ICS 13.020.40
Z 18

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T ×××××—202X

土壤和沉积物有机物分析方法 第3部分：16种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

Analysis methods of organic compounds for soil and sediment — Part3：Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography mass spectrometry

（报批稿）

（本稿完成日期：2021年9月）

××××-××-××发布 ××××-××-××实施

中华人民共和国自然资源部 发布

目　　次

前言 II
引言 III
1　范围 1
2　规范性引用文件 1
3　术语和定义 1
4　原理 1
5　试剂或材料 1
6　仪器设备 3
7　样品 3
8　试验步骤 4
9　试验数据处理 5
10　精密度 6
11　质量保证和控制 7
附录A　（规范性）　目标化合物名称及方法检出限、测定下限 9
附录B　（资料性）　化合物中英文名称及CAS号表 10
附录C　（资料性）　化合物保留时间、定性离子、定量离子及定量离子与定性离子丰度比值表 . 11
附录D　（资料性）　22种标准物质的GC-MS选择离子监测总离子流图 12
附录E　（资料性）　从实验室间试验结果得到的统计数据和其他数据 13
附录F　（资料性）　实验室间正确度试验数据统计结果 19

前　　言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则　第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分 试验方法标准》的规定起草。

DZ/T XXXX-202X《土壤和沉积物有机物分析方法》分为以下3个部分：

——第1部分：17种有机氯农药及指示性多氯联苯的测定 气相色谱法；

——第2部分：17种有机氯农药及指示性多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法；

——第3部分：16种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法；

本文件为DZ/T XXXX-202X的第3部分。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC93）归口。

本文件起草单位：国家地质实验测试中心。

本文件主要起草人：佟玲、田芹、宋淑玲、吴淑琪

引　　言

多环芳烃（PAHs）是指分子中含有两个或两个以上苯环结构的化合物，是煤、石油、煤焦油等有机化合物的热解或不完全燃烧产物，具有致畸、致癌、致突变和生物难降解的特性，是目前国际上关注的一类持久性有机污染物（POPs）。由于其持久性的特性，能长时间地停留在环境中并且在不同介质间相互迁移转化，进而对人类健康和环境带来严重的危害。因此，建立可靠的土壤、沉积物样品中多环芳烃的分析方法十分必要。

本文件规定了土壤和沉积物中16种多环芳烃的气相色谱-质谱测定方法。样品的提取方法选择加速溶剂萃取技术，以便满足现代分析对于绿色、快速、高效的需求，同时快速的提取过程也有效的保证了低环数化合物的回收率。针对不同基质类型的样品，推荐使用不同净化技术，如固相萃取技术和凝胶渗透色谱技术，能够基本覆盖各个类型土壤及沉积物样品的净化需求。采用气相色谱-质谱的选择离子扫描模式对目标化合物进行测定，质谱作为检测器排除背景干扰的能力较强，定性准确，能够作为阳性样品进一步确证的确认方法。

本次新制定《土壤和沉积物有机物分析方法》标准共3个部分。DZ/T XXXX的第1部分规定了17种有机氯农药及指示性多氯联苯的气相色谱测定方法，第2部分规定了17种有机氯农药及指示性多氯联苯的气相色谱-质谱测定方法，第3部分规定了16种多环芳烃的气相色谱-质谱测定方法。

土壤和沉积物有机物分析方法 第3部分：16种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了土壤和沉积物中16种多环芳烃（见附录B）的气相色谱-质谱法。

本文件适用于气相色谱-质谱法测定土壤和沉积物中16种多环芳烃。

当取样量为10.0 g时，方法检出限见附录A。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2 部分：确定标准测量方法重复性再现性的基本方法

GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第4 部分：确定标准测量方法正确度的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分 样品采集储存与运输

HJ 613 土壤干物质和水分的测定 重量法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品采用丙酮和二氯甲烷混合溶剂经加速溶剂萃取仪（ASE）提取，经在线净化后（或固相萃取（SPE）、凝胶渗透色谱（GPC）净化），气相色谱-质谱（GC-MS）测定，目标化合物由其色谱峰保留时间和特征离子定性，内标标准曲线法定量。

5 试剂或材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和符合GB/T 6682中规定的二级水。

5.1 正己烷（C_6H_{14}）：色谱纯。

5.2 丙酮（CH_3COCH_3）：色谱纯。

5.3　二氯甲烷（CH_2Cl_2）：色谱纯。

5.4　环己烷（C_6H_{12}）：色谱纯。

5.5　硝酸。

5.6　硝酸溶液：使用前用硝酸（5.5）与实验用水等体积混合配制。

5.7　标准溶液

5.7.1　16 种多环芳烃标准储备液

二氯甲烷中16种多环芳烃混合标准溶液：萘、苊、苊烯、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、䓛、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]苝，混合溶液有证标准物质[ρ =200.0～1000.0 μg/mL]。0℃~4℃下避光保存，或参照标准溶液证书进行保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

5.7.2　16 种多环芳烃标准中间使用液

取一定量16种多环芳烃标准储备液（5.7.1）采用正己烷（5.1）进行适当稀释，得到各单一组分浓度为1.0 μg/mL的16种多环芳烃混合标准中间使用液。混合标准溶液于0℃~4℃下避光保存，使用时应恢复至室温并摇匀。有效期一个月。

