	9.48	10.3	9.56	10.1	9.64	9.36	10.3	9.81	0.39	3.143	0.4	1.6
茚并[1,2,3-cd]芘	11.6	12.3	12.4	11.9	13.2	12.2	13.7	12.5	0.75	3.143	0.6	2.4
二苯并[a,h]蒽	11.0	11.7	10.3	10.5	11.2	10.9	12.4	11.1	0.72	3.143	0.6	2.4
苯并[g,h,i]芘	8.92	9.88	9.28	9.24	10.4	9.52	10.8	9.71	0.66	3.143	0.6	2.4

附表 1-3-34 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，取样 2.0 L，浓缩体积 0.5 ml）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心测试日期：2018 年 5 月 30 日~6 月 4 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[b]荧蒽	8.16	8.92	8.20	8.88	8.84	8.52	8.52	8.58	0.32	3.143	0.3	1.2
苯并[k]荧蒽	7.8	8.28	7.76	8.36	8.2	8.44	7.96	8.11	0.27	3.143	0.3	1.2
苯并[a]芘	9.96	10.7	10.1	10.4	10.5	10.3	12.6	10.6	0.90	3.143	0.8	3.2
茚并[1,2,3-cd]芘	10.9	11.4	10.6	11.4	11.1	11.3	10.7	11.1	0.33	3.143	0.3	1.2
二苯并[a,h]蒽	9.00	9.52	8.72	9.36	9.28	9.64	9.08	9.23	0.32	3.143	0.3	1.2
苯并[g,h,i]芘	9.00	9.52	8.72	9.36	9.28	9.64	9.08	9.23	0.32	3.143	0.3	1.2

附表 1-3-35 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，取样 2.0 L，浓缩体积 0.5 ml）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心测试日期：2018 年 9 月 23 日~28 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[b]荧蒽	6.92	6.56	6.36	6.12	6.32	6.4	6.24	6.42	0.26	3.143	0.3	1.2
苯并[k]荧蒽	9.36	8.56	8.24	7.76	8.28	7.96	7.76	8.27	0.56	3.143	0.5	2.0
苯并[a]芘	10.68	9.92	10.4	10.12	10.68	10.56	9.84	10.3	0.35	3.143	0.3	1.2
茚并[1,2,3-cd]芘	6.72	7.12	7.56	7.92	7.04	7.40	7.12	7.27	0.39	3.143	0.4	1.6
二苯并[a,h]蒽	6.12	5.92	6.04	6.68	6.24	6.40	6.16	6.22	0.25	3.143	0.2	0.8
苯并[g,h,i]芘	7.92	6.08	5.68	6.88	7.2	7.16	6.48	6.77	0.75	3.143	0.6	2.4

附表 1-3-36 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，取样 2.0 L，浓缩体积 0.5 ml）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心测试日期：2018 年 10 月 29 日~11 月 8 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[b]荧蒽	9.32	9.20	9.00	9.16	9.00	9.08	9.24	9.14	0.12	3.143	0.1	0.4
苯并[k]荧蒽	8.72	9.24	9.04	9.32	9.00	8.76	9.28	9.05	0.24	3.143	0.2	0.8
苯并[a]芘	8.88	8.52	8.44	8.68	8.36	8.20	8.80	8.55	0.24	3.143	0.2	0.8
茚并[1,2,3-cd]芘	8.08	8.20	8.08	8.16	7.92	8.20	8.28	8.13	0.12	3.143	0.1	0.4
二苯并[a,h]蒽	7.88	7.84	7.60	8.08	8.00	7.68	8.24	7.90	0.22	3.143	0.2	0.8
苯并[g,h,i]芘	8.16	8.28	8.28	8.24	8.24	8.12	8.48	8.26	0.12	3.143	0.1	0.4

1.4 方法的精密度测试数据

附表 1-4-1 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月2日~11日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	20.1	14.6	13.9	16.9	16.7	19.7	17.0	2.6	15
蒽	19.9	18.8	18.2	18.7	18.3	20.4	19.0	0.92	4.8
芘	18.5	17.3	16.7	17.3	16.8	19.0	17.6	0.92	5.2
苊	18.2	16.1	16.6	16.1	16.9	20.7	17.4	1.8	10
菲	18.9	16.2	16.2	15.5	16.5	21.2	17.4	2.2	13
蒽	19.2	17.9	17.8	17.9	17.6	19.6	18.3	0.83	4.6
荧蒽	22.4	20.1	20.1	19.4	19.9	22.9	20.8	1.5	7.1
芘	20.4	19.0	19.0	18.7	18.6	21.1	19.4	1.0	5.3
苯并[a]蒽	19.8	18.7	18.6	19.0	18.7	21.2	19.3	1.0	5.3
蒽	16.8	16.2	16.0	16.3	15.9	18.5	16.6	0.99	5.9
苯并[b]荧蒽	17.9	16.6	16.8	17.7	16.9	19.3	17.5	1.0	5.7
苯并[k]荧蒽	16.1	15.7	15.8	16.0	16.2	17.4	16.2	0.62	3.8
苯并[a]芘	18.5	16.9	17.4	17.0	16.6	18.9	17.6	0.94	5.4
茚并[1,2,3-cd]芘	17.9	14.3	14.2	16.9	15.7	18.2	16.2	1.7	11
二苯并[a,h]蒽	15.9	15.8	15.5	15.1	15.7	16.6	15.8	0.50	3.2
苯并[g,h,i]芘	16.2	16.8	17.8	17.9	16.9	16.2	17.0	0.74	4.4

附表 1-4-2 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月9日~18日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	19.9	21.1	19.8	18.7	18.9	19.0	19.6	0.90	4.6
蒽	20.5	18.1	19.8	20.2	20.6	19.3	19.7	0.93	4.7
芘	20.6	18.2	19.6	20.5	20.5	19.1	19.8	0.96	4.9
苊	21.1	21.1	21.5	20.2	21.0	20.1	20.8	0.55	2.6
菲	19.6	20.8	19.7	20.7	19.3	19.8	20.0	0.64	3.2
蒽	21.2	19.4	19.7	18.6	19.4	20.1	19.7	0.87	4.4
荧蒽	20.0	16.6	18.6	20.5	20.5	20.3	19.4	1.6	8.0
芘	21.9	20.4	21.0	22.0	20.8	19.5	20.9	0.92	4.4
苯并[a]蒽	19.2	24.9	20.4	19.8	20.8	20.7	20.9	2.0	9.6
蒽	20.2	20.7	21.2	20.8	19.4	20.0	20.4	0.64	3.1
苯并[b]荧蒽	20.6	21.7	19.1	20.2	19.5	19.6	20.0	1.0	5.0
苯并[k]荧蒽	20.5	19.6	20.4	19.9	20.4	20.4	20.2	0.35	1.8
苯并[a]芘	20.5	19.3	19.9	20.4	19.4	20.6	20.0	0.58	2.9
茚并[1,2,3-cd]芘	20.5	18.9	21.3	20.9	20.6	20.8	20.5	0.82	4.0
二苯并[a,h]蒽	20.7	22.0	21.1	20.1	19.4	20.1	20.6	0.91	4.4
苯并[g,h,i]芘	19.8	21.2	20.9	20.9	20.5	20.2	20.6	0.53	2.6

附表 1-4-3 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月23日~30日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	19.4	17.2	21.0	15.7	19.0	15.3	17.9	2.3	13
萘烯	17.9	17.6	17.7	17.4	16.7	18.2	17.6	0.52	2.9
萘	17.9	19.2	19.1	19.4	20.1	19.4	19.2	0.72	3.8
芴	18.3	17.7	18.8	18.1	18.8	17.7	18.3	0.50	2.7
菲	18.3	18.5	21.3	19.7	19.1	18.8	19.3	1.1	5.8
蒽	17.9	16.8	16.8	16.1	17.3	16.6	16.9	0.62	3.7
荧蒽	17.5	16.2	17.3	16.1	16.2	17.2	16.7	0.65	3.9
芘	15.5	17.8	17.9	17.4	18.1	17.8	17.4	1.0	5.6
苯并[a]蒽	19.4	16.6	17.3	16.8	17.8	16.3	17.3	1.2	6.6
蒾	16.7	16.8	17.1	17.0	17.9	16.2	17.0	0.56	3.3
苯并[b]荧蒽	19.6	15.4	17.4	16.1	16.0	16.7	16.9	1.5	8.8
苯并[k]荧蒽	16.9	15.9	15.3	15.5	16.0	16.3	16.0	0.6	3.5
苯并[a]芘	18.3	17.8	19.2	17.0	19.7	15.2	17.9	1.7	9.2
茚并[1,2,3-cd]芘	22.2	15.7	17.5	15.4	16.7	18.0	17.6	2.5	14
二苯并[a,h]蒽	18.1	14.7	17.9	18.9	16.1	18.3	17.3	1.6	9.2
苯并[g,h,i]芘	22.7	14.3	16.9	18.0	15.6	14.9	17.1	3.1	18

附表 1-4-4 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月30日~6月4日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	15.9	15.6	16.3	15.9	17.6	16.4	16.3	0.70	4.3
萘烯	17.3	17.3	18.1	17.4	18.0	16.1	17.4	0.71	4.1
萘	17.3	17.4	17.5	17.3	18.2	17.4	17.5	0.33	1.9
芴	16.8	16.3	17.1	16.4	17.5	17.1	16.9	0.45	2.7
菲	16.3	15.1	17.5	15.8	18.4	18.1	16.9	1.3	8.0
蒽	17.2	17.1	17.5	17.1	17.7	17.2	17.3	0.22	1.3
荧蒽	15.8	15.9	15.8	15.6	16.6	16.2	16.0	0.38	2.4
芘	16.6	16.9	16.7	16.6	17.6	17.2	16.9	0.38	2.3
苯并[a]蒽	22.2	22.4	22.4	22.5	23.3	22.4	22.5	0.39	1.7
蒾	18.0	17.6	18.0	17.5	18.6	17.9	17.9	0.39	2.2
苯并[b]荧蒽	18.3	21.7	19.2	19.3	20.3	17.5	19.4	1.5	7.5
苯并[k]荧蒽	18.1	19.1	19.6	18.7	20.9	19.8	19.4	0.98	5.0
苯并[a]芘	19.4	18.9	16.4	19.5	21.1	19.8	19.2	1.5	8.0
茚并[1,2,3-cd]芘	18.0	19.1	18.2	18.8	19.0	17.4	18.4	0.64	3.5
二苯并[a,h]蒽	18.8	19.1	18.8	19.4	20.0	19.0	19.2	0.45	2.3
苯并[g,h,i]芘	18.7	17.9	18.4	19.3	19.0	18.7	18.7	0.47	2.5

附表 1-4-5 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间: 2018年9月23日~28日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	14.7	17.9	13.9	15.2	15.1	15.2	15.3	1.4	8.9
萘烯	20.7	19.8	19.9	19.2	20.2	19.1	19.8	0.60	3.1
萘	19.1	19.8	18.9	19.2	19.2	19.4	19.3	0.29	1.5
芴	17.5	20.3	17.7	17.4	19.6	17.9	18.4	1.2	6.7
菲	15.8	16.5	14.3	15.4	15.7	16.6	15.7	0.85	5.4
蒽	17.5	18.2	17.3	17.4	18.5	17.6	17.8	0.49	2.8
荧蒽	19.9	19.1	19.4	19.7	19.6	20.5	19.7	0.45	2.3
芘	18.4	18.7	19.1	18.6	18.5	19.2	18.8	0.32	1.7
苯并[a]蒽	20.3	20.6	20.2	20.3	20.3	20.5	20.4	0.17	0.82
蒾	16.3	16.5	16.1	16.2	16.2	16.5	16.3	0.15	0.93
苯并[b]荧蒽	15.8	16.0	15.4	15.8	15.8	15.6	15.7	0.22	1.4
苯并[k]荧蒽	16.5	14.5	15.2	15.9	16.5	16.1	15.8	0.77	4.9
苯并[a]芘	19.3	18.0	18.6	18.6	19.9	19.2	18.9	0.67	3.5
茚并[1,2,3-cd]芘	17.1	17.7	16.1	16.8	17.6	16.9	17.0	0.59	3.5
二苯并[a,h]蒽	16.0	16.7	15.1	16.8	15.6	15.2	15.9	0.74	4.6
苯并[g,h,i]花	18.0	18.4	16.7	17.2	18.6	17.5	17.7	0.72	4.1

附表 1-4-6 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间: 2018年10月29日~11月8日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	18.5	18.7	15.6	19.0	17.5	16.4	17.6	1.4	7.8
萘烯	18.7	18.7	17.8	18.9	18.5	18.2	18.4	0.40	2.2
萘	18.1	18.3	17.5	18.4	18.1	17.9	18.1	0.32	1.8
芴	16.6	16.6	15.8	16.9	16.4	15.7	16.3	0.47	2.9
菲	17.4	16.6	16.6	16.2	17.0	15.2	16.5	0.76	4.6
蒽	18.0	17.6	17.6	17.7	17.9	17.7	17.7	0.17	1.0
荧蒽	17.6	17.6	17.1	17.6	17.7	17.3	17.5	0.24	1.4
芘	17.2	17.9	16.8	17.9	17.8	17.5	17.5	0.43	2.5
苯并[a]蒽	18.6	18.3	18.2	18.7	18.5	18.2	18.4	0.21	1.1
蒾	18.1	18.1	18.2	18.9	18.4	18.3	18.3	0.28	1.5
苯并[b]荧蒽	19.0	19.2	19.1	19.9	19.2	19.0	19.2	0.34	1.8
苯并[k]荧蒽	20.1	19.6	19.9	20.5	19.9	19.4	19.9	0.37	1.9
苯并[a]芘	18.2	17.9	18.2	18.7	18.2	18.0	18.2	0.26	1.4
茚并[1,2,3-cd]芘	17.3	16.2	17.1	17.6	16.9	16.7	16.9	0.48	2.9
二苯并[a,h]蒽	17.2	17.1	17.1	17.7	16.9	16.4	17.1	0.43	2.5
苯并[g,h,i]花	16.3	17.7	17.2	16.3	17.3	17.1	17.0	0.57	3.3

附表 1-4-7 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月2日~11日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	148	145	157	165	149	155	153	7.3	4.8
蒽烯	177	185	194	200	185	188	188	8.0	4.2
蒽	144	149	155	162	148	151	151	6.2	4.1
芴	163	167	178	188	174	176	174	8.7	5.0
菲	157	165	168	174	164	166	166	5.8	3.5
蒽	177	190	192	194	184	186	187	6.2	3.3
荧蒽	196	204	197	199	187	187	195	6.7	3.5
芘	191	198	189	193	183	179	189	6.8	3.6
苯并[a]蒽	225	229	221	220	208	209	219	8.6	4.0
蒽	191	193	187	190	177	180	186	6.4	3.4
苯并[b]荧蒽	215	207	208	209	207	205	208	3.5	1.7
苯并[k]荧蒽	224	230	223	223	214	211	221	6.9	3.1
苯并[a]芘	227	225	220	218	211	214	219	6.2	2.8
茚并[1,2,3-cd]芘	219	216	217	209	215	215	215	3.3	1.6
二苯并[a,h]蒽	209	221	213	217	203	203	211	7.3	3.5
苯并[g,h,i]芘	225	219	218	214	203	205	214	8.6	4.0

附表 1-4-8 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月9日~18日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	196	198	199	196	170	186	191	11	5.9
蒽烯	195	199	196	197	174	190	192	9.4	4.9
蒽	196	190	193	195	181	198	192	6.3	3.3
芴	197	199	204	200	199	205	201	2.8	1.4
菲	198	198	197	204	194	206	200	4.2	2.1
蒽	196	202	201	199	201	198	200	2.1	1.1
荧蒽	200	197	197	196	197	195	197	1.7	0.88
芘	198	187	197	195	199	194	195	4.5	2.3
苯并[a]蒽	206	192	204	203	190	202	199	6.6	3.3
蒽	198	195	201	197	204	199	199	3.1	1.5
苯并[b]荧蒽	206	206	205	198	190	202	201	6.0	3.0
苯并[k]荧蒽	202	197	203	204	204	199	201	2.9	1.5
苯并[a]芘	204	200	201	206	197	197	201	3.6	1.8
茚并[1,2,3-cd]芘	199	194	192	198	206	203	199	5.1	2.6
二苯并[a,h]蒽	181	183	178	203	203	198	191	12	6.1
苯并[g,h,i]芘	201	192	200	198	203	203	200	4.1	2.1

附表 1-4-9 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 5 月 23~30 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	167	168	167	174	174	173	171	3.6	2.1
萘烯	161	161	168	173	165	154	164	6.6	4.0
萘	166	167	167	175	171	170	169	3.3	1.9
芴	177	178	179	188	182	181	181	3.8	2.1
菲	180	179	179	190	183	178	182	4.5	2.5
蒽	177	178	178	186	179	177	179	3.6	2.0
荧蒽	180	181	180	187	181	182	182	2.7	1.5
芘	173	179	176	178	177	167	175	4.4	2.5
苯并[a]蒽	176	184	189	186	178	178	182	5.2	2.9
蒎	185	190	196	192	184	183	188	5.3	2.8
苯并[b]荧蒽	179	189	190	192	181	189	187	5.3	2.8
苯并[k]荧蒽	199	215	203	215	209	212	209	6.5	3.1
苯并[a]芘	173	186	185	189	180	168	180	8.2	4.5
茚并[1,2,3-cd]芘	150	164	162	170	156	170	162	7.9	4.9
二苯并[a,h]蒽	169	190	190	199	185	193	188	10	5.5
苯并[g,h,i]芘	143	158	171	184	170	173	167	14	8.5

附表 1-4-10 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 5 月 30~6 月 4 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	178	169	174	171	176	179	175	4.0	2.3
萘烯	179	162	162	171	167	160	167	7.1	4.3
萘	175	169	171	170	169	170	171	2.2	1.3
芴	172	166	170	166	167	167	168	2.6	1.5
菲	170	161	168	165	164	164	166	3.0	1.8
蒽	155	151	154	152	150	153	153	2.0	2.6
荧蒽	169	165	165	164	163	168	166	2.5	1.5
芘	166	163	163	160	160	166	163	2.6	1.6
苯并[a]蒽	162	163	162	160	160	164	162	1.6	1.0
蒎	179	180	177	174	176	181	178	2.6	1.5
苯并[b]荧蒽	207	210	187	207	215	221	208	12	5.6
苯并[k]荧蒽	207	211	192	212	212	213	208	8.2	4.0
苯并[a]芘	178	177	179	176	177	184	179	2.9	1.6
茚并[1,2,3-cd]芘	197	194	188	183	187	186	189	5.1	2.7
二苯并[a,h]蒽	202	202	199	185	187	188	194	8.2	4.2
苯并[g,h,i]芘	168	168	177	175	172	168	171	4.0	2.3

附表 1-4-11 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 9 月 23~28 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	173	176	180	174	180	181	177	3.3	1.9
蒽	181	181	166	173	190	165	176	9.7	5.5
芘	187	190	194	188	192	190	190	2.5	1.3
苊	185	189	191	178	194	185	187	5.8	3.1
菲	178	179	186	178	183	182	181	3.1	1.7
蒽	189	193	202	182	203	198	194	8.1	4.2
荧蒽	229	245	217	203	255	225	229	19	8.3
芘	205	158	181	182	180	161	178	17	9.5
苯并[a]蒽	188	190	192	177	185	184	186	5.3	2.8
䓛	172	175	180	172	179	179	176	3.7	2.1
苯并[b]荧蒽	185	218	198	214	175	196	198	16	8.3
苯并[k]荧蒽	183	179	188	179	184	186	183	3.6	1.9
苯并[a]芘	178	186	186	178	187	184	183	4.1	2.2
茚并[1,2,3-cd]芘	161	157	174	169	184	178	171	10	6.0
二苯并[a,h]蒽	167	159	180	171	184	180	174	9.9	5.7
苯并[g,h,i]芘	158	155	173	167	181	174	168	9.7	5.8

附表 1-4-12 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 10 月 29 日~11 月 8 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	187	188	184	188	185	184	186	1.8	0.97
蒽	152	153	158	149	160	164	156	5.6	3.6
芘	191	194	190	193	190	183	190	4.0	2.1
苊	184	190	185	189	186	179	185	3.7	2.0
菲	178	181	177	180	178	171	177	3.5	2.0
蒽	180	182	180	182	180	172	180	3.7	2.1
荧蒽	186	189	185	187	190	181	186	3.0	1.6
芘	183	186	183	184	187	180	184	2.5	1.4
苯并[a]蒽	181	182	181	181	182	180	181	0.72	0.40
䓛	181	184	182	182	183	183	182	1.1	0.60
苯并[b]荧蒽	195	201	196	202	200	196	198	3.1	1.6
苯并[k]荧蒽	195	198	196	200	199	195	197	2.3	1.2
苯并[a]芘	189	189	190	189	191	188	189	1.3	0.68
茚并[1,2,3-cd]芘	175	179	178	181	177	170	177	3.6	2.1
二苯并[a,h]蒽	177	183	181	183	178	174	179	3.5	1.9
苯并[g,h,i]芘	168	175	175	177	175	168	173	3.8	2.2

附表 1-4-13 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月2日~11日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	446	396	428	427	464	423	431	23	5.3
萘烯	448	403	425	433	478	432	436	25	5.8
萘	406	365	378	386	424	389	391	21	5.4
芴	427	383	400	408	444	398	410	22	5.3
菲	421	383	392	403	441	403	407	21	5.2
蒽	417	375	387	396	436	392	401	22	5.5
荧蒽	463	422	443	439	480	427	446	22	5.0
芘	427	392	410	407	447	396	413	21	5.0
苯并[a]蒽	479	450	472	454	509	435	466	26	5.6
蒾	453	425	441	432	486	423	443	24	5.3
苯并[b]荧蒽	459	426	444	443	516	432	453	33	7.2
苯并[k]荧蒽	428	401	417	428	488	420	431	30	7.0
苯并[a]芘	439	408	428	428	494	418	436	31	7.0
茚并[1,2,3-cd]芘	406	409	449	382	506	400	425	45	11
二苯并[a,h]蒽	416	375	409	400	477	364	407	40	9.7
苯并[g,h,i]芘	415	379	407	403	472	378	409	35	8.4

附表 1-4-14 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月9日~18日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	466	503	492	496	496	493	491	13	2.6
萘烯	509	508	503	494	508	499	503	6.1	1.2
萘	503	506	498	503	497	494	500	4.5	0.9
芴	503	508	493	502	494	510	502	6.8	1.4
菲	491	495	502	491	489	481	492	7.1	1.5
蒽	495	500	498	505	503	495	499	4.1	0.82
荧蒽	491	505	494	507	509	512	503	8.4	1.7
芘	505	496	493	490	511	501	499	8.0	1.6
苯并[a]蒽	497	504	495	501	499	500	499	3.5	0.70
蒾	504	527	500	496	496	501	504	12	2.3
苯并[b]荧蒽	505	470	500	506	507	494	497	14	2.8
苯并[k]荧蒽	510	503	501	507	512	500	505	4.9	1.0
苯并[a]芘	494	508	498	499	502	511	502	6.5	1.3
茚并[1,2,3-cd]芘	502	492	507	501	513	493	501	8.0	1.6
二苯并[a,h]蒽	427	472	419	441	443	428	438	19	4.3
苯并[g,h,i]芘	493	500	505	500	500	507	501	5.0	1.0

附表 1-4-15 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月23~30日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	409	422	417	434	429	430	423	8.9	2.1
萘烯	428	434	427	445	434	439	434	6.9	1.6
萘	415	428	421	428	426	420	423	5.2	1.2
芴	449	457	452	458	462	470	458	7.4	1.6
菲	425	456	438	442	449	444	442	11	2.4
蒽	433	466	448	456	457	456	453	11	2.5
荧蒽	441	488	467	455	461	473	464	16	3.5
芘	409	424	415	412	417	433	418	8.7	2.1
苯并[a]蒽	456	476	465	460	462	487	468	12	2.5
蒾	453	457	454	449	452	471	456	7.7	1.7
苯并[b]荧蒽	471	498	485	486	514	526	496	20	4.1
苯并[k]荧蒽	513	556	540	525	554	573	544	22	4.0
苯并[a]芘	536	565	454	554	559	581	541	45	8.4
茚并[1,2,3-cd]芘	478	521	510	524	554	570	526	33	6.2
二苯并[a,h]蒽	444	476	459	494	508	508	482	26	5.5
苯并[g,h,i]芘	465	528	517	529	560	561	526	35	6.7

