

《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》  
(报批稿)

编制说明

国家地质实验测试中心  
二〇二一年六月二日

# 目 次

一、工作简况.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 主要过程.....	1
1.3 协作单位.....	3
1.4 标准的主要起草人.....	4
二、标准编制原则和确定主要内容的论据.....	4
2.1 编制原则.....	4
2.2 技术路线.....	5
2.3 必要性.....	5
2.4 相关国家标准及生态地球化学评价的需要.....	6
2.5 标准主要技术内容及适用范围.....	7
三、主要实验的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济效果.....	8
3.1 方法研究的目的.....	8
3.2 方法原理.....	9
3.3 试剂和材料.....	9
3.4 仪器和设备.....	12
3.5 样品.....	12
3.6 试验步骤优化.....	13
3.7 结果计算与表示.....	22
3.8 方法测定范围及检出限.....	24
3.9 协作实验.....	25
四、采用国际标准和国外先进标准的程度及与国际、国外同类标准水平的对比.....	40
4.1 国内外相关分析方法.....	40
4.2 与同类标准水平对比情况.....	41
五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系.....	42
六、重大分歧意见的处理经过和依据.....	42
七、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议.....	43
八、贯彻标准的要求和措施建议.....	43
九、废止现行有关标准的建议.....	43
十、其他应予说明的事项.....	43
附件 A 原始数据汇总表.....	44
附件 B 作业指导书.....	60

# 《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》 编制说明

## 一、工作简况

### 1.1 任务来源

项目来源：中国地质调查局工作内容

任务下达单位：中国地质调查局总工室

承担单位：国家地质实验测试中心

任务书编号：总[2013]02-038-003

所属计划项目名称：地质调查标准化建设与标准研制更新

所属工作项目名称：地质矿产实验测试标准方法研制

项目编号：12120113021500

起止时间：2013年-2014年

标准制修订计划的文件名称：《自然资源部办公厅关于印发2019年度

自然资源标准制修订工作计划的通知》，文号：自然资源办发〔2019〕

49号

标准计划号：201913024

### 1.2 主要过程

#### 1.2.1 方法调研及确认

编制组查阅大量资料，包括国内相关分析方法文献、国内外相关的环境质量标准及污染物排放标准等等。在广泛阅读、认真研究相关资料的基础上，结合实际工作中遇到的问题和总结的相关经验，制定了工作方案。以美国环保署 U.S. EPA 8310、U.S. EPA 8270 等标准分析方法为主要依据并结合我国实际，采用毛细管柱-气相色谱-质谱分析体系检测土壤中多环芳烃。

### 1.2.2 开题设计审查

根据中国地质调查局下达的《中国地质调查局工作项目任务书[编号：总[2013]02-038-003]》中国地质调查局于 2013 年 3 月 1-2 日在北京组织召开了对《制定有机氯农药和多氯联苯标准方法》设计书进行了评审。提出了具体修改意见和建议：增加了《土壤质量 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》的标准方法研制工作。

### 1.2.3 形成方法草案

在全面分析了国内外相关标准和持久性有机污染物检测的最新研究成果以及行业实验室工作基础，综合考虑各方法优缺点，形成了方法草案初稿。

### 1.2.4 实验室间协作实验

选择有资质经验的实验室进行实验室间协作实验，每家实验室按照作业指导书的要求进行分析测试，分析 5 个浓度水平的样品，每个样品重复分析 4 次，并进行数据的汇总分析。

1.2.5 项目组在 2014 年 6 月完成了方法征求意见稿，并邀请有机分析行业专家对方法征求意见稿进行广泛征求意见。

1.2.6 2014年11月根据专家的意见，进行了意见汇总，并对标准方法征求意见稿进行修改，形成送审稿初稿。

1.2.7 项目验收。2015年12月15日，地调局发展中心组织召开了项目成果评审会，经过专家的审核，一致同意通过，专家就细节部分提出了修改意见。项目组会后按照相关要求对标准文本进一步进行了修改完善。

1.2.8 国土资源地质测试领域推荐性标准集中审查。2016年11月24日，全国国土资源标准化技术委员会组织召开了标准审查会。会上专家对本标准进行了审议，提出了相关完善意见。项目组会后按照相关意见对标准文本进行了完善。

1.2.9 该标准列入标准制修订计划的文件名称：《自然资源部办公厅关于印发2019年度自然资源标准制修订工作计划的通知》，文号：自然资源办发〔2019〕49号；标准计划号201913024。

1.2.10 根据全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会勘查技术与实验测试技术委员会（SAC/TC/SC）年度工作计划，2021年1月26日召开标准审查会议（视频）。根据专家意见，进一步完善标准方法送审稿，形成标准方法报批稿。

### 1.3 协作单位

浙江省地质矿产研究所、江苏地质调查院测试研究所、中国农科院农业质量标准与检测技术研究所、中国检验检疫科学研究院、中国农业科学研究院茶叶研究所、中国计量科学研究院、北京市理化分

析测试中心、北京市环境保护科学研究院等单位负责协作样品测试工作。

## 1.4 标准的主要起草人

佟玲-负责项目的总体设计、实施和标准方法的送审稿、编制说明以及研究报告的编写。负责项目实验及项目数据统计处理。

田芹-参与样品采集、组织验证实验等工作。

宋淑玲-文字校对。

吴淑琪-统筹指导等工作。

## 二、标准编制原则和确定主要内容的论据

### 2.1 编制原则

(1) 根据目前国内土壤和沉积物环境质量标准和管理工作的需要以及已经具备研制标准方法的条件，确定验证目标物范围，满足目前和未来生态环境调查、环境质量标准或污染物排放等对污染物项目监测要求。

(2) 所建立的标准方法的检出限和测定范围满足相关工作的要求；方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；方法具有普遍适用性，易于推广使用。

(3) 标准编写格式上合乎《标准编写规格》(GB/T20001.4-2015)，所确定标准方法检出限应满足生态地球化学评价样品分析技术要求(DD2005-03)等相关要求。

## 2.2 技术路线

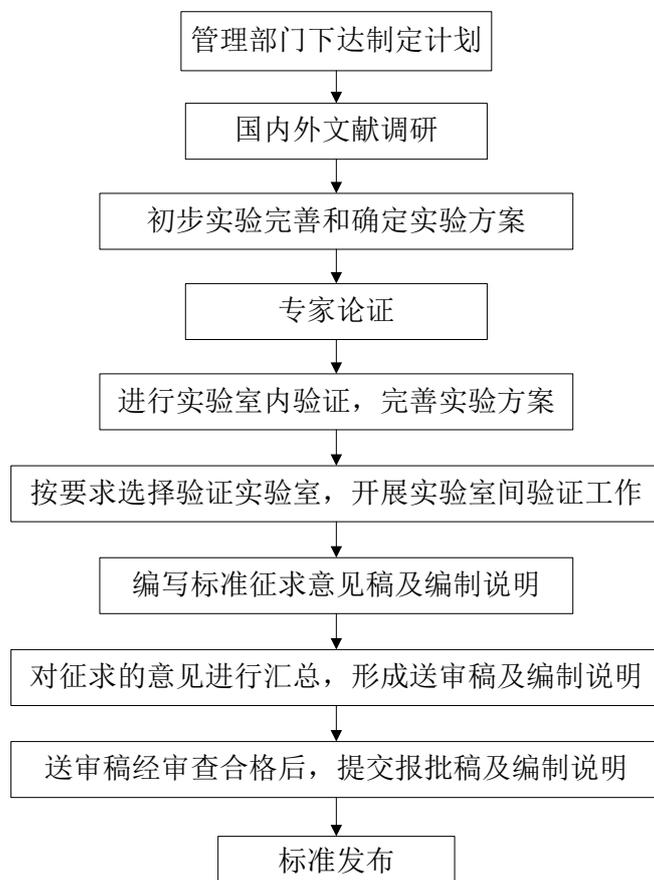


图 1 技术路线图

## 2.3 必要性

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）。

PAHs 的来源既有天然源，也有人为源。自然源主要包括燃烧（森林大火和火山喷发）和生物合成（沉积物成岩过程、生物转化过程和

焦油矿坑内气体), 未开采的煤、石油中也含有大量的多环芳烃。人为源来自于工业工艺过程、各种化石燃料(如煤、石油、天然气等)缺氧燃烧、垃圾焚烧和填埋、食品制作, 直接的交通排放和同时伴随的轮胎磨损、路面磨损产生的沥青颗粒以及道路扬尘, 和一些橡胶材料中都存在 PAHs 物质。

多环芳烃广泛存在于大气、水、植物、土壤中。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。多环芳烃对人体的主要危害部位是呼吸道和皮肤。人们长期处于多环芳烃污染的环境中, 可引起急性或慢性伤害。

在我国, 土壤污染程度较重, 土壤是人类赖以生存的介绍, 其污染是造成水体与农作物多环芳烃污染的重要来源。因此, 建立可靠的土壤中多环芳烃的分析方法十分必要。同时由于质谱具有定性更为准确的特点, 该方法可以作为确证的分析方法。

## 2.4 相关国家标准及生态地球化学评价的需要

随着国民经济水平的不断发展, 生态环境问题越来越被人们所关注, 生存环境的可持续发展及利用是人类赖以生存的关键。据悉每年因土壤污染减产粮食 1000 多万吨, 因土壤污染而造成的各种农业经济损失合计约 200 亿元(摘自《生态环境》2004 年)。2006 年开始, 由国家拨款 10 亿元开展的全国土壤污染状况调查, 其目标是: 全面、系统、准确掌握全国土壤环境质量总体状况, 查明重点地区土壤污染

类型、程度和原因，评估土壤污染风险，确定土壤环境安全等级，筛选并试点示范污染土壤修复技术，构建适合我国国情的土壤污染防治法律法规及标准体系，提升土壤环境监管能力。地调系统开展的“多目标生态农业地球化学调查”项目中，也已经设计了有机地球化学的研究，取得了一定的有机化学填图数据。地调局初步起草了相关的技术标准，如“多目标区域地球化学调查规范”、“生态地球化学评价样品分析技术要求”和“地下水污染地质调查评价规范”。其中从采样，到样品制备、保存，再到样品分析等的一系列要求，大部分都是针对无机元素分析的技术标准，相关土壤有机分析的内容很少，且没有统一的分析方法及考核指标。

目前现行国家标准方法中没有针对土壤中多环芳烃的分析方法标准。生态环境的调查土壤样品中多环芳烃的检测需求越来越多，目前的检测依据是美国 EPA 的相关分析方法。

## 2.5 标准主要技术内容及适用范围

### 2.5.1 技术内容

本标准对样品分析中使用的试剂、仪器、样品提取、净化步骤及分析的参数、计算方法、质量保证与质量控制进行了详细说明。

### 2.5.2 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中 16 种多环芳烃（具体化合物名称见表 1）的气相色谱-质谱法。

表 1 化合物名称

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	化学分子式
1	萘	Naphthalene	91-20-3	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
2	茈烯	Acenaphthylene	208-96-8	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>
3	茈	Acenaphthene	83-32-9	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>
4	芴	Fluorene	86-73-7	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>
5	菲	Phenathrene	85-01-8	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>
6	蒽	Anthracene	120-12-7	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>
7	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>
8	芘	Pyrene	129-00-0	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>
9	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>
10	蒽	Chrysene	218-01-9	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>
11	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
12	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
13	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
14	茈并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>
15	二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>
16	苯并[g,h,i]芘	Benzo[g, h, i] perylene	191-24-2	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>

### 三、主要实验的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济效果

#### 3.1 方法研究的目的

研究一种适合定性、定量检测土壤和沉积物中多环芳烃的气相色谱-质谱法。推荐采用加速溶剂萃取技术，建立更为快速、准确、绿色环保的分析方法。方法的适用范围包括常见的 16 种多环芳烃类化

合物，也是目前大多数国家关注的优先控制污染物。

由于土壤、沉积物基体复杂，本标准方法不规定净化方式，针对不同特点的样品推荐采用在线净化技术、固相萃取净化及凝聚渗透色谱净化等，以便增加方法的适用范围和兼容性。不同前处理方式将直接影响本方法的性能，包括检出限、准确度等。因此，方法将有侧重的选择一种前处理方式进行验证。

## 3.2 方法原理

应用加速溶剂提取 (ASE) 技术提取土壤和沉积物中的 16 种多环芳烃，提取液经固相萃取 (SPE) 或凝胶渗透色谱 (GPC) 净化、浓缩富集后，采用气相色谱-质谱分析。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。

## 3.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和符合 GB/T 6682-2008 中规定的二级水。

3.3.1 正己烷 (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>): 色谱纯。

3.3.2 丙酮 (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>): 色谱纯。

3.3.3 二氯甲烷 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 色谱纯。

3.3.4 环己烷 (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>): 色谱纯。

3.3.5 硝酸。

3.3.6 硝酸溶液: 使用前用硝酸(3.3.5)与实验用水等体积混合配制。

### 3.3.7 标准溶液

#### 3.3.7.1 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、蒽、蒽烯、芴、菲、葱、荧葱、芘、苯并[a]葱、蒾、苯并[b]荧葱、苯并[k]荧葱、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]葱、苯并[g,h,i]芘，混合溶液有证标准物质[ $\rho=200.0\sim 1000.0\ \mu\text{g/mL}$ ]。

#### 3.3.7.2 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(3.3.7.1)采用正己烷(3.3.1)进行适当稀释，得到各单一组分浓度为  $1.0\ \mu\text{g/mL}$  的 16 种多环芳烃混合标准中间使用液。

#### 3.3.7.3 替代物储备液

推荐标准替代物为：萘-d8、蒽-d10、蒾-d12、二苯并[a,h]葱-d14，均为单一溶液有证标准物质。[萘-d8  $\rho=200.0\sim 1000.0\ \mu\text{g/mL}$ 、蒽-d10  $\rho=200.0\sim 1000.0\ \mu\text{g/mL}$ 、蒾-d12  $\rho=200.0\sim 1000.0\ \mu\text{g/mL}$ 、二苯并[a,h]葱-d14  $\rho=200.0\sim 4000.0\ \mu\text{g/mL}$ ]。

#### 3.3.7.4 替代物中间使用液

分别取一定量替代物储备液（3.3.7.3）采用正己烷（3.3.1）进行适当混合稀释，得到各单一组分浓度为  $1.0\ \mu\text{g/mL}$  的替代物中间使用液。

#### 3.3.7.5 内标物储备液

葱-d10、芘-d12，均为单一溶液有证标准物质。[ $\rho=200\sim 4000\ \mu\text{g/mL}$ ]。

### 3.3.7.6 内标物中间使用液

分别取一定量内标物储备液（3.3.7.5）采用正己烷（3.3.1）进行适当混合稀释，得到各单一组分浓度为  $1.0 \mu\text{g/mL}$  的内标物中间使用液。