5.7.3　替代物储备液

推荐标准替代物为：萘-D8、苊-D10、䓛-D12、二苯并[a,h]蒽-D14，均为单一溶液有证标准物质。[萘-D8　ρ =200.0～1000.0 μg/mL、苊-D10　ρ =200.0～1000.0 μg/mL、䓛-D12　ρ =200.0　～1000.0 μg/mL、二苯并[a,h]蒽-D14　ρ =200.0～4000.0 μg/mL]。0℃~4℃下避光保存，或参照标准溶液证书进行保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

5.7.4　替代物中间使用液

分别取一定量替代物储备液（5.7.3）采用正己烷（5.1）进行适当混合稀释，得到各单一组分浓度为1.0 μg/mL的替代物中间使用液。混合标准溶液于0℃~4℃下避光保存，使用时应恢复至室温并摇匀。有效期一个月。

5.7.5　内标物储备液

蒽-D10、苝-D12，均为单一溶液有证标准物质。[ρ =200～ 4000 μg/mL]。0℃~4℃下避光保存，或参照标准溶液证书进行保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

5.7.6　内标物中间使用液

分别取一定量内标物储备液（5.7.5）采用正己烷（5.1）进行适当混合稀释，得到各单一组分浓度为1.0 μg/mL的内标物中间使用液。混合标准溶液于0℃~4℃下避光保存，使用时应恢复至室温并摇匀。有效期一个月。

5.8　固相萃取柱

中性氧化铝固相萃取柱（Al_2O_3-N），6 mL，2.0 g。

5.9　硅藻土

粒状硅藻土。使用前在450℃马弗炉中灼烧4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中密封，保存在干燥器中备用，如果受潮需再次灼烧处理。

5.10　铜粉

使用前用硝酸溶液（5.6）浸泡去除表面氧化物，然后用去离子水洗去所有的酸，再用丙酮（5.2）清洗，然后用氮气吹干，放置在干燥器中备用。每次临用前进行处理，确保铜粉表面光亮。

5.11　石英砂（SiO_2）

分析纯，150 μm～850 μm，使用采用二氯甲烷（5.3）按照8.1的方法提取干燥后备用。

5.12　中性氧化铝

粒径为74 μm～200 μm，使用前在450℃马弗炉中灼烧4h置于干燥器中备用，用前于130℃复烘2h。

5.13　高纯氮气：纯度≥99.999%。

5.14　高纯氦气：纯度≥99.999%。

6　仪器设备

6.1　气相色谱仪：具备分流/不分流进样口，能对载气进行电子压力控制，柱温箱可程序升温。

6.2　质谱仪：具备电子轰击（EI）电离源。

6.3　色谱柱：石英毛细管柱，固定相为 5%苯基 95%甲基聚硅氧烷，长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm，或其它等效色谱柱。

6.4　加速溶剂萃取仪：压力：3.45 MPa（500psi）～20.7 MPa（3000psi）；温度：40℃～200℃。

6.5　凝胶渗透色谱仪：具有 254 nm 固定波长紫外检测器，净化柱（内径 15 mm~20 mm），内装 70 g S-X3 凝胶（38 μm ~75 μm）。

6.6　真空冷冻干燥仪：空载真空度<15Pa。

6.7　旋转蒸发仪：或具有相当功能的设备。

6.8　氮吹浓缩仪。

6.9　分析天平：精度为 0.01g。

6.10　固相萃取装置。

7　样品

7.1　样品的保存

土壤或沉积物采集后，如暂时不能分析，应在4℃以下冷藏、避光和密封保存，保存时间不超过14天。样品提取液保存时间不超过40天。

7.2　样品的制备

去除样品中的枝棒、草根、叶片、石子等异物。制备风干土壤或沉积物样品，可以参照GB17378.3相关部分进行操作。应避免日光直射及样品间的交叉污染。土壤或沉积物样品也可采用冷冻干燥法进行脱水：取适量混匀后的样品，放入真空冷冻干燥仪（6.6）中进行干燥脱水。干燥后的样品需研磨、过0.25 mm孔径的筛子。

7.3　样品中水分含量的测定

按照HJ 613的规定测定。

7.4　空白样品

采用石英砂或采集的实际样品经过7.2节方法制备后，按与样品提取（8.1）相同步骤制备空白样品，确保空白样品中不含目标化合物。

8 试验步骤

8.1 提取

加速溶剂萃取法：萃取池中先加入3 g中性氧化铝，称取样品10.0 g（准确至0.01 g）与2 g硅藻土（5.9）和3 g铜粉（5.10）混匀，加入与校准曲线中浓度一致的替代物中间使用液（5.7.4）后采用加速溶剂萃取仪（6.4）进行提取。提取液用旋转蒸发仪（6.7）浓缩至2 mL～4 mL，供下一步净化或直接分析。

提取条件：

a） 提取溶剂：丙酮（5.2）∶二氯甲烷（5.3）=1:1（体积比）；

b） 压力：10.3 MPa （1500 psi）；

c） 温度：80 ℃；

d） 冲洗体积：60%池体积；

e） 加热时间：5 min；静态提取时间：5 min；吹扫时间：1 min；

f） 静态提取次数：2 次。

8.2 净化

本方法推荐使用在线净化方法，或选择固相萃取小柱和凝胶渗透色谱的净化方式。当样品基质复杂时，可选择凝胶渗透色谱结合固相萃取的方法对样品进行净化。

8.2.1 固相萃取柱净化

分别用二氯甲烷（5.3）10 mL及正己烷（5.1）10 mL预淋洗固相萃取柱（5.8）。然后将提取浓缩液（8.1）转移至固相萃取柱（5.8）中，并打开柱阀。用约3 mL正己烷（5.1）分3次润洗浓缩瓶，合并转移样品至固相萃取柱（5.8）中。用10 mL正己烷（5.1）∶二氯甲烷（5.3）1:1（体积比）对固相萃取柱（5.8）进行淋洗，洗脱液全部收集。