附表 1-4-16 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月30~6月4日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	417	413	423	426	425	436	423	7.7	1.8
萘烯	464	461	435	467	482	420	455	23	5.0
萘	415	413	420	425	420	433	421	7.2	1.7
芴	413	405	416	420	413	426	415	7.1	1.7
菲	403	403	411	413	411	426	411	8.7	2.1
蒽	485	449	507	488	487	483	483	18.8	3.9
荧蒽	409	403	410	402	408	423	409	7.5	1.8
芘	389	400	409	399	405	420	404	11	2.6
苯并[a]蒽	423	430	436	431	435	455	435	11	2.5
蒾	418	425	430	427	429	449	430	11	2.5
苯并[b]荧蒽	417	419	410	476	371	449	424	36	8.5
苯并[k]荧蒽	430	452	414	472	444	428	440	20	4.7
苯并[a]芘	464	465	460	466	474	497	471	14	2.9
茚并[1,2,3-cd]芘	454	455	408	471	423	490	450	30	6.7
二苯并[a,h]蒽	503	531	520	525	530	548	526	15	2.8
苯并[g,h,i]芘	425	411	404	411	415	429	416	9.4	2.3

附表 1-4-17 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 9 月 23~28 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	419	410	412	420	410	413	414	4.6	1.1
萘烯	470	453	471	489	472	485	473	13	2.7
萘	456	457	463	475	461	465	463	6.7	1.4
芴	483	463	473	493	471	487	478	11	2.3
菲	441	432	444	458	444	450	445	8.5	1.9
蒽	503	490	509	503	495	494	499	7.2	1.5
荧蒽	507	508	482	519	494	477	498	16	3.3
芘	438	428	493	394	380	389	420	42	10
苯并[a]蒽	491	482	474	472	447	459	471	16	3.3
蒎	423	418	428	445	423	429	428	9.4	2.2
苯并[b]荧蒽	488	500	528	529	483	466	499	25	5.1
苯并[k]荧蒽	495	510	487	509	507	515	504	11	2.1
苯并[a]芘	508	496	470	497	497	494	494	13	2.6
茚并[1,2,3-cd]芘	474	467	444	481	415	458	456	24	5.3
二苯并[a,h]蒽	518	511	478	551	438	504	500	38	7.7
苯并[g,h,i]芘	462	458	438	470	409	451	448	22	4.9

附表 1-4-18 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 10 月 29 日~11 月 8 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	431	438	439	442	438	472	443	15	3.3
萘烯	383	411	399	395	385	427	400	17	4.1
萘	444	452	451	457	450	480	456	13	2.8
芴	426	437	439	446	436	468	442	14	3.3
菲	415	426	427	429	422	452	428	12	2.9
蒽	423	430	433	435	428	456	434	11	2.6
荧蒽	444	452	457	455	446	478	455	12	2.7
芘	432	443	446	444	435	469	445	13	2.9
苯并[a]蒽	435	437	439	429	428	459	438	11	2.5
蒎	425	439	441	428	429	458	437	12	2.8
苯并[b]荧蒽	473	480	478	466	475	504	480	13	2.7
苯并[k]荧蒽	469	479	481	468	468	502	478	13	2.8
苯并[a]芘	451	458	459	444	449	479	457	12	2.7
茚并[1,2,3-cd]芘	436	439	438	426	429	461	438	12	2.8
二苯并[a,h]蒽	431	446	448	434	439	470	445	14	3.2
苯并[g,h,i]芘	419	429	430	418	421	451	428	13	2.9

附表 1-4-19 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月2日~11日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	16.6	18.5	14.3	14.2	17.4	14.6	15.9	1.8	11
萘烯	18.5	19.4	18.2	18.7	18.7	18.7	18.7	0.38	2.0
萘	16.0	16.3	15.3	15.7	16.5	15.9	16.0	0.45	2.8
芴	15.7	16.2	15.0	15.5	15.8	15.2	15.6	0.43	2.8
菲	16.1	16.0	16.4	16.1	16.5	16.0	16.2	0.21	1.3
蒽	18.3	19.3	18.1	18.4	19.0	18.5	18.6	0.46	2.5
荧蒽	17.4	18.9	19.8	18.4	19.0	18.2	18.6	0.82	4.4
芘	17.4	18.9	19.5	18.2	18.8	18.0	18.5	0.73	4.0
苯并[a]蒽	18.7	19.2	19.7	18.6	19.3	18.9	19.1	0.42	2.2
蒾	15.1	15.5	15.7	15.1	15.9	15.6	15.5	0.31	2.0
苯并[b]荧蒽	16.2	16.7	16.4	16.2	16.4	16.0	16.3	0.26	1.6
苯并[k]荧蒽	15.4	15.9	16.2	15.3	15.8	15.2	15.6	0.38	2.4
苯并[a]芘	17.1	17.5	17.5	17.2	18.2	17.1	17.4	0.43	2.5
茚并[1,2,3-cd]芘	17.8	18.4	18.5	14.5	18.6	18.1	17.6	1.6	8.8
二苯并[a,h]蒽	17.4	15.8	15.6	15.3	16.5	15.3	16.0	0.82	5.1
苯并[g,h,i]花	16.0	17.2	15.7	15.3	15.9	15.3	15.9	0.72	4.5

附表 1-4-20 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月9日~18日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	17.7	14.1	15.5	14.8	14.8	18.0	15.8	1.6	10
萘烯	21.1	20.6	20.4	19.1	19.1	20.2	20.1	0.80	4.0
萘	19.7	19.7	20.1	19.6	19.6	20.1	19.8	0.24	1.2
芴	20.7	20.7	20.4	19.9	19.9	20.5	20.3	0.37	1.8
菲	20.9	19.7	20.3	18.5	18.5	20.4	19.7	1.01	5.1
蒽	20.8	22.0	21.1	20.4	20.4	19.6	20.7	0.80	3.9
荧蒽	20.6	20.9	20.1	20.2	20.2	20.3	20.4	0.30	1.5
芘	21.9	21.4	21.8	19.6	19.6	19.8	20.7	1.1	5.4
苯并[a]蒽	19.4	19.9	19.9	20.8	20.8	20.9	20.3	0.63	3.1
蒾	20.0	19.7	19.5	20.2	20.2	19.3	19.8	0.40	2.0
苯并[b]荧蒽	19.7	20.5	20.7	19.2	19.2	20.4	19.9	0.66	3.3
苯并[k]荧蒽	19.8	19.3	19.4	19.6	19.6	20.8	19.7	0.53	2.7
苯并[a]芘	20.1	20.6	20.5	19.3	19.3	19.7	19.9	0.57	2.9
茚并[1,2,3-cd]芘	20.8	21.0	20.5	19.4	19.4	20.5	20.3	0.72	3.5
二苯并[a,h]蒽	20.3	19.3	20.5	19.5	19.5	19.3	19.7	0.54	2.7
苯并[g,h,i]花	20.9	19.3	20.3	19.8	19.8	19.6	20.0	0.56	2.8

附表 1-4-21 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位:辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间:2018年5月23~30日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	21.7	17.7	18.8	15.0	16.9	16.3	17.7	2.3	13
萘烯	18.0	19.0	18.8	18.0	18.3	18.1	18.4	0.41	2.2
萘	19.3	21.0	19.7	18.4	18.8	17.1	19.0	1.3	6.9
芴	17.9	20.3	19.7	17.5	17.8	17.9	18.5	1.2	6.4
菲	17.5	18.8	20.1	16.9	17.5	18.3	18.2	1.1	6.3
蒽	17.4	18.3	18.4	17.2	17.3	18.2	17.8	0.58	3.2
荧蒽	18.9	20.6	20.7	18.2	18.2	20.1	19.5	1.2	5.9
芘	18.0	20.9	19.1	17.9	17.7	17.7	18.6	1.3	6.9
苯并[a]蒽	20.5	21.6	21.6	21.3	20.5	20.2	20.9	0.63	3.0
蒾	19.3	20.0	19.9	20.3	19.5	17.9	19.5	0.86	4.4
苯并[b]荧蒽	20.1	19.6	20.3	20.9	20.1	17.3	19.7	1.3	6.3
苯并[k]荧蒽	17.4	17.1	20.2	19.4	18.6	14.8	17.9	1.9	11
苯并[a]芘	18.2	18.8	18.3	18.4	17.9	16.9	18.1	0.66	3.7
茚并[1,2,3-cd]芘	23.3	21.5	22.7	23.3	23.1	20.0	22.3	1.3	5.9
二苯并[a,h]蒽	22.2	21.4	21.1	21.2	21.4	19.2	21.1	1.0	4.8
苯并[g,h,i]芘	19.5	19.1	19.2	20.2	19.7	18.0	19.3	0.75	3.9

附表 1-4-22 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位:辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间:2018年5月30~6月4日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	21.1	18.8	18.0	18.8	19.0	17.0	18.8	1.4	7.3
萘烯	15.6	15.6	15.7	16.2	16.5	15.0	15.8	0.52	3.3
萘	16.3	16.4	16.4	17.4	17.8	15.7	16.7	0.80	4.8
芴	15.5	14.7	14.8	15.4	16.4	13.9	15.1	0.85	5.6
菲	17.2	16.9	16.5	16.4	18.5	15.4	16.8	1.0	6.1
蒽	17.3	16.4	16.9	17.2	19.4	16.4	17.3	1.0	5.9
荧蒽	17.1	16.6	17.1	17.5	18.7	16.2	17.2	0.80	4.7
芘	15.9	15.5	15.6	16.4	17.5	14.7	15.9	0.95	5.9
苯并[a]蒽	17.9	18.2	17.9	19.7	19.7	17.4	18.5	1.0	5.4
蒾	21.0	19.9	19.6	21.4	21.4	18.7	20.3	1.1	5.5
苯并[b]荧蒽	20.5	17.6	18.4	19.6	23.0	18.5	19.6	2.0	10
苯并[k]荧蒽	15.9	16.1	16.1	15.3	17.5	16.6	16.2	0.72	4.4
苯并[a]芘	14.9	16.7	16.1	13.6	17.0	15.1	15.6	1.3	8.3
茚并[1,2,3-cd]芘	17.0	19.0	18.7	20.4	20.1	18.1	18.9	1.3	6.6
二苯并[a,h]蒽	20.9	20.6	19.6	21.3	19.9	19.8	20.4	0.67	3.3
苯并[g,h,i]芘	20.2	18.6	17.8	18.1	18.4	17.8	18.5	0.90	4.9

附表 1-4-23 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 9 月 23~28 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	13.7	15.7	12.8	12.5	14.3	13.9	13.8	1.1	8.3
萘烯	21.2	22.9	22.6	22.5	22.4	22.9	22.4	0.61	2.7
萘	16.5	17.5	17.1	17.9	17.7	17.7	17.4	0.52	3.0
芴	15.9	17.3	16.6	16.1	16.1	17.1	16.5	0.57	3.4
菲	14.3	15.8	15.2	15.1	14.4	15.1	15.0	0.56	3.8
蒽	19.7	20.3	21.8	20.5	20.2	20.5	20.5	0.71	3.5
荧蒽	21.3	21.2	22.0	21.2	20.6	21.4	21.3	0.45	2.1
芘	22.5	21.7	21.0	21.1	21.9	21.1	21.5	0.61	2.9
苯并[a]蒽	21.1	21.8	21.4	21.6	21.3	21.5	21.5	0.25	1.2
蒾	19.1	17.6	17.5	17.6	17.1	17.5	17.7	0.70	3.9
苯并[b]荧蒽	16.4	15.4	17.2	16.7	17.0	16.3	16.5	0.65	4.0
苯并[k]荧蒽	16.9	19.3	20.1	19.5	19.8	21.0	19.4	1.4	7.1
苯并[a]芘	16.4	17.9	19.7	18.9	18.9	18.8	18.5	1.1	6.1
茚并[1,2,3-cd]芘	16.7	15.5	18.0	16.7	17.0	17.4	16.9	0.85	5.0
二苯并[a,h]蒽	17.8	16.4	18.5	17.4	18.0	18.1	17.7	0.73	4.1
苯并[g,h,i]芘	14.7	13.9	15.3	14.5	14.8	15.0	14.7	0.47	3.2

附表 1-4-24 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 10 月 29 日~11 月 8 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	17.5	16.6	20.7	17.0	15.6	19.1	17.7	1.8	10
萘烯	18.7	18.2	20.3	17.9	17.6	18.7	18.6	0.97	5.2
萘	17.5	17.1	18.9	16.6	16.4	17.6	17.3	0.91	5.2
芴	18.4	17.4	19.6	17.3	16.5	18.2	17.9	1.1	6.1
菲	17.2	15.7	19.1	15.8	15.3	17.5	16.8	1.4	8.5
蒽	17.4	17.0	18.1	16.1	16.5	18.4	17.2	0.87	5.1
荧蒽	17.8	17.5	19.2	17.2	17.1	18.3	17.9	0.79	4.4
芘	17.4	17.4	18.8	17.3	16.8	18.3	17.7	0.74	4.2
苯并[a]蒽	17.6	17.6	18.9	17.6	17.2	18.3	17.9	0.62	3.5
蒾	17.5	17.6	18.7	17.6	17.2	18.3	17.8	0.56	3.1
苯并[b]荧蒽	18.2	18.6	19.6	18.7	18.0	19.1	18.7	0.57	3.1
苯并[k]荧蒽	18.8	18.8	20.3	18.8	18.6	19.8	19.2	0.67	3.5
苯并[a]芘	17.5	17.7	18.9	17.8	17.4	18.6	18.0	0.62	3.5
茚并[1,2,3-cd]芘	16.0	16.5	17.5	15.7	16.2	17.1	16.5	0.69	4.2
二苯并[a,h]蒽	16.2	16.6	17.7	16.3	16.1	17.2	16.7	0.65	3.9
苯并[g,h,i]芘	16.6	16.4	17.6	16.2	16.2	17.5	16.8	0.65	3.9

附表 1-4-25 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 5 月 2 日~11 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	144	133	139	147	139	148	142	5.6	4.0
蒽烯	192	182	200	198	196	205	196	7.8	4.0
蒽	150	141	157	155	155	160	153	6.6	4.3
芴	174	165	185	183	182	188	180	8.5	4.8
菲	169	160	176	172	169	182	171	7.3	4.3
葱	191	181	202	198	193	207	195	9.4	4.8
荧葱	200	192	211	209	203	216	205	8.8	4.3
芘	193	185	202	201	193	207	197	7.7	3.9
苯并[a]葱	213	208	222	224	218	227	219	7.2	3.3
蒾	174	169	181	185	180	188	179	6.9	3.9
苯并[b]荧葱	189	188	200	211	197	203	198	8.8	4.5
苯并[k]荧葱	207	205	210	218	210	215	211	4.8	2.3
苯并[a]芘	208	206	216	222	212	220	214	6.3	2.9
茚并[1,2,3-cd]芘	196	188.4	197	193	187	195	193	4.1	2.1
二苯并[a,h]葱	177	167.4	177	175.2	171	177.7	174	4.2	2.4
苯并[g,h,i]芘	210	210	213	213	199	213	210	5.4	2.6

附表 1-4-26 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 5 月 9 日~18 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	199	200	199	193	196	174	193	9.9	5.1
蒽烯	197	201	203	204	199	234	206	14	6.7
蒽	198	193	204	199	200	209	200	5.5	2.8
芴	200	208	199	205	206	264	214	25	12
菲	200	202	199	200	196	212	202	5.6	2.8
葱	201	201	200	197	201	199	200	1.7	0.87
荧葱	203	193	199	197	205	191	198	5.5	2.8
芘	194	194	197	206	197	202	198	4.7	2.4
苯并[a]葱	201	202	201	204	200	191	200	4.4	2.2
蒾	202	195	200	199	200	195	199	3.0	1.5
苯并[b]荧葱	205	198	201	201	206	229	207	11	5.4
苯并[k]荧葱	199	205	199	205	203	204	203	3.0	1.5
苯并[a]芘	193	207	202	202	203	188	199	7.3	3.7
茚并[1,2,3-cd]芘	196	205	200	197	206	227	205	12	5.7
二苯并[a,h]葱	200	199	205	198	193	189	197	5.9	3.0
苯并[g,h,i]芘	193	197	203	204	198	189	197	5.7	2.9

附表 1-4-27 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 5 月 23~30 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	149	149	150	154	146	154	150	3.1	2.1
蒽烯	175	174	169	183	175	179	176	4.7	2.7
蒽	163	166	160	172	166	172	166	5.0	3.0
芴	178	180	172	189	180	186	181	6.0	3.3
菲	176	185	173	187	177	189	181	6.6	3.6
蒽	174	182	172	188	178	188	180	7.0	3.9
荧蒽	189	199	187	194	190	203	194	6.2	3.2
芘	176	183	178	178	174	181	178	3.4	1.9
苯并[a]蒽	203	213	210	210	213	220	211	5.5	2.6
蒽	189	203	193	191	195	199	195	5.0	2.6
苯并[b]荧蒽	209	222	213	218	219	229	218	6.8	3.1
苯并[k]荧蒽	219	235	216	211	218	222	220	8.1	3.7
苯并[a]芘	180	191	187	195	193	199	191	6.7	3.5
茚并[1,2,3-cd]芘	185	193	184	151	171	169	175	15	8.5
二苯并[a,h]蒽	183	194	198	208	191	197	195	8.5	4.4
苯并[g,h,i]芘	181	172	178	150	166	169	169	11	6.5

附表 1-4-28 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 5 月 30~6 月 4 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	155	155	169	127	140	149	149	15	9.8
蒽烯	175	172	187	167	168	173	174	7.1	4.1
蒽	162	156	170	152	152	156	158	6.9	4.4
芴	153	148	162	146	144	149	150	6.6	4.4
菲	170	163	179	156	155	155	163	9.7	5.9
蒽	190	183	212	181	180	182	188	12.2	6.5
荧蒽	162	155	160	156	150	157	156	4.2	2.7
芘	162	154	161	154	151	155	156	4.1	2.6
苯并[a]蒽	233	223	235	221	214	221	225	8.2	3.7
蒽	189	181	191	179	174	179	182	6.6	3.6
苯并[b]荧蒽	203	198	178	174	172	178	184	13	7.1
苯并[k]荧蒽	178	172	178	177	166	166	173	5.6	3.2
苯并[a]芘	185	182	179	174	169	171	177	6.4	3.6
茚并[1,2,3-cd]芘	177	164	179	165	157	164	168	8.5	5.1
二苯并[a,h]蒽	191	179	197	181	174	182	184	8.7	4.7
苯并[g,h,i]芘	170	160	159	161	155	162	161	4.9	3.1

附表 1-4-29 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 9 月 23~28 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	167	154	154	161	151	158	158	5.7	3.6
萘烯	232	215	214	216	208	223	218	8.3	3.8
萘	168	158	157	158	151	161	159	5.5	3.5
芴	178	163	162	170	160	170	167	6.8	4.1
菲	166	156	152	155	147	158	156	6.5	4.2
蒽	196	155	185	184	179	211	185	19	10.1
荧蒽	233	198	210	221	218	222	217	12	5.5
芘	215	183	193	207	204	208	202	12	5.7
苯并[a]蒽	197	179	188	186	187	199	189	7.5	4.0
蒎	160	158	167	156	157	162	160	4.1	2.6
苯并[b]荧蒽	173	173	176	169	172	173	173	2.2	1.3
苯并[k]荧蒽	182	207	179	174	174	187	184	12	6.7
苯并[a]芘	187	174	177	175	177	180	178	4.9	2.7
茚并[1,2,3-cd]芘	154	161	158	161	159	171	161	5.7	3.5
二苯并[a,h]蒽	175	177	171	170	171	173	173	2.7	1.6
苯并[g,h,i]芘	167	166	164	177	154	165	166	7.5	4.5

附表 1-4-30 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 10 月 29 日~11 月 8 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	166	169	180	176	173	157	170	8.3	4.9
萘烯	164	164	174	169	168	157	166	5.7	3.5
萘	163	164	174	170	170	157	166	6.3	3.8
芴	164	166	174	171	170	158	167	5.7	3.4
菲	163	164	173	171	169	158	166	5.6	3.4
蒽	160	159	167	164	163	153	161	4.8	3.0
荧蒽	169	165	173	171	171	162	169	4.3	2.6
芘	167	166	172	170	171	161	168	4.3	2.6
苯并[a]蒽	174	164	172	168	175	168	170	4.2	2.4
蒎	178	164	172	169	175	168	171	5.0	2.9
苯并[b]荧蒽	186	179	190	186	191	181	185	4.7	2.5
苯并[k]荧蒽	188	179	187	181	187	181	184	4.0	2.2
苯并[a]芘	180	170	178	174	180	173	176	4.2	2.4
茚并[1,2,3-cd]芘	166	157	164	160	166	163	163	3.7	2.3
二苯并[a,h]蒽	168	161	167	161	170	165	165	3.7	2.3
苯并[g,h,i]芘	166	156	163	160	165	160	162	3.8	2.3

附表 1-4-31 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 5 月 2 日~11 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	345	348	348	360	346	364	352	7.9	2.2
萘烯	409	409	408	404	426	420	413	8.5	2.1
萘	361	358	362	356	377	371	364	8.3	2.3
芴	383	373	383	381	403	394	386	10	2.7
菲	396	386	375	375	392	396	387	9.8	2.5
蒽	395	386	378	380	397	399	389	9.1	2.3
荧蒽	416	409	398	399	417	416	409	9.0	2.2
芘	400	391	381	382	402	398	392	9.2	2.4
苯并[a]蒽	476	458	460	456	482	477	468	11	2.4
蒎	434	419	428	426	453	446	434	13	3.0
苯并[b]荧蒽	469	429	448	440	489	463	456	22	4.7
苯并[k]荧蒽	419	419	423	420	453	456	432	18	4.1
苯并[a]芘	449	433	438	440	475	469	451	17	3.9
茚并[1,2,3-cd]芘	510	485	498	483	502	500	496	10	2.1
二苯并[a,h]蒽	517	495	499	484	501	499	499	11	2.1
苯并[g,h,i]芘	463	452	448	444	458	459	454	7.4	1.6

附表 1-4-32 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 5 月 9 日~18 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	432	416	391	392	395	393	403	17	4.2
萘烯	495	510	496	492	499	506	500	6.9	1.4
萘	496	496	472	477	478	491	485	11	2.2
芴	505	507	507	496	506	507	504	4.5	0.88
菲	497	493	489	503	500	508	498	7.0	1.4
蒽	496	497	507	506	500	491	499	6.0	1.2
荧蒽	491	495	493	492	498	511	497	7.2	1.5
芘	499	496	487	490	491	500	494	5.1	1.0
苯并[a]蒽	504	504	502	500	498	502	502	2.3	0.45
蒎	500	495	498	502	501	494	498	3.3	0.66
苯并[b]荧蒽	504	495	505	482	491	506	497	9.5	1.9
苯并[k]荧蒽	502	498	503	497	503	491	499	4.8	0.97
苯并[a]芘	494	500	509	499	494	491	498	6.4	1.3
茚并[1,2,3-cd]芘	500	504	493	498	504	497	499	4.6	0.91
二苯并[a,h]蒽	498	495	498	496	497	492	496	2.2	0.45
苯并[g,h,i]芘	501	496	510	508	502	491	501	6.9	1.4

附表 1-4-33 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位:辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间:2018年5月23日~30日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	372	378	381	336	348	364	363	16	4.5
萘烯	436	418	428	387	397	400	411	19	4.7
萘	417	409	412	380	389	389	399	15	3.7
芴	455	447	446	416	423	407	432	20	4.5
菲	427	435	427	404	399	399	415	16	3.9
蒽	437	443	435	415	414	404	425	16	3.7
荧蒽	481	464	466	456	447	426	457	19	4.1
芘	446	428	428	407	405	437	425	16	3.8
苯并[a]蒽	536	532	519	506	524	506	521	13	2.5
蒎	477	481	463	452	472	464	468	11	2.3
苯并[b]荧蒽	468	484	459	460	473	463	468	9.4	2.0
苯并[k]荧蒽	532	539	512	515	514	506	520	13	2.5
苯并[a]芘	492	510	493	497	491	480	494	9.7	2.0
茚并[1,2,3-cd]芘	551	537	531	576	556	524	546	19	3.5
二苯并[a,h]蒽	556	562	507	529	535	528	536	20	3.8
苯并[g,h,i]芘	540	580	571	573	550	475	548	39	7.1

