

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 805—2016

土壤和沉积物 多环芳烃的测定

气相色谱-质谱法

Soil and sediment—Determination of polycyclic aromatic hydrocarbon
by gas chromatography—mass spectrometry method

2016-06-24 发布

2016-08-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公告

2016年 第47号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范环境监测工作，现批准《土壤电导率的测定 电极法》等六项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《土壤 电导率的测定 电极法》（HJ 802—2016）；
- 二、《土壤和沉积物 12种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》（HJ 803—2016）；
- 三、《土壤 8种有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 804—2016）；
- 四、《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 805—2016）；
- 五、《水质 丙烯腈和丙烯醛的测定 吹扫捕集/气相色谱法》（HJ 806—2016）；
- 六、《水质 钼和钛的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 807—2016）。

以上标准自2016年8月1日起实施，由中国环境出版社出版，标准内容可在环境保护部网站（kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/）查询。

特此公告。

环境保护部
2016年6月24日

目 次

前 言.....	iv
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	5
8 结果计算与表示.....	7
9 精密度和准确度.....	8
10 质量保证和质量控制.....	8
11 废物处理.....	9
12 注意事项.....	9
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....	10
附录 B（资料性附录） 目标化合物的测定参考参数.....	11
附录 C（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	12

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中多环芳烃的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中 16 种多环芳烃的气相色谱-质谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：河南省环境监测中心。

本标准验证单位：河南省环境科学研究院、新乡市环境监测站、郑州市环境监测站、开封市环境监测站、中国地质科学院水文地质环境地质研究所、河南省环境监测中心。

本标准环境保护部 2016 年 6 月 24 日批准。

本标准自 2016 年 8 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

警告：实验中所用有机溶剂和标准物质为有毒有害物质，标准溶液配制及样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应按规定佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中多环芳烃的气相色谱-质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中 16 种多环芳烃的测定，目标物包括：萘、芘烯、芘、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、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]花和茚并[1,2,3-c,d]芘。

当取样量为 20.0 g，浓缩后定容体积为 1.0 ml 时，采用全扫描方式测定，目标物的方法检出限为 0.08~0.17 mg/kg，测定下限为 0.32~0.68 mg/kg。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 783 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法

3 方法原理

土壤或沉积物中的多环芳烃采用适合的萃取方法（索氏提取、加压流体萃取等）提取，根据样品基体干扰情况选择合适的净化方法（铜粉脱硫、硅胶层析柱、硅酸镁小柱或凝胶渗透色谱）对提取液净化、浓缩、定容，经气相色谱分离、质谱检测。通过与标准物质质谱图、保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比较进行定性，内标法定量。