### 3.3.8 固相萃取柱

中性氧化铝固相萃取柱（ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}$ ），6 mL，2.0 g。

### 3.3.9 干燥剂

无水硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ）或粒状硅藻土。使用前无水硫酸钠在  $600^\circ\text{C}$  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。

### 3.3.10 铜粉

使用前用硝酸溶液（3.3.5）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（3.3.2）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。

### 3.3.11 石英砂（ $\text{SiO}_2$ ）

分析纯， $150 \mu\text{m} \sim 850 \mu\text{m}$ ，使用采用二氯甲烷（3.3.3）按照本方法中的提取方法进行提取备用。

### 3.3.12 中性氧化铝

粒径为  $74 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ ，使用前在  $450^\circ\text{C}$  马弗炉中灼烧 4h 置于干燥器中备用，用前于  $130^\circ\text{C}$  复烘 2h。

3.3.13 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

3.3.14 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

### 3.4 仪器和设备

3.4.1 气相色谱仪：具分流/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。

3.4.2 质谱仪：电子轰击（EI）电离源。

3.4.3 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  $\mu\text{m}$ ，或其它等效色谱柱。

3.4.4 加速溶剂萃取仪：压力：3.45 MPa(500psi)~20.7 MPa(3000psi)；温度：40 $^{\circ}\text{C}$ ~200 $^{\circ}\text{C}$ 。

3.4.5 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  $\mu\text{m}$ ~75  $\mu\text{m}$ ）。

3.4.6 真空冷冻干燥仪：空载真空度<15Pa。

3.4.7 旋转蒸发器：或具有相当功能的设备。

3.4.8 氮吹浓缩仪。

3.4.9 分析天平：精度为 0.01g。

3.4.10 固相萃取装置。

### 3.5 样品

#### 3.5.1 样品的保存

土壤和沉积物采集后，如暂时不能分析，应在 4 $^{\circ}\text{C}$  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。

### 3.5.2 样品的制备

去除样品中的枝棒、草根、叶片、石子等异物。制备风干土壤及沉积物样品，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。土壤及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。

### 3.5.3 样品中水分含量的测定

按照 HJ 613 的规定测定。

### 3.5.4 空白样品

采用石英砂或采集实际土壤经过 3.5.2 节方法制备后作为空白样品，并按与样品提取（3.6.1.1）相同步骤制备空白样品，确保空白样品中不含目标化合物。

## 3.6 试验步骤优化

### 3.6.1 样品的提取

#### 3.6.1.1 提取

ASE 萃取池中依次加入 3 g 中性氧化铝，样品 10.0 g（准确至 0.01 g）与 2 g 硅藻土和 3 g 铜粉混匀，及替代物后用进行提取。提取液收集于接收瓶中，供下一步分析用。

提取条件：

- 提取溶剂：丙酮:二氯甲烷=1:1（体积比）；
- 压力：10.3 MPa（1500 psi）；

- 温度：80 ℃；
- 冲洗体积：60%；
- 加热时间：5 min；静态提取时间：5 min；吹扫时间：1 min；
- 循环 2 次；
- 提取液收集于 60 mL 接收瓶中。

样品的脱硫：采用质谱进行分析时，样品中硫的干扰一般不是主要干扰物质。所以，采用样品萃取时加入 3 g 铜粉拌匀，提取过程中同时去除硫元素的方法。

### 3.6.1.2 不同提取方法的比较

文献中报道土壤、谷物等样品的提取方法常为振荡提取、超声波提取、索氏等提取方法。加速溶剂萃取（ASE）越来越广泛的用于固体颗粒物样品的提取，比如土壤、沉积物样品都有文献报道用 ASE 进行提取。土壤、玉米样品基质比较复杂，采用一般的提取方法所需较长的时间才能使得目标化合物有很好的提取效率。所以本研究采用 ASE 萃取技术，其提取效率高，溶剂用量少，能够实现自动化。

本研究中比较了索氏提取（SE）、微波辅助（MAE）、加速溶剂萃取（ASE）等提取方法对 16 种多环芳烃的提取效率。

**SE:** 称取样品 10 g 与 5 g 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  混匀后至于索氏抽提器中，圆底烧瓶中加入 120 mL 二氯甲烷，在 60℃ 下回流 16 小时。

**MAE:** 称取 10g 空白样品，提取溶剂二氯甲烷 30 mL，升温 8 min，100 ℃ 保持 4 min，压力 101-505 kPa，功率 1200 kw，萃取时间 0.5 h。

结果表明（见下表 2），SE 平均加标回收率为 61.93%~114.90%，

MAE 萃取平均加标回收率为 56.83%~106.02%，ASE 萃取平均加标回收率为 65.81%~107.84%，三者并无明显区别。ASE 具有方便快捷、安全实用的特点，具有溶剂用量少，无需过滤等优点，所以最终采用 ASE 这种提取技术作为提取手段。

表 2 不同提取方法的比较结果

萃取方式	溶剂用量/mL	提取时间/h	提取温度/°C	过滤	平均回收率*/%			
					萘-d <sub>8</sub>	蒎-d <sub>10</sub>	蒎-d <sub>12</sub>	二苯并[a,h]蒎-d <sub>14</sub>
SE	120	16	60	否	66.38	77.80	82.14	114.90
MAE	30	0.5	100	是	56.83	74.45	105.48	106.02
ASE	36	0.33	80	否	65.81	68.12	88.76	107.84

### 3.6.1.3 ASE 提取温度的优化

研究中对 ASE 的提取条件进行了优化，分别于 60 °C、80 °C、100 °C、120 °C、140 °C、180 °C 条件下对空白样品进行添加提取，结果见图 2，最终选取 80 °C 作为本实验的萃取温度。

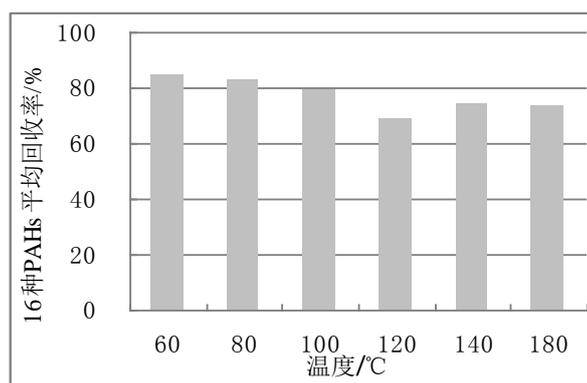


图 2 ASE 不同提取温度回收率的比较

### 3.6.1.4 ASE 提取次数的优化

同时对 ASE 提取次数进行研究。同一萃取条件下分别对循环一、

两、三次条件进行比较，用 4 种替代物的回收率作为指示（见图 3）。

从结果可以看到三次的循环次数氘代萘的回收率偏低，可能是一方面加热过长导致氘代萘挥发，另一方面提取液体积的增大导致浓缩时间延长造成的进一步损失。最终选取 2 次循环作为提取条件。

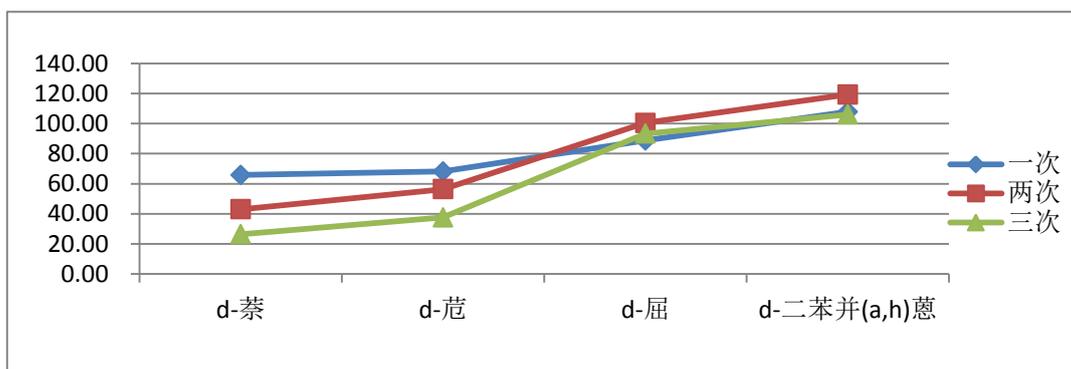


图 3 ASE 不同循环次数对替代物回收率的影响比较

### 3.6.2 试样的净化

#### 3.6.2.1 净化方法

采用 ASE 在线净化技术，在提取的同时完成净化步骤。

在没有加速溶剂萃取仪器的条件下，可采用索氏提取法提取后 SPE 小柱进行净化。采用中性氧化铝小柱净化，分别用 10 mL 二氯甲烷，5 mL 正己烷预淋洗  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}$  柱，上述提取浓缩液上样，待浓缩液接近柱床时，用二氯甲烷润洗转移浓缩瓶 3 次并洗脱，收集约 15 mL 洗脱液。

对于基质复杂的试样可首先采用 GPC 净化，再结合 SPE 的方式进行净化。

**GPC 的校准：**将标准储备液、标准替代物储备液稀释成合适浓度（一般为标准曲线中间点），配制体积大于 GPC 定量环体积。用该

标准样品检查目标物回收率，根据回收率情况调整收集时间，最后确定合适的收集时间，回收率满足方法要求后即可开始净化样品。

收集的提取溶液经浓缩后，用注射器过 0.45  $\mu\text{m}$  的有机滤膜并用二氯甲烷溶剂定容至 3 mL 待 GPC 净化。GPC 定量环为 2 mL(保证上样量相当于 10g)，流动相为二氯甲烷，流速为 4 mL/min，收集相应保留时间下的流出液。浓缩至 1~2 mL，待下一步净化。

### 3.6.2.2 固相萃取淋洗溶剂的选择

比较了不同淋洗溶剂（如，二氯甲烷，正己烷:二氯甲烷（体积比 1:1），丙酮：二氯甲烷（体积比 1:1））对目标化合物的淋洗效果。结果见表 3，正己烷:二氯甲烷淋洗时对 16 种 PAHs 的回收率都较好，满足残留分析的要求。

表 3 中性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  SPE 小柱不同淋洗溶液的回收率

化合物名称	二氯甲烷 回收率%	正己烷：二氯甲烷 (1:1) 回收率%	丙酮：二氯甲烷 (1:1) 回收率%
萘	152.63	56.82	101.72
蒽	85.57	54.39	80.10
芘	87.68	58.15	79.32
苊	90.02	60.45	88.35
菲	86.45	63.88	94.45
葱	85.94	75.67	93.28
荧蒽	86.54	92.54	96.19
芘	88.25	87.95	94.72
苯并[a]葱	89.04	97.04	85.09
蒽	86.93	95.73	89.57
苯并[b]荧蒽	93.32	96.21	90.43
苯并[k]荧蒽	86.28	2.50	92.29
苯并[a]芘	94.00	96.98	84.37
茚并[1,2,3-cd]芘	81.53	99.88	72.40
二苯并[a,h]葱	72.83	95.18	67.23
苯并[ghi]芘	80.79	98.22	69.81

### 3.6.2.3 GPC 条件的优化

实验比较了不同规格的 GPC 柱子(25cm×25mm, 25cm×15mm)。结果表明, 粗 GPC 柱的流出时间为 19 min ~25 min (见图 4A, 流速为 4 mL/min), 细 GPC 柱的流出时间为 9 min ~13 min (见图 4B, 流速为 3 mL/min)。相比而言细 GPC 柱所需溶剂少, 时间短。实际分析应用时, 可根据样品中色谱、油脂等杂质的含量情况选择不同规格的柱子进行净化。大部分化合物的回收率都在 80% 以上。

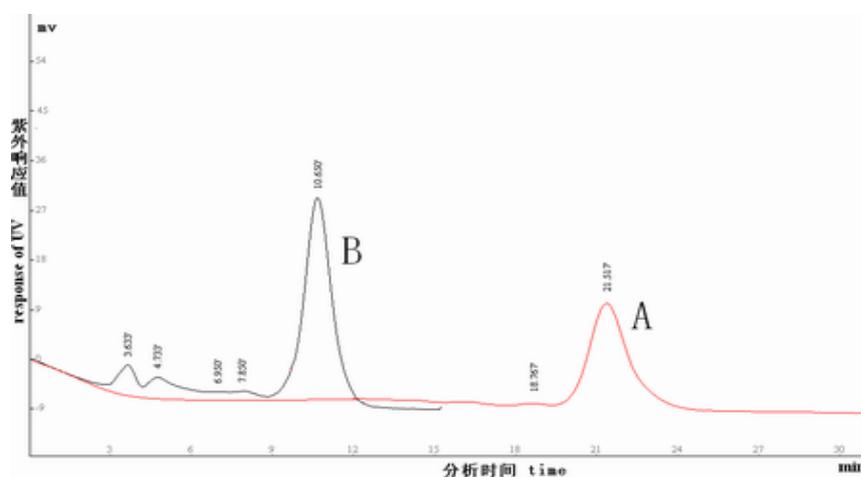


图 4 不同 GPC 柱子色谱图的比较

### 3.6.3 定容及加内标

上述净化后的提取液, 用旋转蒸发浓缩至 2 mL ~3 mL, 再次用氮气浓缩至 0.5 mL 左右, 加入一定量的内标, 再用正己烷定容到 1.00 mL, 进行气相色谱分析。

### 3.6.4 标准曲线的配制

配制至少 5 个不同浓度的校准标准, 其中 1 个校准标准的浓度应相当于或低于样品浓度, 其余点应参考实际样品的浓度范围, 应不超过气相色谱的定量范围。

采用正己烷稀释标准中间使用液和标准替代物中间使用液，配制成校正标准系列溶液，线性范围为 5.0 µg/L~200.0 µg/L。系列浓度例如： 5.0 µg/L, 10.0 µg/L, 20.0 µg/L, 50.0 µg/L, 100.0 µg/L, 200.0 µg/L。同时，向每个点中加入 50 µL 内标中间使用液使，内标浓度为 50 ng/mL。参考线性范围见表 4。