附表 1-4-34 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位:辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间:2018年5月30日~6月4日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	345	385	404	366	372	406	380	23	6.1
萘烯	495	522	537	514	522	520	518	14	2.7
萘	362	384	405	387	374	409	387	18	4.6
芴	349	369	391	375	361	394	373	18	4.7
菲	372	392	408	390	396	392	392	12	2.9
蒽	482	501	524	499	508	502	503	14	2.8
荧蒽	517	528	557	518	515	517	525	16	3.1
芘	452	461	488	433	439	451	454	19	4.2
苯并[a]蒽	541	557	568	535	540	566	551	14	2.6
蒎	438	452	460	434	437	459	447	12	2.6
苯并[b]荧蒽	378	391	406	371	383	364	382	15	3.9
苯并[k]荧蒽	523	534	524	500	441	510	505	34	6.7
苯并[a]芘	478	497	491	469	483	514	489	16	3.2
茚并[1,2,3-cd]芘	564	582	601	558	571	538	569	21	3.8
二苯并[a,h]蒽	450	464	476	447	455	431	454	16	3.4
苯并[g,h,i]芘	408	424	442	409	418	398	416	16	3.7

附表 1-4-35 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 9 月 23 日~28 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	395	395	375	381	378	307	372	33	8.9
萘烯	507	505	504	483	490	489	497	10	2.0
萘	423	418	407	420	413	380	410	16	3.9
芴	410	416	405	401	397	375	401	14	3.5
菲	407	403	378	375	380	365	385	17	4.3
蒽	522	520	502	502	516	491	509	13	2.5
荧蒽	550	546	515	504	517	525	526	18	3.5
芘	462	462	458	457	450	456	458	4	1.0
苯并[a]蒽	520	520	501	488	491	509	505	14	2.8
蒾	420	409	393	392	391	404	401	12	2.9
苯并[b]荧蒽	455	447	435	447	441	456	447	8.2	1.8
苯并[k]荧蒽	475	461	468	501	470	485	477	14	3.0
苯并[a]芘	477	472	483	495	473	491	482	9.2	1.9
茚并[1,2,3-cd]芘	493	481	457	459	467	486	474	15	3.2
二苯并[a,h]蒽	434	427	426	434	419	420	427	6.5	1.5
苯并[g,h,i]芘	398	418	407	403	390	397	402	10	2.4

附表 1-4-36 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 10 月 29 日~11 月 8 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 \bar{x}_i (ng/L)	标准偏差 S_i (ng/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	400	415	413	364	416	400	401	20	4.9
萘烯	404	420	412	390	420	407	409	11	2.8
萘	405	417	411	386	416	402	406	11	2.8
芴	400	412	407	387	409	398	402	9.3	2.3
菲	387	396	384	381	395	381	387	6.7	1.7
蒽	393	404	387	385	401	387	393	7.9	2.0
荧蒽	417	413	391	407	416	398	407	11	2.6
芘	416	406	387	406	411	394	403	11	2.7
苯并[a]蒽	420	417	399	408	409	401	409	8.1	2.0
蒾	417	407	397	407	408	399	406	6.9	1.7
苯并[b]荧蒽	467	447	434	444	446	436	446	12	2.7
苯并[k]荧蒽	462	445	426	439	443	429	441	13	3.0
苯并[a]芘	439	430	418	420	421	418	424	8.6	2.0
茚并[1,2,3-cd]芘	519	493	465	504	491	506	496	19	3.7
二苯并[a,h]蒽	419	393	437	404	419	405	413	15	3.7
苯并[g,h,i]芘	496	481	464	477	488	466	479	12	2.6

1.5 方法的准确度测试数据

附表 1-5-1 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试时间：2018 年 5 月 2 日~11 日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	10.7	6.86	8.51	9.54	10.2	6.35	8.69	86.9
萘烯	ND	9.22	8.12	8.29	9.00	8.94	8.61	8.70	87
萘	ND	8.36	7.27	7.77	8.21	7.87	7.86	7.89	78.9
芴	ND	7.76	7.14	7.13	7.72	7.62	8.64	7.67	76.7
菲	ND	7.44	7.35	6.42	6.85	6.96	8.41	7.24	72.4
蒽	ND	8.62	7.51	7.71	8.43	8.24	7.99	8.08	80.8
荧蒽	ND	9.96	10.14	9.11	9.94	10.13	8.92	9.70	97
芘	ND	8.87	8.53	8.00	8.60	8.66	8.20	8.48	84.8
苯并[a]蒽	ND	10.8	10.5	10.4	10.5	10.3	10.2	10.5	104
蒽	ND	11.3	10.5	10.4	10.3	10.3	10.0	10.5	105
苯并[b]荧蒽	ND	9.48	8.96	9.11	8.56	8.57	9.55	9.04	90.4
苯并[k]荧蒽	ND	8.22	8.28	8.21	8.28	7.86	8.36	8.20	82.0
苯并[a]芘	ND	9.31	9.51	9.47	9.16	9.06	9.16	9.28	92.8
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	6.59	8.01	8.31	9.75	9.01	9.13	8.47	84.7
二苯并[a,h]蒽	ND	11.0	8.55	11.4	8.17	8.62	7.83	9.26	92.6
苯并[g,h,i]芘	ND	9.43	9.72	10.88	8.35	8.47	7.88	9.12	91.2
2-氟联苯	替代物 1	188	166	174	185	184	173	178	89.2
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	211	202	208	206	202	201	205	102

附表 1-5-2 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间：2018 年 5 月 9 日~18 日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	7.14	8.10	6.84	7.76	7.76	6.69	7.38	73.8
萘烯	ND	8.86	8.13	8.55	8.93	8.93	8.54	8.66	86.6
萘	ND	8.27	10.2	8.67	8.88	8.88	10.9	9.30	93.0
芴	ND	8.77	8.76	8.34	8.67	8.67	8.51	8.62	86.2
菲	ND	7.53	9.68	7.79	8.14	8.14	7.78	8.18	81.8
蒽	ND	9.26	9.80	9.46	9.50	9.52	9.21	9.46	94.6
荧蒽	ND	9.82	10.7	10.4	10.0	10.0	10.5	10.2	102
芘	ND	10.5	10.3	10.1	9.79	9.79	9.85	10.1	101
苯并[a]蒽	ND	9.31	10.8	10.4	9.36	9.36	11.0	10.0	100
蒽	ND	9.20	9.28	10.2	10.1	10.1	9.44	9.72	97.2
苯并[b]荧蒽	ND	9.95	9.40	10.3	10.6	10.6	9.91	10.1	101
苯并[k]荧蒽	ND	9.93	10.2	10.6	10.1	10.1	10.3	10.2	102
苯并[a]芘	ND	9.08	10.4	10.8	9.42	9.42	10.58	9.95	99.5
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	10.5	10.4	10.9	10.0	10.0	9.45	10.2	102
二苯并[a,h]蒽	ND	9.61	10.3	10.7	10.3	10.3	9.25	10.1	101
苯并[g,h,i]芘	ND	9.13	9.71	10.7	9.66	9.66	9.81	9.78	97.8
2-氟联苯	替代物 1	173	178	155	176	176	175	172	86.1
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	192	194	205	184	203	193	195	97.6

附表 1-5-3 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间：2018 年 5 月 23 日~30 日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	8.67	5.94	6.10	8.59	6.89	7.39	7.26	72.6
萘烯	ND	7.27	6.59	7.02	6.93	6.44	7.32	6.93	69.3
萘	ND	9.35	9.05	9.93	9.73	8.95	10.3	9.55	95.5
芴	ND	9.58	11.1	10.3	10.8	9.88	10.8	10.4	104
菲	ND	7.63	11.8	9.29	9.03	8.42	9.63	9.29	92.9
蒽	ND	8.33	8.74	9.04	8.58	8.70	8.88	8.71	87.1
荧蒽	ND	8.23	9.83	8.73	9.53	8.83	9.83	9.16	91.6
芘	ND	8.05	8.24	8.60	9.59	8.77	8.89	8.69	86.9
苯并[a]蒽	ND	8.60	8.03	9.00	8.62	8.62	8.51	8.56	85.6
蒎	ND	8.56	8.86	9.00	9.16	9.39	10.2	9.19	91.9
苯并[b]荧蒽	ND	9.18	8.66	8.75	9.16	8.69	11.1	9.25	92.5
苯并[k]荧蒽	ND	7.16	8.5	8.02	8.56	8.61	8.72	8.26	82.6
苯并[a]芘	ND	9.31	9.35	10.0	9.36	8.17	8.28	9.08	90.8
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	8.59	9.41	7.60	8.95	6.98	9.00	8.42	84.2
二苯并[a,h]蒽	ND	8.99	10.3	9.26	8.90	7.80	7.22	8.75	87.5
苯并[g,h,i]芘	ND	8.30	9.67	8.18	7.59	7.44	8.13	8.22	82.2
2-氟联苯	替代物 1	169	174	181	181	173	174	175	87.7
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	178	203	187	187	186	184	187	93.7

附表 1-5-4 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间：2018 年 5 月 30 日~6 月 4 日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	8.06	8.01	7.88	9.16	9.14	9.84	8.68	86.8
萘烯	ND	8.63	8.50	8.40	8.45	8.30	8.35	8.44	84.4
萘	ND	7.86	8.24	8.04	8.28	8.08	7.97	8.08	80.8
芴	ND	7.54	7.58	8.12	8.26	8.28	8.58	8.06	80.6
菲	ND	8.31	7.89	9.79	8.05	8.91	8.70	8.61	86.1
蒽	ND	7.32	6.88	7.87	6.54	6.78	6.55	6.99	69.9
荧蒽	ND	8.97	8.01	10.4	7.87	7.93	7.63	8.47	84.7
芘	ND	9.24	8.08	10.4	8.22	8.00	7.86	8.63	86.3
苯并[a]蒽	ND	8.30	7.02	9.09	6.81	6.76	6.51	7.42	74.2
蒎	ND	10.6	9.43	12.0	9.20	9.15	8.81	9.87	98.7
苯并[b]荧蒽	ND	8.19	8.01	13.5	9.27	8.70	9.28	9.49	94.9
苯并[k]荧蒽	ND	8.14	8.02	10.3	8.81	8.46	8.82	8.75	87.5
苯并[a]芘	ND	7.94	6.87	8.41	6.58	7.01	6.5	7.22	72.2
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	7.76	7.59	8.13	8.35	8.18	7.58	7.93	79.3
二苯并[a,h]蒽	ND	6.73	6.49	6.82	6.87	7.03	6.49	6.74	67.4
苯并[g,h,i]芘	ND	7.07	6.87	7.21	7.28	7.58	6.88	7.15	71.5
2-氟联苯	替代物 1	172	175	172	175	170	173	173	86.4

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
对三联苯- d_{14}	替代物 2	186	190	187	197	189	197	191	95.4

附表 1-5-5 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间：2018年9月23日~28日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	7.79	8.45	9.01	10.0	8.57	9.52	8.90	89.0
萘烯	ND	7.54	7.98	7.31	7.99	9.15	9.08	8.17	81.7
萘	ND	9.30	9.30	9.30	9.30	9.00	9.70	9.32	93.2
芴	ND	8.18	8.77	8.67	8.93	10.4	10.33	9.21	92.1
菲	ND	9.04	9.39	9.41	9.42	10.95	11.02	9.87	98.7
蒽	ND	9.48	8.90	9.26	9.71	9.00	9.21	9.26	92.6
荧蒽	ND	10.5	10.5	10.2	10.1	9.89	9.72	10.1	101
芘	ND	10.15	9.71	9.82	9.71	9.34	9.21	9.66	96.6
苯并[a]蒽	ND	9.06	8.99	9.08	8.95	9.21	9.22	9.09	90.9
蒎	ND	8.93	8.93	8.72	8.91	8.94	8.76	8.87	88.7
苯并[b]荧蒽	ND	9.95	9.60	9.40	9.01	8.51	8.69	9.19	91.9
苯并[k]荧蒽	ND	8.79	8.96	8.34	8.98	9.18	9.25	8.92	89.2
苯并[a]芘	ND	8.05	8.20	10.4	8.22	10.0	10.6	9.25	92.5
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	8.75	10.3	9.44	9.71	10.1	9.53	9.64	96.4
二苯并[a,h]蒽	ND	7.92	8.74	8.92	9.39	9.17	9.64	8.96	89.6
苯并[g,h,i]芘	ND	9.16	9.88	9.23	9.64	9.58	8.98	9.41	94.1
2-氟联苯	替代物 1	187	188	185	188	187	186	187	93.5
对三联苯- d_{14}	替代物 2	188	187	187	188	186	188	187	93.6

附表 1-5-6 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	8.07	9.15	8.06	7.80	8.85	8.38	8.39	83.9
萘烯	ND	7.71	6.87	7.01	7.67	7.83	7.41	7.42	74.2
萘	ND	10.3	9.68	9.8	9.77	9.87	9.87	9.88	98.8
芴	ND	10.4	9.80	9.67	9.41	10.0	9.63	9.82	98.2
菲	ND	9.03	9.72	9.11	8.96	9.81	9.29	9.32	93.2
蒽	ND	9.76	10.5	9.62	9.61	9.81	9.64	9.82	98.2
荧蒽	ND	9.20	9.34	9.12	9.29	9.53	9.33	9.30	93.0
芘	ND	8.91	8.79	8.67	9.07	9.12	8.88	8.91	89.1
苯并[a]蒽	ND	8.95	9.04	8.91	9.30	9.30	9.15	9.11	91.1
蒎	ND	9.12	9.12	9.13	9.22	9.33	9.08	9.17	91.7
苯并[b]荧蒽	ND	9.40	9.50	9.45	9.59	9.91	9.51	9.56	95.6
苯并[k]荧蒽	ND	9.50	9.44	9.03	9.43	9.91	9.34	9.44	94.4
苯并[a]芘	ND	8.81	8.71	8.59	8.76	9.06	8.65	8.76	87.6
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	8.36	8.63	8.63	8.52	9.00	8.51	8.61	86.1
二苯并[a,h]蒽	ND	8.23	8.04	8.12	8.25	8.47	8.21	8.22	82.2

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
苯并[g,h,i]芘	ND	8.38	8.76	8.72	8.52	8.98	8.74	8.68	86.8
2-氟联苯	替代物 1	170	171	170	170	174	170	171	85.4
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	174	173	174	179	179	176	176	88.0

附表 1-5-7 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试时间：2018年5月2日~11日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	8.25	10.5	11.6	11.8	8.39	8.38	9.83	98.3
蒽烯	ND	8.00	8.04	8.57	8.93	9.04	9.12	8.62	86.2
蒽	ND	8.59	8.53	8.98	9.20	9.11	9.19	8.93	89.3
芴	ND	9.86	10.1	10.3	10.6	11.0	13.4	10.9	109
菲	ND	9.03	9.49	9.05	10.0	10.6	9.40	9.59	95.9
蒽	ND	8.64	9.87	8.73	9.44	10.1	12.6	9.89	98.9
荧蒽	ND	10.2	12.5	11.0	12.0	11.5	9.84	11.2	112
芘	ND	8.05	9.12	7.90	8.00	8.13	9.35	8.43	84.3
苯并[a]蒽	ND	9.52	9.74	10.3	10.9	10.8	10.9	10.3	103
蒎	ND	8.66	8.60	8.86	8.88	8.46	9.45	8.82	88.2
苯并[b]荧蒽	ND	9.12	9.15	9.29	8.97	8.83	9.72	9.18	91.8
苯并[k]荧蒽	ND	8.67	8.81	8.86	8.63	8.57	8.53	8.68	86.8
苯并[a]芘	ND	7.42	7.88	7.77	9.12	8.18	7.78	8.03	80.3
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	8.21	8.00	7.98	8.06	7.87	8.43	8.09	80.9
二苯并[a,h]蒽	ND	8.56	8.27	7.80	7.99	7.70	7.85	8.03	80.3
苯并[g,h,i]芘	ND	8.13	7.75	7.61	7.44	7.43	7.39	7.62	76.2
2-氟联苯	替代物 1	175	175	173	177	177	179	176	88.1
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	178	177	185	185	181	185	182	90.9

附表 1-5-8 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间：2018年5月9日~18日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	7.77	7.36	7.39	6.79	7.05	6.89	7.21	72.1
蒽烯	ND	9.02	8.86	8.91	9.30	8.62	8.70	8.90	89.0
蒽	ND	9.26	9.14	9.06	9.22	9.06	9.19	9.15	91.5
芴	ND	9.27	9.14	9.38	9.15	9.18	9.38	9.25	92.5
菲	ND	8.19	9.29	9.47	8.85	8.83	9.81	9.07	90.7
蒽	ND	9.14	9.27	10.5	9.34	9.04	9.70	9.49	94.9
荧蒽	ND	10.4	11.2	12.5	11.2	10.3	10.7	11.0	110
芘	ND	7.54	7.77	7.85	7.75	7.44	7.26	7.60	76.0
苯并[a]蒽	ND	10.2	10.1	10.6	10.5	10.1	10.0	10.3	103
蒎	ND	7.85	7.83	8.25	7.86	7.41	7.74	7.82	78.2
苯并[b]荧蒽	ND	8.25	8.56	8.08	8.36	8.14	7.82	8.20	82.0
苯并[k]荧蒽	ND	9.11	8.53	8.56	8.55	8.57	9.02	8.72	87.2

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
苯并[a]芘	ND	8.15	8.15	8.94	8.86	8.05	8.26	8.40	84.0
茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	ND	8.85	8.74	8.39	8.73	8.83	8.58	8.69	86.9
二苯并[a,h]蒽	ND	9.70	9.68	8.80	9.67	9.39	8.16	9.23	92.3
苯并[g,h,i]芘	ND	8.69	8.69	8.09	8.46	8.19	7.40	8.25	82.5
2-氟联苯	替代物 1	176	175	168	174	173	171	173	86.3
对三联苯- d_{14}	替代物 2	186	185	181	187	183	184	184	92.1

附表 1-5-9 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间：2018年5月23日~30日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	8.43	11.34	9.35	8.73	7.00	6.47	8.55	85.5
萘烯	ND	9.04	10.6	10.5	10.7	10.3	10.7	10.3	103
萘	ND	8.74	9.37	8.96	9.35	8.90	8.80	9.02	90.2
芴	ND	10.1	10.7	10.4	10.6	10.1	10.3	10.4	104
菲	ND	9.51	9.75	9.64	9.46	8.72	9.74	9.47	94.7
蒽	ND	10.3	9.80	9.97	10.1	9.96	10.3	10.1	101
荧蒽	ND	9.13	8.72	8.96	9.67	8.54	9.53	9.09	90.9
芘	ND	8.65	8.12	7.97	8.18	7.46	7.93	8.05	80.5
苯并[a]蒽	ND	9.75	10.4	10.6	10.5	10.2	10.6	10.3	103
蒎	ND	8.38	8.60	8.39	9.00	8.50	8.77	8.61	86.1
苯并[b]荧蒽	ND	9.46	10.4	9.20	9.73	9.11	9.49	9.56	95.6
苯并[k]荧蒽	ND	8.57	9.44	8.04	8.59	8.07	8.31	8.50	85.0
苯并[a]芘	ND	7.02	7.38	7.71	8.33	7.10	7.20	7.45	74.5
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	8.75	9.71	8.85	9.35	9.11	9.27	9.17	91.7
二苯并[a,h]蒽	ND	9.03	9.43	8.57	8.91	8.90	8.75	8.93	89.3
苯并[g,h,i]芘	ND	8.56	8.98	8.17	8.76	8.20	8.53	8.53	85.3
2-氟联苯	替代物 1	171	175	173	174	172	171	173	86.4
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	174	186	182	185	183	184	183	91.3

附表 1-5-10 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	9.35	9.97	8.79	10.49	8.71	8.58	9.32	93.2
萘烯	ND	10.4	10.7	10.4	9.94	10.0	9.88	10.2	102
萘	ND	8.92	8.93	9.11	9.43	9.14	9.21	9.12	91.2
芴	ND	10.0	10.2	11.0	11.1	10.9	11.1	10.7	107
菲	ND	8.46	8.31	9.26	9.55	9.23	9.98	9.13	91.3
蒽	ND	9.42	9.46	9.79	9.91	9.91	9.91	9.73	97.3
荧蒽	ND	11.2	10.8	10.9	11.4	10.6	10.1	10.8	108
芘	ND	8.72	8.51	8.65	8.72	8.96	8.90	8.74	87.4
苯并[a]蒽	ND	9.96	10.3	10.2	10.4	10.8	10.9	10.4	104
蒎	ND	8.69	8.14	8.37	8.31	8.50	8.71	8.45	84.5
苯并[b]荧蒽	ND	8.53	9.36	8.60	8.88	8.85	8.82	8.84	88.4
苯并[k]荧蒽	ND	9.50	10.3	9.63	9.82	9.74	9.38	9.73	97.3
苯并[a]芘	ND	8.13	8.17	8.30	9.59	8.52	9.27	8.66	86.6
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	9.40	10.2	9.63	9.88	9.60	10.1	9.79	97.9
二苯并[a,h]蒽	ND	9.61	10.2	10.1	10.1	9.84	10.1	10.0	100
苯并[g,h,i]芘	ND	9.09	9.35	9.39	9.40	8.93	9.45	9.27	92.7
2-氟联苯	替代物 1	169	170	171	169	177	169	171	85.4

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
对三联苯- d_{14}	替代物 2	180	181	183	187	183	180	182	91.1

附表 1-5-11 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间：2018年9月23日~28日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	8.46	9.67	9.53	9.22	9.19	8.82	9.15	91.5
萘烯	ND	9.52	9.37	9.49	9.49	9.72	9.38	9.49	94.9
萘	ND	10.3	10.2	10.3	10.2	10.5	10.0	10.3	103
芴	ND	10.3	10.1	10.8	10.3	11.3	10.7	10.6	106
菲	ND	8.82	8.20	9.64	9.00	10.12	9.56	9.22	92.2
蒽	ND	10.4	9.45	10.5	10.7	10.3	10.5	10.3	103
荧蒽	ND	10.5	10.0	10.9	10.4	10.3	10.7	10.4	104
芘	ND	8.28	7.76	8.30	7.87	7.93	7.77	7.98	79.8
苯并[a]蒽	ND	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.5	10.3	103
蒎	ND	9.01	8.89	8.57	8.28	8.27	8.84	8.64	86.4
苯并[b]荧蒽	ND	9.55	9.38	10.00	9.02	9.28	9.68	9.48	94.8
苯并[k]荧蒽	ND	9.07	9.50	9.75	8.68	9.56	10.0	9.43	94.3
苯并[a]芘	ND	10.3	10.8	10.2	10.3	9.54	10.8	10.3	103
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	9.01	9.21	9.93	9.19	8.96	9.39	9.28	92.8
二苯并[a,h]蒽	ND	9.57	9.69	9.88	9.31	9.42	9.90	9.63	96.3
苯并[g,h,i]芘	ND	8.70	9.12	7.97	8.54	8.66	7.98	8.49	84.9
2-氟联苯	替代物 1	180	179	183	177	184	180	180	90.2
对三联苯- d_{14}	替代物 2	175	165	166	164	169	168	168	83.9

附表 1-5-12 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	9.90	10.29	9.96	9.13	9.59	6.66	9.25	92.5
萘烯	ND	10.1	9.96	10.0	9.81	10.1	10.2	10.0	100
萘	ND	10.4	10.8	10.6	10.6	10.6	10.8	10.6	106
芴	ND	10.7	10.4	11.0	10.9	11.1	11.6	10.9	109
菲	ND	8.56	8.75	9.43	10.3	10.5	11.6	9.85	98.5
蒽	ND	9.45	9.78	9.74	9.87	9.81	10.0	9.78	97.8
荧蒽	ND	11.1	11.2	10.9	11.0	11.3	11.4	11.2	112
芘	ND	8.67	8.61	8.86	8.64	8.71	8.91	8.73	87.3
苯并[a]蒽	ND	10.9	10.7	10.8	11.1	10.9	11.0	10.9	109
蒎	ND	9.46	8.93	8.82	9.21	9.07	8.90	9.07	90.7
苯并[b]荧蒽	ND	9.84	9.61	9.83	9.79	9.67	9.54	9.71	97.1
苯并[k]荧蒽	ND	9.38	8.99	10.61	10.18	8.64	9.46	9.54	95.4
苯并[a]芘	ND	10.3	10.4	10.6	11.0	11.0	10.3	10.6	106
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	9.66	9.44	10.12	9.97	9.36	9.91	9.74	97.4

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
二苯并[a,h]蒽	ND	9.46	9.90	10.25	8.26	9.54	9.73	9.52	95.2
苯并[g,h,i]芘	ND	9.38	9.48	9.43	9.10	8.83	8.91	9.19	91.9
2-氟联苯	替代物 1	173	169	173	171	167	173	171	85.6
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	186	185	186	185	180	184	184	92.2