4 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。实验用水为新制备的超纯水或蒸馏水。

4.1 丙酮 (C₃H₆O)：农残级。

4.2 正己烷 (C₆H₁₄)：农残级。

4.3 二氯甲烷 (CH₂Cl₂)：农残级。

4.4 乙酸乙酯 (C₄H₈O₂)：农残级。

4.5 戊烷 (C₅H₁₂)：农残级。

4.6 环己烷 (C₆H₁₂)：农残级。

4.7 丙酮-正己烷混合溶剂：1+1。

用正己烷(4.2)和丙酮(4.1)按1:1体积比混合。

4.8 二氯甲烷-戊烷混合溶剂: 2+3

用二氯甲烷(4.3)和戊烷(4.5)按2:3体积比混合。

4.9 二氯甲烷-正己烷混合溶剂: 1+9

用二氯甲烷(4.3)和正己烷(4.2)按1:9体积比混合。

4.10 凝胶渗透色谱流动相: 乙酸乙酯(4.4)-环己烷(4.6)混合溶剂(1+1), 或按仪器说明书配制其他溶剂体系。

4.11 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{ g/ml}$, 优级纯。

4.12 硝酸溶液: 1+1 (V/V), 用硝酸(4.11)配制。

4.13 铜粉(Cu): 纯度为99.5%

使用前用硝酸溶液(4.12)去除铜粉表面的氧化物, 用实验用水冲洗除酸, 并用丙酮(4.1)清洗后, 用氮气吹干待用, 每次临用前处理, 保持铜粉表面光亮。

4.14 多环芳烃标准贮备液: $\rho=1\ 000\sim 5\ 000\text{ mg/L}$, 市售有证标准溶液。

4.15 多环芳烃标准中间液: $\rho=200\sim 500\ \mu\text{g/ml}$

用丙酮-正己烷混合溶剂(4.7)稀释多环芳烃标准贮备液(4.14)。

4.16 内标贮备液: $\rho=5\ 000\text{ mg/L}$

萘-d₈、芘-d₁₀、菲-d₁₀、蒽-d₁₂和茚-d₁₂, 市售有证标准溶液。亦可选用其他性质相近的半挥发性有机物做内标。

4.17 内标中间液: $\rho=200\sim 400\ \mu\text{g/ml}$

用丙酮-正己烷混合溶剂(4.7)稀释内标贮备液(4.16)。

4.18 替代物贮备液: $\rho=2\ 000\sim 4\ 000\text{ mg/L}$, 市售有证标准溶液。

2-氟联苯和对三联苯-d₁₄; 亦可选用氘代多环芳烃做替代物。

4.19 替代物中间液: $\rho=500\ \mu\text{g/ml}$

用丙酮-正己烷混合溶剂(4.7)稀释替代物贮备液(4.18)。

4.20 十氟三苯基膦(DFTPP): $\rho=50\text{ mg/L}$, 市售标准溶液。亦可采购较高浓度DFTPP标准溶液, 用二氯甲烷(4.3)稀释成50 mg/L。

4.21 凝胶渗透色谱校准溶液: 含有玉米油(25 mg/ml)、邻苯二甲酸二(2-二乙基己基)酯(1 mg/ml)、甲氧滴滴涕(200 mg/L)、茚(20 mg/L)和硫(80 mg/L)的混合溶液。市售。

4.22 干燥剂: 优级纯无水硫酸钠(Na₂SO₄)或粒状硅藻土。

置于马弗炉中400℃烘4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中密封, 于干燥器中保存。

4.23 硅胶吸附剂: 75 μm(200目)~150 μm(100目)

置于表面皿中, 以铝箔或锡纸轻覆, 130℃活化至少16 h, 取出放入干燥器中冷却、待用。临用前活化。

4.24 玻璃层析柱: 内径20 mm左右, 长10~20 cm, 具聚四氟乙烯活塞。

4.25 硅酸镁净化小柱: 填料为硅酸镁, 1 000 mg, 柱体积为6 ml。

4.26 石英砂: 150 μm(100目)~830 μm(20目)

置于马弗炉中400℃烘4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中密封保存。

4.27 玻璃棉或玻璃纤维滤膜: 使用前用二氯甲烷(4.3)浸洗, 待二氯甲烷(4.3)挥发干后, 贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

4.28 载气: 高纯氮气, 纯度为99.999%以上。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱/质谱仪: 电子轰击(EI)电离源。

- 5.2 色谱柱：石英毛细管柱，长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm ，固定相为 5%-苯基-甲基聚硅氧烷，或其他等效的毛细管色谱柱。
- 5.3 提取装置：索氏提取或加压流体萃取仪等性能相当的设备。
- 5.4 凝胶渗透色谱仪（GPC）：具 254 nm 固定波长紫外检测器，填充凝胶填料的净化柱。
- 5.5 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹仪或其他同等性能的设备。
- 5.6 真空冷冻干燥仪：空载真空度达 13 Pa 以下。
- 5.7 固相萃取装置。
- 5.8 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集与保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存，沉积物样品按照 GB 17378.3 的相关要求采集和保存。样品应于洁净的磨口棕色玻璃瓶中保存。运输过程中应密封、避光、4℃以下冷藏。若不能及时分析，应于 4℃以下冷藏、避光、密封保存，保存时间为 10 d。

6.2 水分的测定

土壤样品干物质含量测定按照 HJ 613 执行，沉积物样品含水率测定按照 GB 17378.5 执行。

6.3 试样的制备

6.3.1 样品准备

将所采土壤或沉积物样品置于搪瓷或玻璃托盘中，除去枝棒、叶片、石子等异物，充分混匀。称取 20 g（精确至 0.01 g）新鲜样品进行脱水，加入适量无水硫酸钠（4.22），搅拌均匀，研磨成细粒状。如果使用加压流体萃取，则用粒状硅藻土（4.22）代替无水硫酸钠（4.22）脱水研磨。

注 1：也可采用真空冷冻干燥仪（5.6）对样品进行脱水，将冷冻后的样品进行充分研磨、均化成 1 mm 左右的细小颗粒。

详细步骤按照 HJ 783 执行。

6.3.2 提取

6.3.2.1 提取方法可选择索氏提取、加压流体萃取等方法。

索氏提取：在制备好的土壤或沉积物样品中加入 80.0 μl 替代物中间液（4.19），将全部样品小心转入纸质套筒中，将纸质套筒置于索氏提取器回流管中，在圆底溶剂瓶中加入 100 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（4.7），提取 16~18 h，回流速度控制在每小时 4~6 次。收集提取液。