8.2.2 凝胶渗透色谱净化

校准及收集时间的确认：凝胶渗透色谱柱按照说明书要求进行校准。校准后，分别取1.0 mL16中多环芳烃标准中间使用液（5.7.2）和替代物中间使用液（5.7.4）混合后用二氯甲烷（5.3）定容至4.0 mL，注入仪器的定量环，根据标准物质的紫外色谱图确定起始时间和停止时间，并测定其回收率，当目标化合物分回收率均大于90%时，即可按照此收集时间净化样品。

净化：凝胶渗透色谱仪（6.5）的流动相选用二氯甲烷（5.3），流速为4.0 mL/min。提取浓缩液（8.1）经0.45 μm有机滤膜过滤后注入仪器的定量环，收集目标化合物分时间段的洗脱液，供下一步净化或分析。

8.3 浓缩及定容

提取液（8.1）或洗脱液（8.2）用旋转蒸发仪（6.7）浓缩至2 mL～3 mL，转移到带刻度浓缩瓶中并在氮吹浓缩仪（6.8）上浓缩至0.5 mL～0.8 mL，加入50 μL内标中间使用液（5.7.6），用正己烷（5.1）定容到1.00 mL，进行气相色谱-质谱分析。

8.4 校准系列溶液的配制

移取适量的16种多环芳烃标准中间使用液（5.7.2）、替代物中间使用液（5.7.4）和内标中间使用液（5.7.6），用正己烷（5.1）定容或采用逐级稀释的方式，配制不少于5 个点的校准标准，使得16种多环芳烃各个化合物的质量浓度分别为5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL、200.0 ng/mL，替代物和内标的质量浓度均为50.0 ng/mL。也可根据仪器灵敏度或样品中目标化合物浓度配制成其他浓度水平的校准系列。

8.5 测定

8.5.1 气相色谱条件

气相色谱条件主要包括：

a) 进样口温度：250 ℃。
b) 进样方式：无分流模式。
c) 进样体积：1.0 μL。
d) 柱温：初始温度 60℃，保持 1.0min；15℃/min 升至 240℃，保持 2.0min；再以 3℃/min 升至 280℃，保持 7.0min；20℃/min 升至 300℃，保持 3.67min。
e) 载气：高纯氦气（5.14），控制模式：恒流模式，流速 1.5 mL/min。

8.5.2 质谱条件

质谱条件主要包括：

a) 电离方式：电子轰击电离（EI）。
b) 扫描模式：选择离子监测（SIM）模式。
c) 离子化能量：70 eV。
d) 四极杆温度：150 ℃。
e) 离子源温度：230 ℃。
f) 接口温度：280℃。
g) 溶剂延迟时间：5min。
h) 质谱采集质量碎片类型：见附录 C 中表 C.1。

8.5.3 定性分析

分别取适量的8.4校正标准系列溶液及8.3定容后的样品溶液测定。样品中目标化合物色谱峰保留时间与标准溶液得到目标化合物色谱峰的保留时间一致（相对偏差在±0.5%之内），在扣除背景后的样品质谱图特征离子与标准溶液质谱图一致，且各离子丰度比与标准溶液的离子丰度比符合表1要求，则可判断样品中存在这种化合物。各化合物的GC-MS选择离子监测总离子流图参见附录D。

表1 定性测定时特征离子丰度的最大允许偏差

特征离子丰度/%	> 50	> 20 ~ 50	> 10 ~ 20	≤10
最大允许相对偏差/%	±10	±15	±20	±50

8.5.4 定量测定

根据定量离子的峰面积，采用内标法进行定量。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时，可采用定性离子定量。定量离子，定性离子参见附录C。若样品测定浓度超过方法的线性范围，可采用正己烷（5.1）稀释后重新定量。

8.6 空白试验

空白试验应与测试平行进行，使用10.0 g空白样品（7.4）替代试样，采用相同的试验步骤，取相同量的所有试剂。

9 试验数据处理

9.1　样品中的目标化合物含量以质量分数 w（X）计，单位以纳克每克（ng/g）表示，按公式（1）计算。

$$w(\mathrm{X}) = \frac{A_X \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RF}} \times \frac{V}{m} \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

w（X）——样品中目标化合物含量，单位为纳克每克（ng/g）；

A_x ——样品溶液中目标化合物的色谱峰面积；

A_{IS} ——样品溶液中内标物的色谱峰面积；

ρ_{IS} ——样品溶液中内标物的浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

$\overline{RF}$ ——校准曲线的平均相对响应因子，按公式 2 计算；

V ——样品定容体积，单位为毫升（mL）；

m ——样品称量质量，单位为克（g）；

当测定结果小于 1 .00 ng/g 时，计算结果表示到小数点后两位；当测定结果大于或等于 1 .00ng/g 时，结果最多保留三位有效数字。

$$\text{其中：}\ \overline{RF} = \frac{\sum_{n=1}^{n} \frac{\rho_s \times A_{si}}{\rho_{si} \times A_s}}{n} \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