附表 1-5-13 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试时间：2018年5月2日~11日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	75.3	91.8	97.3	83.6	87.8	86.3	87.0	87.0
蒽烯	ND	90.4	95.3	85.4	68.6	61.6	62.4	77.3	77.3
蒎	ND	72.8	78.0	82.6	86.4	84.5	87.4	82.0	82.0
芴	ND	85.9	91.2	108	80.6	74.0	75.8	86.0	86.0
菲	ND	78.9	83.3	82.8	70.9	65.1	66.0	74.5	74.5
蒎	ND	86.6	91.4	81.5	89.3	84.6	90.1	87.3	87.3
荧蒎	ND	87.3	93.0	104	100	102	116	100	100
芘	ND	84.9	89.9	83.4	77.0	80.6	92.5	84.7	84.7
苯并[a]蒎	ND	91.3	96.9	95.3	102.6	99.3	104	98.3	98.3
蒎	ND	79.7	81.8	79.3	86.3	80.9	84.9	82.2	82.2
苯并[b]荧蒎	ND	77.6	80.9	82.4	94.2	96.4	80.8	85.4	85.4
苯并[k]荧蒎	ND	79.3	82.4	78.4	84.0	83.5	77.1	80.8	80.8
苯并[a]芘	ND	84.3	88.0	96.1	103	99.0	104	95.7	95.7
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	86.9	91.3	71.2	83.4	79.4	85.2	82.9	82.9
二苯并[a,h]蒽	ND	74.8	77.6	79.1	97.8	93.6	96.3	86.5	86.5
苯并[g,h,i]芘	ND	74.1	77.4	75.8	87.8	82.0	79.2	79.4	79.4
2-氟联苯	替代物 1	169	175	153	172	146	146	160	80.1
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	199	201	163	180	164	162	178	89.0

附表 1-5-14 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间：2018年5月9日~18日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	76.7	68.9	104	99.8	90.7	77.5	86.3	86.3
蒽烯	ND	93.3	88.9	91.9	88.5	89.9	94.3	91.1	91.1
蒎	ND	88.9	82.1	89.8	87.1	87.5	95.8	88.5	88.5
芴	ND	96.4	90.8	95.5	92.4	90.6	99.4	94.2	94.2
菲	ND	86.4	80.5	84.7	82.8	80.8	95.9	85.2	85.2
蒎	ND	93.5	86.7	92.1	90.3	88.8	99.0	91.7	91.7
荧蒎	ND	101	96.0	90.0	106	93.6	98.9	97.7	97.7
芘	ND	84.9	84.3	79.7	85.8	96.0	96.9	87.9	87.9
苯并[a]蒎	ND	109	102	115	111	113	92.6	107	107
蒎	ND	88.7	87.1	93.0	87.2	86.8	100	90.5	90.5
苯并[b]荧蒎	ND	87.1	81.1	93.7	97.9	82.8	93.8	89.4	89.4
苯并[k]荧蒎	ND	85.4	83.7	89.9	86.4	83.7	97.5	87.8	87.8

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
苯并[a]芘	ND	103	89.9	101	105	99.0	97.4	99.1	99.1
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	83.6	86.3	86.8	94.0	85.0	94.4	88.3	88.3
二苯并[a,h]蒽	ND	91.1	93.3	97.3	94.4	93.3	98.0	94.6	94.6
苯并[g,h,i]芘	ND	76.0	89.0	101	98.1	88.4	98.5	91.8	91.8
2-氟联苯	替代物 1	171	157	165	162	163	161	163	81.6
对三联苯- d_{14}	替代物 2	187	170	182	177	183	184	181	90.4

附表 1-5-15 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间：2018年5月23日~30日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	88.8	84.0	84.1	84.8	89.7	91.0	87.1	87.1
萘烯	ND	85.3	84.6	83.2	82.3	82.0	81.0	83.1	83.1
蒎	ND	88.7	89.2	85.8	88.0	86.1	85.1	87.2	87.2
芴	ND	93.0	90.9	87.2	91.0	89.3	89.9	90.2	90.2
菲	ND	87.7	87.3	83.7	87.9	86.7	85.1	86.4	86.4
蒽	ND	86.0	87.5	84.5	86.0	84.4	82.6	85.2	85.2
荧蒽	ND	91.5	90.6	87.1	90.1	86.9	84.8	88.5	88.5
芘	ND	92.4	92.9	88.8	91.4	91.0	87.7	90.7	90.7
苯并[a]蒽	ND	87.5	88.6	86.8	87.6	85.8	83.8	86.7	86.7
蒎	ND	93.7	96.6	88.1	90.6	88.3	90.5	91.3	91.3
苯并[b]荧蒽	ND	92.1	95.0	92.5	94.3	93.6	94.2	93.6	93.6
苯并[k]荧蒽	ND	99.1	106	97.2	104	98.4	105	102	102
苯并[a]芘	ND	81.7	82.2	83.4	82.1	87.0	85.1	83.6	83.6
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	88.7	94.4	93.7	97.1	94.7	92.7	93.6	93.6
二苯并[a,h]蒽	ND	80.2	80	82.5	80.6	82.1	81.4	81.1	81.1
苯并[g,h,i]芘	ND	80.5	80.3	81.0	80.4	82.9	83.1	81.4	81.4
2-氟联苯	替代物 1	174	172	162	170	164	162	167	83.6
对三联苯- d_{14}	替代物 2	183	184	176	184	180	173	180	89.9

附表 1-5-16 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	89.7	86.6	91.2	90.8	95.6	96.7	91.7	91.7
萘烯	ND	74.9	73.6	73.6	63.9	65.8	78.3	71.7	71.7
蒎	ND	86.1	84.5	83.7	82.3	83.6	85.9	84.3	84.3
芴	ND	82.1	81.1	82.5	78.6	77.1	84.9	81.1	81.1
菲	ND	83.1	82.9	85.3	80.6	82.5	85.6	83.3	83.3
蒽	ND	76.2	76.5	76.8	63.9	74.1	78.8	74.4	74.4
荧蒽	ND	80.9	101.7	81.0	76.0	74.6	79.5	82.3	82.3
芘	ND	85.4	86.2	87.9	81.6	79.7	84.8	84.3	84.3
苯并[a]蒽	ND	78.6	84.7	78.4	76.4	75.8	80.4	79.1	79.1

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
蒎	ND	88.6	83.5	84.8	86.0	83.1	89.0	85.8	85.8
苯并[b]荧蒹	ND	98.0	109.4	85.1	116.1	94.6	113.4	103	103
苯并[k]荧蒹	ND	109	110	84.2	86.5	93.0	84.8	94.6	94.6
苯并[a]芘	ND	107	116	119	112	113	106	112	112
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	85.5	107.2	97.3	88.0	103	76.1	92.8	92.8
二苯并[a,h]蒽	ND	113	108	118	104	110	82.4	106	106
苯并[g,h,i]芘	ND	100.8	111.5	109.4	105.3	112.4	93.7	106	106
2-氟联苯	替代物 1	158	152	150	155	149	157	154	76.8
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	195	182	188	200	198	199	193	96.7

附表 1-5-17 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间：2018年9月23日~28日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	90.9	90.6	80.4	83.7	82.7	80.2	84.8	84.8
萘烯	ND	91.9	87.0	90.7	92.3	82.5	81.4	87.6	87.6
芴	ND	90.7	89.9	87.4	90.9	90.1	88.6	89.6	89.6
芴	ND	88.5	88.5	87.2	86	86.6	86.9	87.3	87.3
菲	ND	82.4	82.7	81.6	82.6	80.9	80.0	81.7	81.7
蒽	ND	93.8	93.7	92.9	97.3	91.2	83.6	92.1	92.1
荧蒹	ND	114	114	111	115	111	107	112	112
芘	ND	102	101	98.1	102	98.5	95.0	99.4	99.4
苯并[a]蒽	ND	91.4	91.6	87.0	89.0	88.2	86.7	89.0	89.0
蒎	ND	88.5	89.1	84.0	86.3	87.2	83.9	86.5	86.5
苯并[b]荧蒹	ND	112	98.4	81.0	101	98.0	93.7	97.3	97.3
苯并[k]荧蒹	ND	82.7	81.5	77.4	80.1	80.9	76.7	79.9	79.9
苯并[a]芘	ND	88.0	89.1	85.7	85.9	87.5	84.7	86.8	86.8
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	92.4	93.1	90.8	93.1	92.2	92.2	92.3	92.3
二苯并[a,h]蒽	ND	93.0	93.0	91.9	93.4	92.6	93.4	92.9	92.9
苯并[g,h,i]芘	ND	74.9	83.7	76.0	83.6	92.1	90.2	83.4	83.4
2-氟联苯	替代物 1	188	189	183	187	184	182	186	92.8
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	194	196	194	199	195	193	195	97.6

附表 1-5-18 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	87.7	85.8	84.1	83.8	84.3	91.9	86.2	86.2
萘烯	ND	79.9	78.3	77.8	75.7	75.3	84.4	78.6	78.6
芴	ND	94.1	92.2	91.9	88.8	89.4	89.6	91.0	91.0
芴	ND	93.5	91.7	90.4	88.3	89.9	89	90.5	90.5
菲	ND	88.7	86.5	85.5	84.9	85.0	84.7	85.9	85.9
蒽	ND	92.1	89.3	90.3	88.2	86.9	86.5	88.9	88.9
荧蒹	ND	93.2	90.1	89.8	90.3	89.2	92.7	90.9	90.9

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
芘	ND	91.5	88.4	88.2	88.9	87.2	91.4	89.3	89.3
苯并[a]蒽	ND	86.6	84.7	84.2	86.5	84.0	89.9	86.0	86.0
蒽	ND	89.1	87.1	86.9	86.9	86.2	87.7	87.3	87.3
苯并[b]荧蒽	ND	96.0	93.4	92.0	95.6	91.0	96.0	94.0	94.0
苯并[k]荧蒽	ND	96.9	93.4	93.2	96.9	93.4	97.4	95.2	95.2
苯并[a]芘	ND	90.6	87.7	87.4	90.5	86.8	91.3	89.1	89.1
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	85.7	82.9	80.8	83.4	82.7	82.6	83.0	83.0
二苯并[a,h]蒽	ND	84.5	81.8	81.8	83.2	81.9	82.5	82.6	82.6
苯并[g,h,i]芘	ND	83.6	81.7	83.7	82.1	83.8	82.4	82.9	82.9
2-氟联苯	替代物 1	174	175	171	166	170	167	170	85.2
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	184	187	183	184	186	191	186	92.9

附表 1-5-19 实际样品（工业废水）加标（1000 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试时间：2018年5月2日~11日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	125	980	951	1016	999	958	987	982	85.7
萘烯	ND	755	781	829	834	819	915	822	82.2
萘	ND	765	749	788	787	729	859	780	78.0
芴	ND	872	805	847	866	903	1058	892	89.2
菲	203	1055	1060	1087	1137	1095	1323	1126	92.3
蒽	ND	867	820	855	873	912	949	879	87.9
荧蒽	ND	1041	956	1004	1028	1089	1208	1054	105
芘	112	1178	1033	1065	1168	1140	1309	1149	104
苯并[a]蒽	ND	1004	1022	1092	1087	1081	1158	1074	107
蒽	ND	802	826	887	889	895	969	878	87.8
苯并[b]荧蒽	ND	810	910	874	924	920	974	902	90.2
苯并[k]荧蒽	ND	770	897	825	860	878	919	858	85.8
苯并[a]芘	ND	995	1050	1084	1079	1095	1149	1075	108
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	890	1019	930	1080	960	859	956	95.6
二苯并[a,h]蒽	ND	974	1078	978	1135	1033	897	1016	102
苯并[g,h,i]芘	ND	1037	1042	931	1091	964	871	989	98.9
2-氟联苯	替代物 1	141	147	148	148	142	151	146	73.2
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	198	193	195	194	189	200	195	97.4

附表 1-5-20 实际样品（工业废水）加标（1000 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间：2018年5月9日~18日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	118	938	957	994	1003	1028	1029	992	87.4
萘烯	ND	1002	956	980	952	910	927	955	95.5
萘	ND	840	838	861	841	802	814	833	83.3
芴	ND	1100	1113	1217	1103	1064	1158	1126	113

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
菲	166	1153	1226	1220	1172	1132	1249	1192	103
蒽	ND	915	911	937	917	878	858	903	90.3
荧蒽	ND	952	1072	1086	1039	1006	1037	1032	103
芘	102	902	1022	1036	989	956	987	967	86.5
苯并[a]蒽	ND	1185	1198	1199	1192	1130	1214	1186	119
蒎	ND	916	934	930	924	879	944	921	92.1
苯并[b]荧蒽	ND	916	913	935	940	878	795	896	89.6
苯并[k]荧蒽	ND	884	863	898	883	854	782	861	86.1
苯并[a]芘	ND	1052	1060	1105	1070	1035	1080	1067	107
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	902	1024	1061	822	873	934	936	93.6
二苯并[a,h]蒽	ND	957	987	969	871	938	999	953	95.3
苯并[g,h,i]芘	ND	931	978	935	829	888	821	897	89.7
2-氟联苯	替代物 1	184	158	184	184	162	162	172	86.2
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	209	190	189	213	182	193	196	98.0

附表 1-5-21 实际样品（工业废水）加标（1000 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间：2018年5月23日~30日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	134	889	888	826	867	903	1113	914	78.0
萘烯	ND	781	884	778	823	831	863	827	82.7
萘	ND	755	734	739	711	818	832	765	76.5
芴	ND	723	883	829	888	1221	1117	944	94.4
菲	180	865	1013	916	988	1017	1290	1015	83.4
蒽	ND	884	836	813	792	813	872	835	83.5
荧蒽	ND	680	944	884	911	928	1063	902	90.2
芘	114	955	1016	1149	958	965	1045	1015	90.1
苯并[a]蒽	ND	906	921	790	892	910	986	901	90.1
蒎	ND	1034	1035	971	931	959	1050	997	99.7
苯并[b]荧蒽	ND	1002	909	833	893	910	994	923	92.3
苯并[k]荧蒽	ND	810	1026	842	1019	996	1041	956	95.6
苯并[a]芘	ND	948	874	830	811	843	913	870	87.0
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	779	762	729	756	825	913	794	79.4
二苯并[a,h]蒽	ND	863	820	836	872	938	1025	892	89.2
苯并[g,h,i]芘	ND	1121	904	990	933	1018	1098	1011	101
2-氟联苯	替代物 1	162	152	154	149	171	173	160	80.0
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	200	189	224	177	177	193	193	96.7

附表 1-5-22 实际样品（工业废水）加标（1000 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	133	1095	1052	1053	1125	1083	1118	1088	95.5

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘烯	ND	836	870	792	826	794	934	842	84.2
萘	ND	858	866	815	837	808	913	850	85.0
芴	ND	867	879	872	889	868	926	884	88.4
菲	186	1119	1117	1084	1156	1124	1182	1130	94.4
蒽	ND	867	896	792	832	775	934	849	84.9
荧蒽	ND	906	878	844	911	925	1007	912	91.2
芘	127	962	918	896	958	966	1030	955	82.8
苯并[a]蒽	ND	1035	996	961	1001	969	1072	1006	101
蒎	ND	969	915	927	974	923	996	951	95.1
苯并[b]荧蒽	ND	991	920	1043	1058	1148	1199	1060	106
苯并[k]荧蒽	ND	965	900	932	990	939	842	928	92.8
苯并[a]芘	ND	849	1164	946	1001	1048	891	983	98.3
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	725	720	831	1031	836	755	816	81.6
二苯并[a,h]蒽	ND	802	777	837	1083	899	793	865	86.5
苯并[g,h,i]芘	ND	727	715	913	990	1050	821	869	86.9
2-氟联苯	替代物 1	158	152	150	155	149	157	154	76.8
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	195	182	188	200	198	199	193	96.7

附表 1-5-23 实际样品（工业废水）加标（1000 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间：2018年9月23日~28日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	128	884	881	850	882	898	909	884	75.6
萘烯	ND	923	904	939	925	943	884	920	92.0
萘	ND	840	820	846	842	859	810	836	83.6
芴	ND	997	900	989	1035	1044	1016	997	99.7
菲	173	1143	1090	1106	1169	1172	1179	1143	97.0
蒽	ND	904	897	910	913	925	880	905	90.5
荧蒽	ND	983	974	1006	1092	1125	1066	1041	104
芘	108	898	904	929	942	834	915	904	79.6
苯并[a]蒽	ND	1151	1021	1091	1186	1227	1229	1151	115
蒎	ND	905	927	896	910	897	897	905	90.5
苯并[b]荧蒽	ND	803	672	741	860	848	893	803	80.3
苯并[k]荧蒽	ND	893	856	871	924	906	909	893	89.3
苯并[a]芘	ND	979	929	928	1017	1009	1014	979	97.9
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	832	707	763	905	884	897	831	83.1
二苯并[a,h]蒽	ND	740	664	662	781	781	810	740	74.0
苯并[g,h,i]芘	ND	888	810	839	950	922	919	888	88.8
2-氟联苯	替代物 1	168	169	165	168	168	168	168	83.8
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	159	164	159	157	158	158	159	79.6

附表 1-5-24 实际样品（工业废水）加标（1000 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	样品浓度	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值	加标回收率
-------	------	---------------------	--	--	--	--	--	--------	-------

		1	2	3	4	5	6		
萘	115	979	1051	972	988	1022	991	1000	88.5
萘烯	ND	843	843	863	844	872	862	855	85.5
萘	ND	855	767	807	794	799	795	803	80.3
芴	ND	929	1002	921	965	1037	934	965	96.5
菲	196	899	972	891	935	1007	904	1179	98.3
蒽	ND	802	826	807	814	828	815	815	81.5
荧蒽	ND	903	908	887	911	897	895	900	90.0
芘	96.3	874	862	847	863	856	854	859	76.3
苯并[a]蒽	ND	883	897	879	902	894	900	893	89.3
蒎	ND	908	911	897	912	911	907	908	90.8
苯并[b]荧蒽	ND	965	961	952	954	967	986	964	96.4
苯并[k]荧蒽	ND	970	973	972	950	996	976	973	97.3
苯并[a]芘	ND	912	911	901	913	919	927	914	91.4
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	904	892	867	877	892	912	891	89.1
二苯并[a,h]蒽	ND	873	882	854	856	876	886	871	87.1
苯并[g,h,i]芘	ND	917	912	922	929	941	957	930	93.0
2-氟联苯	替代物 1	147	144	146	144	149	147	146	73.0
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	185	184	182	187	189	189	186	92.9

附表 1-5-25 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试时间：2018年5月2日~11日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	8.08	6.84	7.27	7.48	7.45	7.48	7.43	74.3
萘烯	ND	10.9	10.6	9.19	9.28	9.11	9.45	9.75	97.5
萘	ND	9.64	9.01	7.9	7.95	8.54	9.15	8.7	87
芴	ND	10.5	10.7	9.06	9.21	10.7	12.2	10.4	104
菲	ND	10.9	10.0	8.38	8.00	8.88	8.82	9.17	91.7
蒽	ND	10.0	10.1	8.68	9.03	11.5	11.9	10.2	102
荧蒽	ND	11.0	11.9	10.4	10.4	9.78	9.94	10.6	106
芘	ND	10.9	10.4	9.23	10	11.6	11.2	10.5	105
苯并[a]蒽	ND	11.4	10.8	9.41	9.27	10.7	11.1	10.4	104
蒎	ND	8.07	7.67	6.36	6.13	8.14	8.24	7.44	74.4
苯并[b]荧蒽	ND	9.39	9.15	8.09	7.09	9.29	9.67	8.78	87.8
苯并[k]荧蒽	ND	9.22	8.81	7.53	6.95	8.55	8.97	8.34	83.4
苯并[a]芘	ND	10.2	9.57	8.21	8.95	10.1	9.84	9.48	94.8
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	9.32	9.81	9.79	9.18	10.7	10.2	9.82	98.2
二苯并[a,h]蒽	ND	9.25	9.45	9.63	9.55	8.24	8.79	9.15	91.5
苯并[g,h,i]芘	ND	11.6	9.85	8.94	8.16	10.4	10.4	9.88	98.8
2-氟联苯	替代物 1	179	182	163	163	156	162	168	83.8
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	213	208	180	186	182	186	193	96.3

附表 1-5-26 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间：2018年5月9日~18日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	9.57	6.4	6.04	7.73	6.29	7.5	7.26	72.6
蒽	ND	11.3	10.5	10.7	10.1	9.12	9.75	10.2	102
苊	ND	10.8	11.4	9.88	9.54	8.82	9.24	9.95	99.5
芴	ND	11.5	10.9	10.6	10.8	9.75	10.7	10.7	107
菲	ND	9.07	7.08	6.93	7.95	6.37	7.86	7.54	75.4
蒽	ND	11.9	9.44	9.14	10.5	8.4	10.4	9.96	99.6
荧蒽	ND	10.7	8.77	8.70	10.7	9.62	10.9	9.90	99.0
芘	ND	11.5	9.66	9.57	11.4	10.2	11.0	10.6	106
苯并[a]蒽	ND	11.2	10.1	10.9	10.9	10	10.3	10.6	106
蒽	ND	9.16	8.21	8.49	8.37	8.19	8.64	8.51	85.1
苯并[b]荧蒽	ND	7.96	8.69	7.25	7.34	7.05	7.5	7.63	76.3
苯并[k]荧蒽	ND	8.03	8.39	7.49	7.08	7.14	7.25	7.56	75.6
苯并[a]芘	ND	9.88	10.1	11.9	8.95	10.8	11.6	10.5	105
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	8.91	9.64	8.57	8.68	8.3	9.01	8.85	88.5
二苯并[a,h]蒽	ND	7.45	7.37	7.03	7.04	6.67	7.46	7.17	71.7
苯并[g,h,i]芘	ND	7.68	7.82	7.42	7.29	7.57	8.15	7.66	76.6
2-氟联苯	替代物 1	175	166	165	168	152	166	165	82.7
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	215	191	193	207	187	204	200	99.8

附表 1-5-27 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间：2018年5月23日~30日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	7.72	11.4	6.86	6.88	6.99	6.40	7.71	77.1
蒽	ND	7.81	8.31	7.54	7.77	8.72	7.65	7.97	79.7
苊	ND	8.72	8.66	8.49	8.46	9.21	9.29	8.81	88.1
芴	ND	9.97	10.1	10.6	8.71	9.33	9.01	9.62	96.2
菲	ND	9.15	10.6	7.87	7.35	7.86	8.22	8.52	85.2
蒽	ND	9.03	9.77	8.30	7.88	8.40	8.39	8.63	86.3
荧蒽	ND	11.0	11.5	9.50	8.11	9.65	9.53	9.87	98.7
芘	ND	9.78	10.1	9.22	9.39	9.70	8.78	9.49	94.9
苯并[a]蒽	ND	11.0	11.3	10.7	10.5	11.1	10.0	10.8	108
蒽	ND	10.4	11.0	9.88	10.0	10.2	9.66	10.2	102
苯并[b]荧蒽	ND	10.1	11.1	10.6	10.0	10.6	10.3	10.5	105
苯并[k]荧蒽	ND	9.30	9.79	8.50	9.54	9.81	8.49	9.24	92.4
苯并[a]芘	ND	9.10	9.54	8.24	8.91	8.25	9.01	8.84	88.4
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	10.1	11.1	10.4	9.12	9.32	8.99	9.85	98.50
二苯并[a,h]蒽	ND	8.90	8.34	8.28	7.69	7.84	7.31	8.06	80.60
苯并[g,h,i]芘	ND	9.12	10.0	9.54	9.14	9.33	8.69	9.31	93.1
2-氟联苯	替代物 1	162	163	173	169	178	163	168	84.1
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	211	205	205	203	204	196	204	102.0

附表 1-5-28 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	6.17	7.65	7.25	8.69	7.34	6.87	7.33	73.3
萘烯	ND	8.08	8.67	8.36	8.6	7.67	8.42	8.30	83.0
萘	ND	9.63	10.5	10.3	10.6	9.52	10.2	10.1	101
芴	ND	7.21	7.96	7.57	8.36	7.14	7.53	7.63	76.3
菲	ND	7.72	9.00	9.06	10.26	8.52	8.67	8.87	88.7
蒽	ND	7.83	8.71	8.59	9.61	7.74	8.38	8.48	84.8
荧蒽	ND	6.90	8.29	8.33	11.2	7.62	8.08	8.41	84.1
芘	ND	7.48	8.28	8.39	11.91	7.65	8.18	8.65	86.5
苯并[a]蒽	ND	11.3	12.9	13.0	11.2	11.9	13.5	12.3	123
蒎	ND	9.02	10.36	10.46	10.08	9.55	10.8	10.1	101
苯并[b]荧蒽	ND	9.06	9.99	9.76	9.87	8.95	8.8	9.40	94.0
苯并[k]荧蒽	ND	8.33	9.00	8.94	9.01	8.27	7.99	8.59	85.9
苯并[a]芘	ND	8.85	10.38	9.71	9.98	8.8	9.84	9.59	95.9
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	9.52	9.15	10.1	10.5	8.43	9.08	9.46	94.6
二苯并[a,h]蒽	ND	9.33	9.46	10.85	9.36	8.89	9.70	9.60	96.0
苯并[g,h,i]芘	ND	9.72	9.19	9.39	10.64	8.38	8.02	9.22	92.2
2-氟联苯	替代物 1	160	179	174	170	158	172	169	84.6
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	201	236	232	232	218	238	226	113