加压流体萃取按照 HJ 783 执行。

6.3.2.2 如果提取液（6.3.2.1）存在明显水分，需要过滤和脱水。在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜（4.27），加入约 5 g 无水硫酸钠（4.22），将提取液过滤至浓缩器皿中。再用少量丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）洗涤提取容器 3 次，洗涤液并入漏斗中过滤，最后再用少量丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）冲洗漏斗，全部收集至浓缩器皿中，待浓缩。

6.3.3 浓缩

浓缩方法推荐使用以下两种方式。

6.3.3.1 氮吹浓缩

开启氮气至溶剂表面有气流波动（避免形成气涡）为宜，用正己烷（4.2）多次洗涤氮吹过程中已露出的浓缩器管壁。若不需净化，直接浓缩至约 0.5 ml，加入适量内标中间液（4.17）使其内标浓度和

校准曲线中内标浓度保持一致，并用丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）定容至 1.0 ml，待测。

若需净化，直接将提取液（6.3.2）浓缩至约 2 ml。当选用凝胶渗透色谱法时，继续加入约 5 ml 凝胶渗透色谱流动相（4.10）进行溶剂转换，再浓缩至约 2 ml，待净化；当选用硅胶层析柱净化时，继续加入约 4 ml 环己烷（4.6）进行溶剂转换，再浓缩至约 2 ml，待净化；当选用硅酸镁净化小柱净化时，直接按照不需净化的相同步骤浓缩至约 2 ml，待净化。

6.3.3.2 旋转蒸发浓缩

根据仪器说明书设定加热温度条件，若不需净化，将提取液浓缩至约 2 ml，用一次性滴管将浓缩液转移至具刻度浓缩器皿，并用少量丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）将旋转蒸发瓶底部冲洗 2 次，合并全部的浓缩液，再用氮吹浓缩至约 0.5 ml，加入适量内标中间液（4.17）使其内标浓度和校准曲线中内标浓度保持一致，并用丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）定容至 1.0 ml，待测。

若需净化，直接将提取液（6.3.2）浓缩至约 2 ml，并全量转移至具刻度浓缩器皿。当选用凝胶渗透色谱法时，继续加入约 5 ml 凝胶渗透色谱流动相（4.10）进行溶剂转换，再浓缩至约 2 ml，待净化；当选用硅胶层析柱净化时，继续加入约 4 ml 环己烷（4.6）进行溶剂转换，再浓缩至约 2 ml，待净化；当选用硅酸镁净化小柱净化时，直接按照不需净化的相同步骤浓缩至约 2 ml，待净化。

6.3.4 脱硫

浓缩后的提取液（6.3.3）颜色较深时，须进行脱硫。在制备好的硅胶层析柱或活化后的固相萃取柱上端加入约 2 g 铜粉（4.13），待净化（6.3.5.1 或 6.3.5.2），使提取液（6.3.3）浸润在柱上端的铜粉中进行脱硫。

若使用凝胶渗透色谱净化（6.3.5.3），可省略脱硫步骤。

6.3.5 净化

本方法推荐使用硅胶层析柱、硅酸镁净化小柱和凝胶渗透色谱 3 种净化方式。

6.3.5.1 硅胶层析柱净化

(1) 硅胶层析柱制备

在玻璃层析柱（4.24）底部填入玻璃棉（4.27），依次加入约 1.5 cm 厚的无水硫酸钠（4.22）和 10 g 硅胶吸附剂（4.23），轻敲层析柱壁，使硅胶吸附剂（4.23）填充均匀。在硅胶吸附剂上端加入约 1.5 cm 厚的无水硫酸钠（4.22）。加入适量二氯甲烷（4.3）淋洗，轻敲层析柱壁，赶出气泡，使硅胶填实，保持填料充满二氯甲烷（4.3），关闭活塞，浸泡填料至少 10 min，放出二氯甲烷（4.3），继续慢慢加入正己烷（4.2）30~60 ml 淋洗，当上端无水硫酸钠层恰好暴露于空气之前，关闭活塞待用。

(2) 净化

用 40 ml 戊烷（4.5）预淋洗制备好的硅胶层析柱，淋洗速度控制在 2 ml/min，在上端无水硫酸钠（4.22）或脱硫铜粉（4.13）层暴露于空气之前，关闭层析柱活塞，弃去淋洗液。将浓缩后的提取液（6.3.3）转至硅胶层析柱，用 2 ml 环己烷（4.6）分 3 次清洗浓缩器，全部移入层析柱（若须脱硫，应将此溶液浸没在铜粉中约 5 分钟），打开活塞，缓缓加入 25 ml 戊烷（4.5）洗脱，弃去此部分戊烷淋洗液。