ρ_s —— 标准工作溶液中目标化合物的浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

A_s —— 标准工作溶液中目标化合物的色谱峰面积；

ρ_{si} —— 标准工作溶液中内标物的浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

A_{si} —— 标准工作溶液中内标物的色谱峰面积；

n —— 标准工作曲线的水平数。

9.2　样品中替代物回收率以浓度比计算，单位以%表示，按公式（3）计算：

$$R = \frac{\rho_f}{\rho_a} \times 100\% \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：

R —— 回收率，%；

ρ_f —— 样品中测试的替代物浓度，按公式（4）计算；

ρ_a —— 样品中添加的替代物浓度。

$$\text{其中：}\ \rho_f = \frac{A_{XS} \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RF}} \quad \cdots\cdots (4)$$

式中：A_{xs} ——试样溶液中替代物的色谱峰面积。

10　精密度

10.1　按 GB/T 6379.2 规定的方法，得到的重复性和再现性即方法精密度数据统计结果见表 2 和附录 E 表 E.1 ~ 表 E.16。

10.2　在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 2 给出的水平范围内，其绝对差值不超过重复性限(r)，超过重复性限(r)的情况不超过 5%，重复性限(r)按表 2 所列方程式计算。

10.3　在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 2 给出的水平范围内，其绝对差值不超过再现性限(R)，超过再现性限(R)的情况不超过 5%，再现性限(R)按表 2 所列方程式计算。

表2　精密度

单位为纳克每克

化合物	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
萘	1.93 ~ 460	r = 0.250 58+ 0.156 3 m	R = 0.147 47+ 0.423 6 m
苊烯	1.74 ~ 444	r = 0.097 55+ 0.153 6m	R = -0.262 98+ 0.421 4 m
苊	1.78 ~ 439	r = 0.017 40+ 0.186 7 m	R = -0.153 61+ 0.415 8 m
芴	1.79 ~ 453	r = 0.222 31+ 0.137 3 m	R = 0.091 35+ 0.312 9 m
菲	1.97 ~ 472	r = 0.239 21+ 0.147 1 m	R = -0.159 05+ 0.467 2 m
蒽	1.75 ~ 472	r = 0.278 1+ 0.133 4 m	R = -0.039 1+ 0.323 0 m
荧蒽	1.85 ~ 489	r = 0.169 19+ 0.143 4 m	R = -0.035 64+ 0.331 9 m
芘	1.66 ~ 489	r = 0.305 42+ 0.128 9 m	R = 0.432 06+ 0.318 7 m
苯并[a]蒽	1.91 ~ 518	r = 0.108 99+ 0.159 2 m	R = -0.046 19+ 0.364 3 m
䓛	1.98 ~ 471	r = 0.315 23+ 0.109 7 m	R = 0.106 77+ 0.358 6 m
苯并[b]荧蒽	1.90 ~ 470	r = 0.292 7+ 0.148 3 m	R = 0.199 53+ 0.303 9 m
苯并[k]荧蒽	1.91 ~ 445	r = 0.052 32+ 0.196 3 m	R = 0.104 03+ 0.350 9 m
苯并[a]芘	1.66 ~ 445	r = 0.190 45+ 0.155 6 m	R = -0.057 48+ 0.325 2 m
茚并[1,2,3-cd]芘	1.99 ~ 455	r= 0.22356+ 0.1688 m	R= 0.01821+ 0.3792 m
二苯并[a,h]蒽	1.95 ~ 457	r= 0.271 $m^{0.9013}$	R= -0.02848+ 0.3824 m
苯并[g,h,i]苝	1.93 ~ 448	r= 0.2906 $m^{0.891}$	R= 0.02581+ 0.3895 m

注：精密度数据是依据GB/T 6379.2，由9家实验室对加标浓度为2.00 ng/g、5.00 ng/g、10.0 ng/g、50.0 ng/g、500 ng/g的5个样品，分别在重复性条件下测定4次，对数据统计剔除离群后计算得到。

11　质量保证和控制

11.1　空白试验

每分析批次（最多20个样品）至少进行一次空白试验。空白试验分析结果应低于方法检出限。

11.2　全流程空白加标试验

每分析批次（最多20个样品）要进行一次实验室全程空白加标试验。各目标化合物的加标浓度为标准曲线中间点浓度。按回收率的百分数来计算准确度。假如目标化合物的回收率不在60% ~ 130%，必须查找问题原因并加以解决，否则不能继续分析样品。为了保证回收率满足要求，氮吹浓缩时应注意控制氮气流量，不要有明显涡流。旋转蒸发浓缩时，应控制好加热的温度不高于38 ℃且真空度不低于50 kPa。

11.3　平行样分析

每分析批次（最多20个样品）要随机抽取一个样品作为平行样进行重复分析。当测定结果小于等于10倍的测定下限时，平行样测定结果相对偏差应小于等于50%；当测定结果大于10倍的测定下限时，平行样测定结果相对偏差应小于等于30%。

11.4　替代物回收率的控制要求

实际样品检测时均应添加一定浓度的替代物（5.7.4），进行样品回收率的质量控制。如果萘-D8回收率在40% ~ 130%，苊-D10、䓛-D12、二苯并[a,h]蒽-D14的回收率在60% ~ 130%，则可认为该样品分析数据可靠。