附表 1-5-29 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间：2018年9月23日~28日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	12.2	9.08	12.6	7.63	7.21	7.59	9.39	93.9
萘烯	ND	8.49	8.19	9.05	7.98	7.94	7.99	8.27	82.7
萘	ND	9.82	9.18	10.0	9.09	9.02	8.34	9.25	92.5
芴	ND	10.2	8.70	9.31	8.05	8.60	8.22	8.85	88.5
菲	ND	11.7	8.73	9.99	7.53	6.63	6.84	8.58	85.8
蒽	ND	9.99	9.59	10.4	9.25	11.4	10.1	10.1	101
荧蒽	ND	10.4	9.84	10.1	9.40	9.54	10.35	9.94	99.4
芘	ND	12.2	11.1	11.6	11.0	11.1	10.7	11.3	113
苯并[a]蒽	ND	13.0	12.4	12.8	12.2	12.0	12.1	12.4	124
蒎	ND	9.66	8.50	9.18	9.06	9.02	8.92	9.06	90.6
苯并[b]荧蒽	ND	8.34	7.93	8.07	8.09	7.70	8.26	8.06	80.6
苯并[k]荧蒽	ND	8.76	8.51	8.34	8.13	8.60	8.52	8.48	84.8
苯并[a]芘	ND	10.2	9.31	9.34	9.05	9.47	9.17	9.42	94.2
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	8.54	8.12	7.64	7.52	7.21	7.38	7.74	77.4
二苯并[a,h]蒽	ND	8.25	7.69	7.61	7.54	7.45	8.16	7.78	77.8
苯并[g,h,i]芘	ND	7.56	7.27	7.32	7.10	7.06	7.60	7.32	73.2
2-氟联苯	替代物 1	166	163	169	164	166	166	166	82.8
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	162	156	160	158	157	157	158	79.1

附表 1-5-30 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	8.17	8.04	8.09	8.10	7.12	9.56	8.18	81.8
萘烯	ND	9.88	9.80	9.89	10.0	9.57	10.2	9.88	98.8
萘	ND	9.77	9.53	9.66	10.2	9.19	10.0	9.72	97.2
芴	ND	9.62	9.26	8.94	10.5	8.96	9.58	9.48	94.8
菲	ND	9.28	8.88	8.32	9.68	7.27	9.62	8.84	88.4
蒽	ND	8.91	9.59	9.31	8.79	8.57	8.76	8.99	89.9
荧蒽	ND	9.87	9.80	9.15	9.58	8.87	9.48	9.46	94.6
芘	ND	10.9	11.9	9.3	9.67	8.97	9.70	10.1	101
苯并[a]蒽	ND	8.46	8.85	8.34	8.19	8.21	8.45	8.42	84.2
蒎	ND	8.36	8.28	8.11	7.89	7.96	8.23	8.14	81.4
苯并[b]荧蒽	ND	8.91	9.28	9.23	9.00	9.13	9.26	9.14	91.4
苯并[k]荧蒽	ND	9.22	9.33	9.08	9.07	9.16	9.19	9.18	91.8
苯并[a]芘	ND	8.55	8.86	8.70	8.44	8.6	8.60	8.63	86.3
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	7.68	7.98	7.87	7.55	7.87	7.82	7.80	78.0
二苯并[a,h]蒽	ND	7.52	8.00	7.87	7.49	7.73	7.68	7.72	77.2
苯并[g,h,i]芘	ND	7.8	8.14	7.87	7.59	7.85	7.91	7.86	78.6
2-氟联苯	替代物 1	155	155	155	157	150	160	155	77.6
对三联苯- d_{14}	替代物 2	184	186	183	185	180	186	184	92.0

附表 1-5-31 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试时间：2018年5月2日~11日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	7.57	9.42	5.36	8.58	7.87	8.81	7.94	79.4
萘烯	ND	10.1	10.9	11.0	10.4	10.6	10.3	10.5	105
萘	ND	10.2	10.5	10.1	10.5	10.5	10.5	10.4	104
芴	ND	8.82	8.66	8.25	9.86	8.84	9.05	8.91	89.1
菲	ND	8.42	8.83	7.44	11.30	8.13	9.06	8.86	88.6
蒽	ND	9.75	10.1	9.54	10.1	10.2	10.1	9.96	99.6
荧蒽	ND	10.9	10.8	11.2	11.5	10.9	11.0	11.0	110
芘	ND	8.74	8.78	8.63	9.23	8.34	8.62	8.72	87.2
苯并[a]蒽	ND	10.8	10.5	10.8	10.7	10.8	10.8	10.7	107
蒎	ND	8.79	8.42	9.36	8.56	8.30	7.93	8.56	85.6
苯并[b]荧蒽	ND	9.03	8.21	8.99	7.96	8.22	7.94	8.39	83.9
苯并[k]荧蒽	ND	7.62	7.76	8.16	7.75	7.47	7.60	7.73	77.3
苯并[a]芘	ND	8.52	8.38	8.38	8.54	8.23	8.67	8.45	84.5
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	8.82	7.28	9.31	7.12	7.51	7.52	7.93	79.3
二苯并[a,h]蒽	ND	7.23	6.93	8.11	6.76	6.90	7.04	7.16	71.6
苯并[g,h,i]芘	ND	6.91	6.90	7.01	6.38	7.00	6.47	6.78	67.8
2-氟联苯	替代物 1	151	153	153	152	155	153	153	76.5
对三联苯- d_{14}	替代物 2	179	182	178	180	180	184	180	90.2

附表 1-5-32 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间：2018年5月9日~18日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	10.4	11.3	6.77	9.43	8.93	6.37	8.86	88.6
萘烯	ND	10.1	10.0	10.6	10.9	10.1	11.1	10.5	105
萘	ND	10.4	10.7	10.7	11.0	10.1	10.8	10.6	106
芴	ND	9.51	9.25	9.11	9.24	9.34	8.67	9.19	91.9
菲	ND	9.14	11.07	9.20	9.17	9.35	7.96	9.31	93.1
蒽	ND	11.2	10.7	10.9	10.9	10.9	11.4	11.0	110
荧蒽	ND	11.8	11.6	11.7	11.5	12.5	11.0	11.7	117
芘	ND	9.41	8.99	9.06	8.92	9.39	8.67	9.07	90.7
苯并[a]蒽	ND	11.4	11.4	10.6	10.6	10.6	11.0	10.9	109
蒎	ND	9.02	8.63	8.48	8.65	8.75	8.52	8.67	86.7
苯并[b]荧蒽	ND	8.51	8.41	8.34	8.20	8.72	8.15	8.39	83.9
苯并[k]荧蒽	ND	8.10	7.53	7.42	7.78	8.02	7.58	7.74	77.4
苯并[a]芘	ND	8.93	8.71	8.78	8.87	9.37	8.92	8.93	89.3
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	7.97	7.96	8.02	8.20	8.22	7.37	7.96	79.6
二苯并[a,h]蒽	ND	6.46	6.79	6.71	6.88	6.72	6.89	6.74	67.4
苯并[g,h,i]芘	ND	6.72	6.72	6.46	6.55	7.11	6.69	6.71	67.1
2-氟联苯	替代物 1	161	156	161	161	165	161	161	80.4
对三联苯- d_{14}	替代物 2	193	188	193	190	197	183	191	95.4

附表 1-5-33 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间：2018年5月23日~30日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	8.23	9.60	13.4	7.24	11.2	12.9	10.4	104
萘烯	ND	8.24	7.61	8.64	8.38	8.41	9.80	8.51	85.1
萘	ND	10.6	10.3	10.8	10.4	10.0	10.3	10.4	104
芴	ND	8.95	8.76	10.6	9.01	9.93	12.1	9.88	98.8
菲	ND	8.37	8.30	10.3	8.70	9.41	10.4	9.24	92.4
蒽	ND	10.8	10.4	12.0	10.3	11.3	10.5	10.9	109
荧蒽	ND	9.65	9.30	11.9	10.3	11.7	11.2	10.7	107
芘	ND	8.71	8.43	10.3	9.07	8.95	12.5	9.66	96.6
苯并[a]蒽	ND	10.9	10.6	10.7	10.3	10.8	10.7	10.7	107
蒎	ND	8.88	8.45	9.08	8.95	9.31	9.58	9.04	90.4
苯并[b]荧蒽	ND	8.23	8.08	8.40	8.09	8.52	8.66	8.33	83.3
苯并[k]荧蒽	ND	7.09	7.30	7.09	6.82	7.99	8.49	7.46	74.6
苯并[a]芘	ND	8.80	8.57	9.43	8.75	9.38	9.67	9.10	91.0
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	7.50	7.47	8.20	7.81	8.16	8.60	7.96	79.6
二苯并[a,h]蒽	ND	6.83	7.01	6.79	6.60	6.91	7.20	6.89	68.9
苯并[g,h,i]芘	ND	6.66	6.94	7.03	6.55	6.57	7.13	6.81	68.1
2-氟联苯	替代物 1	158	159	163	164	166	174	164	82.0
对三联苯- d_{14}	替代物 2	182	185	196	190	194	205	192	96.0

附表 1-5-34 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	7.36	11.9	6.46	10.9	11.3	11.6	9.92	99.2
萘烯	ND	10.2	10.7	11.2	10.5	11.4	10.3	10.7	107
蒎	ND	8.80	8.49	8.74	9.29	8.88	9.80	9.00	90.0
芴	ND	9.28	9.28	9.70	10.1	10.0	10.9	9.87	98.7
菲	ND	7.89	8.44	7.99	8.43	9.29	10.1	8.69	86.9
蒽	ND	10.9	10.4	10.5	10.8	11.8	11.7	11.0	110
荧蒽	ND	11.8	11.5	11.6	12.2	12.5	12.6	12.0	120
芘	ND	8.87	8.92	9.28	9.14	9.92	9.91	9.34	93.4
苯并[a]蒽	ND	10.7	10.3	10.4	10.1	10.3	10.5	10.4	104
蒎	ND	9.05	8.94	9.17	9.27	9.42	9.78	9.27	92.7
苯并[b]荧蒽	ND	8.53	8.78	8.55	8.69	8.78	9.48	8.80	88.0
苯并[k]荧蒽	ND	7.87	8.02	7.71	8.19	7.79	8.71	8.05	80.5
苯并[a]芘	ND	9.28	9.15	9.46	9.86	9.53	9.98	9.54	95.4
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	7.87	8.43	8.27	8.87	8.39	9.40	8.54	85.4
二苯并[a,h]蒽	ND	6.76	6.85	6.99	7.32	6.98	7.71	7.10	71.0
苯并[g,h,i]芘	ND	7.03	7.04	6.77	7.24	7.08	7.13	7.05	70.5
2-氟联苯	替代物 1	160	159	167	171	169	182	168	84.1
对三联苯- d_{14}	替代物 2	191	187	197	196	202	208	197	98.4

附表 1-5-35 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间：2018年9月23日~28日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	7.61	10.43	6.10	6.77	6.24	7.31	7.41	74.1
萘烯	ND	9.66	10.9	10.0	9.88	10.2	10.5	10.2	102
蒎	ND	8.31	9.21	8.17	8.16	8.75	8.75	8.56	85.6
芴	ND	9.28	9.97	9.09	9.12	9.74	9.97	9.53	95.3
菲	ND	8.41	9.28	8.05	7.76	8.62	8.60	8.45	84.5
蒽	ND	10.9	11.8	10.6	11.3	11.3	11.6	11.2	112
荧蒽	ND	10.3	11.8	10.8	11.2	11.0	11.2	11.0	110
芘	ND	8.67	9.77	8.92	8.93	8.71	8.59	8.93	89.3
苯并[a]蒽	ND	11.1	12.1	11.2	11.1	11.6	11.0	11.3	113
蒎	ND	10.1	10.2	10.6	10.9	10.9	10.1	10.5	105
苯并[b]荧蒽	ND	7.44	8.45	7.92	7.59	7.95	7.80	7.86	78.6
苯并[k]荧蒽	ND	7.34	8.43	7.24	7.28	7.84	7.24	7.56	75.6
苯并[a]芘	ND	10.4	11.5	9.96	9.85	10.5	10.1	10.4	104
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	7.36	7.56	6.97	6.76	6.90	6.73	7.05	70.5
二苯并[a,h]蒽	ND	7.58	7.61	7.05	7.15	6.75	7.43	7.26	72.6
苯并[g,h,i]芘	ND	6.44	6.54	6.66	6.35	6.75	6.47	6.53	65.3
2-氟联苯	替代物 1	158	170	157	159	163	168	163	81.3
对三联苯- d_{14}	替代物 2	180	196	183	183	184	185	185	92.5

附表 1-5-36 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	10.5	8.60	6.67	6.96	11.3	6.20	8.37	83.7
萘烯	ND	11.4	10.6	9.61	9.49	9.18	9.61	9.97	99.7
萘	ND	8.88	8.39	7.71	7.69	7.30	7.88	7.97	79.7
芴	ND	10.7	10.0	8.73	8.82	8.12	9.00	9.22	92.2
菲	ND	8.89	8.86	7.59	7.39	7.10	7.95	7.96	79.6
蒽	ND	11.7	11.1	10.4	9.08	8.81	10.7	10.3	103
荧蒽	ND	11.6	11.5	11.0	10.2	9.83	10.3	10.7	107
芘	ND	9.26	8.80	8.36	8.14	7.89	8.22	8.44	84.4
苯并[a]蒽	ND	10.8	10.6	10.2	9.59	10.0	9.96	10.2	102
蒎	ND	10.3	10.7	10.5	10.6	10.7	10.5	10.6	106
苯并[b]荧蒽	ND	13.8	12.6	11.4	8.12	7.60	7.73	10.2	102
苯并[k]荧蒽	ND	8.73	11.9	10.5	7.43	7.80	7.68	9.00	90.0
苯并[a]芘	ND	10.4	10.8	10.4	9.86	9.89	9.67	10.2	102
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	7.75	12.36	9.72	6.88	7.12	7.41	8.54	85.4
二苯并[a,h]蒽	ND	7.40	10.8	8.76	6.74	6.57	6.98	7.88	78.8
苯并[g,h,i]芘	ND	6.87	9.70	7.53	6.90	6.48	6.66	7.36	73.6
2-氟联苯	替代物 1	168	160	148	148	144	144	152	76.0
对三联苯- d_{14}	替代物 2	189	177	180	174	170	168	176	88.2

附表 1-5-37 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试时间：2018年5月2日~11日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	68.1	75.1	76.9	63.3	74.5	62.3	70.0	70.0
萘烯	ND	87.6	95.0	98.7	89.8	98.3	89.3	93.1	93.1
萘	ND	67.8	73.1	77.2	68.6	75.3	67.6	71.6	71.6
芴	ND	82.3	87.4	90.9	79.7	89.2	80.1	84.9	84.9
菲	ND	80.1	80.3	87.6	75.9	87.8	75.4	81.2	81.2
蒽	ND	92.2	95	97.2	89.3	97.2	90.4	93.6	93.6
荧蒽	ND	108	106	110	106	107	107	107	107
芘	ND	102	101	102	98.8	101	101	101	101
苯并[a]蒽	ND	105	105	105	108	107	107	106	106
蒎	ND	84.1	86.3	86.1	87.7	83.3	85.2	85.4	85.4
苯并[b]荧蒽	ND	89.7	90.8	93.2	95.0	92.2	92.0	92.2	92.2
苯并[k]荧蒽	ND	89.8	91.5	91.7	90.2	89.3	91.3	90.6	90.6
苯并[a]芘	ND	96.7	98.5	100	101	100	100	99.4	99.4
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	101	101	99.2	102	95.4	92.7	98.6	98.6
二苯并[a,h]蒽	ND	86.3	86.9	85.6	87.3	81.5	79.7	84.6	84.6
苯并[g,h,i]芘	ND	75.8	76.6	76.8	78.0	71.6	77.0	76.0	76.0
2-氟联苯	替代物 1	144	158	159	147	157	146	152	75.8
对三联苯- d_{14}	替代物 2	165	168	170	171	169	174	169	84.7

附表 1-5-38 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间：2018年5月9日~18日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	73.1	71.2	66.8	66.3	67.4	65.8	68.4	68.4
萘烯	ND	93.5	93.0	88.6	93.3	95.0	77.3	90.1	90.1
萘	ND	94.5	96.7	89.5	99.3	90.3	84.2	92.4	92.4
芴	ND	85.6	109	102	98.2	105	96.9	99.5	99.5
菲	ND	80.5	81.1	91.5	96.0	108	77.3	89.1	89.1
蒽	ND	96.7	94.3	85.5	85.1	88.8	79.7	88.3	88.3
荧蒽	ND	104	102	108	123	115	115	111	111
芘	ND	84.6	84.2	90.7	89.7	94.9	76.2	86.7	86.7
苯并[a]蒽	ND	107	120	121	120	125	116	118	118
蒎	ND	73.6	72.0	70.6	73.2	75.3	64.7	71.6	71.6
苯并[b]荧蒽	ND	91.1	97.2	83.4	100	99.4	86.8	93.0	93.0
苯并[k]荧蒽	ND	79.3	79.4	75.9	73.4	73.9	67.5	74.9	74.9
苯并[a]芘	ND	79.3	80.7	89.2	85.1	81.9	72.6	81.4	81.4
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	70.3	87.9	81.9	93	85.6	92.9	85.3	85.3
二苯并[a,h]蒽	ND	71.7	93.2	83.2	93.7	88.6	96.0	87.7	87.7
苯并[g,h,i]芘	ND	97.2	84.0	70.8	84.4	94.1	90.3	86.8	86.8
2-氟联苯	替代物 1	143	136	131	136	135	148	138	69.1
对三联苯- d_{14}	替代物 2	161	163	154	161	166	175	163	81.7

附表 1-5-39 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间：2018年5月23日~30日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	70.3	74.7	74.9	76.8	67.2	78.9	73.8	73.8
萘烯	ND	96.0	84.0	85.6	87.8	80.2	89.9	87.3	87.3
萘	ND	77.7	79.5	78.7	81.5	74.9	83.2	79.2	79.2
芴	ND	83.4	87.6	85.8	86.9	78.8	87	84.9	84.9
菲	ND	81.1	85.6	81.4	81.5	74.2	81.4	80.9	80.9
蒽	ND	85.0	88.9	86.1	87.8	80.8	88.2	86.1	86.1
荧蒽	ND	96.5	96.2	92.7	94.7	89.8	94.6	94.1	94.1
芘	ND	88.6	88.4	86.9	88.1	82.4	86.6	86.8	86.8
苯并[a]蒽	ND	101	103	99.3	103	96.9	104	101	101
蒎	ND	93.4	93.6	90.1	92.5	86.8	94.6	91.8	91.8
苯并[b]荧蒽	ND	107	102	103	108	100	111	105	105
苯并[k]荧蒽	ND	101	99.3	98.1	106	95.8	105	101	101
苯并[a]芘	ND	91.1	90.2	88.9	94.7	84.8	92.4	90.4	90.4
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	97.9	96.0	96.9	95.2	94.1	98.4	96.4	96.4
二苯并[a,h]蒽	ND	98.5	90.2	93.1	96.8	90.9	90.1	93.3	93.3
苯并[g,h,i]芘	ND	92.5	97.4	93.9	107	92.3	104	97.8	97.8
2-氟联苯	替代物 1	134	145	131	154	142	154	143	71.6
对三联苯- d_{14}	替代物 2	180	174	171	182	168	180	176	87.9

附表 1-5-40 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	68.6	81.2	80.1	68.4	60	67.3	66.8	66.8
蒽	ND	70.5	79.5	79.0	72.4	66.4	72.3	72.3	72.3
苊	ND	76.5	84.9	82.8	77.8	69.7	76.3	76.9	76.9
芴	ND	73.7	82.2	81.3	73.5	66.2	74.0	72.7	72.7
菲	ND	76.1	91.7	91.1	78.7	71.8	79.2	83.8	83.8
蒽	ND	77.5	83.5	83.3	75.8	69.5	75.7	76.4	76.4
荧蒽	ND	79.4	83.4	85.1	80.8	75.7	81.7	83.9	83.9
芘	ND	82.5	86.7	88.0	84.8	79.2	85.7	87.4	87.4
苯并[a]蒽	ND	101	113	114	112	102	112	113	113
蒽	ND	81.9	91.9	92.1	91.2	82.7	90.9	91.4	91.4
苯并[b]荧蒽	ND	104	122	110	116	92.0	123	113	113
苯并[k]荧蒽	ND	64.5	76.8	69.0	72.6	67.6	77.3	81.3	81.3
苯并[a]芘	ND	74.4	81.6	83.2	83.8	74.1	89.3	84.1	84.1
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	83.6	85.7	93.9	92.5	82.8	90.8	91.2	91.2
二苯并[a,h]蒽	ND	68.6	83.7	77.2	76.0	67.7	74.8	75.3	75.3
苯并[g,h,i]芘	ND	71.5	79.3	77.3	70.0	76.6	75.7	75.1	75.1
2-氟联苯	替代物 1	139	155	152	143	129	142	144	71.8
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	173	187	190	192	175	192	185	92.4

附表 1-5-41 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间：2018年9月23日~28日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	80.3	85.7	93.4	78.8	82.4	86.4	84.5	84.5
蒽	ND	92.4	94.0	99.1	89.3	90.3	92.3	92.9	92.9
苊	ND	81.1	80.7	86.2	76.1	78.7	79.2	80.4	80.4
芴	ND	86.0	89.0	96.3	83.8	86.5	92.2	89.0	89.0
菲	ND	82.4	85.5	90.4	81.1	81.8	102.4	87.3	87.3
蒽	ND	95.0	95.3	101	92.3	92.5	97.4	95.6	95.6
荧蒽	ND	107	104	108	100	98.4	107	104	104
芘	ND	99.5	99.5	103	96.1	92.8	95.1	97.6	97.6
苯并[a]蒽	ND	110	114	115	109	109	116	112	112
蒽	ND	89.6	90.3	90.2	83.1	83.5	85.2	87	87.0
苯并[b]荧蒽	ND	81.8	82.3	82.8	78.3	79.0	79.7	80.6	80.6
苯并[k]荧蒽	ND	102.9	92.4	94.0	85.6	90.2	92.3	92.9	92.9
苯并[a]芘	ND	93.8	92.8	93.6	88.1	92.8	93.1	92.4	92.4
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	81.4	78.5	77.5	72.4	72.8	76.0	76.4	76.4
二苯并[a,h]蒽	ND	91.2	90.4	86.1	84.0	83.6	87.3	87.1	87.1
苯并[g,h,i]芘	ND	80.2	78.2	77.8	74.4	74.3	75.5	76.7	76.7
2-氟联苯	替代物 1	168	175	184	167	168	175	173	86.4
对三联苯-d ₁₄	替代物 2	167	168	167	159	155	164	163	81.7

附表 1-5-42 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	样品浓度 x_i (ng/L)	加标测定结果 y_i (ng/L)						加标样品均值 \bar{y}_i (ng/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	ND	82.9	84.6	76	76.6	69.9	74.1	77.3	77.3
蒽	ND	75.9	80.1	73.0	73.8	70.7	73.7	74.6	74.6
苊	ND	77.0	81.8	73.3	74.1	70.7	74.2	75.2	75.2
芴	ND	84.7	85	78.2	78.6	75.7	76.9	79.8	79.8
菲	ND	91.7	90.6	82.1	82.2	78.5	80	84.2	84.2
蒽	ND	83.3	82.7	77.7	76.7	75.7	76.5	78.8	78.8
荧蒽	ND	91.1	89.0	85.8	82.6	83.6	84.2	86.0	86.0
芘	ND	90.4	88.1	85.2	81.8	83	83.9	85.4	85.4
苯并[a]蒽	ND	88.1	85.7	84.8	80.1	81.6	83.6	84.0	84.0
蒾	ND	86.2	85.4	83.7	77.7	80.8	82.2	82.7	82.7
苯并[b]荧蒽	ND	91.2	88.9	86.2	82.9	84.8	85.3	86.6	86.6
苯并[k]荧蒽	ND	91.2	86.1	83.9	82.2	81.1	83.4	84.7	84.7
苯并[a]芘	ND	80.6	79	78.4	74.8	75.7	75.2	77.3	77.3
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	77.4	78.3	74.7	73.6	73.1	81.5	76.4	76.4
二苯并[a,h]蒽	ND	88.7	92.1	86.3	86.9	84.6	80.9	86.6	86.6
苯并[g,h,i]芘	ND	76.1	76.7	74.0	73.1	71.7	79.6	75.2	75.2
2-氟联苯	替代物 1	142	151	137	140	133	138	140	70.1
对三联苯- d_{14}	替代物 2	191	185	185	176	181	182	183	91.6