另用 25 ml 二氯甲烷-戊烷混合溶剂（4.8）洗脱，并全部收集此洗脱液，待再次浓缩（6.3.6）。

6.3.5.2 硅酸镁净化小柱

将硅酸镁净化小柱（4.25）固定在固相萃取装置（5.7）上，用 4 ml 二氯甲烷（4.3）淋洗净化小柱，加入 5 ml 正己烷（4.2）待柱充满后关闭流速控制阀浸润 5 min，缓慢打开控制阀，继续加入 5 ml 正己烷（4.2），在填料暴露于空气之前，关闭控制阀，弃去流出液。将浓缩后的提取液（6.3.3）转移至小柱中，用 2 ml 正己烷（4.2）分三次洗涤浓缩器皿，洗液全部转入小柱中（若须脱硫，应将此溶液浸没在铜粉中约 5 min）。缓慢打开控制阀，在填料或铜粉暴露于空气之前关闭控制阀，加入 5 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶剂（4.9）进行洗脱，缓慢打开控制阀待洗脱液浸满净化柱后关闭控制阀，浸润 2 min，缓缓打开控制阀，继续加入 5 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶剂（4.9），并收集全部洗脱液，待再次浓缩（6.3.6）。

6.3.5.3 凝胶渗透色谱净化

(1) 凝胶渗透色谱柱的校准

按照仪器说明书对凝胶渗透色谱（GPC）柱进行校准，GPC 校准液（4.21）得到的色谱峰应满足以下条件：所有峰形均匀对称；玉米油和邻苯二甲酸二（2-二乙基己基）酯的色谱峰之间分辨率大于 85%；邻苯二甲酸二（2-二乙基己基）酯和甲氧滴滴涕的色谱峰之间分辨率大于 85%；甲氧滴滴涕和芘的色谱峰之间分辨率大于 85%；芘和硫的色谱峰不能饱和，基线分离大于 90%。

多环芳烃的收集时间限定在玉米油出峰后至硫出峰前，芘的色谱峰出现后，立即停止收集。

(2) 净化

配制一个校准曲线中间点浓度的多环芳烃混合标准溶液，按照校准时确定的收集时间，将混合标准溶液全部通过净化柱，根据多环芳烃混合标准溶液出峰时间，再次调整收集时间。按照调整后的收集时间，再次将该中间点浓度的混合标准溶液通过净化柱，测定其回收率，当目标物（除蒎烯外）回收率均大于 90%时，即可按此条件净化样品，否则需继续调整。

将浓缩后的提取液（6.3.3），用 GPC 的流动相（4.10）定容至 GPC 定量环需要的体积，按照确定后的净化条件自动净化、收集流出液，待再次浓缩（6.3.6）。

6.3.6 浓缩、加内标

净化后的试液（6.3.5）再次按照氮吹浓缩或旋转蒸发浓缩（6.3.3）的步骤进行浓缩、加入适量内标中间液（4.17），并定容至 1.0 ml，混匀后转移至 2 ml 样品瓶中，待测。

6.4 空白试样的制备

用石英砂（4.26）代替实际样品，按照与试样的制备（6.3）相同步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：280℃，不分流，或分流进样（样品浓度较高或仪器灵敏度足够时）；

进样量：1.0 μl，柱流量：1.0 ml/min（恒流）；

柱温：80℃保持 2 min；以 20℃/min 速率升至 180℃，保持 5 min；再以 10℃/min 速率升至 290℃，保持 5 min。

7.1.2 质谱参考条件

电子轰击源（EI）；

离子源温度：230℃；

离子化能量：70 eV；

接口温度：280℃；

四级杆温度：150℃；

质量扫描范围：45~450 u；

溶剂延迟时间：5 min；

扫描模式：全扫描 Scan 或选择离子模式（SIM）模式。

7.2 校准

7.2.1 质谱性能检查

每次分析前，应进行质谱自动调谐，再将气相色谱和质谱仪设定至分析方法要求的仪器条件，并处于待机状态，通过气相色谱进样口直接注入 1.0 μl 十氟三苯基膦（DFTPP）（4.20），运行方法，得到十

氟三苯基磷质谱图，其质量碎片的离子丰度应全部符合表 1 中的要求。否则须清洗质谱仪离子源。

表 1 十氟三苯基磷 (DFTPP) 关键离子及离子丰度评价

质荷比/ (m/z)	相对丰度规范	质荷比/ (m/z)	相对丰度规范
51	198 峰 (基峰) 的 30%~60%	199	198 峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于 198 峰的 1%	442	基峰或大于 198 峰的 40%
198	基峰, 丰度 100%	443	442 峰的 17%~23%