11.5 校准曲线

用线性拟合曲线进行校准，其相关系数应大于等于0.995。连续分析时，每24小时分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对标准偏差应小于或等于20%。否则，需重新绘制校准曲线。

11.6 注意事项

多环芳烃见光易分解，在样品提取、净化等过程应注意对试样溶液进行避光处理。实际土壤样品中多环芳烃种类可能会多于方法规定的16种目标物，一些非目标物常会干扰目标物的准确测定。如在测定苯并[b]荧蒽和苯并[k]荧蒽时，苯并[e]芘常会干扰分析，应引起注意。

附　录　A
（规范性）
目标化合物名称及方法检出限、测定下限

表A.1　方法检出限、测定下限

单位为纳克每克

化合物	检出限 [a]	测定下限 [b]	化合物	检出限 [a]	测定下限 [b]
萘	0.90	3.60	苯并[a]蒽	0.29	1.16
苊烯	0.23	0.92	䓛	0.30	1.20
苊	0.21	0.84	苯并[b]荧蒽	0.30	1.20
芴	0.33	1.32	苯并[k]荧蒽	0.36	1.44
菲	0.25	1.00	苯并[a]芘	0.42	1.68
蒽	0.23	0.92	茚并[1,2,3-cd]芘	0.41	1.64
荧蒽	0.20	0.80	二苯并[a,h]蒽	0.40	1.60
芘	0.25	1.00	苯并[ghi]苝	0.40	1.60

[a] 方法检出限：7 次最低添加浓度的测定结果，采用以下公式计算出方法的检出限（MDL）。MDL=S×t。其中，S 为重复分析样本的标准偏差，t(n-1,1-α=0.99)为对于自由度为 n-1，可信度为 99％时的研究值，n 为重复样品的数量（n=7 时，t=3.143）。

[b] 测定下限：推荐为 4 倍的检出限。

附　录　B
（资料性）
化合物中英文名称及 CAS 号表

表B.1　化合物中英文名称及 CAS 号

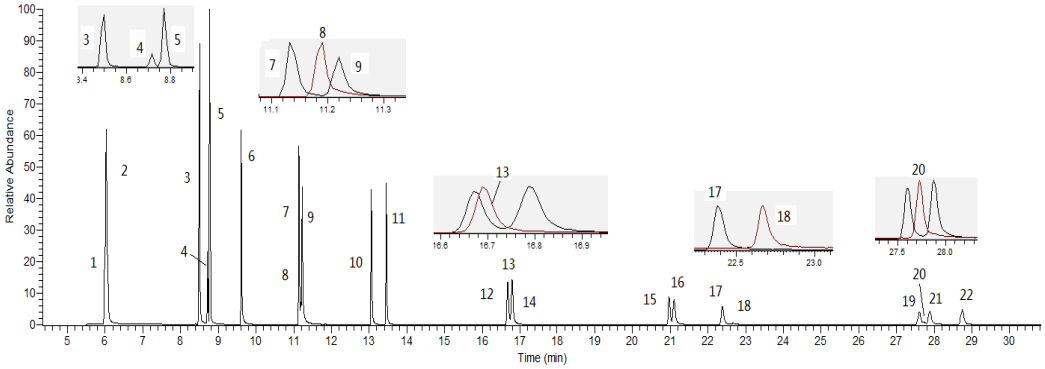
序号	中文名称	英文名称	CAS 号
1	萘	Naphthalene	91-20-3
2	苊烯	Acenaphthylene	208-96-8
3	苊	Acenaphthene	83-32-9
4	芴	Fluorene	86-73-7
5	菲	Phenathrene	85-01-8
6	蒽	Anthracene	120-12-7
7	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0
8	芘	Pyrene	129-00-0
9	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3
10	䓛	Chrysene	218-01-9
11	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2
12	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9
13	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8
14	茚苯并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5
15	二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3
16	苯并[g,h,i]苝	Benzo[g, h, i] perylene	191-24-2
17	萘-D8	Naphthalene-D8	1146-65-2
18	苊-D10	Acenaphthene-D10	15067-26-2
19	䓛-D12	Chrysene-D12	1719-03-5
20	二苯并[a,h]蒽-D14	Dibena[a,h]anthracene-D14	13250-98-1
21	蒽-D10	Anthracene-D10	1719-06-8
22	苝-D12	Perylene-D12	1520-96-3

附　录　C
（资料性）
化合物保留时间、定性离子、定量离子及定量离子与定性离子丰度比值表

表C.1　保留时间窗口、定性离子、定量离子及定量离子与定性离子丰度比值

化合物名称	时间窗口 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
萘	7.50 ~ 10.00	128（100）	129（11），102（11）
苊烯	10.00 ~ 12.80	152（100）	151（52），153（33）
苊		153（100）	152（63），154（82）
芴	12.80 ~ 14.70	166（100）	165（91），167（57）
菲	14.70 ~ 17.20	178（100）	176（18），152（10）
蒽		178（100）	176（20），152（9）
荧蒽	17.20 ~ 21.00	202（100）	200（19），203（18）
芘		202（100）	200（22），203（17）
苯并[a]蒽	21.00 ~ 25.70	228（100）	226（26），229（19）
䓛		228（100）	226（31），229（20）
苯并[b]荧蒽	25.70 ~ 33.50	252（100）	250（24），126（38）
苯并[k]荧蒽		252（100）	250（25），126（44）
苯并[a]芘		252（100）	250（25），126（42）
茚苯并[1,2,3-cd]芘	33.50 ~ 42.50	276（100）	274（23），277（21）
二苯并[a,h]蒽		278（100）	276（29），279（22）
苯并[g,h,i]苝		276（100）	274（25），277（25）
替代物			
萘-D8	7.50 ~ 10.00	136（100）	137（18），108（5）
苊-D10	10.00 ~ 12.80	164（100）	160（50），164（89）
䓛-D12	21.00 ~ 25.70	240（100）	241（18），236（28）
二苯并[a,h]蒽-D14	33.50 ~ 42.50	292（100）	291（10），138（27）
内标物			
蒽-D10	14.70 ~ 17.20	188（100）	160（15），178（26）
苝-D12	25.70 ~ 33.50	264（100）	260（24），265（52）