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 2-1-1 方法检出限、测定下限汇总表（液液萃取法空白计算结果）

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法检出限	方法测定下限
		检出限	测定下限		
萘	1	3.0	12.0	22	88
	2	1.5	6.0		
	3	11.0	44.0		
	4	6.3	25.2		
	5	7.9	31.6		
	6	21.4	85.6		
芴	1	6.0	24.0	6.0	24.0
	2	—	—		
	3	1.5	6.0		
	4	5.1	20.4		
	5	3.5	14.0		
	6	6.0	24.0		
菲	1	16.4	65.6	19	76
	2	4.1	16.4		
	3	7.6	30.4		
	4	15.8	63.2		
	5	6.3	25.2		
	6	18.6	74.4		

附表 2-1-2 方法检出限、测定下限汇总表（液液萃取法空白加标结果）

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法 检出限	方法 测定下限
		检出限	测定下限		
萘烯	1	1.4	5.6	2.4	9.6
	2	1.5	6.0		
	3	1.2	4.8		
	4	0.7	2.8		
	5	2.4	9.6		
	6	0.7	2.8		
萘	1	1.4	5.6	2.8	11.2
	2	1.6	6.4		
	3	2.8	11.2		
	4	0.8	3.2		
	5	1.2	4.8		
	6	0.5	2.0		
芴	1	2.2	8.8	4.8	19.2
	2	1.5	6.0		
	3	2.5	10.0		
	4	2.2	8.8		
	5	4.8	19.2		
	6	0.9	3.6		
蒽	1	1.7	6.8	2.4	9.6
	2	1.8	7.2		
	3	1.4	5.6		
	4	1.1	4.4		
	5	2.4	9.6		
	6	0.7	2.8		
荧蒽	1	2.1	8.4	2.8	11.2
	2	1.5	6.0		
	3	2.8	11.2		
	4	2.2	8.8		
	5	2.5	10.0		
	6	0.7	2.8		
芘	1	2.1	8.4	2.1	8.4
	2	1.5	6.0		
	3	1.9	7.6		
	4	1.1	4.4		
	5	2.1	8.4		
	6	0.7	2.8		
苯并[a]蒽	1	2.8	11.2	2.8	11.2
	2	1.5	6.0		
	3	2.6	10.4		
	4	0.8	3.2		
	5	1.4	5.6		
	6	0.6	2.4		
蒽	1	1.9	7.6	2.9	11.6

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法 检出限	方法 测定下限
		检出限	测定下限		
	2	1.1	4.4		
	3	2.9	11.6		
	4	0.8	3.2		
	5	1.4	5.6		
	6	0.9	3.6		
苯并[b]荧蒽	1	1.4	5.6	3.6	14.4
	2	1.6	6.4		
	3	2.7	10.8		
	4	3.6	14.4		
	5	1.7	6.8		
	6	1.0	4.0		
苯并[k]荧蒽	1	1.8	7.2	1.8	7.2
	2	0.6	2.4		
	3	1.5	6.0		
	4	1.8	7.2		
	5	1.3	5.2		
	6	1.1	4.4		
苯并[a]芘	1	2.5	10.0	2.5	10.0
	2	1.1	4.4		
	3	1.8	7.2		
	4	1.8	7.2		
	5	1.5	6.0		
	6	0.6	2.4		
茚并[1,2,3-cd]芘	1	3.8	15.2	3.8	15.2
	2	0.8	3.2		
	3	1.7	6.8		
	4	3.6	14.4		
	5	2.0	8.0		
	6	1.2	4.8		
二苯并[a,h]蒽	1	3.8	15.2	3.8	15.2
	2	2.0	8.0		
	3	1.8	7.2		
	4	1.9	7.6		
	5	1.4	5.6		
	6	0.6	2.4		
苯并[g,h,i]芘	1	3.2	12.8	3.7	14.8
	2	1.8	7.2		
	3	2.2	8.8		
	4	3.7	14.8		
	5	1.7	6.8		
	6	1.1	4.4		

附表 2-1-3 方法检出限、测定下限汇总表（液液萃取法，取样 2.0 L，浓缩至 0.5 ml）

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法 检出限	方法 测定下限
		检出限	测定下限		
苯并[b]荧蒽	1	0.3	1.2	0.8	3.2
	2	0.8	3.2		
	3	0.5	2.0		
	4	0.7	2.8		
	5	0.5	2.0		
	6	0.4	1.6		
苯并[k]荧蒽	1	0.3	1.2	0.8	3.2
	2	0.8	3.2		
	3	0.4	1.6		
	4	0.7	2.8		
	5	0.4	1.6		
	6	0.4	1.6		
苯并[a]芘	1	0.4	1.6	0.7	2.8
	2	0.5	2.0		
	3	0.7	2.8		
	4	0.5	2.0		
	5	0.5	2.0		
	6	0.5	2.0		
茚并[1,2,3-cd]芘	1	0.5	2.0	0.9	3.6
	2	0.9	3.6		
	3	0.4	1.6		
	4	0.5	2.0		
	5	0.5	2.0		
	6	0.7	2.8		
二苯并[a,h]蒽	1	0.5	2.0	0.9	3.6
	2	0.9	3.6		
	3	0.4	1.6		
	4	0.3	1.2		
	5	0.6	2.4		
	6	0.6	2.4		
苯并[g,h,i]芘	1	0.4	1.6	0.9	3.6
	2	0.9	3.6		
	3	0.4	1.6		
	4	0.5	2.0		
	5	0.4	1.6		
	6	0.8	3.2		

附表 2-1-4 方法检出限、测定下限汇总表（固相萃取法空白计算结果）

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法 检出限	方法 测定下限
		检出限	测定下限		

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法 检出限	方法 测定下限
		检出限	测定下限		
萘	1	19.5	78.0	20	80
	2	3.8	3.8		
	3	7.3	29.2		
	4	16.1	64.4		
	5	1.9	7.6		
	6	8.5	34.0		
芴	1	1.9	7.6	6.3	25.2
	2	—	—		
	3	6.3	25.2		
	4	1.5	6.0		
	5	0.5	2.0		
	6	0.7	2.8		
菲	1	3.5	14.0	12	48
	2	3.8	3.8		
	3	11.1	44.4		
	4	2.6	10.4		
	5	1.3	5.2		
	6	2.2	8.8		

附表 2-1-5 方法检出限、测定下限汇总表（固相萃取法空白加标结果）

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法 检出限	方法 测定下限
		检出限	测定下限		
萘烯	1	1.0	4.0	3.0	12.0
	2	1.2	4.8		
	3	3.0	12.0		
	4	1.7	6.8		
	5	1.6	6.4		
	6	0.6	2.4		
萘	1	1.1	4.4	2.9	11.6
	2	1.7	6.8		
	3	2.9	11.6		
	4	2.1	8.4		
	5	1.0	4.0		
	6	1.0	4.0		
芴	1	2.6	10.4	3.8	15.2
	2	1.9	7.6		
	3	3.8	15.2		
	4	3.4	13.6		
	5	1.6	6.4		
	6	1.6	6.4		
蒽	1	2.0	8.0	2.2	8.8
	2	0.6	2.4		
	3	1.5	6.0		
	4	2.2	8.8		
	5	1.0	4.0		
	6	0.7	2.8		
荧蒽	1	3.2	12.8	3.2	12.8
	2	1.5	6.0		
	3	2.6	10.4		
	4	1.9	7.6		
	5	1.5	6.0		
	6	1.2	4.8		
芘	1	3.2	12.8	3.2	12.8
	2	1.7	6.8		
	3	2.9	11.6		
	4	1.9	7.6		
	5	1.4	5.6		
	6	1.3	5.2		
苯并[a]蒽	1	1.1	4.4	2.4	9.6
	2	2.2	8.8		
	3	2.4	9.6		
	4	1.5	6.0		
	5	1.4	5.6		
	6	0.7	2.8		
蒽	1	1.8	7.2	4.4	17.6

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法 检出限	方法 测定下限
		检出限	测定下限		
	2	1.7	6.8		
	3	2.1	8.4		
	4	4.4	17.6		
	5	0.9	3.6		
	6	0.6	2.4		
苯并[b]荧蒽	1	1.9	7.6	2.6	10.4
	2	1.4	5.6		
	3	1.9	7.6		
	4	2.6	10.4		
	5	1.0	4.0		
	6	0.9	3.6		
苯并[k]荧蒽	1	1.6	6.4	4.1	16.4
	2	1.0	4.0		
	3	1.4	5.6		
	4	4.1	16.4		
	5	1.3	5.2		
	6	0.8	3.2		
苯并[a]芘	1	1.2	4.8	2.9	11.6
	2	1.8	7.2		
	3	2.3	9.2		
	4	2.9	11.6		
	5	1.9	7.6		
	6	0.7	2.8		
茚并[1,2,3-cd]芘	1	2.3	9.2	2.4	9.6
	2	2.4	9.6		
	3	2.1	8.4		
	4	2.2	8.8		
	5	1.2	4.8		
	6	1.1	4.4		
二苯并[a,h]蒽	1	1.6	6.4	3.1	12.4
	2	1.8	7.2		
	3	1.7	6.8		
	4	3.1	12.4		
	5	1.2	4.8		
	6	1.2	4.8		
苯并[g,h,i]芘	1	2.0	8.0	4.1	16.4
	2	1.5	6.0		
	3	1.2	4.8		
	4	4.1	16.4		
	5	1.4	5.6		
	6	0.9	3.6		

附表 2-1-6 方法检出限、测定下限汇总表（固相萃取法，取样 2.0 L，浓缩至 0.5 ml）

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法 检出限	方法 测定下限
		检出限	测定下限		
苯并[b]荧蒽	1	0.7	2.8	0.8	3.2
	2	0.6	2.4		
	3	0.8	3.2		
	4	0.3	1.2		
	5	0.3	1.2		
	6	0.1	0.4		
苯并[k]荧蒽	1	0.7	2.8	0.7	2.8
	2	0.5	2.0		
	3	0.6	2.4		
	4	0.3	1.2		
	5	0.5	2.0		
	6	0.2	0.8		
苯并[a]芘	1	0.5	2.0	0.8	3.2
	2	0.7	2.8		
	3	0.4	1.6		
	4	0.8	3.2		
	5	0.3	1.2		
	6	0.2	0.8		
茚并[1,2,3-cd]芘	1	0.6	2.4	0.8	3.2
	2	0.8	3.2		
	3	0.6	2.4		
	4	0.3	1.2		
	5	0.4	1.6		
	6	0.1	0.4		
二苯并[a,h]蒽	1	0.6	2.4	0.8	3.2
	2	0.8	3.2		
	3	0.6	2.4		
	4	0.3	1.2		
	5	0.2	0.8		
	6	0.2	0.8		
苯并[g,h,i]芘	1	0.9	3.6	0.9	3.6
	2	0.6	2.4		
	3	0.6	2.4		
	4	0.3	1.2		
	5	0.6	2.4		
	6	0.1	0.4		

附表 2-1-7 方法检出限和测定下限最终结果（液液萃取法）（单位：ng/L）

序号	化合物名称	液液萃取法 (空白计算结果)		液液萃取法 (空白加标结果)		液液萃取法 (取样 2.0 L, 浓缩至 0.5 ml)	
		方法检出限	方法 测定下限	方法检出限	方法 测定下限	方法检出限	方法 测定下限
1	萘	22	88	—	—	—	—
2	蒽烯	—	—	2.4	9.6	—	—
3	蒽	—	—	2.8	11.2	—	—
4	芴	6.0	24.0	4.8	19.2	—	—
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

附表 2-1-8 方法检出限和测定下限最终结果（固相萃取法）（单位：ng/L）

序号	化合物名称	固相萃取法 (空白计算结果)		固相萃取法 (空白加标)		固相萃取法 (取样 2.0 L, 浓缩至 0.5 ml)	
		方法检出限	方法 测定下限	方法检出限	方法 测定下限	方法检出限	方法 测定下限
1	萘	20	80	—	—	—	—
2	蒽烯	—	—	3.0	12.0	—	—
3	蒽	—	—	2.9	11.6	—	—
4	芴	6.3	25.2	3.8	15.2	—	—
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	蒎	—	—	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	—	—	3.2	12.4	0.8	3.2
16	苯并[g,h,i]花	—	—	4.1	16.4	0.9	3.6

结论：空白样品和空白加标样品，按照样品前处理所述方法进行提取、净化、浓缩和分析，计算七次（ $n=7$ ）平行测定的标准偏差（ S ），按公式（1）计算方法检出量（ MDL ），计算方法的检出限和测定下限。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)}\times S \quad (1)$$

式中： t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 0.99 时的 t 分布（单侧），当 $n=7$ 时， $t_{(n-1,0.99)}$ 为 3.143。

液液萃取法：按照样品分析的全部步骤萘、苊、菲采用空白样品进行检出限的计算，结果分别为 22 ng/L、6.0 ng/L 和 19 ng/L，测定下限为 88 ng/L、24.0 ng/L 和 76 ng/L；除萘、菲外的 14 种多环芳烃类化合物采用空白加标 10.0 ng/L 的样品进行检出限的计算，结果为 1.8~4.8 ng/L，测定下限为 7.2~19.2 ng/L；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]芘采用空白加标 2.5 ng/L（取样量 2.0 L，定容至 0.5 ml）的样品进行检出限的计算，结果为 0.7~0.9 ng/L，测定下限为 2.8~3.6 ng/L。

固相萃取法：按照样品分析的全部步骤萘、苊、菲采用空白样品进行检出限的计算，结果分别为 20 ng/L、6.3 ng/L 和 112 ng/L，测定下限为 80 ng/L、25.2 ng/L 和 48 ng/L；除萘、菲外的 14 种多环芳烃类化合物采用空白加标 10.0 ng/L 的样品进行检出限的计算，结果为 2.2~4.4 ng/L，测定下限为 8.8~17.6 ng/L；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]芘采用空白加标 2.5 ng/L（取样量 2.0 L，定容至 0.5 ml），定容至 0.5 ml 的样品进行检出限的计算，结果为 0.7~0.9 ng/L，测定下限为 2.8~3.6 ng/L。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 2-2-1 方法精密度数据汇总表（液液萃取法）

化合物名称	萘 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	17.0	2.6	15	153	7.3	4.8	431	23	5.3
2	19.6	0.90	4.6	191	11	5.9	491	13	2.6
3	17.9	2.3	13	171	3.6	2.1	423	8.9	2.1
4	16.3	0.70	4.3	175	4.0	2.3	423	7.7	1.8
5	15.3	1.4	8.9	177	3.3	1.9	414	4.6	1.1
6	17.6	1.4	7.8	186	1.8	0.97	443	15	3.3
\bar{x}	17.3			176			438		
S'	1.5			13.3			28.0		
$RSD'(\%)$	8.5			7.6			6.4		
重复性限 r	4.7			17.0			37.0		
再现性限 R	5.9			40.3			85.3		
化合物名称	苊烯 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	19.0	0.92	4.8	188	8.0	4.2	436	25	5.8
2	19.7	0.93	4.7	192	9.4	4.9	503	6.1	1.2
3	17.6	0.52	2.9	164	6.6	4.0	434	6.9	1.6

4	17.4	0.71	4.1	167	7.1	4.3	455	23	5.0
5	19.8	0.60	3.1	176	9.7	5.5	473	13	2.7
6	18.4	0.40	2.2	156	5.6	3.6	400	17	4.1
\bar{x}	18.7			174			450		
S'	1.0			14.1			35.5		
RSD' (%)	5.5			8.1			7.9		
重复性限 r	2.0			22.0			46.8		
再现性限 R	3.4			44.4			108		
化合物名称	茚 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	17.6	0.92	5.2	151	6.2	4.1	391	21	5.4
2	19.8	0.96	4.9	192	6.3	3.3	500	4.5	0.89
3	19.2	0.72	3.8	169	3.3	1.9	423	5.2	1.2
4	17.5	0.33	1.9	171	2.2	1.3	421	7.2	1.7
5	19.3	0.29	1.5	190	2.5	1.3	463	6.7	1.4
6	18.1	0.32	1.8	190	4.0	2.1	456	13	2.8
\bar{x}	18.6			177			442		
S'	1.0			16.4			38.5		
RSD' (%)	5.2			9.2			8.7		
重复性限 r	1.8			12.3			31.2		
再现性限 R	3.2			47.2			111		
化合物名称	芴 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	17.4	1.8	10	174	8.7	5.0	410	22	5.3
2	20.8	0.55	2.6	201	2.8	1.4	502	6.8	1.4
3	18.3	0.50	2.7	181	3.8	2.1	458	7.4	1.6
4	16.9	0.45	2.7	168	2.6	1.5	415	7.1	1.7
5	18.4	1.2	6.7	187	5.8	3.1	478	11	2.3
6	16.3	0.47	2.9	185	3.7	2.0	442	14	3.3
\bar{x}	18.0			183			451		
S'	1.6			11.4			35.9		
RSD' (%)	8.8			6.3			8.0		
重复性限 r	2.7			14.1			35.4		
再现性限 R	5.1			34.5			106		
化合物名称	菲 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	17.4	2.2	13	166	5.8	3.5	407	21	5.2
2	20.0	0.64	3.2	200	4.2	2.1	492	7.1	1.5
3	19.3	1.1	5.8	182	4.5	2.5	442	11	2.4

4	16.9	1.3	8.0	166	3.0	1.8	411	8.7	2.1
5	15.7	0.85	5.4	181	3.1	1.7	445	8.5	1.9
6	16.5	0.76	4.6	177	3.5	2.0	428	12	2.9
\bar{x}	17.6			179			438		
S'	1.7			12.6			30.9		
RSD' (%)	9.5			7.1			7.1		
重复性限 r	3.5			11.6			34.4		
再现性限 R	5.7			36.9			92.0		
化合物名称	葱 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	18.3	0.83	4.6	187	6.2	3.3	401	22	5.5
2	19.7	0.87	4.4	200	2.1	1.1	499	4.1	0.82
3	16.9	0.62	3.7	179	3.6	2.0	453	11	2.5
4	17.3	0.22	1.3	153	2.0	2.6	483	18.8	3.9
5	17.8	0.49	2.8	194	8.1	4.2	499	7.2	1.5
6	17.7	0.17	1.0	180	3.7	2.1	434	11	2.6
\bar{x}	17.9			182			462		
S'	1.0			16.6			39.4		
RSD' (%)	5.5			9.1			8.5		
重复性限 r	1.7			13.4			39.0		
再现性限 R	3.1			48.0			116		
化合物名称	蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	20.8	1.5	7.1	195	6.7	3.5	446	22	5.0
2	19.4	1.6	8.0	197	1.7	0.88	503	8.4	1.7
3	16.7	0.65	3.9	182	2.7	1.5	464	16	3.5
4	16.0	0.38	2.4	166	2.5	1.5	409	7.5	1.8
5	19.7	0.45	2.3	229	19	8.3	498	16	3.3
6	17.5	0.24	1.4	186	3.0	1.6	455	12	2.7
\bar{x}	18.4			192			463		
S'	1.9			21.1			34.8		
RSD' (%)	10			11			7.5		
重复性限 r	2.7			23.7			41.1		
再现性限 R	5.8			62.9			104		
化合物名称	茈 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	19.4	1.0	5.3	189	6.8	3.6	413	21	5.0
2	20.9	0.92	4.4	195	4.5	2.3	499	8.0	1.6
3	17.4	1.0	5.6	175	4.4	2.5	418	8.7	2.1

4	16.9	0.38	2.3	163	2.6	1.6	404	11	2.6
5	18.8	0.32	1.7	178	17	9.5	420	42	10
6	17.5	0.43	2.5	184	2.5	1.4	445	13	2.9
\bar{x}	18.5			181			433		
S'	1.5			11.3			35.0		
RSD' (%)	8.2			6.2			8.1		
重复性限 r	2.1			22.3			58.8		
再现性限 R	4.6			37.6			112		
化合物名称	苯并[a]蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	19.3	1.0	5.3	219	8.6	4.0	466	26	5.6
2	20.9	2.0	9.6	199	6.6	3.3	499	3.5	0.70
3	17.3	1.2	6.6	182	5.2	2.9	468	12	2.5
4	22.5	0.39	1.7	162	1.6	1.0	435	11	2.5
5	20.4	0.17	0.82	186	5.3	2.8	471	16	3.3
6	18.4	0.21	1.1	181	0.72	0.40	438	11	2.5
\bar{x}	19.8			188			463		
S'	1.9			19.2			23.7		
RSD' (%)	9.4			10			5.1		
重复性限 r	2.9			15.1			41.4		
再现性限 R	5.9			55.6			76.3		
化合物名称	蒎 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	16.6	0.99	5.9	186	6.4	3.4	443	24	5.3
2	20.4	0.64	3.1	199	3.1	1.5	504	12	2.3
3	17.0	0.56	3.3	188	5.3	2.8	456	7.7	1.7
4	17.9	0.39	2.2	178	2.6	1.5	430	11	2.5
5	16.3	0.15	0.93	176	3.7	2.1	428	9.4	2.2
6	18.3	0.28	1.5	182	1.1	0.60	437	12	2.8
\bar{x}	17.8			185			450		
S'	1.5			8.3			28.5		
RSD' (%)	8.5			4.5			6.3		
重复性限 r	1.6			11.4			38.0		
再现性限 R	4.5			25.5			86.9		
化合物名称	苯并[b]荧蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	17.5	1.0	5.7	208	3.5	1.7	453	33	7.2
2	20.0	1.0	5.0	201	6.0	3.0	497	14	2.8
3	16.9	1.5	8.8	187	5.3	2.8	496	20	4.1

4	19.4	1.5	7.5	208	12	5.6	424	36	8.5
5	15.7	0.22	1.4	198	16	8.3	499	25	5.1
6	19.2	0.34	1.8	198	3.1	1.6	480	13	2.7
\bar{x}	18.1			200			475		
S'	1.7			7.8			30.4		
RSD' (%)	9.2			3.9			6.4		
重复性限 r	2.9			25.3			70.1		
再现性限 R	5.4			31.9			106		
化合物名称	苯并[k]荧蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	16.2	0.62	3.8	221	6.9	3.1	431	30	7.0
2	20.2	0.35	1.8	201	2.9	1.5	505	4.9	1.0
3	16.0	0.6	3.5	209	6.5	3.1	544	22	4.0
4	19.4	0.98	5.0	208	8.2	4.0	440	20	4.7
5	15.8	0.77	4.9	183	3.6	1.9	504	11	2.1
6	19.9	0.37	1.9	197	2.3	1.2	478	13	2.8
\bar{x}	17.9			203			484		
S'	2.1			12.8			43.0		
RSD' (%)	12			6.3			8.9		
重复性限 r	1.8			15.5			52.5		
再现性限 R	6.2			38.6			130		
化合物名称	苯并[a]芘 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	17.6	0.94	5.4	219	6.2	2.8	436	31	7.0
2	20.0	0.58	2.9	201	3.6	1.8	502	6.5	1.3
3	17.9	1.7	9.2	180	8.2	4.5	541	45	8.4
4	19.2	1.5	8.0	179	2.9	1.6	471	14	2.9
5	18.9	0.67	3.5	183	4.1	2.2	494	13	2.6
6	18.2	0.26	1.4	189	1.3	0.68	457	12	2.7
\bar{x}	18.6			192			484		
S'	0.9			15.6			37.1		
RSD' (%)	4.8			8.1			7.7		
重复性限 r	3.0			13.7			67.9		
再现性限 R	3.7			45.4			121		
化合物名称	茚并[1,2,3-cd]芘 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	16.2	1.7	11	215	3.3	1.6	425	45	11
2	20.5	0.82	4.0	199	5.1	2.6	501	8.0	1.6
3	17.6	2.5	14	162	7.9	4.9	526	33	6.2