表 4 标准曲线线性范围及参数

化合物名称	保留时间窗口 min	标准曲线方程	相关系数 R <sup>2</sup>
萘 Naphthalene	7.50-10.00	Y = 1.945X + 0.3213	0.9973
芴烯 Acenaphthylene	10.00-12.80	Y = 1.528X + 0.2682	0.9960
芴 Acenaphthene		Y = 1.1479X + 0.2068	0.9961
芴 Fluorene	12.80-14.70	Y = 1.168X + 0.2012	0.9956
菲 Phenanthrene	14.70-17.20	Y = 1.628X + 0.2681	0.9963
蒽 Anthracene		Y = 1.453X + 0.1680	0.9978
荧蒽 Fluoranthene	17.20-21.00	Y = 1.251X + 0.1849	0.9965
芘 Pyrene		Y = 1.384X + 0.1458	0.9982
苯并[a]蒽 Benz[a]anthracene	21.00-25.70	Y = 0.704X + 0.0367	0.9995
屈 Chrysene		Y = 5.647X + 0.4873	0.9950
苯并[b]荧蒽 Benzo[b]fluoranthene	25.70-33.50	Y = 2.980X + 0.1584	0.9975
苯并[k]荧蒽 Benzo[k]fluoranthene		Y = 3.522X - 0.1357	0.9979
苯并[a]芘 Benzo[a]pyrene	33.50-42.50	Y = 2.714X + 0.0621	0.9971
茚并[1,2,3-cd]芘 Indeno[1,2,3-cd]pyrene		Y = 1.962X + 0.0866	0.9970
二苯并[a,h]蒽 Dibenz[a,h]anthracene		Y = 2.616X + 0.0326	0.9960
苯并[g,h,i]芘 Benzo[g, h, i] perylene		Y = 3.445X + 0.0784	0.9970

### 3.6.5 气相色谱参考条件

气相色谱柱：30 m×0.25 mm，0.25 µm 膜厚（5%苯基 95 %甲基

聚硅氧烷固定液), 非极性, 或使用其他等效性能的毛细管柱。

推荐程序升温条件: 可根据自身色谱柱情况适当调整。

气相色谱条件: 初始温度 60 °C, 保持 1.0 min; 10 °C/min 升至 240 °C, 保持 4.0 min; 再以 3 °C/min 升至 280 °C, 保持 6.0 min; 20 °C/min 升至 300 °C, 保持 2 min。分析时长共 46 min。进样口温度为 280 °C, 载气为氦气, 柱流速 1.5 ml/min。进样体积 1.0 μL, 不分流进样。色谱图见图 5。

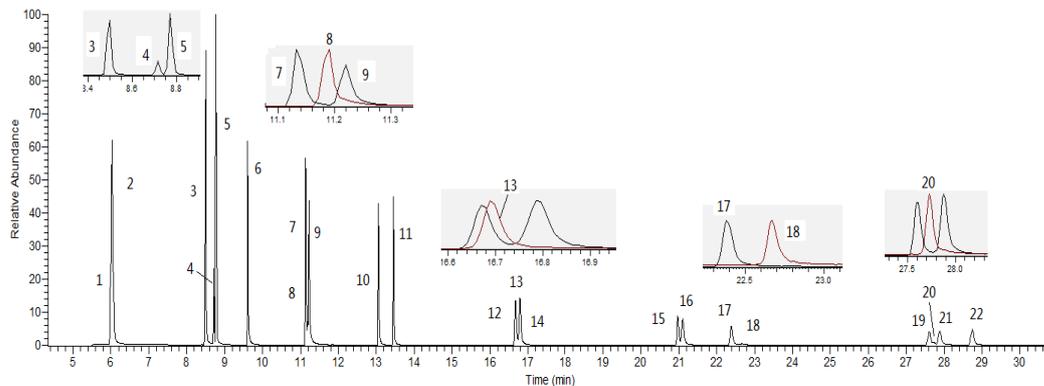


图 5 16 种多环芳烃及 4 种替代物和 2 种内标物气相色谱-质谱总离子流色谱图, 浓度为 200 ng/mL。

1. 萘-d8 (naphthalene-d8); 2. 萘(naphthalene); 3. 茚烯(acenaphthylene); 4. 茚-d10 (acenaphthene-d10); 5. 茚(acenaphthene); 6. 芴(flourene); 7. 菲(phenathrene); 8. 蒽-d10 (anthracene-d10); 9. 蒽(anthracene); 10. 荧蒽(fluoranthene); 11. 芘(pyrene); 12. 苯并[a]蒽 (benz[a]anthracene); 13. 蒽-d12 (chrysene-d12); 14. 蒽(chrysene); 15. 苯并[b]荧蒽 (benzo[b]fluoranthene); 16. 苯并[k]荧蒽 (benzo[k]fluoranthene); 17. 苯并[a]芘 (benzo[a]pyrene); 18. 芘-d12 (perylene-d12); 19. 茚并[1,2,3-cd]芘 (indeno[1,2,3-cd]pyrene); 20. 二苯并(a,h)蒽-d14 (dibenz[a,h]anthracene-d14); 21. 二苯并[a,h]蒽(dibenz[a,h]anthracene); 22. 苯并[g,h,i]芘(benzo[g, h, i] perylene)

### 3.6.6 质谱参考条件

质谱参数：离子源温度 220 °C，传输线温度 280 °C，电离源为电子轰击电离（EI），电离电压为 70eV，倍增器电压 1830V。

质谱有其定性准确的特点，选择离子扫描（SIM）的方式是对各个目标化合物特有的特征离子进行监测，降低了杂质背景的干扰。根据目标化合物的质谱图特征，选取具有结构特征的碎片离子作为定性、定量离子。并与土壤基质比较，选择不被杂质干扰的碎片离子作为定量离子。各个化合物具体质谱参数见表 5。

表 5 质谱参数

	化合物名称	保留时间	定性离子	定量离子
		min	m/z	m/z
目标化合物	萘	8.223	128	129, 102
	蒎烯	11.928	152	151, 153
	蒎	12.348	153	152, 154
	芴	13.586	166	165, 167
	菲	15.886	178	176, 152
	蒽	16.012	178	176, 152
	荧蒽	18.754	202	200, 203
	芘	19.303	202	200, 203
	苯并[a]蒽	23.809	228	226, 229
	蒎	23.983	228	226, 229
	苯并[b]荧蒽	29.695	252	250, 253
	苯并[k]荧蒽	29.853	252	250, 253
	苯并[a]芘	31.484	252	250, 253
	茚并[1,2,3-cd]芘	37.706	276	274, 277
	二苯并[a,h]蒽	38.025	278	276, 279
苯并[g,h,i]芘	39.243	276	274, 277	
替代物	萘-d8	12.270	136	137, 108
	蒎-d10	8.178	162	160, 164
	蒎-d12	23.852	240	228, 236
	二苯并[a,h]蒽-d14	37.824	292	291, 138
内标	蒽-d10	15.975	188	160, 178
	芘-d12	31.869	264	260, 265

### 3.7 结果计算与表示

本标准采用内标标准曲线法进行定量测定。利用色谱工作站对标准、内标、替代物、样品等色谱峰峰面积（峰高）自动积分，并逐个检查各峰基线、分离度，对不合理基线、分离度进行手动修正。利用色谱工作站或计算机软件对校准系列响应值（峰面积或峰高）与的内标比值和其浓度对内标的比值进行线性回归，得到线性回归方程，计算样品含量。校准曲线线性相关系数应满足  $R^2 \geq 0.995$ 。

样品中的目标化合物含量以质量分数  $w(X)$  计，单位以微克每千克 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) 表示，按公式 (1) 计算。

$$w(X) = \frac{A_x \times \overline{\rho}_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RF}} \times \frac{V}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

$w(X)$  ——试样中待测物含量，单位为微克每千克 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )；

$A_x$  —— 样品溶液中待测物的色谱峰面积；

$A_{IS}$  ——样品溶液中内标物的色谱峰面积；

$\overline{\rho}_{IS}$  —— 样品溶液中内标物的浓度，单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )；

$\overline{RF}$  ——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 ( $\text{mL}$ )；

$m$  ——样品称量质量，单位为千克 ( $\text{kg}$ )；

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

式中： $\rho_s$  —— 标准工作溶液中待测物的浓度，单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g/mL}$ )；

$A_s$  —— 标准工作溶液中待测物的色谱峰面积；

$\rho_{si}$  —— 标准工作溶液中内标物的浓度，单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g/mL}$ )；

$A_{si}$  —— 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。

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：

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

式中：

$R$  —— 回收率，%；

$\rho_f$  —— 样品中测试的替代物浓度，按公式(4)计算；

$\rho_a$  —— 样品中添加的替代物浓度。

其中：

$$\rho_f = \frac{A_{xs} \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RF}} \dots\dots\dots$$

... (4)

式中： $A_{xs}$  —— 样品溶液中替代物的色谱峰面积。

### 3.8 方法测定范围及检出限

#### 3.8.1 检出限和测定下限

在实验室内，对实际空白土壤样品添加一定浓度水平的待测化合物，进行添加回收实验。准确称取 10.0g 样品，添加水平为 1.00 ng/g。检出限：按照优化的前处理过程，测定 7 次最低添加浓度，并计算结果的标准偏差，采用以下公式计算出方法的检出限(MDL)。 $MDL=S \times t$ 。其中，S 为重复分析样本的标准偏差， $t(n-1, 1-\alpha=0.99)$  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， $t=3.143$ )。原始数据汇总结果见表 6。计算后的检出限和测定下限见表 7。

表 6 方法检出限原始数据

化合物名称	添加-1 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	添加-2 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	添加-3 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	添加-4 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	添加-5 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	添加-6 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	添加-7 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	S
萘	1.37	1.28	0.88	1.46	0.97	0.78	1.44	0.29
萘烯	0.91	0.89	0.87	0.93	0.72	0.88	0.79	0.07
萘	0.98	0.97	0.95	1.02	0.81	0.96	0.91	0.07
芴	1.31	1.30	1.23	1.27	1.09	1.33	1.42	0.10
菲	1.21	1.22	1.15	1.15	0.99	1.21	1.18	0.08
蒽	0.78	0.80	0.81	0.78	0.67	0.67	0.63	0.07
荧蒽	0.84	0.86	0.83	0.81	0.74	0.70	0.73	0.06
芘	0.83	0.87	0.84	0.80	0.71	0.66	0.72	0.08
苯并[a]蒽	1.00	0.98	0.91	0.97	0.85	0.77	0.80	0.09
蒾	0.99	0.94	0.89	0.89	0.80	0.74	0.75	0.10
苯并[b]荧蒽	0.96	0.91	0.89	0.92	0.76	0.73	0.75	0.09
苯并[k]荧蒽	1.03	1.06	1.00	1.04	0.81	0.79	0.89	0.11
苯并[a]芘	0.79	0.78	0.82	0.85	0.58	0.51	0.60	0.13
茚并[1,2,3-cd]芘	1.05	1.03	0.99	1.03	0.82	0.77	0.77	0.13
二苯并[a,h]蒽	1.12	1.12	1.05	1.08	0.88	0.81	0.91	0.13
苯并[ghi]芘	1.04	0.98	0.94	1.02	0.80	0.72	0.80	0.13

表 7 检出限和测定下限

单位为  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 

化合物	检出限	定量限	化合物	检出限	定量限
萘	0.90	3.60	苯并[a]蒽	0.29	1.16
蒽烯	0.23	0.92	蒾	0.30	1.20
蒾	0.21	0.84	苯并[b]蒾蒽	0.30	1.20
芴	0.33	1.32	苯并[k]蒾蒽	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
蒾蒽	0.20	0.80	二苯并[a,h]蒽	0.40	1.60
芘	0.25	1.00	苯并[ghi]芘	0.40	1.60

注：a 检出限：按照优化的前处理过程，测定 7 次最低添加浓度（10g 样品，添加水平为 1.0 ng/g）并计算结果的标准偏差，采用以下公式计算出方法的检出限（MDL）。 $\text{MDL}=\text{S}\times\text{t}$ 。其中，S 为重复分析样本的标准偏差， $\text{t}(\text{n}-1, 1-\alpha=0.99)$  为对于自由度为  $\text{n}-1$ ，可信度为 99% 时的研究值，n 为重复样品的数量（ $\text{n}=7$  时， $\text{t}=3.143$ ）。

B 测定下限：测定下限推荐为 4 倍的检出限。可以根据样品基质复杂的情况确定倍数。

### 3.8.2 测定上限

经实验验证，在线性范围内（ $2.0 \mu\text{g}/\text{L} \sim 200 \mu\text{g}/\text{L}$ ），校准曲线线性相关系数（ $R^2$ ）均大于 0.995。由于响应结果与仪器的灵敏度有很大关系，同时样品含量不同绘制的校准曲线范围也可不同，只要在仪器响应范围内线性相关系数达到要求即可。因此本方法不宜规定方法的测定上限。若试料浓度超过仪器测量的线性范围，可以采用正己烷稀释测定。

## 3.9. 协作实验

### 3.9.1 协作实验方案

#### 3.9.1.1 参与协作实验的实验室

共有 9 个单位参与了本方法的协助验证工作。实验室涵盖了农业、环保、地矿等各个领域，并都具备相关的检测能力。具体见表 8。

表 8 参加协作实验实验室

编号	验证单位
1	国家地质实验测试中心
2	浙江省地质矿产研究所
3	江苏省地质调查院测试研究所
4	北京市理化分析测试中心
5	中国检验检疫科学研究院
6	中国农科院农业质量标准与检测技术研究所
7	北京市环境保护科学研究院
8	中国计量科学研究院
9	中国农业科学研究院茶叶研究所

### 3.9.1.2 协作实验方案

#### ① 精密度样品的使用说明

方法精密度样品：称取一定量的土壤样品（具体见表 9）加入混合标准溶液，配制成 2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、50.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、500  $\mu\text{g}/\text{kg}$  含量的样品，经过提取—浓缩—净化—浓缩—仪器分析全程序过程，并提出了准确度要求。要求每个样品每家实验室提供 4 个独立分析数据，并给出平均值，标准偏差，相对标准偏差等结果。具体见表 9、表 10。

表 9 精密度样品说明

样品名称	添加水平 $\mu\text{g}/\text{kg}$	备注	其他信息
样品 KB	2.0	自制空白样品，不含待测物	来源：空白样品由提取后的石英砂代替 有机质含量：0%
	5.0		
样品 A	10.0	基质略有干扰，含少量待测物 (具体浓度含量如下)	来源：山西地区采集的土壤 有机质含量：0.24%
	50.0		
样品 C	500.0	基质较为复杂，含有一定浓度的待测物（具体浓度含量如下）	来源：福建地区采集的土壤 有机质含量：3.32%

## ②精密度样品均匀性、稳定性数据

对采集的实际样品按照前述步骤进行制备，并装入棕色玻璃瓶保存。制备后放入冰箱冷藏保存待测。在实验室内，取样品瓶中不同部位的样品，对样品重复测定 7 次进行均匀性检验，数据汇总见表 10-11。分别在不同的时间（0、15d、30d、60d）进行分析，得到稳定性的数据，见表 12-13。其中样品 KB 不含待测物。结果表明，样品 A 和样品 C 在均匀性和稳定性方面均满足使用要求。