附　录　D
（资料性）
22 种化合物的 GC-MS 选择离子监测总离子流图



1 —萘-D8
2 — 萘
3 — 苊烯
4 —苊-D10
5 — 苊
6 — 芴
7 —菲
8 —蒽-D10
9 — 蒽
10 — 荧蒽
11 — 芘
12 — 苯并[a]蒽
13 —䓛-D12
14 — 䓛
15 — 苯并[b]荧蒽
16 — 苯并[k]荧蒽
17 — 苯并[a]芘
18 —苝-D12
19 — 茚苯并[1,2,3-cd]芘
20 —二苯并(a,h)蒽-D14
21 — 二苯并[a,h]蒽
22 — 苯并[g,h,i]苝

图D.1　16 种多环芳烃及 4 种替代物和 2 种内标物的 GC-MS 选择离子监测总离子流色谱图，浓度为 200 ng/mL。

附　录　E
（资料性）
从实验室间试验结果得到的统计数据和其他数据

通过精密度协作试验得到的方法与结果的精密度统计参数结果见表E.1～ 表E.16。

表E.1　萘含量重复性限与再现性限统计结果

单位为纳克每克

统计参数	水平				
	1	2	3	4	5
可接受实验室数（p）	9	9	9	9	9
总平均值（$\bar{\bar{y}}$）	1.93	4.56	8.06	44.1	460
重复性标准差（S_r）	0.20	0.37	0.46	2.80	25.7
重复性变异系数（%）	10.4	8.11	5.71	6.35	5.59
再现性标准差（S_R）	0.33	0.81	1.28	8.55	50.5
再现性变异系数（%）	17.1	17.8	15.9	19.4	11.0
重复性限（r）（2.8×S_r）	0.56	1.04	1.29	7.84	72.0
再现性限（R）（2.8×S_R）	0.92	2.27	3.58	24.0	141

表E.2　苊烯含量重复性限与再现性限统计结果

单位为纳克每克

统计参数	水平				
	1	2	3	4	5
可接受实验室数（p）	9	9	9	9	9
总平均值（$\bar{\bar{y}}$）	1.74	4.16	7.74	42.7	444
重复性标准差（S_r）	0.10	0.33	0.67	1.92	18.6
重复性变异系数（%）	5.75	7.93	8.66	4.50	4.19
再现性标准差（S_R）	0.17	0.52	0.99	6.06	77.5
再现性变异系数（%）	9.77	12.5	12.8	14.2	17.5
重复性限（r）（2.8×S_r）	0.28	0.92	1.88	5.38	52.1
再现性限（R）（2.8×S_R）	0.48	1.46	2.77	17.0	217

表E.3　苊含量重复性限与再现性限统计结果

单位为纳克每克

统计参数	水平				
	1	2	3	4	5
可接受实验室数（p）	9	9	9	9	9
总平均值（$\bar{\bar{y}}$）	1.78	4.24	8.90	43.5	439
重复性标准差（S_r）	0.11	0.34	0.87	2.25	23.2
重复性变异系数（%）	6.18	8.02	9.78	5.17	5.29
再现性标准差（S_R）	0.21	0.61	1.16	7.34	61.7
再现性变异系数（%）	11.8	14.4	13.0	16.9	14.1
重复性限（r）（2.8×S_r）	0.31	0.95	2.44	6.30	65.0
再现性限（R）（2.8×S_R）	0.59	1.71	3.25	20.6	173

表E.4　芴含量重复性限与再现性限统计结果

单位为纳克每克

统计参数	水平				
	1	2	3	4	5
可接受实验室数（p）	9	9	9	9	9
总平均值（$\bar{\bar{y}}$）	1.79	4.46	8.72	45.8	453
重复性标准差（S_r）	0.15	0.33	0.59	1.74	24.5
重复性变异系数（%）	8.38	7.40	6.77	3.80	5.41
再现性标准差（S_R）	0.25	0.53	0.90	3.46	72.6
再现性变异系数（%）	14.0	11.9	10.3	7.55	16.0
重复性限（r）（2.8×S_r）	0.42	0.92	1.65	4.87	68.6
再现性限（R）（2.8×S_R）	0.70	1.48	2.52	9.69	203

表E.5　菲含量重复性限与再现性限统计结果

单位为纳克每克

统计参数	水平				
	1	2	3	4	5
可接受实验室数（p）	9	9	9	9	9
总平均值（$\bar{\bar{y}}$）	1.97	4.81	9.29	48.6	472
重复性标准差（S_r）	0.20	0.27	0.74	2.17	27.1
重复性变异系数（%）	10.2	5.61	7.97	4.47	5.75
再现性标准差（S_R）	0.25	0.85	1.83	7.03	69.4
再现性变异系数（%）	12.7	17.7	19.7	14.5	14.7
重复性限（r）（2.8×S_r）	0.56	0.76	2.07	6.08	76.0
再现性限（R）（2.8×S_R）	0.70	2.38	5.12	19.7	194