4	18.4	0.64	3.5	189	5.1	2.7	450	30	6.7
5	17.0	0.59	3.5	171	10	6.0	456	24	5.3
6	16.9	0.48	2.9	177	3.6	2.1	438	12	2.8
\bar{x}	17.8			186			466		
S'	1.5			19.6			39.1		
RSD' (%)	8.6			11			8.4		
重复性限 r	3.8			17.8			79.4		
再现性限 R	5.5			57.1			131		
化合物名称	二苯并[a,h]蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	15.8	0.50	3.2	211	7.3	3.5	407	40	9.7
2	20.6	0.91	4.4	191	12	6.1	438	19	4.3
3	17.3	1.6	9.2	188	10	5.5	482	26	5.5
4	19.2	0.45	2.3	194	8.2	4.2	526	15	2.8
5	15.9	0.74	4.6	174	9.9	5.7	500	38	7.7
6	17.1	0.43	2.5	179	3.5	1.9	445	14	3.2
\bar{x}	17.6			189			466		
S'	1.9			12.9			44.1		
RSD' (%)	11			6.8			9.5		
重复性限 r	2.4			24.8			76.6		
再现性限 R	5.8			42.7			142		
化合物名称	苯并[g,h,i]芘 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	17.0	0.74	4.4	214	8.6	4.0	409	35	8.4
2	20.6	0.53	2.6	200	4.1	2.1	501	5.0	1.0
3	17.1	3.1	18	167	14	8.5	526	35	6.7
4	18.7	0.47	2.5	171	4.0	2.3	416	9.4	2.3
5	17.7	0.72	4.1	168	9.7	5.8	448	22	4.9
6	17.0	0.57	3.3	173	3.8	2.2	428	13	2.9
\bar{x}	18.0			182			455		
S'	1.4			19.9			48.1		
RSD' (%)	7.9			11			11		
重复性限 r	3.9			23.3			64.4		
再现性限 R	5.3			59.5			147		

附表 2-2-2 方法精密度数据汇总表（固相萃取法）

化合物名称	萘 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	15.9	1.8	11	142	5.6	4.0	352	7.9	2.2
2	15.8	1.6	10	193	9.9	5.1	403	17	4.2
3	17.7	2.3	13	150	3.1	2.1	363	16	4.5
4	18.8	1.4	7.3	149	15	9.8	380	23	6.1
5	13.8	1.1	8.3	158	5.7	3.6	372	33	8.9
6	17.7	1.8	10	170	8.3	4.9	401	20	4.9
\bar{x}	16.6			160			379		
S'	1.8			18.6			20.5		
$RSD'(\%)$	11			12			5.4		
重复性限 r	4.8			24.3			58.7		
再现性限 R	6.7			56.7			78.4		
化合物名称	萘烯 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	18.7	0.38	2.0	196	7.8	4.0	413	8.5	2.1
2	20.1	0.80	4.0	206	14	6.7	500	6.9	1.4
3	18.4	0.41	2.2	176	4.7	2.7	411	19	4.7
4	15.8	0.52	3.3	174	7.1	4.1	518	14	2.7
5	22.4	0.61	2.7	218	8.3	3.8	497	10	2.0
6	18.6	0.97	5.2	166	5.7	3.5	409	11	2.8
\bar{x}	19.0			189			458		
S'	2.2			20.5			51.9		
$RSD'(\%)$	11			11			11		
重复性限 r	1.8			23.6			34.7		
再现性限 R	6.3			61.3			149		
化合物名称	蒎 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	16.0	0.45	2.8	153	6.6	4.3	364	8.3	2.3
2	19.8	0.24	1.2	200	5.5	2.8	485	11	2.2
3	19.0	1.3	6.9	166	5.0	3.0	399	15	3.7
4	16.7	0.80	4.8	158	6.9	4.4	387	18	4.6
5	17.4	0.52	3.0	159	5.5	3.5	410	16	3.9
6	17.3	0.91	5.2	166	6.3	3.8	406	11	2.8
\bar{x}	17.7			167			409		
S'	1.4			16.9			41.0		
$RSD'(\%)$	8.1			10			10		
重复性限 r	2.2			16.8			38.1		

再现性限 R	4.5			49.8			120		
化合物名称	芴 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	15.6	0.43	2.8	180	8.5	4.8	386	10	2.7
2	20.3	0.37	1.8	214	25	12	504	4.5	0.88
3	18.5	1.2	6.4	181	6.0	3.3	432	20	4.5
4	15.1	0.85	5.6	150	6.6	4.4	373	18	4.7
5	16.5	0.57	3.4	167	6.8	4.1	401	14	3.5
6	17.9	1.1	6.1	167	5.7	3.4	402	9.3	2.3
\bar{x}	17.3			177			416		
S'	2.0			21.5			47.3		
RSD' (%)	11			12			11		
重复性限 r	2.3			33.3			38.0		
再现性限 R	5.9			67.6			137		
化合物名称	菲 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	16.2	0.21	1.3	171	7.3	4.3	387	9.8	2.5
2	19.7	1.01	5.1	202	5.6	2.8	498	7.0	1.4
3	18.2	1.1	6.3	181	6.6	3.6	415	16	3.9
4	16.8	1.0	6.1	163	9.7	5.9	392	12	2.9
5	15.0	0.56	3.8	156	6.5	4.2	385	17	4.3
6	16.8	1.4	8.5	166	5.6	3.4	387	6.7	1.7
\bar{x}	17.1			173			411		
S'	1.6			16.4			44.2		
RSD' (%)	9.6			9.5			11		
重复性限 r	2.7			19.6			33.5		
再现性限 R	5.2			49.3			128		
化合物名称	蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	18.6	0.46	2.5	195	9.4	4.8	389	9.1	2.3
2	20.7	0.80	3.9	200	1.7	0.87	499	6.0	1.2
3	17.8	0.58	3.2	180	7.0	3.9	425	16	3.7
4	17.3	1.0	5.9	188	12.2	6.5	503	14	2.8
5	20.5	0.71	3.5	185	19	10	509	13	2.5
6	17.2	0.87	5.1	161	4.8	3.0	393	7.9	2.0
\bar{x}	18.7			185			453		
S'	1.6			13.7			57.0		
RSD' (%)	8.4			7.4			13		
重复性限 r	2.1			29.4			31.8		

再现性限 R	4.8			46.8			162		
化合物名称	荧蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	18.6	0.82	4.4	205	8.8	4.3	409	9.0	2.2
2	20.4	0.30	1.5	198	5.5	2.8	497	7.2	1.5
3	19.5	1.2	5.9	194	6.2	3.2	457	19	4.1
4	17.2	0.80	4.7	156	4.2	2.7	525	16	3.1
5	21.3	0.45	2.1	217	12	5.5	526	18	3.5
6	17.9	0.79	4.4	169	4.3	2.6	407	11	2.6
\bar{x}	19.1			190			470		
S'	1.5			22.9			54.3		
RSD' (%)	8.1			12			12		
重复性限 r	2.2			20.5			39.3		
再现性限 R	4.7			66.9			156		
化合物名称	芘 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	18.5	0.73	4.0	197	7.7	3.9	392	9.2	2.4
2	20.7	1.1	5.4	198	4.7	2.4	494	5.1	1.0
3	18.6	1.3	6.9	178	3.4	1.9	425	16	3.8
4	15.9	0.95	5.9	156	4.1	2.6	454	19	4.2
5	21.5	0.61	2.9	202	12	5.7	458	4	1.0
6	17.7	0.74	4.2	168	4.3	2.6	403	11	2.7
\bar{x}	18.8			183			438		
S'	2.0			18.8			38.2		
RSD' (%)	11			10			8.7		
重复性限 r	2.6			18.4			34.0		
再现性限 R	6.2			55.2			111		
化合物名称	苯并[a]蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	19.1	0.42	2.2	219	7.2	3.3	468	11	2.4
2	20.3	0.63	3.1	200	4.4	2.2	502	2.3	0.45
3	20.9	0.63	3.0	211	5.5	2.6	521	13	2.5
4	18.5	1.0	5.4	225	8.2	3.7	551	14	2.6
5	21.5	0.25	1.2	189	7.5	4.0	505	14	2.8
6	17.9	0.62	3.5	170	4.2	2.4	409	8.1	2.0
\bar{x}	19.7			202			493		
S'	1.4			20.5			49.1		
RSD' (%)	7.2			10			10		
重复性限 r	1.8			17.8			31.6		

再现性限 R	4.3			59.6			140		
化合物名称	蒞 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	15.5	0.31	2.0	179	6.9	3.9	434	13	3.0
2	19.8	0.40	2.0	199	3.0	1.5	498	3.3	0.66
3	19.5	0.86	4.4	195	5.0	2.6	468	11	2.3
4	20.3	1.1	5.5	182	6.6	3.6	447	12	2.6
5	17.7	0.70	3.9	160	4.1	2.6	401	12	2.9
6	17.8	0.56	3.1	171	5.0	2.9	406	6.9	1.7
\bar{x}	18.4			181			442		
S'	1.8			14.6			37.1		
RSD' (%)	9.7			8.1			8.4		
重复性限	2.0			14.8			28.4		
再现性限 R	5.3			43.1			107		
化合物名称	苯并[b]荧蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	16.3	0.26	1.6	198	8.8	4.5	456	22	4.7
2	19.9	0.66	3.3	207	11	5.4	497	9.5	1.9
3	19.7	1.3	6.3	218	6.8	3.1	468	9.4	2.0
4	19.6	2.0	10	184	13	7.1	382	15	3.9
5	16.5	0.65	4.0	173	2.2	1.3	447	8.2	1.8
6	18.7	0.57	3.1	185	4.7	2.5	446	12	2.7
\bar{x}	18.5			194			449		
S'	1.6			16.8			38.0		
RSD' (%)	8.9			8.6			8.5		
重复性限 r	2.9			24.1			37.4		
再现性限 R	5.3			51.8			112		
化合物名称	苯并[k]荧蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	15.6	0.38	2.4	211	4.8	2.3	432	18	4.1
2	19.7	0.53	2.7	203	3.0	1.5	499	4.8	0.97
3	17.9	1.9	11	220	8.1	3.7	520	13	2.5
4	16.2	0.72	4.4	173	5.6	3.2	505	34	6.7
5	19.4	1.4	7.1	184	12	6.7	477	14	3.0
6	19.2	0.67	3.5	184	4.0	2.2	441	13	3.0
\bar{x}	18.0			196			479		
S'	1.7			18.3			35.8		
RSD' (%)	9.7			9.3			7.5		
重复性限 r	3.0			19.7			51.4		

再现性限 R	5.6			54.2			111		
化合物名称	苯并[a]芘 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	17.4	0.43	2.5	214	6.3	2.9	451	17	3.9
2	19.9	0.57	2.9	199	7.3	3.7	498	6.4	1.3
3	18.1	0.66	3.7	191	6.7	3.5	494	9.7	2.0
4	15.6	1.3	8.3	177	6.4	3.6	489	16	3.2
5	18.5	1.1	6.1	178	4.9	2.7	482	9.2	1.9
6	18.0	0.62	3.5	176	4.2	2.4	424	8.6	2.0
\bar{x}	17.9			189			473		
S'	1.4			15.3			29.3		
RSD' (%)	7.9			8.1			6.2		
重复性限 r	2.4			16.9			33.3		
再现性限 R	4.5			45.4			87.4		
化合物名称	茚并[1,2,3-cd]芘 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	17.6	1.6	8.8	193	4.1	2.1	496	10	2.1
2	20.3	0.72	3.5	205	12	5.7	499	4.6	0.91
3	22.3	1.3	5.9	175	15	8.5	546	19	3.5
4	18.9	1.3	6.6	168	8.5	5.1	569	21	3.8
5	16.9	0.85	5.0	161	5.7	3.5	474	15	3.2
6	16.5	0.69	4.2	163	3.7	2.3	496	19	3.7
\bar{x}	18.7			178			513		
S'	2.2			17.7			36.1		
RSD' (%)	12			10			7.0		
重复性限 r	3.1			25.5			44.5		
再现性限 R	6.9			54.9			109		
化合物名称	二苯并[a,h]蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	16.0	0.82	5.1	174	4.2	2.4	499	11	2.1
2	19.7	0.54	2.7	197	5.9	3.0	496	2.2	0.45
3	21.1	1.0	4.8	195	8.5	4.4	536	20	3.8
4	20.4	0.67	3.3	184	8.7	4.7	454	16	3.4
5	17.7	0.73	4.1	173	2.7	1.6	427	6.5	1.5
6	16.7	0.65	3.9	165	3.7	2.3	413	15	3.7
\bar{x}	18.6			181			471		
S'	2.1			12.9			47.5		
RSD' (%)	11			7.1			10		
重复性限 r	2.1			17.0			36.8		

再现性限 R	6.2			39.3			137		
化合物名称	苯并[g,h,i]芘 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	15.9	0.72	4.5	210	5.4	2.6	454	7.4	1.6
2	20.0	0.56	2.8	197	5.7	2.9	501	6.9	1.4
3	19.3	0.75	3.9	169	11	6.5	548	39	7.1
4	18.5	0.90	4.9	161	4.9	3.1	416	16	3.7
5	14.7	0.47	3.2	166	7.5	4.5	402	10	2.4
6	16.8	0.65	3.9	162	3.8	2.3	479	12	2.6
\bar{x}	17.5			177			467		
S'	2.1			20.8			54.4		
RSD' (%)	12			12			12		
重复性限 r	1.9			19.1			52.5		
再现性限 R	6.1			60.8			160		

附表 2-2-3 方法精密度结果表 (液液萃取法)

化合物名称	加入量 (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 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
萘	20.0	17.3	4.3~15	8.5	4.7	5.9
	200	176	0.97~5.9	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	0.89~5.4	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
葱	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	0.82~5.5	8.5	39.0	116
荧葱	20.0	18.4	1.4~8.0	10	2.7	5.8
	200	192	0.88~8.3	11	23.7	62.9
	500	463	1.7~5.0	7.5	41.1	104

化合物名称	加入量 (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)
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	0.82~9.6	9.4	2.9	5.9
	200	188	0.40~4.0	10	15.1	55.6
	500	463	0.70~5.6	5.1	41.4	76.3
蒽	20.0	17.8	0.93~5.9	8.5	1.6	4.5
	200	185	0.60~3.4	4.5	11.4	25.5
	500	450	1.7~5.3	6.3	38.0	86.9
苯并[b]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[k]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[a]芘	20.0	18.6	1.4~9.2	4.8	3.0	3.7
	200	192	0.68~4.5	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>]花	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

附表 2-2-4 方法精密度结果表（固相萃取法）

化合物名称	加入量 (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
萘烯	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

化合物名称	加入量 (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	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	0.88~4.7	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
蒽	20.0	18.7	2.5~5.9	8.4	2.1	4.8
	200	185	0.87~10	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	0.45~2.8	10	31.6	140
蒽	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	0.66~3.0	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	0.97~6.7	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-cd]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	0.91~3.8	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

化合物名称	加入量 (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)
	500	471	0.45~3.8	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

结论：6个实验室分别测定空白加标20.0 ng/L、200 ng/L和500 ng/L的样品，各实验室每个水平样品分析全过程平行测定6次，计算方法精密密度。液液萃取法实验室内相对标准偏差分别为：0.82%~18%，0.40%~9.5%，0.70%~11%；实验室间相对标准偏差分别为：4.8%~12%，3.9%~11%，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，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，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%，0.87%~12%，0.45%~8.9%；实验室间相对标准偏差分别为：7.2%~12%，7.1%~12%，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，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，78.4 ng/L~162 ng/L。

2.3 方法准确度数据汇总

附表 2-3-1 方法准确度数据汇总表（液液萃取法）

化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
萘	1	ND	8.69	86.9	ND	9.83	98.3	ND	87.0	87.0	125	982	85.7
	2	ND	7.38	73.8	ND	7.21	72.1	ND	86.3	86.3	118	992	87.4
	3	ND	7.26	72.6	ND	8.55	85.5	ND	87.1	87.1	134	914	78.0
	4	ND	8.68	86.8	ND	9.32	93.2	ND	91.7	91.7	133	1088	95.5
	5	ND	8.90	89.0	ND	9.15	91.5	ND	84.8	84.8	128	884	75.6
	6	ND	8.39	83.9	ND	9.25	92.5	ND	86.2	86.2	115	1000	88.5
	\bar{P} (%)	82.2			88.8			87.2			85.1		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	7.1			9.2			2.4			7.3		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
萘烯	1	ND	8.70	87.0	ND	8.62	86.2	ND	77.3	77.3	ND	822	82.2
	2	ND	8.66	86.6	ND	8.90	89.0	ND	91.1	91.1	ND	955	95.5
	3	ND	6.93	69.3	ND	10.3	103	ND	83.1	83.1	ND	827	82.7
	4	ND	8.44	84.4	ND	10.2	102	ND	71.7	71.7	ND	842	84.2
	5	ND	8.17	81.7	ND	9.49	94.9	ND	87.6	87.6	ND	920	92.0
	6	ND	7.42	74.2	ND	10.0	100	ND	78.6	78.6	ND	855	85.5
	\bar{P} (%)	80.5			95.8			81.6			87.0		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	7.2			7.0			7.1			5.5		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)

蒾	1	ND	7.89	78.9	ND	8.93	89.3	ND	82.0	82.0	ND	780	78.0
	2	ND	9.30	93.0	ND	9.15	91.5	ND	88.5	88.5	ND	833	83.3
	3	ND	9.55	95.5	ND	9.02	90.2	ND	87.2	87.2	ND	765	76.5
	4	ND	8.08	80.8	ND	9.12	91.2	ND	84.3	84.3	ND	850	85.0
	5	ND	9.32	93.2	ND	10.3	103	ND	89.6	89.6	ND	836	83.6
	6	ND	9.88	98.8	ND	10.6	106	ND	91.0	91.0	ND	803	80.3
	\bar{P} (%)	90.0			95.2			87.1			81.1		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	8.2			7.3			3.4			3.4		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
芬	1	ND	7.67	76.7	ND	10.9	109	ND	86.0	86.0	ND	892	89.2
	2	ND	8.62	86.2	ND	9.25	92.5	ND	94.2	94.2	ND	1126	113
	3	ND	10.4	104	ND	10.4	104	ND	90.2	90.2	ND	944	94.4
	4	ND	8.06	80.6	ND	10.7	107	ND	81.1	81.1	ND	884	88.4
	5	ND	9.21	92.1	ND	10.6	106	ND	87.3	87.3	ND	997	99.7
	6	ND	9.82	98.2	ND	10.9	109	ND	90.5	90.5	ND	965	96.5
	\bar{P} (%)	89.6			105			88.2			96.9		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	10.5			6.2			4.5			9.0		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
菲	1	ND	7.24	72.4	ND	9.59	95.9	ND	74.5	74.5	203	1126	92.3
	2	ND	8.18	81.8	ND	9.07	90.7	ND	85.2	85.2	166	1192	103
	3	ND	9.29	92.9	ND	9.47	94.7	ND	86.4	86.4	180	1015	83.4
	4	ND	8.61	86.1	ND	9.13	91.3	ND	83.3	83.3	186	1130	94.4
	5	ND	9.87	98.7	ND	9.22	92.2	ND	81.7	81.7	173	1143	97.0

	6	ND	9.32	93.2	ND	9.85	98.5	ND	85.9	85.9	196	1179	98.3
	\bar{P} (%)	87.5			93.9			82.8			94.7		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	9.5			3.0			4.4			6.6		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
蒽	1	ND	8.08	80.8	ND	9.89	98.9	ND	87.3	87.3	ND	879	87.9
	2	ND	9.46	94.6	ND	9.49	94.9	ND	91.7	91.7	ND	903	90.3
	3	ND	8.71	87.1	ND	10.1	101	ND	85.2	85.2	ND	835	83.5
	4	ND	6.99	69.9	ND	9.73	97.3	ND	74.4	74.4	ND	849	84.9
	5	ND	9.26	92.6	ND	10.3	103	ND	92.1	92.1	ND	905	90.5
	6	ND	9.82	98.2	ND	9.78	97.8	ND	88.9	88.9	ND	815	81.5
	\bar{P} (%)	87.2			98.8			86.6			86.4		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	10.4			2.9			6.5			3.7		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
荧蒽	1	ND	9.70	97.0	ND	11.2	112	ND	100	100	ND	1054	105
	2	ND	10.2	102	ND	11.0	110	ND	97.7	97.7	ND	1032	103
	3	ND	9.16	91.6	ND	9.09	90.9	ND	88.5	88.5	ND	902	90.2
	4	ND	8.47	84.7	ND	10.8	108	ND	82.3	82.3	ND	912	91.2
	5	ND	10.1	101	ND	10.4	104	ND	112	112	ND	1041	104
	6	ND	9.30	93.0	ND	11.2	112	ND	90.9	90.9	ND	900	90.0
	\bar{P} (%)	94.9			106			95.2			97.2		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	6.6			8.0			10.4			7.5		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)

芘	1	ND	8.48	84.8	ND	8.43	84.3	ND	84.7	84.7	112	1149	104
	2	ND	10.1	101	ND	7.60	76.0	ND	87.9	87.9	102	967	86.5
	3	ND	8.69	86.9	ND	8.05	80.5	ND	90.7	90.7	114	1015	90.1
	4	ND	8.63	86.3	ND	8.74	87.4	ND	84.3	84.3	127	955	82.8
	5	ND	9.66	96.6	ND	7.98	79.8	ND	99.4	99.4	108	904	79.6
	6	ND	8.91	89.1	ND	8.73	87.3	ND	89.3	89.3	96.3	859	76.3
	\bar{P} (%)	90.8			82.6			89.4			86.5		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	6.5			4.6			5.5			9.8		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
苯并[a]蒽	1	ND	10.5	105	ND	10.3	103	ND	98.3	98.3	ND	1074	107
	2	ND	10.0	100	ND	10.3	103	ND	107	107	ND	1186	119
	3	ND	8.56	85.6	ND	10.3	103	ND	86.7	86.7	ND	901	90.1
	4	ND	7.42	74.2	ND	10.4	104	ND	79.1	79.1	ND	1006	101
	5	ND	9.09	90.9	ND	10.3	103	ND	89.0	89.0	ND	1151	115
	6	ND	9.11	91.1	ND	10.9	109	ND	86.0	86.0	ND	893	89.3
	\bar{P} (%)	91.0			105			91.0			104		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	10.6			2.4			10.0			12.4		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
蒽	1	ND	10.5	105	ND	8.82	88.2	ND	82.2	82.2	ND	878	87.8
	2	ND	9.72	97.2	ND	7.82	78.2	ND	90.5	90.5	ND	921	92.1
	3	ND	9.19	91.9	ND	8.61	86.1	ND	91.3	91.3	ND	997	99.7
	4	ND	9.87	98.7	ND	8.45	84.5	ND	85.8	85.8	ND	951	95.1
	5	ND	8.87	88.7	ND	8.64	86.4	ND	86.5	86.5	ND	905	90.5

	6	ND	9.17	91.7	ND	9.07	90.7	ND	87.3	87.3	ND	908	90.8
	\bar{P} (%)	95.5			85.7			87.3			92.7		
	S_P (%)	6.0			4.2			3.3			4.2		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
苯并[b]荧蒽	1	ND	9.04	90.4	ND	9.18	91.8	ND	85.4	85.4	ND	902	90.2
	2	ND	10.1	101	ND	8.20	82.0	ND	89.4	89.4	ND	896	89.6
	3	ND	9.25	92.5	ND	9.56	95.6	ND	93.6	93.6	ND	923	92.3
	4	ND	9.49	94.9	ND	8.84	88.4	ND	103	103	ND	1060	106
	5	ND	9.19	91.9	ND	9.48	94.8	ND	97.3	97.3	ND	803	80.3
	6	ND	9.56	95.6	ND	9.71	97.1	ND	94.0	94.0	ND	964	96.4
	\bar{P} (%)	94.4			91.6			93.8			92.5		
	S_P (%)	3.8			5.6			6.1			8.5		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
苯并[k]荧蒽	1	ND	8.20	82.0	ND	8.68	86.8	ND	80.8	80.8	ND	858	85.8
	2	ND	10.2	102	ND	8.72	87.2	ND	87.8	87.8	ND	861	86.1
	3	ND	8.26	82.6	ND	8.50	85.0	ND	102	102	ND	956	95.6
	4	ND	8.75	87.5	ND	9.73	97.3	ND	94.6	94.6	ND	928	92.8
	5	ND	8.92	89.2	ND	9.43	94.3	ND	79.9	79.9	ND	893	89.3
	6	ND	9.44	94.4	ND	9.54	95.4	ND	95.2	95.2	ND	973	97.3
	\bar{P} (%)	89.6			91.0			90.1			91.2		
	S_P (%)	7.6			5.3			8.8			4.9		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品	加标	平均回收率 P_i	样品	加标	平均回收率 P_i	样品	加标	平均回收率 P_i	样品	加标	平均回收率 P_i