表 10 样品 A 均匀性数据（单位：μg/kg）

化合物名称	测定 1	测定 2	测定 3	测定 4	测定 5	测定 6	测定 7	均值	RSD%
萘	2.92	2.88	3.34	4.15	4.21	2.7	3.44	3.37	18.3
芴	1.14	1.75	1.28	1.47	1.98	1.6	1.81	1.72	19.1
菲	4.24	2.87	5.70	5.64	4.31	3.1	3.72	4.23	26.5
荧蒹	0.91	0.70	0.60	0.88	1.04	0.6	0.84	0.80	20.2

注:其余化合物浓度低于检出限，未检出。

表 11 样品 C 均匀性数据（单位：μg/kg）

化合物名称	测定 1	测定 2	测定 3	测定 4	测定 5	测定 6	测定 7	均值	RSD%
萘	48.0	49.5	42.6	41.5	61.4	51.3	44.7	48.4	14.0
芴烯	4.33	5.23	6.51	7.10	7.50	4.97	3.69	5.62	25.7
芴	6.81	6.23	5.22	5.05	5.00	7.18	6.43	5.99	14.9
芴	15.9	13.3	15.0	14.8	18.4	18.6	13.2	15.6	14.1
菲	107	99.9	82.5	87.5	107	118	95.3	99.6	12.4
蒽	11.2	19.8	11.4	10.9	11.2	12.9	9.5	12.4	27.4
荧蒹	77.7	75.2	69.2	74.6	80.9	84.7	70.6	76.1	7.21
芘	57.4	51.4	50.4	53.3	57.8	63.0	51.8	55.0	8.28
苯并[a]蒽	25.3	25.2	26.8	27.5	29.8	26.4	24.3	26.5	6.90
蒽	44.3	43.3	39.9	44.5	36.3	47.7	41.0	42.4	8.73
苯并[b]荧蒹	55.7	54.0	55.2	55.5	54.7	58.8	52.7	55.2	3.38
苯并[k]荧蒹	17.6	15.7	16.5	16.3	18.0	19.7	15.5	17.0	8.80
苯并[a]芘	27.5	28.5	24.4	24.3	29.2	30.6	24.4	27.0	9.73
茚并[1,2,3-cd]芘	27.4	19.9	25.5	26.8	29.7	28.9	25.8	26.3	12.1
二苯并[a,h]蒽	9.93	8.72	10.4	10.2	10.9	11.7	8.15	10.0	12.2
苯并[b,h,i]芘	38.9	38.1	36.8	32.0	41.3	42.2	35.6	37.8	9.16

表 12 样品 A 稳定性数据 (单位:  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

化合物名称	测定 1 (0d)	测定 2 (15d)	测定 3 (30d)	测定 4 (60d)	均值	RSD%
萘	4.14	2.88	3.57	3.48	4.14	14.7
芴	1.48	1.15	1.23	1.30	1.48	10.9
菲	5.77	4.21	5.21	4.56	5.77	14.0
荧蒽	0.87	0.92	0.77	0.96	0.87	9.31

注:其余化合物浓度低于检出限,未检出。

表 13 样品 C 稳定性数据 (单位:  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

化合物名称	测定 1 (0d)	测定 2 (15d)	测定 3 (30d)	测定 4 (60d)	均值	RSD%
萘	39.8	45.3	51.5	42.2	44.7	11.3
芴烯	7.70	5.42	7.30	5.70	6.53	17.5
芴	5.40	6.01	5.03	5.92	5.59	8.26
芴	15.2	15.4	16.6	14.2	15.4	6.36
菲	92.3	94.7	97.2	93.8	94.5	2.17
蒽	11.5	11.3	11.1	10.5	11.1	3.82
荧蒽	76.4	73.4	77.8	73.5	75.3	2.86
芘	55.4	53.9	55.6	53.6	54.6	1.85
苯并[a]蒽	29.6	26.1	28.7	26.9	27.8	5.76
蒽	47.1	42.1	40.4	44.0	43.4	6.63
苯并[b]荧蒽	59.2	55.5	55.1	56.0	56.4	3.32
苯并[k]荧蒽	17.2	17.0	17.2	16.3	16.9	2.34
苯并[a]芘	25.6	25.9	26.8	25.0	25.8	2.84
茚并[1,2,3-cd]芘	28.1	26.4	28.3	27.0	27.4	3.24
二苯并[a,h]蒽	11.5	10.1	10.6	9.8	10.5	6.92
苯并[b,h,i]芘	33.4	37.8	36.7	34.5	35.6	5.64

### ③方法准确度样品

提供有证标准物质 (具体见表 14), 用于考察方法的准确性。要求每个样品每家实验室按照提供的分析方法, 重复分析 2 次, 并提供平均值, 标准偏差等数据。

表 14 准确度样品说明

样品名称	样品性状	检测内容	检测方法	样品来源及代码
质控样品三	土壤	16 种多环芳烃	土壤质量 多环芳烃的测定 GC-MS	Sigma-Aldrich CRM172

### 3.9.2 协作实验过程

通过书面和现场指导的方法对验证实验参加单位进行了指导培训，把样品和标准方法作业指导书一起分发给各个单位。收到精密度实验数据后，统计了 9 家实验室对 5 个浓度水平样品测定 4 次结果的重复性和再现性。

具体原始数据见附件 A。

### 3.9.3 协作实验结果统计

#### 3.9.3.1 测量结果的离群值检查

根据对多个水平获得的数据，即可对重复性标准差和再现性标准差进行评估。由于个别实验室或数据可能与其他实验室或其他数据明显不一致，从而影响估计，必须对这些数据进行检查。本方法采用以下数值检验方法进行检查。

##### (1) 柯克伦检验 (Cochran)

$$\text{柯克伦检验统计量: } C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2}$$

其中  $S_{\max}$  是这组标准差中的最大值。

- 如果  $C$  小于或者等于 5% 临界值，则接受被检验项目为正确值；
- 如果  $C$  大于 5% 临界值，但小于或等于 1% 临界值，则为歧离值，且用单星号 (\*) 标出；
- 如果  $C$  大于 1% 临界值，则为离群值，且用双星号 (\*\*)

## (2) 格拉布斯检验 (Grubbs)

格拉布斯检验是检验最大观测值  $x_{(p)}$  是否为离群值, 计算格拉布斯统计量  $G_p$ :

$$G_p = \frac{(x_{(p)} - \bar{x})}{s}$$
$$\bar{x} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p x_i$$
$$s = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2}$$

而为检验最小观测值  $x_{(l)}$  是否为离群值, 计算格拉布斯统计量  $G_l$ :

$$G_l = \frac{(\bar{x} - x_{(l)})}{s}$$

- 如果  $G$  小于或者等于 5% 临界值, 则接受被检验项目为正确值;
- 如果  $G$  大于 5% 临界值, 但小于或等于 1% 临界值, 则为歧离值, 且用单星号 (\*) 标出;
- 如果  $G$  大于 1% 临界值, 则为离群值, 且用双星号 (\*\*)

注: 原始数据汇总统计结果见附件 A

### 3.9.3.2 重复性标准差、重复性限

$$\text{重复性方差: } S^2_{rj} = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij}-1)S^2_{ij}}{\sum_{i=1}^p (n_{ij}-1)}$$

$$\text{重复性标准差: } \sigma_{rj} = S_{rj} = \sqrt{S^2_{rj}}$$

$$\text{重复性限: } r_j = 2.8S_{rj}$$

### 3.9.3.3 再现性标准差、再现性限

$$\text{实验室间方差: } S^2_{Lj} = \frac{S^2_{dj} - S^2_{rj}}{\bar{n}_j}$$

其中:

$$S^2_{dj} = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2 = \frac{1}{p-1} \left[ \sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij})^2 - (\bar{y}_j)^2 \sum_{i=1}^p n_{ij} \right]$$

$$\bar{n}_j = \frac{1}{p-1} \left[ \sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right]$$

$$\text{再现性方差: } S^2_{Rj} = S^2_{rj} + S^2_{Lj}$$

$$\text{再现性标准差: } \sigma_{Rj} = S_{Rj} = \sqrt{S^2_{Rj}}$$

$$\text{再现性限: } R_j = 2.8S_{Rj}$$

注: 具体统计结果 (精密度值与平均水平  $m$  之间的函数关系) 见附件 B。

### 3.9.3.4 标准测量方法偏倚的估计

$$\hat{\delta} = \bar{y} - \mu$$

$$S_{\hat{\delta}} = \sqrt{\frac{S^2_R - \left(1 - \frac{1}{n}\right) S^2_r}{p}}$$

测量方法偏倚的近似 95% 置信区间:

$$\hat{\delta} - AS_R \leq \delta \leq \hat{\delta} + AS_R$$

$$\text{其中: } A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}, \quad \gamma = S_R / S_r$$

若置信区间包含 0, 则测量方法的偏倚在置信水平  $\alpha=5\%$  下不显

著；否则偏倚显著。

### 3.9.3.5 有证标准物质测量结果汇总

各个参加验证实验的单位均进行了有证标准物质的测试，测试结果大部分均在置信区间范围内。（注：表 15 中均值中粗体字为超出范围的测试结果）

表 15 质控样品三数据汇总结果表

质控样品三 (单位: ng/g)	实验室代码	测定 1	测定 2	平均值	S	置信区间	推荐值
萘	1	134	162	148	19.65	104-177	140 ± 38.4
	2	114	125	120	7.57		
	3	149	160	155	7.78		
	4	131	131	131	0.00		
	5	122	107	115	10.61		
	6	161	160	160	0.78		
	7	118	125	121	4.40		
	8	147	135	141	8.37		
	9	127	165	146	26.66		
萘烯	1	54.1	55.7	54.9	1.15	37.1-74.2	55.6 ± 18.1
	2	41.1	42.6	41.9	1.06		
	3	38.0	38.7	38.4	0.49		
	4	42.8	42.1	42.5	0.49		
	5	37.9	37.6	37.8	0.21		
	6	38.4	42.2	40.3	2.66		
	7	56.3	58.1	57.2	1.22		
	8	70.6	67.8	69.2	2.02		
	9	44.1	46.1	45.1	1.42		
萘	1	71.5	75.5	73.5	2.81	70.9-119	94.9 ± 24.7
	2	79.9	71.9	75.9	5.68		
	3	86.1	86.0	86.1	0.07		
	4	79.7	71.9	75.8	5.52		
	5	73.7	75.1	74.4	0.99		
	6	71.6	76.4	74.0	3.39		
	7	94.4	93.8	94.1	0.47		
	8	79.1	74.0	76.5	3.63		
	9	83.1	86.8	85.0	2.60		

芬	1	64.9	57.0	61.0	5.59	55.3-77.4	66.4 ± 11.2
	2	60.7	55.7	58.2	3.54		
	3	63.0	62.4	62.7	0.42		
	4	61.0	65.8	63.4	3.39		
	5	58.2	57.8	58.0	0.28		
	6	63.7	62.4	63.0	0.89		
	7	64.5	66.4	65.5	1.35		
	8	54.2	53.5	<b>53.9</b>	0.48		
	9	66.2	76.8	72	7.56		
菲	1	146	171	<b>159</b>	17.73	160-176	168 ± 7.62
	2	156	184	170	20.11		
	3	169	172	171	2.12		
	4	174	171	173	2.12		
	5	168	174	171	4.24		
	6	162	168	165	4.10		
	7	172	177	174	3.22		
	8	176	166	171	7.24		
	9	162	175	168	8.84		
蔥	1	15.1	15.3	15.2	0.13	15.1-20.3	17.7 ± 2.67
	2	13.2	16.6	<b>14.9</b>	2.36		
	3	17.8	17.0	17.4	0.57		
	4	16.6	16.8	16.7	0.14		
	5	15.6	15.5	15.6	0.07		
	6	18.2	18.9	18.5	0.50		
	7	17.1	17.4	17.3	0.16		
	8	18.5	17.5	18.0	0.66		
	9	16.3	17.3	16.8	0.68		
茺蔥	1	564	561	562	2.44	560-708	634 ± 82.4
	2	656	569	613	61.50		
	3	591	582	587	6.36		
	4	667	656	662	7.78		
	5	621	695	658	52.33		
	6	694	675	684	13.44		
	7	668	629	649	27.83		
	8	640	625	633	10.61		
	9	568	599	583	21.39		
茺	1	77.4	83.2	80.3	4.13	73.5-99.4	86.5 ± 13.0
	2	80.4	77.7	79.0	1.91		
	3	74.6	73.6	74.1	0.71		

	4	78.9	77.3	78.1	1.13		
	5	73.9	74.7	74.3	0.57		
	6	76.6	83.2	79.9	4.67		
	7	83.5	80.0	81.7	2.45		
	8	71.2	73.2	<b>72.2</b>	1.38		
	9	86.4	89.2	87.8	2.02		
苯并[a]蒽	1	268	278	273	7.01	258-347	303 ± 47.4
	2	322	293	308	20.54		
	3	259	264	262	3.54		
	4	266	259	263	4.95		
	5	259	264	262	3.54		
	6	283	265	274	12.73		
	7	262	262	262	0.66		
	8	284	262	273	15.53		
	9	283	297	290	9.71		
蒽	1	135	134	134	0.76	133-174	154 ± 20.8
	2	151	127	139	17.33		
	3	166	162	164	2.83		
	4	159	141	150	13.08		
	5	149	165	157	11.31		
	6	162	164	163	1.56		
	7	158	142	150	11.36		
	8	171	172	171	0.71		
	9	138	144	141	4.37		
苯并[b]荧蒽	1	165	176	170	7.29	153-202	177 ± 25.4
	2	168	176	172	5.28		
	3	173	165	169	5.66		
	4	195	199	197	2.83		
	5	186	201	194	10.61		
	6	177	164	170	9.05		
	7	162	160	161	1.75		
	8	185	175	180	7.04		
	9	188	196	192	5.67		
苯并[k]荧蒽	1	54.3	58.6	56.5	3.06	51.3-73.8	62.6 ± 11.2
	2	69.7	61.4	65.5	5.85		
	3	56.8	54.2	55.5	1.84		
	4	65.6	71.3	68.5	4.03		
	5	65.8	63.5	64.7	1.63		
	6	64.0	58.5	61.3	3.89		
	7	57.3	55.1	56.2	1.56		