表E.6　葱含量重复性限与再现性限统计结果

单位为纳克每克

统计参数	水平				
	1	2	3	4	5
可接受实验室数（p）	9	9	9	9	9
总平均值（$\bar{\bar{y}}$）	1.75	4.09	8.50	41.6	472
重复性标准差（S_r）	0.14	0.36	0.62	2.16	17.0
重复性变异系数（%）	8.00	8.80	7.29	5.19	3.61
再现性标准差（S_R）	0.20	0.41	0.91	5.30	56.0
再现性变异系数（%）	11.4	10.0	10.7	12.7	11.9
重复性限（r）（2.8×S_r）	0.39	1.01	1.74	6.05	47.7
再现性限（R）（2.8×S_R）	0.56	1.15	2.55	14.8	159

表E.7　荧葱含量重复性限与再现性限统计结果

单位为纳克每克

统计参数	水平				
	1	2	3	4	5
可接受实验室数（p）	9	9	9	9	9
总平均值（$\bar{\bar{y}}$）	1.85	4.80	9.34	45.8	489
重复性标准差（S_r）	0.12	0.46	0.58	1.56	26.5
重复性变异系数（%）	6.49	9.58	6.21	3.41	5.43
再现性标准差（S_R）	0.20	0.60	1.39	3.53	64.1
再现性变异系数（%）	10.8	12.5	14.9	7.71	13.1
重复性限（r）（2.8×S_r）	0.34	1.29	1.62	4.37	74.3
再现性限（R）（2.8×S_R）	0.56	1.68	3.89	9.88	179

表E.8　芘含量重复性限与再现性限统计结果

单位为纳克每克

统计参数	水平				
	1	2	3	4	5
可接受实验室数（p）	9	9	9	9	9
总平均值（$\bar{\bar{y}}$）	1.66	4.49	9.32	44.3	489
重复性标准差（S_r）	0.12	0.47	0.72	1.38	21.1
重复性变异系数（%）	7.23	10.5	7.73	3.12	4.32
再现性标准差（S_R）	0.35	0.62	1.43	3.56	68.8
再现性变异系数（%）	21.1	13.8	15.3	8.04	14.1
重复性限（r）（2.8×S_r）	0.34	1.32	2.02	3.86	59.1
再现性限（R）（2.8×S_R）	0.98	1.74	4.00	9.97	193

表E.9　苯并[a]蒽含量重复性限与再现性限统计结果

单位为纳克每克

统计参数	水平				
	1	2	3	4	5
可接受实验室数（p）	9	9	9	9	9
总平均值（$\bar{\bar{y}}$）	1.91	4.69	10.1	46.0	518
重复性标准差（S_r）	0.12	0.47	0.48	3.22	21.3
重复性变异系数（%）	6.28	10.0	4.77	7.00	4.12
再现性标准差（S_R）	0.23	0.65	1.09	5.64	78.3
再现性变异系数（%）	12.0	13.9	10.8	12.3	15.1
重复性限（r）（$2.8\times S_r$）	0.34	1.32	1.34	9.02	59.7
再现性限（R）（$2.8\times S_R$）	0.64	1.82	3.05	15.8	219

表E.10　䓛含量重复性限与再现性限统计结果

单位为纳克每克

统计参数	水平				
	1	2	3	4	5
可接受实验室数（p）	9	9	9	9	9
总平均值（$\bar{\bar{y}}$）	1.98	4.92	10.3	45.5	471
重复性标准差（S_r）	0.13	0.47	0.52	1.59	17.8
重复性变异系数（%）	6.57	9.55	5.06	3.49	3.77
再现性标准差（S_R）	0.28	0.77	1.48	4.41	67.3
再现性变异系数（%）	14.1	15.7	14.4	9.69	14.3
重复性限（r）（$2.8\times S_r$）	0.36	1.32	1.46	4.45	49.8
再现性限（R）（$2.8\times S_R$）	0.78	2.16	4.14	12.4	188

表E.11　苯并[b]荧蒽含量重复性限与再现性限统计结果

单位为纳克每克

统计参数	水平				
	1	2	3	4	5
可接受实验室数（p）	9	9	9	9	9
总平均值（$\bar{\bar{y}}$）	1.90	4.80	9.57	48.5	470
重复性标准差（S_r）	0.16	0.51	0.58	2.62	22.6
重复性变异系数（%）	8.42	10.6	6.06	5.40	4.80
再现性标准差（S_R）	0.28	0.57	1.29	4.55	54.7
再现性变异系数（%）	14.7	11.9	13.5	9.38	11.6
重复性限（r）（$2.8\times S_r$）	0.45	1.43	1.62	7.34	63.2
再现性限（R）（$2.8\times S_R$）	0.78	1.60	3.61	12.8	153