		浓度	浓度	(%)	浓度	浓度	(%)	浓度	浓度	(%)	浓度	浓度	(%)
苯并[a]芘	1	ND	9.28	92.8	ND	8.03	80.3	ND	95.7	95.7	ND	1075	108
	2	ND	9.95	99.5	ND	8.40	84.0	ND	99.1	99.1	ND	1067	107
	3	ND	9.08	90.8	ND	7.45	74.5	ND	83.6	83.6	ND	870	87.0
	4	ND	7.22	72.2	ND	8.66	86.6	ND	112	112	ND	983	98.3
	5	ND	9.25	92.5	ND	10.3	103	ND	86.8	86.8	ND	979	97.9
	6	ND	8.76	87.6	ND	10.6	106	ND	89.1	89.1	ND	914	91.4
	\bar{P} (%)	89.2			89.1			94.4			98.3		
	S_P (%)	9.2			12.7			10.4			8.3		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
萘并[1,2,3-cd]芘	1	ND	8.47	84.7	ND	8.09	80.9	ND	82.9	82.9	ND	956	95.6
	2	ND	10.2	102	ND	8.69	86.9	ND	88.3	88.3	ND	936	93.6
	3	ND	8.42	84.2	ND	9.17	91.7	ND	93.6	93.6	ND	794	79.4
	4	ND	7.93	79.3	ND	9.79	97.9	ND	92.8	92.8	ND	816	81.6
	5	ND	9.64	96.4	ND	9.28	92.8	ND	92.3	92.3	ND	831	83.1
	6	ND	8.61	86.1	ND	9.74	97.4	ND	83.0	83.0	ND	891	89.1
	\bar{P} (%)	88.8			91.3			88.8			87.1		
	S_P (%)	8.6			6.5			4.9			6.7		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
二苯并[a,h]蒽	1	ND	9.26	92.6	ND	8.03	80.3	ND	86.5	86.5	ND	1016	102
	2	ND	10.1	101	ND	9.23	92.3	ND	94.6	94.6	ND	953	95.3
	3	ND	8.75	87.5	ND	8.93	89.3	ND	81.1	81.1	ND	892	89.2
	4	ND	6.74	67.4	ND	10.0	100	ND	106	106	ND	865	86.5

	5	ND	8.96	89.6	ND	9.63	96.3	ND	92.9	92.9	ND	740	74.0
	6	ND	8.22	82.2	ND	9.52	95.2	ND	82.6	82.6	ND	871	87.1
	\bar{P} (%)	86.7			92.2			90.6			89.0		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	11.3			6.9			9.3			9.4		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
苯并[g,h,i] 芘	1	ND	9.12	91.2	ND	7.62	76.2	ND	79.4	79.4	ND	989	98.9
	2	ND	9.78	97.8	ND	8.25	82.5	ND	91.8	91.8	ND	897	89.7
	3	ND	8.22	82.2	ND	8.53	85.3	ND	81.4	81.4	ND	1011	101
	4	ND	7.15	71.5	ND	9.27	92.7	ND	106	106	ND	869	86.9
	5	ND	9.41	94.1	ND	8.49	84.9	ND	83.4	83.4	ND	888	88.8
	6	ND	8.68	86.8	ND	9.19	91.9	ND	82.9	82.9	ND	930	93.0
	\bar{P} (%)	87.3			85.6			87.5			93.1		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	9.5			6.1			10.0			5.7		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 200 ng/L			海水加标 200 ng/L			生活污水加标 200 ng/L			工业废水加标 200 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
2-氟联苯(替代物1)	1	ND	178	89.2	ND	176	88.1	ND	160	80.1	ND	146	73.2
	2	ND	172	86.1	ND	173	86.3	ND	163	81.6	ND	172	86.2
	3	ND	175	87.7	ND	173	86.4	ND	167	83.6	ND	160	80.0
	4	ND	173	86.4	ND	171	85.4	ND	168	84.2	ND	154	76.8
	5	ND	187	93.5	ND	180	90.2	ND	186	92.8	ND	168	83.8
	6	ND	171	85.4	ND	171	85.6	ND	170	85.2	ND	146	73.0
	\bar{P} (%)	88.0			87.0			84.6			78.8		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	3.0			1.8			4.4			5.5		
化合物名称	实验室编	地表水加标 200 ng/L			海水加标 200 ng/L			生活污水加标 200 ng/L			工业废水加标 200 ng/L		

	号	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 P_i (%)	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 P_i (%)	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 P_i (%)	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 P_i (%)
对三联苯 - d_{14} (替代物 2)	1	ND	205	102	ND	182	90.9	ND	178	89.0	ND	195	97.4
	2	ND	195	97.6	ND	184	92.1	ND	181	90.4	ND	196	98.0
	3	ND	187	93.7	ND	183	91.3	ND	180	89.9	ND	193	96.7
	4	ND	191	95.4	ND	182	91.1	ND	177	88.3	ND	193	96.7
	5	ND	187	93.6	ND	168	83.9	ND	195	97.6	ND	159	79.6
	6	ND	176	88.0	ND	184	92.2	ND	186	92.9	ND	186	92.9
	\bar{P} (%)	95.1			90.3			91.4			93.6		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	4.8			3.2			3.4			7.0		

附表 2-3-2 方法准确度数据汇总表（固相萃取法）

化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
萘	1	ND	7.43	74.3	ND	7.94	79.4	ND	70.0	70.0
	2	ND	7.26	72.6	ND	8.86	88.6	ND	68.4	68.4
	3	ND	7.71	77.1	ND	10.4	104	ND	73.8	73.8
	4	ND	7.33	73.3	ND	9.92	99.2	ND	66.8	66.8
	5	ND	9.39	93.9	ND	7.41	74.1	ND	84.5	84.5
	6	ND	8.18	81.8	ND	8.37	83.7	ND	77.3	77.3
	\bar{P} (%)	78.8			88.2			73.5		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	6.1			11.6			6.6		
萘烯	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
	1	ND	9.75	97.5	ND	10.5	105	ND	93.1	93.1
	2	ND	10.2	102	ND	10.5	105	ND	90.1	90.1
	3	ND	7.97	79.7	ND	8.51	85.1	ND	87.3	87.3
	4	ND	8.30	83.0	ND	10.7	107	ND	72.3	72.3
	5	ND	8.27	82.7	ND	10.2	102	ND	92.9	92.9
	6	ND	9.88	98.8	ND	9.97	99.7	ND	74.6	74.6
\bar{P} (%)	90.6			101			85.1			
$S_{\bar{P}}$ (%)	9.8			8.0			9.3			
蒎	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
	1	ND	8.70	87.0	ND	10.4	104	ND	71.6	71.6
	2	ND	9.95	99.5	ND	10.6	106	ND	92.4	92.4
	3	ND	8.81	88.1	ND	10.4	104	ND	79.2	79.2
	4	ND	10.1	101	ND	9.00	90.0	ND	76.9	76.9
	5	ND	9.25	92.5	ND	8.56	85.6	ND	80.4	80.4
	6	ND	9.72	97.2	ND	7.97	79.7	ND	75.2	75.2
\bar{P} (%)	94.2			94.9			79.3			
$S_{\bar{P}}$ (%)	5.9			11.2			9.1			
芴	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
	1	ND	10.4	104	ND	8.91	89.1	ND	84.9	84.9
	2	ND	10.7	107	ND	9.19	91.9	ND	99.5	99.5
3	ND	9.62	96.2	ND	9.88	98.8	ND	84.9	84.9	
4	ND	7.63	76.3	ND	9.87	98.7	ND	72.7	72.7	

	5	ND	8.85	88.5	ND	9.53	95.3	ND	89.0	89.0
	6	ND	9.48	94.8	ND	9.22	92.2	ND	79.8	79.8
	\bar{P} (%)	94.5			94.3			85.1		
	S_P (%)	11.1			3.9			9.0		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
菲	1	ND	9.17	91.7	ND	8.86	88.6	ND	81.2	81.2
	2	ND	7.54	75.4	ND	9.31	93.1	ND	89.1	89.1
	3	ND	8.52	85.2	ND	9.24	92.4	ND	80.9	80.9
	4	ND	8.87	88.7	ND	8.69	86.9	ND	83.8	83.8
	5	ND	8.58	85.8	ND	8.45	84.5	ND	87.3	87.3
	6	ND	8.84	88.4	ND	7.96	79.6	ND	84.2	84.2
	\bar{P} (%)	85.9			87.5			84.4		
	S_P (%)	5.6			5.1			3.3		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
蒽	1	ND	10.2	102	ND	9.96	99.6	ND	93.6	93.6
	2	ND	9.96	99.6	ND	11.0	110	ND	88.3	88.3
	3	ND	8.63	86.3	ND	10.9	109	ND	86.1	86.1
	4	ND	8.48	84.8	ND	11.0	110	ND	76.4	76.4
	5	ND	10.1	101	ND	11.2	112	ND	95.6	95.6
	6	ND	8.99	89.9	ND	10.3	103	ND	78.8	78.8
	\bar{P} (%)	93.9			107			86.5		
	S_P (%)	7.8			4.8			7.7		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
荧蒽	1	ND	10.6	106	ND	11.0	110	ND	107	107
	2	ND	9.90	99.0	ND	11.7	117	ND	111	111
	3	ND	9.87	98.7	ND	10.7	107	ND	94.1	94.1
	4	ND	8.41	84.1	ND	12.0	120	ND	83.9	83.9
	5	ND	9.94	99.4	ND	11.0	110	ND	104	104
	6	ND	9.46	94.6	ND	10.7	107	ND	86.0	86.0
	\bar{P} (%)	97.0			112			97.7		
	S_P (%)	7.3			5.4			11.3		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)

芘	1	ND	10.5	105	ND	8.72	87.2	ND	101	101
	2	ND	10.6	106	ND	9.07	90.7	ND	86.7	86.7
	3	ND	9.49	94.9	ND	9.66	96.6	ND	86.8	86.8
	4	ND	8.65	86.5	ND	9.34	93.4	ND	87.4	87.4
	5	ND	11.3	113	ND	8.93	89.3	ND	97.6	97.6
	6	ND	10.1	101	ND	8.44	84.4	ND	85.4	85.4
	\bar{P} (%)	101			90.3			90.8		
	S_P (%)	9.3			4.4			6.7		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
苯并[a]蒽	1	ND	10.4	104	ND	10.7	107	ND	ND	106
	2	ND	10.6	106	ND	10.9	109	ND	ND	118
	3	ND	10.8	108	ND	10.7	107	ND	ND	101
	4	ND	12.3	123	ND	10.4	104	ND	ND	113
	5	ND	12.4	124	ND	11.3	113	ND	ND	112
	6	ND	8.42	89.0	ND	10.2	102	ND	ND	84.0
	\bar{P} (%)	107			107			106		
	S_P (%)	10.4			3.8			12.1		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
蒎	1	ND	7.44	74.4	ND	8.56	85.6	ND	85.4	85.4
	2	ND	8.51	85.1	ND	8.67	86.7	ND	71.6	71.6
	3	ND	10.2	102	ND	9.04	90.4	ND	91.8	91.8
	4	ND	10.1	101	ND	9.27	92.7	ND	91.4	91.4
	5	ND	9.06	90.6	ND	10.5	105	ND	87.0	87.0
	6	ND	8.14	81.4	ND	10.6	106	ND	82.7	82.7
	\bar{P} (%)	89.1			94.4			85.0		
	S_P (%)	11.0			9.0			7.4		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
苯并[b]荧蒽	1	ND	8.78	87.8	ND	8.39	83.9	ND	92.2	92.2
	2	ND	7.63	76.3	ND	8.39	83.9	ND	93.0	93.0
	3	ND	10.5	105	ND	8.33	83.3	ND	105	105
	4	ND	9.40	94.0	ND	8.80	88.0	ND	113	113
	5	ND	8.06	80.6	ND	7.86	78.6	ND	80.6	80.6
	6	ND	9.14	91.4	ND	10.2	102	ND	86.6	86.6
	\bar{P} (%)	89.2			86.6			95.1		

	$S_{\bar{P}}$ (%)	10.2			8.1			11.9		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
苯并[k]荧蒽	1	ND	8.34	83.4	ND	7.73	77.3	ND	90.6	90.6
	2	ND	7.56	75.6	ND	7.74	77.4	ND	74.9	74.9
	3	ND	9.24	92.4	ND	7.46	74.6	ND	101	101
	4	ND	8.59	85.9	ND	8.05	80.5	ND	81.3	81.3
	5	ND	8.48	84.8	ND	7.56	75.6	ND	92.9	92.9
	6	ND	9.18	91.8	ND	9.00	90.0	ND	84.7	84.7
	\bar{P} (%)	85.7			79.2			87.6		
$S_{\bar{P}}$ (%)	6.2			5.6			9.2			
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
苯并[a]芘	1	ND	9.48	94.8	ND	8.45	84.5	ND	99.4	99.4
	2	ND	10.5	105	ND	8.93	89.3	ND	81.4	81.4
	3	ND	8.84	88.4	ND	9.10	91.0	ND	90.4	90.4
	4	ND	9.59	95.9	ND	9.54	95.4	ND	84.1	84.1
	5	ND	9.42	94.2	ND	10.4	104	ND	92.4	92.4
	6	ND	8.63	86.3	ND	10.2	102	ND	77.3	77.3
	\bar{P} (%)	94.1			94.4			87.5		
$S_{\bar{P}}$ (%)	6.6			7.6			8.1			
化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
茚并[1,2,3-cd]芘	1	ND	9.82	98.2	ND	7.93	79.3	ND	98.6	98.6
	2	ND	8.85	88.5	ND	7.96	79.6	ND	85.3	85.3
	3	ND	9.85	98.5	ND	7.96	79.6	ND	96.4	96.4
	4	ND	9.46	94.6	ND	8.54	85.4	ND	91.2	91.2
	5	ND	7.74	77.4	ND	7.05	70.5	ND	76.4	76.4
	6	ND	7.80	78.0	ND	8.54	85.4	ND	76.4	76.4
	\bar{P} (%)	89.2			80.0			87.4		
$S_{\bar{P}}$ (%)	9.6			5.5			9.1			
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
二苯并[a,h]蒽	1	ND	ND	9.15	91.5	7.16	71.6	ND	84.6	84.6
	2	ND	ND	7.17	71.7	6.74	67.4	ND	87.7	87.7
	3	ND	ND	8.06	80.6	6.89	68.9	ND	93.3	93.3
	4	ND	ND	9.60	96.0	7.10	71.0	ND	75.3	75.3

	5	ND	ND	7.78	77.8	7.26	72.6	ND	87.1	87.1
	6	ND	ND	7.72	77.2	7.88	78.8	ND	86.6	86.6
	\bar{P} (%)	82.5			71.7			85.8		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	9.3			4.0			5.9		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
苯并 [g,h,i] 芘	1	ND	9.88	98.8	ND	6.78	67.8	ND	76.0	76.0
	2	ND	7.66	76.6	ND	6.71	67.1	ND	86.8	86.8
	3	ND	9.31	93.1	ND	6.81	68.1	ND	97.8	97.8
	4	ND	9.22	92.2	ND	7.05	70.5	ND	75.1	75.1
	5	ND	7.32	73.2	ND	6.53	65.3	ND	76.7	76.7
	6	ND	7.86	78.6	ND	7.36	73.6	ND	75.2	75.2
	\bar{P} (%)	85.4			68.7			81.3		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	10.6			2.9			9.2		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 200 ng/L			海水加标 200 ng/L			生活污水加标 200 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
2-氟 联苯 (替代物 1)	1	ND	168	83.8	ND	153	76.5	ND	152	75.8
	2	ND	165	82.7	ND	161	80.4	ND	138	69.1
	3	ND	168	84.1	ND	164	82.0	ND	143	71.6
	4	ND	169	84.6	ND	168	84.1	ND	144	71.8
	5	ND	166	82.8	ND	163	81.3	ND	173	86.4
	6	ND	155	77.6	ND	152	76.0	ND	140	70.1
	\bar{P} (%)	82.6			80.1			74.1		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	2.5			3.2			6.4		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 200 ng/L			海水加标 200 ng/L			生活污水加标 200 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 P_i (%)
对三 联苯 - d_{14} (替代物 2)	1	ND	193	96.3	ND	180	90.2	ND	169	84.7
	2	ND	200	99.8	ND	191	95.4	ND	163	81.7
	3	ND	204	102	ND	192	96.0	ND	176	87.9
	4	ND	226	113	ND	197	98.4	ND	185	92.4
	5	ND	158	79.1	ND	185	92.5	ND	163	81.7
	6	ND	184	92.0	ND	176	88.2	ND	183	91.6
	\bar{P} (%)	97.0			93.5			86.7		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	11.3			3.8			4.7		

附表 2-3-3 准确度验证最终结果 (液液萃取法)

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标量 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$ (%)
-------	------	---------------	------------	-------------	---

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标量(ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 3S_p$ (%)
萘	地表水	ND	10	72.6~89.0	82.2 ± 21.3
	海水	ND	10	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	69.3~87.0	80.5 ± 21.6
	海水	ND	10	86.2~103	95.9 ± 21.3
	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
萘	地表水	ND	10	78.9~98.8	90.0 ± 24.6
	海水	ND	10	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	76.7~104	89.6 ± 31.5
	海水	ND	10	92.5~109	105 ± 18.9
	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
菲	地表水	ND	10	72.4~98.7	87.5 ± 28.5
	海水	ND	10	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	69.9~98.2	87.2 ± 31.2
	海水	ND	10	94.9~103	98.8 ± 8.4
	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	84.7~102	94.9 ± 19.8
	海水	ND	10	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	84.8~101	90.8 ± 19.5
	海水	ND	10	76.0~87.4	82.6 ± 13.8
	生活污水	ND	100	84.7~99.4	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	74.2~105	91.0 ± 31.8
	海水	ND	10	103~109	104 ± 7.2
	生活污水	ND	100	79.1~98.3	91.0 ± 30.0
	工业废水	ND	1000	89.3~119	104 ± 37.2
蒽	地表水	ND	10	88.7~105	95.5 ± 18.0
	海水	ND	10	78.2~90.7	85.7 ± 12.6
	生活污水	ND	100	82.2~91.3	87.3 ± 9.9

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标量(ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 3 S_{\bar{P}}$ (%)
苯并[b]荧蒽	工业废水	ND	1000	87.8~99.7	92.7±12.6
	地表水	ND	10	90.4~101	94.4±11.4
	海水	ND	10	82.0~97.1	91.6±16.8
	生活污水	ND	100	85.4~103	93.8±18.3
苯并[k]荧蒽	工业废水	ND	1000	80.3~106	92.5±25.5
	地表水	ND	10	82.0~102	89.6±22.8
	海水	ND	10	85.0~97.3	91.0±15.9
	生活污水	ND	100	80.8~102	90.1±26.4
苯并[a]芘	工业废水	ND	1000	85.8~97.3	91.2±14.7
	地表水	ND	10	72.2~99.5	89.2±27.6
	海水	ND	10	74.5~106	89.1±38.1
	生活污水	ND	100	83.6~112	94.4±31.2
茚并[1,2,3-cd]芘	工业废水	ND	1000	87.0~108	98.3±24.9
	地表水	ND	10	79.3~102	88.8±25.8
	海水	ND	10	80.9~100	91.3±19.5
	生活污水	ND	100	82.9~93.6	88.8±14.7
二苯并[a,h]蒽	工业废水	ND	1000	79.4~95.6	87.1±20.1
	地表水	ND	10	67.4~101	86.7±33.9
	海水	ND	10	80.3~100	92.2±20.7
	生活污水	ND	100	81.1~106	90.6±27.9
苯并[g,h,i]芘	工业废水	ND	1000	74.0~102	89.0±28.2
	地表水	ND	10	71.5~97.8	87.3±28.5
	海水	ND	10	76.2~92.8	85.6±18.3
	生活污水	ND	100	79.4~106	87.5±30.0
2-氟联苯 (替代物1)	工业废水	ND	1000	86.9~101	93.1±17.1
	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
对三联苯-d ₁₄ (替代物2)	工业废水	ND	200	73.0~86.2	78.8±16.5
	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	

附表 2-3-4 准确度验证最终结果 (固相萃取法)

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标量(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	72.6~93.9	78.8±18.3

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标量(ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 3 S_P$ (%)
	海水	ND	10	74.1~104	88.2±35.1
	生活污水	ND	100	66.8~84.5	73.5±19.8
萘烯	地表水	ND	10	79.7~102	90.6±29.4
	海水	ND	10	85.1~107	101±24.0
	生活污水	ND	100	72.3~93.1	85.1±27.9
	地表水	ND	10	87.0~101	94.2±17.7
萘	海水	ND	10	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	76.3~107	94.5±33.3
	海水	ND	10	89.1~98.8	94.4±12.0
	生活污水	ND	100	72.7~99.5	85.1±27.0
菲	地表水	ND	10	75.4~91.7	85.9±16.8
	海水	ND	10	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	84.8~102	93.9±23.4
	海水	ND	10	99.6~112	102±15.0
	生活污水	ND	100	76.4~93.6	86.5±23.1
荧蒽	地表水	ND	10	84.1~106	97.0±21.9
	海水	ND	10	107~120	112±15.9
	生活污水	ND	100	83.9~111	97.7±33.9
芘	地表水	ND	10	86.5~113	101±27.9
	海水	ND	10	84.4~96.6	90.3±12.9
	生活污水	ND	100	85.4~101	90.8±20.1
苯并[a]蒽	地表水	ND	10	89.0~124	107±31.2
	海水	ND	10	102~113	107±12.0
	生活污水	ND	100	84.0~118	106±36.3
蒽	地表水	ND	10	74.4~102	89.1±33.0
	海水	ND	10	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	76.3~105	89.2±30.6
	海水	ND	10	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	75.6~91.8	85.7±18.6
	海水	ND	10	74.6~90.0	79.2±16.8
	生活污水	ND	100	74.9~101	87.6±27.6
苯并[a]芘	地表水	ND	10	86.3~105	94.1±19.8
	海水	ND	10	84.5~104	94.3±22.2
	生活污水	ND	100	77.3~99.4	87.5±24.3
茚并	地表水	ND	10	77.4~98.5	89.2±28.8

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标量(ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 3 S_{\bar{P}}$ (%)
	海水	ND	10	70.5~85.4	79.9±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	71.7~96.0	82.5±27.9
	海水	ND	10	67.4~78.8	71.7±11.7
	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	73.2~98.8	85.4±31.8
	海水	ND	10	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-d 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

结论：6个实验室对地表水、海水、生活污水和工业废水实际水体和基体加标进行分析测定，加标量依次为10.0 ng/L、10.0 ng/L、100 ng/L和1000 ng/L。液液萃取法：地表水加标回收率范围为67.4%~105%；海水加标回收率范围为72.1%~112%；生活污水加标回收率范围为：71.7%~112%；工业废水加标回收率范围为73.0%~119%。固相萃取法：地表水加标回收率范围为71.7%~113%；海水加标回收率范围为65.3%~120%；生活污水加标回收率范围为：66.8%~118%。

3 方法验证结论

6家实验室参加了方法验证工作，所得数据具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。

(1) 方法检出限和测定下限：

液液萃取法：萘、芴、菲采用空白样品取样量 1.0 L 进行检出限的计算，结果分别为 22 ng/L、6.0 ng/L 和 19 ng/L，测定下限为 88 ng/L、24.0 ng/L 和 76 ng/L；除萘、菲外的 14 种多环芳烃类化合物采用空白加标 10.0 ng/L 取样量 1.0 L 的样品进行检出限的计算，结果为 1.8 ng/L~4.8 ng/L，测定下限为 7.2 ng/L~19.2 ng/L；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]芘采用空白加标 2.5 ng/L 取样量 2.0 L 的样品进行检出限的计算，结果为 0.7 ng/L~0.9 ng/L，测定下限为 2.8 ng/L~3.6 ng/L。

固相萃取法：萘、芴、菲采用空白样品取样量 1.0 L 进行检出限的计算，结果分别为 20 ng/L、6.3 ng/L 和 12 ng/L，测定下限为 80 ng/L、25.2 ng/L 和 48 ng/L；除萘、菲外的 14 种多环芳烃类化合物采用空白加标 10.0 ng/L 取样量 1.0 L 的样品进行检出限的计算，结果为 2.2 ng/L~4.4 ng/L，测定下限为 8.8 ng/L~17.6 ng/L；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]芘采用空白加标 2.5 ng/L 取样量 2.0 L 的样品进行检出限的计算，结果为 0.7 ng/L~0.9 ng/L，测定下限为 2.8 ng/L~3.6 ng/L。

(2) 方法精密度

6家实验室分别测定空白加标20.0 ng/L、200 ng/L和500 ng/L的样品，各实验室每个水平按照样品分析全过程平行测定6次，计算方法精密度。液液萃取法实验室内相对标准偏差分别为：0.82%~18%，0.40%~9.5%，0.70%~11%；实验室间相对标准偏差分别为：4.8%~12%，3.9%~11%，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，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，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%，0.87%~12%，0.45%~8.9%；实验室间相对标准偏差分别为：7.2%~12%，7.1%~12%，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，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，78.4 ng/L~162 ng/L。

(3) 方法准确度

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%±15.9%和73.5%±19.8%~106%±36.3%。