	8	52.7	53.7	53.2	0.67		
	9	52.3	55.5	53.9	2.25		
苯并[a]芘	1	21.8	20.4	<b>21.1</b>	0.99	18.9-48.9	33.9 ± 10.9
	2	28.5	31.9	30.2	2.46		
	3	19.4	20.1	<b>19.8</b>	0.49		
	4	25.5	25.9	25.7	0.28		
	5	21.9	23.4	<b>22.7</b>	1.06		
	6	20.6	22.2	<b>21.4</b>	1.12		
	7	24.6	23.5	24.1	0.74		
	8	29.2	29.5	29.3	0.18		
	9	20.0	21.4	<b>20.7</b>	1.01		
茚并[1,2,3-cd]芘	1	189	192	190	1.96	148-209	179 ± 28.3
	2	146	165	155	13.52		
	3	195	182	189	9.19		
	4	169	173	171	2.83		
	5	191	194	193	2.12		
	6	194	184	189	7.28		
	7	202	204	203	1.44		
	8	198	202	200	2.89		
	9	161	175	168	9.33		
二苯并[a,h]蒽	1	300	295	298	3.50	254-313	284 ± 30.5
	2	277	271	274	4.09		
	3	279	265	272	9.90		
	4	284	282	283	1.41		
	5	299	306	303	4.95		
	6	305	294	299	7.71		
	7	270	273	271	2.04		
	8	315	293	304	15.76		
	9	257	279	268	15.72		
苯并[g,h,i]芘	1	474	477	476	1.88	365-539	452 ± 81.2
	2	373	443	408	50.13		
	3	384	370	377	9.90		
	4	391	402	397	7.78		
	5	433	466	450	23.33		
	6	494	477	485	11.77		
	7	497	503	500	4.46		
	8	485	486	485	0.89		
	9	399	420	410	14.85		

### 3.9.3.6 替代物回收率汇总

项目	实验室	水平 (q=5) (替代物回收率, 单位: %)					
		1	2	3	4	5	
d8-萘	1	59.6	71.2	102.5	91.0	101.7	
		67.5	77.0	93.7	91.7	92.1	
		56.7	93.1	86.3	91.9	97.2	
		52.1	79.7	68.9	84.7	92.5	
	2	70.1	66.3	73.8	79.5	79.5	
		74.9	74.6	73.8	77.2	77.2	
		67.0	77.5	66.2	69.4	69.4	
		68.7	66.1	77.2	74.3	74.3	
	3	43.6	40.1	47.7	61.2	74.2	
		44.7	42.3	48.8	57.2	92.7	
		44.4	47.0	54.8	59.8	89.0	
		44.6	42.8	52.5	61.2	80.2	
	4	57.9	66.3	65.2	88.3	89.0	
		61.6	60.2	68.7	89.2	89.0	
		62.0	65.6	71.3	74.8	93.1	
		69.7	66.9	76.1	85.1	95.3	
	5	116.2	59.4	107	84.1	92.1	
		92.7	63.8	105	83.0	96.6	
		82.1	71.9	89.0	87.0	92.3	
		86.5	85.3	71.8	84.4	86.5	
	6	103.4	100.0	98.3	103.6	72.2	
		109.6	84.6	75.5	100.5	77.2	
		111.7	82.1	92.0	95.6	81.0	
		95.8	81.4	79.9	93.8	100.0	
	7	77.6	79.2	69.4	84.3	86.4	
		79.6	79.8	69.0	87.5	77.9	
		81.8	83.2	71.6	82.3	79.4	
		81.0	83.0	68.2	82.2	88.2	
	8	71.6	115.4	82.8	75.6	93.6	
		73.8	99.4	84.5	74.1	110.2	
		73.8	97.9	71.9	61.5	110.0	
		64.5	111.4	90.4	76.1	118.0	
	9	75.6	77.3	78.9	72.2	82.1	
		78.9	81.9	72.2	83.2	89.4	
		80.2	75.6	70.1	70.4	79.9	
		72.3	86.3	70.0	88.3	84.6	
	回收率平均值%		73.7	76.0	76.2	80.7	88.4
	标准偏差S		18.5	17.5	14.5	11.5	11.0
	平均标准偏差 $\bar{S}$		14.6				
	总体平均回收率% $\bar{R}$		79.0				
替代物回收率控制限 $\bar{R} \pm 3\bar{S}$		79.0 ± 43.8					

项目	实验室	水平 (q=5) (替代物回收率, 单位: %)					
		1	2	3	4	5	
d10-萘	1	73.9	83.3	95.3	94.6	93.5	
		80.8	84.7	82.3	95.2	86.3	
		73.3	93.8	70.7	94.2	89.6	
		66.8	89.9	76.9	87.8	83.4	
	2	83.9	82.2	90.2	81.8	81.8	
		73.0	93.1	75.5	73.1	73.1	
		82.7	76.2	81.8	85.0	85.0	
		71.3	75.9	83.6	88.4	88.4	
	3	61.2	66.8	86.2	78.2	77.5	
		64.1	61.2	77.5	76.5	81.6	
		73.6	61.5	82.9	76.5	74.8	
		63.4	64.2	80.4	78.2	73.3	
	4	78.6	76.0	84.2	84.5	83.4	
		76.5	70.6	85.0	75.1	89.0	
		72.3	77.3	94.0	72.6	85.9	
		76.1	74.5	91.5	81.3	88.4	
	5	87.2	66.6	100.6	87.5	84.7	
		99.9	75.6	80.3	87.9	90.8	
		91.7	77.5	72.6	91.2	84.9	
		93.4	90.7	79.8	87.6	81.0	
	6	119	106	98.5	112	87.8	
		110	98.2	83.9	107.0	70.5	
		114	92.1	101	99.3	81.5	
		114	95.3	100	97.4	85.5	
	7	72.6	75.2	86.2	85.7	91.1	
		74.0	76.0	86.4	92.0	83.4	
		75.2	79.8	80.6	85.3	84.5	
		74.8	79.8	82.8	84.8	90.0	
	8	84.1	119.2	73.9	98.1	94.4	
		88.3	104.6	86.6	95.4	105.0	
		83.7	109.4	78.5	76.4	106.0	
		70.1	125.3	86.5	96.4	103.0	
	9	79.5	82.3	93.3	86.6	92.2	
		81.9	90.3	85.3	90.3	86.9	
		83.2	78.6	94.2	92.1	90.1	
		84.6	88.2	90.0	96.3	88.3	
	回收率平均值%		82.0	84.5	85.5	88.1	86.6
	标准偏差S		14.3	15.2	7.9	9.3	7.9
	平均标准偏差 $\bar{S}$		10.9				
	总体平均回收率 $\bar{R}$		85.4				
	替代物回收率控制限 $\bar{R} \pm 3\bar{S}$		85.4 ± 32.7				

项目	实验室	水平 (q=5) (替代物回收率, 单位: %)					
		1	2	3	4	5	
d12-蒾	1	93.1	91.6	111.5	91.5	104.4	
		92.5	86.9	107.9	90.9	94.0	
		89.6	91.8	102.2	93.0	92.7	
		87.2	87.9	107.2	84.2	91.1	
	2	98.1	103.3	109.9	102.0	102.0	
		96.7	102.4	104.2	105.1	105.1	
		86.8	84.4	96.3	94.8	94.8	
		82.2	86.8	107.9	99.7	99.7	
	3	85.7	116.0	80.7	113.0	115.0	
		85.8	116.0	87.0	117.0	115.0	
		86.4	106.0	82.4	111.0	117.0	
		98.7	103.0	79.9	113.0	108.0	
	4	105.4	94.2	104.1	98.2	98.7	
		104.8	106.3	105.0	99.1	89.0	
		99.1	113.6	112.1	98.0	101.9	
		102.5	111.1	116.7	99.2	101.6	
	5	94.4	78.4	115.7	83.0	98.5	
		107.0	81.0	109.7	86.2	104.2	
		105.5	106.2	98.8	88.8	104.1	
		102.0	116.2	108.7	83.6	99.2	
	6	114.8	99.4	102.7	115.0	116.7	
		119.7	82.2	79.6	109.4	117.9	
		114.5	95.4	101.5	91.7	109.6	
		109.0	102.9	76.0	85.9	116.9	
	7	79.4	71.0	87.2	77.4	112.3	
		80.2	71.2	87.2	89.9	114.8	
		84.8	86.6	84.8	82.6	112.7	
		85.0	87.6	88.8	79.9	110.0	
	8	112.5	126.7	72.8	87.5	84.3	
		107.0	105.0	76.7	102.3	75.5	
		118.2	123.4	88.4	109.4	76.0	
		119.7	131.4	89.0	99.5	76.0	
	9	96.3	92.4	86.1	89.5	93.8	
		90.2	96.7	89.3	96.2	86.6	
		93.6	90.2	95.7	93.7	83.5	
		89.8	100.3	92.9	88.2	90.1	
	回收率平均值%		97.7	98.5	95.7	95.8	100.4
	标准偏差S		11.7	14.8	12.6	10.6	12.4
	平均标准偏差 $\bar{S}$		1.53				
	总体平均回收率% $\bar{R}$		97.6				
替代物回收率控制限 $\bar{R} \pm 3\bar{S}$		97.6±4.59					

项目	实验室	水平 (q=5) (替代物回收率, 单位: %)					
		1	2	3	4	5	
d14-二苯并[a, h]蒽	1	127.6	106.5	89.5	94.2	89.9	
		120.5	121.4	77.7	100.4	95.5	
		108.3	103.6	71.2	103.6	85.9	
		108.1	126.1	86.6	93.7	96.1	
	2	95.4	85.2	107.3	101.3	101.3	
		90.3	92.8	95.8	96.2	96.2	
		95.4	103.0	102.2	83.5	83.5	
		106.7	93.9	98.9	88.7	88.7	
	3	102.0	119.0	94.6	84.7	97.7	
		102.0	116.0	89.8	93.5	87.2	
		85.0	118.0	81.7	91.1	89.6	
		105.0	113.0	89.2	88.7	90.5	
	4	91.7	81.2	101.5	106.3	91.8	
		90.8	85.6	107.1	106.0	89.0	
		100.4	73.4	117.2	107.9	99.8	
		99.2	71.0	109.7	99.2	90.8	
	5	88.2	78.2	85.6	92.2	96.7	
		98.2	90.6	76.9	91.0	93.5	
		102.1	100.9	81.1	92.6	89.6	
		112.3	105.6	100.3	92.9	95.1	
	6	110.3	106.5	107.2	116.5	90.7	
		105.0	86.7	98.3	101.8	79.6	
		110.9	98.5	79.0	84.3	78.6	
		116.8	117.2	78.1	86.5	77.5	
	7	97.6	72.2	104.4	81.5	101.8	
		92.2	73.6	104.8	88.2	95.6	
		106.6	82.8	84.6	81.1	92.4	
		106.4	84.8	89.4	79.3	88.7	
	8	100.2	126.3	87.4	83.2	83.3	
		110.6	119.8	88.4	76.3	88.1	
		111.5	123.5	87.0	96.5	83.0	
		112.0	121.3	85.3	87.5	90.0	
	9	99.3	100.3	102.5	104.3	96.2	
		110.3	103.5	110.3	110.3	89.4	
		104.3	96.3	96.3	90.4	86.4	
		113.6	110.3	97.2	98.1	88.9	
	回收率平均值%		103.8	100.2	93.4	93.7	90.5
	标准偏差S		9.4	17.0	11.3	9.5	6.0
	平均标准偏差 $\bar{S}$		4.02				
	总体平均回收率 $\bar{R}$		96.3				
替代物回收率控制限 $\bar{R} \pm 3\bar{S}$		96.3±12.1					

## 四、采用国际标准和国外先进标准的程度及与国际、国外同类标准水平的对比

### 4.1 国内外相关分析方法

目前多环芳烃的分析方法主要有高效液相色谱法、气相色谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱-质谱法等，其中高效液相色谱法和气相色谱-质谱法是两种应用比较广泛的方法，也是标准分析方法中最常用的方法。虽然气相色谱-质谱法的灵敏度低于液相色谱法，但是由于它用碎片离子进行定性分析，在基质复杂的环境样品分析中，具有一定的优势。

国内针对多环芳烃类化合物的分析标准，只有针对水体中较少目标物的液相色谱法，和针对食品类的分析方法。如，已颁布的国标有 GB/T 23213-2008 植物油中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法，GB/T 24893-2010 动植物油脂 多环芳烃的测定，GB 13198-91 水质六种特定多环芳烃的测定高效液相色谱法。

国家标准最新颁布的 GB 5085-2007 危险废物鉴别标准中，附录文件涉及到固体废物中多环芳烃的分析，附录 M 是“固体废物 半挥发性有机物（PAHs 和 PCBs）的测定 热提取/气相色谱/质谱法”。该方法由于分析原理的限制，检出限较高，为 1 mg/kg。行业标准 HJ 350-2007 展览会用地土壤环境质量评价标准中也提到了气相色谱-质谱分析半挥发性有机污染物，其中包含了多环芳烃类化合物，其定量限为 660 g/L（按照水推算的）。

国外，针对多环芳烃的分析方法只有少数发达国家有相关标准。其中美国环境保护署（EPA）的分析方法在国际上公认度最高。EPA8270d（半挥发性有机物的气相色谱—质谱（毛细管柱技术））是2007 最新版的土壤、沉积物和固体废物中半挥发性有机物的分析方法，其目标物包括美国《资源保护及恢复法》RCRA 中 241 种半挥发性有机毒物的分析，涉及了 16 种多环芳烃的分析；EPA8100(多环芳烃类 气相色谱-FID 检测器)；EPA8310(多环芳烃类 高效液相色谱法)。EPA 8275A（TE/GC/MS 检测土壤/淤泥和固体废物中半挥发性有机物 PAHs 和 PCBs）。

其他国家的相关标准。德国：DIN ISO 13877-2000 土壤质量 多环芳烃的测定 高效液相色谱法；DIN ISO 18287-2006 土壤质量 多环芳香烃的测定（PAHs） 气相色谱-质谱法（GC-MS）。法国：NF X31-170-2006 土壤质量 多环芳香烃（PAHs）的测定 气相色谱-质谱法（GC-MS）；NF X43-025-1988 空气质量 多环芳烃的测定.高压液相色谱分析和气相色谱分析。英国：DD 8855-1-1999 土壤分析 多环芳烃（PAHs）的测定；BS ISO 16362-2005 环境空气 高效液相色谱法测定粒子相多环芳烃。

## 4.2 与同类标准水平对比情况

本方法采用加速溶剂萃取技术对土壤样品进行提取，大大提高了提取效率，同时选用在线净化的模式，优化了净化步骤，节省了分析成本，缩短了前处理的分析时间。本研究建立的方法分析指标均满足