表E.12　苯并[k]荧蒽含量重复性限与再现性限统计结果

单位为纳克每克

统计参数	水平				
	1	2	3	4	5
可接受实验室数（p）	9	9	9	9	9
总平均值（$\bar{\bar{y}}$）	1.91	4.77	9.26	44.7	445
重复性标准差（S_r）	0.13	0.49	0.73	3.71	18.1
重复性变异系数（%）	6.81	10.3	7.88	8.30	4.06
再现性标准差（S_R）	0.27	0.61	1.60	5.87	42.6
再现性变异系数（%）	14.1	12.8	17.3	13.1	9.57
重复性限（r）（2.8×S_r）	0.36	1.37	2.04	10.4	50.5
再现性限（R）（2.8×S_R）	0.76	1.71	4.48	16.4	119

表E.13　苯并[a]芘含量重复性限与再现性限统计结果

单位为纳克每克

统计参数	水平				
	1	2	3	4	5
可接受实验室数（p）	9	9	9	9	9
总平均值（$\bar{\bar{y}}$）	1.66	4.12	8.39	41.4	445
重复性标准差（S_r）	0.14	0.35	0.70	1.71	24.5
重复性变异系数（%）	8.43	8.50	8.34	4.13	5.51
再现性标准差（S_R）	0.16	0.57	0.85	4.28	55.4
再现性变异系数（%）	9.64	13.8	10.1	10.3	12.5
重复性限（r）（2.8×S_r）	0.39	0.98	1.96	4.79	68.7
再现性限（R）（2.8×S_R）	0.45	1.60	2.38	12.0	155

表E.14　茚并[1,2,3-cd]芘含量重复性限与再现性限统计结果

单位为纳克每克

统计参数	水平				
	1	2	3	4	5
可接受实验室数（p）	9	9	9	9	9
总平均值（$\bar{\bar{y}}$）	1.99	4.84	8.89	45.5	455
重复性标准差（S_r）	0.18	0.38	0.83	2.87	21.2
重复性变异系数（%）	9.05	7.85	9.34	6.31	4.65
再现性标准差（S_R）	0.25	0.72	1.32	5.36	62.3
再现性变异系数（%）	12.6	14.9	14.9	11.8	13.7
重复性限（r）（2.8×S_r）	0.50	1.06	2.32	8.04	59.3
再现性限（R）（2.8×S_R）	0.70	2.02	3.70	15.0	174

表E.15　二苯并[a,h]蒽含量重复性限与再现性限统计结果

单位为纳克每克

统计参数	水平				
	1	2	3	4	5
可接受实验室数（p）	9	9	9	9	9
总平均值（$\bar{\bar{y}}$）	1.95	4.85	8.92	44.8	457
重复性标准差（S_r）	0.16	0.40	0.69	3.76	21.6
重复性变异系数（%）	8.21	8.25	7.74	8.39	4.72
再现性标准差（S_R）	0.24	0.80	1.14	6.71	53.8
再现性变异系数（%）	12.3	16.5	12.8	15.0	11.8
重复性限（r）（2.8×S_r）	0.45	1.12	1.93	10.5	60.3
再现性限（R）（2.8×S_R）	0.67	2.24	3.19	18.8	151

表E.16　苯并[g,h,i]苝含量重复性限与再现性限统计结果

单位为纳克每克

统计参数	水平				
	1	2	3	4	5
可接受实验室数（p）	9	9	9	9	9
总平均值（$\bar{\bar{y}}$）	1.93	4.86	8.64	42.9	448
重复性标准差（S_r）	0.18	0.42	0.71	3.48	22.3
重复性变异系数（%）	9.33	8.64	8.22	8.11	4.99
再现性标准差（S_R）	0.27	0.79	1.09	6.14	61.9
再现性变异系数（%）	14.0	16.3	12.6	14.3	13.8
重复性限（r）（2.8×S_r）	0.50	1.18	1.99	9.74	62.6
再现性限（R）（2.8×S_R）	0.76	2.21	3.05	17.2	173

附　录　F
（资料性）
实验室间正确度试验数据统计结果

参加协作验证的9家实验室，采用本标准测定了土壤中多环芳烃有证标准物质（CRM172），结果见表F1。

表F.1　CRM172 方法正确度统计结果

单位为纳克每克

序号	化合物	最小测量值	最大测量值	平均测量值	标准偏差	RE%	推荐值
1	萘	115	160	137	16.4	-2.14	140 ±38.4
2	苊烯	37.8	69.2	47.4	10.7	-14.7	55.6 ±18.1
3	苊	73.5	94.1	79.5	7.19	-16.2	94.9 ±24.7
4	芴	53.9	71.5	61.9	5.04	-6.78	66.4 ±11.2
5	菲	159	174	169	4.65	0.60	168 ±7.62
6	蒽	14.9	18.5	16.7	1.26	-5.65	17.7 ±2.67
7	荧蒽	562	684	626	41.6	-1.26	634 ±82.4
8	芘	72.2	87.8	78.6	4.74	-9.13	86.5 ±13.0
9	苯并[a]蒽	262	308	274	15.7	-9.57	303 ±47.4
10	䓛	134	171	152	12.7	-1.30	154 ±20.8
11	苯并[b]荧蒽	161	197	178	12.9	0.56	177 ±25.4
12	苯并[k]荧蒽	53.2	68.5	59.5	5.63	-4.95	62.6 ±11.2
13	苯并[a]芘	19.8	30.2	23.9	3.80	-29.5	33.9 ±10.9
14	茚苯并[1,2,3-cd]芘	155	203	184	15.9	2.79	179 ±28.3
15	二苯并[a,h]蒽	268	304	286	14.9	0.70	284 ±30.5
16	苯并[g,h,i]苝	377	500	443	45.8	-1.99	452 ±81.2