地质调查的需要，部分技术指标优于国家标准和美国 EPA 方法。本标准建立的方法检出限与同类标准比较见表 16。

表 16 与同类标准检出限比较

化合物	本项目方法 GC-MS		EPA8270 GC-MS (ng/g)	EPA8310 HPLC PQL(ng/mL)
	方法检出限 (ng/g)	定量限 (ng/g)		
萘	0.897	3.59	660	1206
芴烯	0.227	0.908	660	1541
芴	0.214	0.856	660	1206
芘	0.326	1.30	660	141
菲	0.248	0.992	660	429
蒽	0.227	0.908	660	442
荧蒽	0.204	0.816	660	141
芘	0.249	1.00	660	181
苯并[a]蒽	0.289	1.16	660	8.71
蒽	0.300	1.20	660	101
苯并[b]荧蒽	0.298	1.19	660	12.1
苯并[k]荧蒽	0.357	1.43	660	11.4
苯并[a]芘	0.424	1.70	660	15.4
茚并[1,2,3-cd]芘	0.408	1.63	660	28.8
二苯并[a,h]蒽	0.399	1.60	660	20.1
苯并[g,h,i]花	0.398	1.59	660	50.9

注：EPA 8270 半挥发性有机物的气相色谱—质谱（毛细管柱技术）

EPA8310 多环芳烃 高效液相色谱法

## 五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

该标准立项为地质调查标准，拟作为土壤（沉积物）多目标调查、生态环境地质调查多环芳烃的检测依据。现行国家标准没有关于土壤、沉积物中多环芳烃的推荐分析方法。因此，建议尽快实施该标准，填补地质调查标准的空缺。

## 六、重大分歧意见的处理经过和依据

不存在重大意见分歧。

## 七、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议本标准作为推荐性标准。

## 八、贯彻标准的要求和措施建议

建议标准发布后，由自然资源标准化委员会提请自然资源部办公厅适时发布贯标通知，并委托起草单位组织培训，增进对标准的认识和理解，切实推动该行业标准的贯彻实施。

## 九、废止现行有关标准的建议

无。

## 十、其他应予说明的事项

无。

## 附件 A 原始数据汇总表

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
		1	2	3	4	5
萘	1	1.68	3.57	6.45	42.5	518
		1.98	3.85	7.81	42.8	481
		1.96	4.63	6.78	42.1	505
		1.76	4.13	6.98	41.7	474
	2	1.47	3.70	8.49	37.5	407
		1.44	3.85	8.22	34.3	374
		1.53	4.32	7.96	35.6	384
		1.66	4.28	8.66	42.7	367
	3	1.45	4.05	7.78	39.4	423
		1.47	3.99	7.43	37.7	451
		1.60	4.28	8.00	39.5	447
		1.41	4.02	7.73	35.4	437
	4	1.95	3.53	8.74	50.5	453
		2.18	3.55	9.17	49.0	447
		1.79	3.52	10.3	49.9	461
		1.59	3.35	10.2	42.1	484
	5	1.67	4.22	6.78	40.9	473
		1.93	4.68	7.68	40.8	497
		2.19	4.27	6.62	41.7	466
		2.28	5.08	6.31	41.3	431
	6	1.93	5.19	10.6	51.2	515
		2.34	4.32	9.75	49.7	523
		2.09	4.22	10.8	49.6	499
		2.23	4.32	7.16**	48.7	559
	7	2.20	5.18	8.64	41.3	476
		2.25	5.21	8.56	40.9	423
		2.38	5.75	9.01	40.6	431
		2.36	5.74	9.11	40.4	480
	8	1.76	5.92	7.81	63.0	439
		2.15	4.88	7.36	63.4	535
		2.16	5.03	7.97	58.0	537
		1.99	4.88	7.20	65.4	518
	9	2.07	5.84	7.05	31.5	402
		1.77	6.14	6.99	39.2	413
		2.50	5.14	6.57	34.2	435
		2.45	5.61	6.75	43.2	388

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
		1	2	3	4	5
萘烯	1	1.55	3.77	7.19	44.8	490
		1.57	3.79	7.12	43.9	451
		1.53	4.36	6.58	43.1	460
		1.48	3.96	6.10	41.5	434
	2	1.58	3.56	7.91	45.4	382
		1.47	4.06	7.00	39.8	397
		1.60	3.56	6.44	37.8	390
		1.45	3.88	8.44	42.1	365
	3	1.92	3.71	7.09	30.8	345
		1.87	3.68	6.91	29.7	339
		1.79	3.71	6.88	30.5	335
		1.67	3.93	6.66	30.8	340
	4	1.71	3.42	7.40	41.5	420
		1.69	3.70	7.92	41.1	414
		1.57	3.99	8.33	42.8	431
		1.60	3.80	8.55	36.6	455
	5	1.76	3.25	7.45	40.3	436
		1.86	3.72	7.12	40.6	460
		1.93	4.07	6.48	42.7	449
		2.08	4.67	6.45	40.9	416
	6	1.47	4.83	7.49	55.5	519
		1.58	4.63	10.2	52.5	530
		1.86	4.18	8.97	50.4	502
		1.70	4.23	7.20	49.3	573
	7	1.77	4.09	7.63	44.2	526
		1.78	4.02	7.76	45.6	485
		1.88	4.47	7.78	44.3	481
		1.88	4.46	7.81	43.8	496
	8	1.86	5.42	9.30	47.8	572
		1.97	4.72	8.94	47.6	553
		2.00	4.87	8.99	46.5	558
		1.77	4.78	7.81	47.1	555
	9	1.82	4.38	8.68	44.8	374
		1.75	4.64	8.60	46.8	373
		1.94	4.27	9.09	43.5	345
		1.81	5.16	8.37	42.7	345

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
		1	2	3	4	5
茚	1	1.61	3.88	8.33	47.1	483
		1.74	3.96	8.22	45.3	439
		1.74	4.61	7.51	47.2	459
		1.60	4.22	7.17	43.4	430
	2	1.70	4.12	10.4	47.9	464
		1.64	4.49	9.95	42.5	412
		1.64	4.90	8.37	44.0	451
		1.95	4.84	8.71	48.3	384
	3	1.60	3.35	8.47	31.9	356
		1.44	3.00	7.55	23.7	354
		1.39	3.18	7.80	25.8	355
		1.50	3.42	7.54	25.9	347
	4	2.06	3.52	8.11	44.7	422
		2.21	3.75	8.52	45.0	416
		2.06	4.27	8.92	47.3	437
		2.05	3.53	9.22	41.7	452
	5	2.13	3.52	8.50	42.5	430
		2.09	4.01	8.16	42.8	457
		1.89	4.05	7.75	45.0	426
		2.00	4.76	7.82	42.9	405
	6	1.52	4.90	8.78	57.4	504
		1.63	4.70	11.3	54.0	510
		1.84	4.27	10.5	52.3	488
		1.64	4.35	7.39	51.6	551
	7	1.73	3.98	10.5	42.3	485
		1.74	3.89	10.5	43.9	439
		1.92	4.34	9.13	42.2	446
		1.87	4.34	8.64	41.9	473
	8	1.70	5.63	10.8	47.2	486
		1.68	4.83	11.2	46.2	536
		1.82	5.02	10.0	43.1	549
		1.53	5.02	9.12	44.8	526
	9	1.81	4.16	9.59	44.0	370
		1.72	4.64	8.44	46.3	380
		1.93	4.19	9.22	42.5	346
		1.81	4.83	8.47	41.6	346

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
		1	2	3	4	5
芴	1	1.56	3.98	8.95	45.1	514
		1.78	4.05	8.57	45.4	471
		1.80	4.52	7.72	45.4	475
		1.69	4.32	7.90	43.1	460
	2	2.06	4.43	9.77	43.6	377
		1.69	4.57	8.77	43.0	426
		1.70	4.82	7.77	43.9	452
		1.88	5.11	9.62	46.0	411
	3	1.35	3.46	7.96	46.9	322
		1.33	3.85	7.40	45.9	312
		1.28	3.96	7.59	46.9	307
		1.52	4.02	7.25	46.9	300
	4	1.64	3.83	9.02	45.6	436
		1.62	4.11	9.05	45.2	441
		1.50	4.24	9.63	47.6	460
		1.72	3.56	9.98	41.9	474
	5	1.70	4.13	9.01	43.4	468
		1.96	4.82	8.21	42.7	490
		2.11	4.16	7.93	43.9	460
		2.33	5.01	8.41	43.3	432
	6	1.83	5.11	7.45	55.2	526
		1.93	5.00	9.35	51.7	535
		2.31	4.50	7.85	49.5	508
		2.11	4.72	7.01	48.3	584
	7	1.78	4.39	8.91	42.6	520
		1.80	4.44	8.81	43.7	466
		1.93	5.00	8.57	42.4	473
		1.92	4.99	8.79	42.2	495
	8	1.68	5.71	9.87	45.2	505
		1.95	4.81	9.08	44.4	538
		1.85	5.06	9.80	41.2	547
		1.62	5.04	9.74	42.9	514
	9	1.85	3.91	9.65	51.9	413
		1.74	4.20	8.81	53.2	443
		1.92	3.90	10.1	48.9	374
		1.82	4.74	9.66	48.0	396

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
		1	2	3	4	5
菲	1	1.72	4.10	9.85	48.0	555
		2.28	4.77	9.54	47.1	491
		2.01	4.45	9.09	46.9	502
		2.10	4.76	9.15	43.9	480
	2	1.98	4.63	11.3	44.9	481
		1.95	4.36	9.41	47.2	435
		1.65	4.59	8.80	48.6	539
		1.97	4.79	9.08	51.0	439
	3	1.77	3.54	6.37	38.6	346
		1.64	3.08	6.52	38.2	370
		1.52	3.12	6.30	38.9	369
		1.50	3.49	5.80	38.6	353
	4	1.99	4.15	12.6	53.9	459
		1.90	4.43	12.5	55.9	462
		1.75	4.54	12.9	57.0	481
		1.70	4.23	12.3	52.9	501
	5	1.77	6.39	10.4	44.9	501
		2.01	6.47	9.61	43.9	542
		2.43	5.46	9.13	46.0	510
		2.55	6.04	9.95	44.4	485
	6	1.86	5.33	9.56	60.2	558
		2.28	4.83	9.10	56.3	532
		2.32	5.09	7.41	52.5	575
		2.38	5.07	7.03	50.9	588
	7	1.94	5.08	10.1	41.7	550
		1.99	5.12	9.87	43.2	503
		2.09	5.15	10.6	41.2	508
		2.06	5.18	9.71	41.1	543
	8	1.78	5.96	7.58	61.7	434
		2.29	5.32	7.40	57.9	417
		2.02	6.00	9.05	58.8	452
		2.01	5.68	8.59	59.9	451
	9	1.91	4.25	9.95	49.1	408
		1.81	4.67	8.30	52.1	419
		1.99	4.29	10.3	46.6	374
		1.96	4.81	9.46	46.1	366

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
		1	2	3	4	5
葱	1	1.74	3.92	9.63	45.7	513
		1.86	3.86	9.28	44.4	477
		1.71	4.23	8.07	44.6	471
		1.69	3.76	8.24	42.4	479
	2	2.01	4.24	8.99	48.8	423
		1.81	4.41	10.6	42.7	480
		1.73	4.21	8.79	42.2	471
		1.89	5.19	9.62	47.9	463
	3	1.42	4.19	7.05	33.9	387
		1.48	3.67	7.15	31.4	385
		1.49	3.50	7.10	31.3	385
		1.70	3.63	6.87	31.9	389
	4	2.22	3.80	8.66	37.4	466
		2.01	3.77	8.56	35.6	472
		1.99	4.08	8.17	35.6	484
		1.74	3.60	8.78	31.1	489
	5	1.65	3.93	9.92	43.0	491
		1.65	3.68	9.27	43.7	505
		1.90	4.23	8.20	45.2	499
		1.75	4.39	7.44	43.2	479
	6	1.76	4.89	7.02	45.9	564
		2.22	3.70	8.54	47.1	561
		1.76	4.94	10.8**	44.7	551
		1.81	4.56	7.48	45.2	550
	7	1.74	4.38	8.26	40.4	537
		1.62	4.42	8.28	43.7	503
		1.45	3.70	8.11	41.3	496
		1.46	3.69	8.14	40.8	500
	8	1.78	4.41	9.03	47.7	463
		1.99	4.11	8.48	46.9	499
		1.71	4.18	9.05	43.3	492
		1.72	3.63	9.38	45.3	495
	9	1.64	4.33	9.33	42.3	400
		1.49	4.37	8.41	44.5	423
		1.76	3.70	9.21	38.2	360
		1.59	3.94	8.44	37.3	381

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
		1	2	3	4	5
茼蒿	1	1.72	4.26	10.5	46.2	558
		1.82	4.44	9.88	44.8	508
		1.72	4.78	9.30	43.6	507
		1.84	4.56	9.69	43.9	493
	2	2.21	4.89	11.0	51.1	425
		2.14	4.35	10.8	46.4	432
		2.10	5.30	8.49	47.9	483
		2.11	5.22	9.97	49.4	444
	3	1.79	3.74	7.55	44.6	420
		1.71	3.91	7.55	44.5	413
		1.73	4.06	8.06	44.0	413
		1.60	4.26	7.76	44.6	421
	4	2.04	4.72	11.0	47.8	506
		1.82	5.24	11.5	49.9	485
		1.90	5.25	11.9	49.7	520
		2.09	4.92	12.4	53.3	528
	5	1.85	4.11	10.8	42.2	530
		1.93	4.97	9.70	42.3	587
		1.96	5.08	9.08	44.3	560
		2.04	5.79	9.84	43.0	505
	6	1.86	5.02	8.36	43.4	536
		1.94	3.79	7.88	43.5	590
		1.50	5.30	8.14	41.5	599
		1.48	5.51	7.41	41.0	592
	7	1.51	4.18	7.49	41.2	522
		1.54	4.18	7.53	43.3	527
		1.70	5.13	8.13	42.5	526
		1.69	5.15	8.15	41.5	532
	8	1.97	6.00	9.29	49.1	509
		2.15	5.28	9.39	47.8	401
		1.93	5.78	9.36	45.6	446
		1.83	5.35	9.64	45.0	462
	9	1.79	4.24	9.85	50.2	422
		1.80	4.76	9.09	53.0	427
		1.96	4.42	10.2	49.0	401
		1.90	4.91	9.54	48.6	386

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
		1	2	3	4	5
茼	1	1.25	3.45	10.3	45.3	546
		1.30	3.62	9.96	45.1	494
		1.21	4.10	8.67	44.8	499
		1.38	3.63	8.59	43.4	490
	2	1.97	5.01	9.45	45.5	467
		1.89	4.59	9.59	44.7	425
		1.69	4.89	8.95	42.6	453
		2.12	5.18	8.89	46.1	453
	3	1.77	3.96	7.72	39.4	379
		1.74	4.07	7.68	39.2	369
		1.61	4.16	7.34	38.6	368
		1.61	4.18	7.09	36.7	374
	4	1.99	4.68	11.5	45.9	492
		2.05	5.30	11.7	47.3	486
		2.11	5.39	11.5	46.4	511
		2.33	5.09	12.9	48.2	516
	5	1.91	3.81	10.6	42.2	506
		2.17	4.65	10.3	42.3	563
		1.64	5.14	8.44	43.8	543
		1.94	6.00	8.93	42.8	494
	6	1.49	4.40	10.7	43.6	532
		1.26	3.16	10.2	43.6	597
		1.41	4.22	10.1	41.2	595
		1.53	4.45	7.72	40.8	592
	7	1.20	3.94	7.39	40.9	523
		1.19	3.96	7.38	43.4	559
		1.20	4.87	7.82	42.1	558
		1.21	4.89	8.05	41.4	518
	8	1.40	5.16	9.11	48.4	506
		1.44	4.59	9.72	47.5	520
		1.38	4.55	9.56	44.5	510
		1.44	4.20	9.00	44.7	524
	9	1.91	4.44	10.1	51.3	416
		1.92	4.92	9.22	52.0	421
		2.04	4.56	10.1	48.4	401
		1.96	4.36	9.34	48.5	387

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
		1	2	3	4	5
苯并[a] 蒽	1	1.87	4.34	11.0	42.7	569
		1.69	4.05	10.7	42.5	537
		1.72	4.45	9.91	43.9	544
		1.75	4.10	9.80	41.4	527
	2	1.91	4.46	9.48	48.7	483
		1.94	4.12	9.86	44.5	445
		1.54	5.36	9.34	41.1	456
		1.91	4.73	9.77	42.3	466
	3	1.47	5.52	8.12	53.2	536
		1.44	5.53	7.80	55.6	567
		1.53	4.56	7.61	56.7	580
		1.65	4.97	7.37	57.2	585
	4	2.11	4.71	10.4	45.9	565
		2.10	5.24	11.2	45.7	522
		2.03	5.45	11.2	44.6	568
		1.98	5.14	12.2	47.8	567
	5	1.90	3.80	11.1	41.3	562
		2.20	3.97	10.5	41.2	613
		2.23	5.61	9.44	42.0	623
		2.29	5.14	10.0	41.3	576
	6	1.80	4.65	10.6	55.7	596
		1.91	4.01	10.7	50.5	590
		2.04	4.45	10.5	43.9	575
		1.82	4.66	7.11**	40.8	600
	7	1.86	3.42	10.1	36.9	502
		1.85	3.57	10.1	42.2	542
		2.06	4.30	10.3	40.5	563
		2.09	4.31	10.3	39.0	569
	8	2.29	5.61	10.7	53.2	367
		2.14	4.85	11.1	50.1	393
		2.22	5.83	10.6	54.3	414
		2.08	5.86	10.7	43.9	420
	9	1.78	4.48	10.4	47.1	408
		1.73	4.73	10.0	49.3	409
		1.90	4.53	10.5	44.6	409
		1.76	4.48	9.17	45.9	392

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
		1	2	3	4	5
蔗	1	1.81	4.33	11.4	43.2	504
		1.60	4.20	11.0	42.9	480
		1.63	4.55	10.8	42.6	477
		1.64	4.22	11.7	41.8	467
	2	1.88	4.88	9.36	45.9	427
		2.10	4.98	9.79	46.7	369**
		1.75	4.83	8.88	48.1	408
		1.79	5.12	8.44	46.1	474
	3	2.15	5.16	11.2	44.2	387
		2.20	5.25	11.5	45.7	391
		2.22	5.69	11.8	42.5	394
		2.17	5.52	11.4	44.2	399
	4	2.21	4.94	11.2	47.0	485
		2.24	5.56	11.3	48.2	466
		2.12	6.23	11.6	47.6	510
		2.08	6.02	12.4	51.8	493
	5	2.03	3.52	12.0	40.7	503
		2.32	4.32	11.2	40.7	531
		2.30	5.56	10.2	41.9	516
		2.38	5.07	11.4	41.2	480
	6	1.80	4.63	10.6	53.0**	580
		1.81	3.97	7.59**	50.9**	543
		1.77	4.46	9.87	45.5	552
		1.67	4.72	7.21**	41.8	599
	7	1.61	3.66	7.43	39.5	548
		1.64	3.65	7.44	43.5	549
		2.02	4.72	8.15	42.1	550
		2.02	4.76	8.00	40.6	546
	8	2.34	6.34	10.6	52.8	425
		2.29	5.34	10.6	53.9	402
		2.51	5.96	11.1	56.5	405
		2.18	6.52	11.1	53.1	398
	9	1.76	4.49	8.38	46.7	406
		1.59	4.83	8.24	49.3	402
		1.89	4.62	9.75	44.2	404
		1.79	4.54	9.35	45.5	387

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
		1	2	3	4	5
苯并[b] 荧蒽	1	2.16	4.57	9.94	45.1	542
		1.90	4.73	11.1	46.6	491
		1.81	4.66	10.3	49.4	501
		1.79	4.72	10.8	46.4	511
	2	2.07	4.81	11.0	53.6	455
		1.64	4.47	9.88	51.3	442
		1.67	5.07	9.59	45.2	476
		2.15	5.99	10.7	48.8	514
	3	2.04	4.72	8.53	54.7	393
		2.06	5.07	8.54	53.8	398
		1.86	4.56	8.69	52.4	411
		2.05	4.68	8.42	53.8	417
	4	1.89	4.70	9.67	48.8	478
		2.02	5.34	10.2	51.2	495
		1.90	5.14	11.0	51.5	499
		1.81	4.90	10.4	51.4	508
	5	1.65	3.82	10.8	45.6	500
		1.87	4.68	10.2	43.8	517
		2.07	5.02	10.1	44.4	559
		2.40	5.53	10.4	46.0	531
	6	1.65	4.88	9.55	53.1	469
		1.79	3.59	9.44	47.4	448
		1.72	4.21	7.61	41.9	439
		1.74	4.51	7.53	37.8**	465
	7	1.41	4.17	7.22	38.8	571
		1.45	4.20	7.14	40.4	539
		1.52	5.25	7.18	43.7	520
		1.57	5.21	7.10	41.2	509
	8	2.30	5.87	9.67	51.2	372
		2.25	4.42	10.5	51.5	433
		2.48	5.83	10.6	51.9	449
		2.44	5.73	10.2	45.1	438
	9	1.74	3.87	10.5	51.5	404
		1.76	4.61	10.4	55.0	399
		1.87	4.46	10.6	50.0	413
		1.74	4.69	9.22	52.6	399

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
		1	2	3	4	5
苯并[k] 荧蒽	1	2.13	4.56	8.16	45.5	499
		2.04	4.72	9.76	45.4	460
		1.92	4.83	8.71	48.9	484
		1.89	4.85	8.27	47.1	488
	2	1.68	4.13	11.2	54.2	472
		1.55	4.95	10.9	38.1	489
		1.67	3.95	10.3	44.4	464
		1.82	4.59	10.5	42.9	450
	3	1.93	4.61	8.39	33.9	390
		1.90	4.86	8.25	34.4	390
		1.76	4.06	8.32	33.0	388
		2.15	4.05	8.07	33.9	392
	4	2.06	4.77	10.9	47.6	462
		2.00	5.51	11.1	48.3	465
		1.85	6.04	11.5	49.6	465
		2.02	5.56	11.7	46.5	479
	5	1.83	3.99	8.53	45.3	463
		2.07	4.91	9.52	45.7	489
		2.11	5.53	7.69	45.6	491
		2.16	5.72	8.18	46.2	483
	6	1.88	5.62	6.87	56.3	429
		1.78	4.10	10.1	50.2	408
		2.07	4.50	7.14	43.2	401
		2.12	4.81	7.12	39.9	415
	7	1.51	4.72	7.18	38.6	534
		1.67	4.54	7.21	40.3	479
		1.60	4.82	7.22	43.5	469
		1.56	4.93	7.28	41.1	459
	8	2.39	5.75	9.18	48.3	379
		2.19	4.72	11.1	50.6	426
		2.55	5.07	11.1	54.3	448
		2.39	5.59	10.8	49.4	433
	9	1.60	4.33	10.4	42.5	393
		1.78	4.28	10.5	48.1	396
		1.73	4.45	10.7	41.5	402
		1.56	3.48	9.68	43.7	388

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
		1	2	3	4	5
苯并[a] 芘	1	1.90	3.81	10.2	43.1	488
		1.72	3.59	9.82	44.2	471
		1.46	4.39	8.50	45.7	456
		1.63	3.60	8.88	41.6	461
	2	1.63	4.56	8.93	42.8	465
		1.69	4.25	9.50	40.9	426
		1.60	4.09	8.14	40.4	391
		1.70	4.51	8.61	39.8	458
	3	1.42	3.56	8.38	33.6	400
		1.48	3.50	8.62	35.0	389
		1.47	3.69	8.56	34.0	381
		1.58	3.57	8.29	33.6	386
	4	1.91	3.53	7.50	39.4	429
		1.75	3.58	7.43	38.8	463
		1.61	4.17	7.23	35.4	490
		1.49	3.51	7.06	37.6	457
	5	1.90	3.90	9.81	42.2	475
		2.07	3.67	9.22	40.6	489
		1.59	5.05	8.06	41.8	493
		1.62	4.51	7.16	41.9	492
	6	1.75	4.75	7.20	54.7**	434
		1.95	5.25	8.88	49.8**	446
		1.75	4.45	9.17	41.5	470
		1.98	4.59	9.69	37.7	478
	7	1.57	3.30	7.18	44.9	488
		1.58	3.33	7.27	49.9	539
		1.60	3.58	8.34	46.4	512
		1.64	3.59	8.26	45.2	528
	8	1.53	3.92	7.92	46.5	412
		1.54	4.72	8.23	47.5	476
		1.47	4.98	7.97	47.9	432
		1.76	4.79	8.77	42.0	469
	9	1.60	4.53	8.17	41.9	314
		1.51	4.43	8.82	41.8	371
		1.73	4.20	8.51	40.3	311
		1.61	4.71	7.56	40.4	386

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
		1	2	3	4	5
茚并 [1, 2, 3-cd] 芘	1	2.59	5.15	7.69	48.0	466
		2.41	5.35	7.33	50.0	478
		2.09	5.15	7.22	53.4	446
		2.31	5.33	8.03	49.4	496
	2	2.01	4.88	8.94	41.9	436
		1.78	4.27	8.87	37.7	385
		1.58	4.23	7.20	41.9	421
		1.87	4.22	7.70	42.4	461
	3	1.84	5.08	9.93	37.0	360
		1.77	5.51	9.75	40.0	364
		1.68	5.50	9.64	40.7	371
		2.03	5.44	9.34	40.0	376
	4	2.12	4.72	10.1	49.0	458
		2.24	5.23	10.4	52.5	457
		2.16	4.96	11.5	48.2	505
		2.30	4.48	10.6	50.5	461
	5	1.80	3.80	7.88	48.7	478
		1.97	4.60	7.25	47.1	496
		2.09	4.90	7.28	47.6	456
		2.45	5.29	7.97	49.1	482
	6	2.08	5.07	7.62	48.6	562
		2.11	3.91	8.37	42.5	544
		1.85	4.78	7.50	36.1	539
		1.95	5.05	10.9	33.7**	564
	7	1.76	3.59	9.95	41.6	517
		1.65	3.61	10.3	42.8	493
		2.06	4.32	8.89	40.6	477
		2.08	4.21	9.07	40.5	472
	8	1.88	5.95	7.21	48.2	429
		2.18	5.72	8.09	53.1	495
		2.03	6.09	8.06	57.7	472
		1.91	6.58	9.71	49.3	502
	9	1.82	4.17	9.92	45.9	356
		1.57	4.35	11.0	47.2	361
		1.94	4.14	10.3	40.4	379
		1.68	4.66	8.90	44.7	372

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
		1	2	3	4	5
二苯并 [a, h] 蒽	1	2.50	5.09	8.33	45.6	487
		2.16	5.94	7.73	48.8	508
		2.17	4.87	7.39	49.7	473
		2.11	5.87	9.17	46.7	524
	2	1.48	4.97	7.75	46.4	450
		1.65	3.80	9.43	41.4	387
		1.61	4.32	7.46	45.2	453
		1.79	4.88	8.58	44.3	415
	3	2.16	4.61	9.62	32.2	390
		2.06	4.57	9.45	33.0	372
		2.15	4.36	9.51	33.5	394
		2.17	4.32	9.21	33.2	398
	4	2.14	4.81	10.0	49.7	485
		1.95	5.28	10.4	49.7	454
		2.10	5.11	11.8	50.3	523
		1.89	5.03	10.7	49.0	485
	5	1.76	3.86	7.34	44.3	506
		1.93	4.73	7.45	43.8	496
		2.03	4.97	7.21	44.7	474
		2.40	5.19	8.89	45.5	497
	6	1.87	5.23	8.33	54.7	500
		2.01	4.52	7.39	48.1	498
		1.77	4.90	7.87	41.8	486
		1.84	5.53	8.80	37.1	519
	7	1.78	3.52	10.2	41.0	521
		1.77	3.62	10.3	41.5	493
		2.15	4.11	8.69	40.1	488
		2.24	4.17	8.85	39.7	463
	8	2.10	6.05	8.00	46.2	430
		2.06	6.21	8.80	59.3	448
		1.87	6.15	9.43	60.7	494
		1.82	6.79	8.66	49.6	467
	9	1.74	4.42	9.55	45.4	360
		1.57	4.01	10.1	46.6	362
		1.82	4.13	9.93	40.1	381
		1.61	4.59	8.83	44.3	372

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
		1	2	3	4	5
苯并 [g, h, i] 芘	1	2.23	5.05	8.74	46.8	455
		2.25	5.70	7.31	47.2	475
		2.20	4.81	6.98	51.4	428
		1.97	5.58	8.02	47.8	477
	2	1.81	4.15	8.48	42.6	448
		1.54	3.76	9.47	40.5	396
		1.40	4.04	8.32	41.4	389
		1.55	4.11	8.47	39.7	401
	3	1.75	5.01	8.24	33.5	360
		1.77	5.04	8.24	32.7	350
		1.66	4.73	8.38	31.7	358
		1.68	4.58	8.11	30.5	363
	4	2.21	4.92	10.5	40.0	442
		2.27	5.66	11.1	44.8	435
		2.11	5.77	8.95	44.9	481
		1.96	5.37	11.5	43.6	447
	5	1.78	4.11	8.30	47.2	474
		2.06	4.62	6.84	45.2	485
		2.10	5.14	7.57	46.0	445
		2.58	5.45	8.19	47.5	484
	6	1.84	5.64	9.22	51.6	570
		2.07	4.09	7.09	46.1	534
		1.86	5.24	7.56	40.4	517
		1.82	4.81	7.56	36.2	554
	7	1.65	3.53	9.02	40.8	522
		1.63	3.62	9.06	41.9	490
		2.10	4.08	8.09	39.1	481
		2.20	4.04	8.14	39.5	477
	8	2.09	5.86	8.52	41.8	426
		2.28	5.54	9.13	52.2	490
		2.10	6.71	9.57	56.1	466
		2.06	6.29	9.26	51.5	513
	9	1.74	4.43	9.75	39.6	364
		1.63	4.57	9.98	36.9	367
		1.89	4.38	9.29	42.7	384
		1.69	4.68	8.30	44.5	382

附件 B 作业指导书

**制定土壤(沉积物)有机污染物分析标准方法**

**实验室协作验证**



**作业指导书**

**国家地质实验测试中心**

**2013年5月**

# 目 录

<a href="#">(一) 协作验证要求</a> .....	62
<a href="#">(二) 方法流程及简介</a> .....	64
<a href="#">(三) 其他说明</a> .....	66
<a href="#">(四) 报告格式及要求</a> .....	67
<a href="#">备注</a> .....	错误!未定义书签。

## (一) 协作验证要求

### 1. 样品分析

参与协作验证的实验室应通过计量认证认可或实验室认可、具备验证实验条件、检测能力和水平。验证的内容包括方法测定下限、实验室间精密度和准确度。

每个方法进行 5 个浓度水平样品的分析，每个水平样品重复分析不少于 3 次（要求给出 4 组数据）。项目组提供 3 个实际土壤样品（简称样品 A、样品 B，样品 C），样品进行添加回收实验前要先测定样品本身的目标化合物含量，并给出测定结果数据，回收率数据需要减去空白值计算（参考值见备注）。多环芳烃方法验证时低浓度水平添加的样品采用空白样品（简称样品 KB 代替，由实验室自己制备，可以采用试剂提取后的石英砂等方法制备）。具体添加浓度和方案见下表。

表 1 多环芳烃添加实验方案

方法名称	样品 KB		样品 A		样品 C	前处理及上机说明
	添加浓度 (μg/kg)		添加浓度 (μg/kg)		添加浓度 (μg/kg)	
土壤质量 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法	2.0	5.0	10.0	50.0	500.0	ASE 在线净化； GPC 净化（可选） GC-MS 分析
备注说明						
土壤/沉积物 取样量(g)	10.0	10.0	10.0	5.0	2.0	
加入替代物 (1μg/mL) 体积 μL	50μL	50μL	50μL	250	500	
加入相关标准品溶液 (1μg/mL) 体积 μL	20.0	50.0	100.0	250.0	1000.0	
定容体积 (mL)	1.0	1.0	1.0	5.0	10.0	
定容说明及说明	加入内标后定容至 1.0ml 上机	加入内标后定容至 1.0ml 上机	加入内标后定容至 1.0ml 上机	取 950μL 样品，加入 50μL 内标后混匀上机。	取 950μL 样品，加入 50μL 内标后混匀上机。	
理论上机浓度 (ng/mL)	20.0	50.0	100.0	50.0	100.0	

样品前处理、及仪器测定条件按照相应方法中的介绍进行操作（详见后面章节）。最终样品按照内标标准曲线法进行定量。超出线性范围的样品按一定比例稀释后再进行分析。

## 2. 有证标准物质的分析

项目组提供 1 个有证标准物质，用于考察方法的准确性。每个样品按照提供的分析方法重复分析 2 次，并给出数据。具体要求见下表。

样品名称	检测内容	前处理方法	样品净化	取样量(g)	检测方法	备注
样品 3 (土壤)	16 种多环芳烃	土壤质量多环芳烃的测定	根据样品提取液情况可选用 SEP 小柱净化	1.0 (最终定容 1.0ml) 再稀释 5 倍进样	土壤质量多环芳烃的测定 GC-MS	CRM172(萘、蒽、蒽烯、芴、菲、葱、荧蒹、芘、苯并[a]葱、屈、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]葱、苯并[g,h,i]芘)

## 3. 标准溶液

项目组提供各实验室用于前期方法开发及研究用的标准溶液 6 只。样品最终检测分析时请各参与协作验证的实验室采用自己的有证标准物质进行定量分析。

提供的标准溶液为：16 种多环芳烃（萘、蒽、蒽烯、芴、菲、葱、荧蒹、芘、苯并[a]葱、屈、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]葱、苯并[g,h,i]芘）混合标准溶液浓度为：10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。使用前建议稀释为 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

## 4. 替代物及内标物

### ① 替代物：

16 种多环芳烃分析时推荐采用的替代物为：d8-萘、d10-蒽、d12-屈、d14-二苯并(a,h)葱。提供的混合替代物溶液浓度为：5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。使用前建议稀释为 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

### ② 内标物：

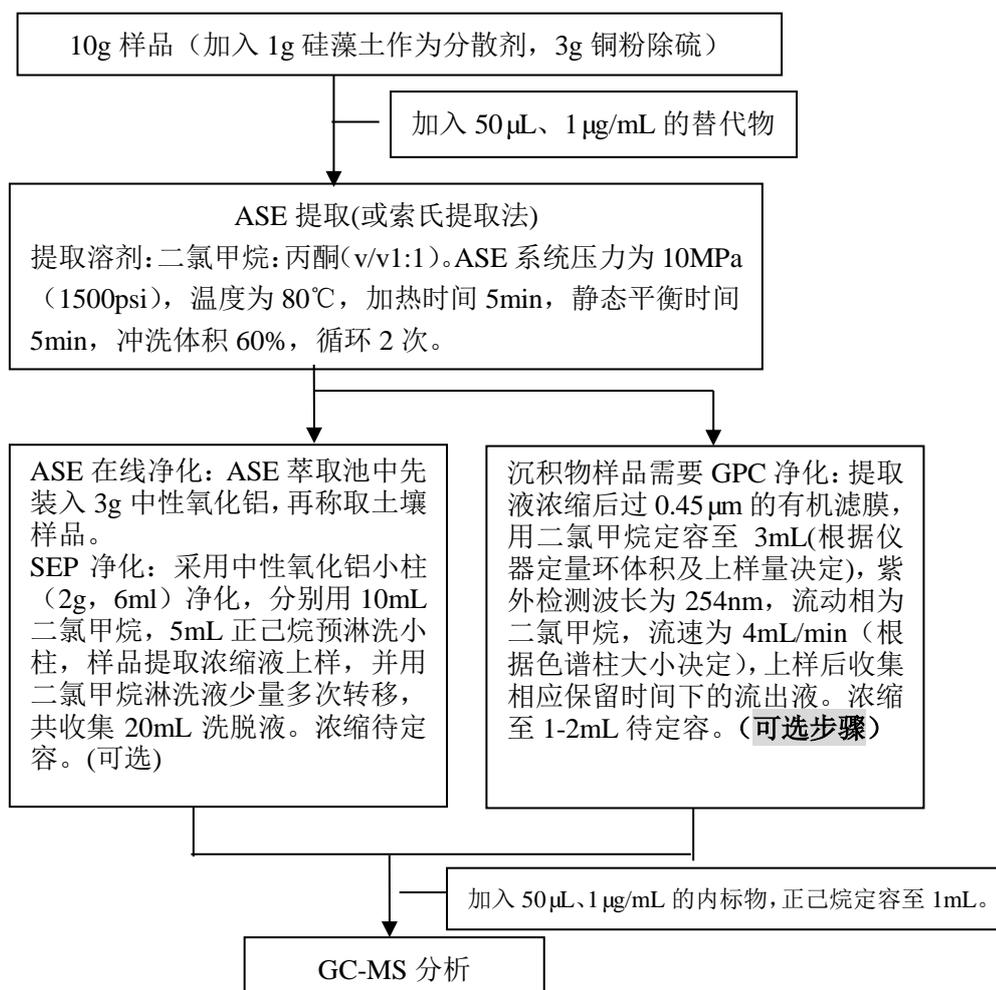
16 种多环芳烃分析时推荐采用的替代物为：d10-葱、d12-芘。提供的混合内标物溶液浓度为：1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

## 5. 标准曲线的配置

16 种 PAHs 分析时：系列浓度例如：2.0, 5.0, 10.0, 40.0, 80.0, 100.0, 200.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。同时，向每个点中加入各 50 $\mu\text{L}$  内标及替代物，使其浓度为 50ng/mL。

## (二) 方法流程及简介

### 1. 土壤质量 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法 流程图:



注: 中性氧化铝填料 (100-200) 目, 提前需要在 450 $^{\circ}$ C 烘 4 小时, 干燥器中保存待用。

参考仪器参数：

气相色谱-质谱（GC-MS）

色谱柱：DB-5MS 毛细管色谱柱(30m×0.25mm×0.25μm)

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。分析时长共 40min。进样口温度为 280℃，载气为氦气，柱流速 1.5ml/min。进样体积 1.0μL，不分流进样。

离子源温度 220℃，传输线温度 280℃，电离源为电子轰击电离（EI），电离电压为 70eV，倍增器电压 1830V。16 种 PAHs 的质谱参数见表 2。

表 2. 16 种 PAHs 的质谱参数

分组	化合物	时间窗口	保留时间 (min)	定量离子	定性离子
1	Naphthalene (萘) a	6.3-7.8	6.50	128	129,102
2	Acenaphthylene (芴烯) a	7.8-9.76	8.98	152	151,153
	Acenaphthene(芴)a		9.26	153	152,154
3	Fluorene (芴)a	9.76-11.00	10.09	166	165,167
4	Phenanthrene (菲)a	11.00-12.8	11.64	178	176,152
	Anthracene (蒽)a		11.72	178	176,152
5	Fluoranthene (荧蒽)a	12.8-16.00	13.62	202	200,203
	Pyrene (芘)a		14.07	202	200,203
6	Benzo[a]anthracene (苯并[a]蒽)a	16.00-20.40	17.64	228	226,229
	Chrysene (屈)		17.76	228	226,229
7	Benzo[b]fluoranthene (苯并[b]荧蒽)b	20.40-27.20	22.21	252	250,126
	Benzo[k]fluoranthene (苯并[k]荧蒽)b		22.35	252	250,126
	Benzo[a]pyrene (苯并[a]芘)b		23.69	252	250,126
8	Indeno[1,2,3-cd]pyrene (茚并[1,2,3-cd]芘)b	27.20-35.00	29.11	276	274,138
	Dibenzo[a,h]anthracene (二苯并[a,h]蒽)b		29.40	278	276,139
	Benzo[ghi]perylene (苯并[g,h,i]芘)b		30.41	276	274,138
1	d <sub>8</sub> -Naphthalene(d <sub>8</sub> -萘) <sup>a</sup>	6.3-7.8	6.45	136	137,108
2	d <sub>10</sub> -Acenaphthene(d <sub>10</sub> -芴) <sup>a</sup>	7.8-9.76	9.21	162	160,164
6	d <sub>12</sub> -Chrysene(d <sub>12</sub> -屈) <sup>a</sup>	16.00-20.40	17.67	240	228,236
8	d <sub>14</sub> -Dibenzo[a,h]anthracene (d <sub>14</sub> -二苯并[a,h]蒽) <sup>a</sup>	27.20-35.00	29.23	292	291,138
4	d <sub>10</sub> -anthracene (d <sub>10</sub> -蒽) <sup>b</sup>	11.00-12.8	11.69	188	160,178
7	d <sub>12</sub> -perylene (d <sub>12</sub> -芘) <sup>b</sup>	20.40-27.20	23.98	264	260,265

a: 替代物； b: 内标

### (三) 其他说明

#### 1. 多环芳烃检测注意事项

部分多环芳烃具有光敏性，分析过程中应注意避光。待分析的样品需保存在棕色进样小瓶中。

试剂——由于环境中普遍存在的萘和菲等化合物，建议试剂使用农残级别的，减少空白污染带来的分析误差。工作标准曲线采用空白土壤基质配置（单点校正时的随标也应用全流程空白配置），减少基质带来的影响。

由于萘等低环数多环芳烃易挥发，在前处理过程中应控制选择蒸发温度不高于 38℃ 左右、真空度不低于 500mbar，氮气浓缩时的气流也不易过快。浓缩过程中适量加入环己烷（1~2mL）保证回收率的要求。

#### 2. 质控要求

① 每批次样品应进行全流程试剂空白的测试。

② 空白加标及替代物回收率的控制：

16 种多环芳烃的测定，空白加标及其替代物回收率控制在：

回收率要求：		备注
d8-萘	40-120%	尽量大于 60%，RSD<20%。 旋蒸浓缩太快，氮吹时间过快或长等都会导致回收率过低。如果旋蒸真空度条件达不到要求，可以浓缩前加入一定量的环己烷以便降低溶剂的蒸发速度。同时加大替代物的加入量（如加 100ppb） 试剂空白应尽量避免目标化合物的干扰，使用农残级别的试剂，（个别单位如丙酮达不到要求可根据实际情况选择用，如只用二氯甲烷）
d10-蒽	60-120%	
d12-屈	70-120%	
d14-二苯并[a,h]葱	70-120%	
16 种 PAHs	70-130%	

#### 3. 数据要求

每个样品重复进样多次，以免仪器不稳定造成的误差。积分要求：尽量手动积分，把数据调整到合理范围内。4 组数据的添加回收率的 RSD<20%。

## (四) 报告格式及要求

### 1. 报告内容

#### [1] 原始记录

包括：标准曲线原始数据、标准曲线绘制结果、样品原始数据、样品色谱图（标明化合物出峰顺序）。

提供**原始记录报告**。

#### [2] 前处理方法

请简述样品的前处理方法。

包括：提取方法，提取所用溶剂；净化方法，净化所用试剂，SPE 型号；浓缩方法等。

提供**前处理报告**。

#### [3] 检测结果

包括：样品测试结果（化合物名称及浓度  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、RSD%（注明  $n=?$ ）；其中报告包括**检测报告**，**质控报告**等。

#### 电子版本数据汇总报告格式示例

样品名称	测定项目	样品含量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	加标浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	D1		D2		D3		D4		S (标准偏差)	平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
				测量值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率%								
样品 .....	$\alpha$ -六六六												
	$\beta$ -六六六												
	.....												
	替代物.....												

注：样品含量为样品空白测试值，测量值为加标后的测定值，回收率需减去空白值计算。同时给出替代物的加标回收率。

#### [4] 实验说明

**仪器分析报告**包括：仪器型号（GC-ECD、GC-MS）、色谱柱型号、分离条件。实验人员等。

### 2. 发报告时间及形式

**2013年12月31**日前将加盖单位公章的报告单寄出(地址：国家地址实验测试中心，百万庄大街26号，邮编100037，接收人佟玲)，同时将**电子版报告**发送至：[winter\\_tl@sina.com](mailto:winter_tl@sina.com)。