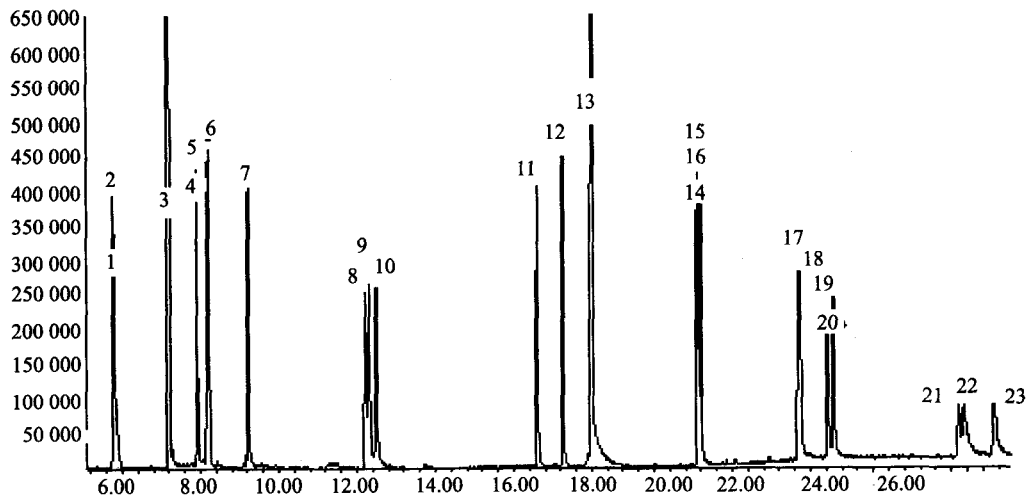
7.2.2 校准曲线的绘制

取 5 个 5 ml 容量瓶, 预先加入 2 ml 丙酮-正己烷混合溶剂 (4.7), 分别移取适量的多环芳烃标准中间液 (4.15)、替代物中间液 (4.19) 和内标中间液 (4.17), 用丙酮-正己烷混合溶剂 (4.7) 定容, 配制至少 5 个浓度点的标准系列, 使得多环芳烃和替代物的质量浓度均分别为 2.0 μg/ml、5.0 μg/ml、10.0 μg/ml、20.0 μg/ml、40.0 μg/ml, 内标质量浓度均为 20.0 μg/ml。也可根据仪器灵敏度或目标物浓度配制其他浓度水平的标准系列。

按照仪器参考条件 (7.1), 从低浓度到高浓度依次进样分析。以目标化合物浓度和内标化合物浓度比值为横坐标; 以目标化合物定量离子响应值和内标化合物定量离子响应值的比值, 与内标化合物质量浓度的乘积为纵坐标, 绘制校准曲线。

7.2.3 标准样品的色谱图

图 1 为在本标准推荐的仪器参考条件下, 目标物的总离子流色谱图。



- 1. 萘-d₈ (内标 1); 2. 萘; 3. 2-氟联苯 (替代物 1); 4. 芴烯; 5. 芴烯-d₁₀ (内标 2); 6. 芴; 7. 苊;
- 8. 菲-d₁₀ (内标 3); 9. 菲; 10. 蒽; 11. 荧蒽; 12. 苝; 13. 对三联苯-d₁₄ (替代物 2); 14. 苯并[a]蒽;
- 15. 蒾-d₁₂ (内标 4); 16. 蒾; 17. 苯并[b]荧蒽; 18. 苯并[k]荧蒽; 19. 苯并[a]苝; 20. 苝-d₁₂ (内标 5);
- 21. 茚并[1,2,3-c,d]苝; 22. 二苯并[a,h]蒽; 23. 苯并[g,h,i]苝

图 1 16 种多环芳烃的质谱总离子流谱图

7.3 试样的测定

将待测的试样 (6.3.3 或 6.3.6) 按照与绘制校准曲线 (7.2.2) 相同的仪器分析条件进行测定。

7.4 空白试验

将空白试样（6.4）按照与试样的测定（7.3）相同的仪器分析条件进行空白试样的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

通过样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度等信息比较，对目标物进行定性。应多次分析标准溶液得到目标物的保留时间均值，以平均保留时间±3倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标物的保留时间应在其范围内。

目标物标准质谱图中相对丰度高于30%的所有离子应在样品质谱图中存在，样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子的相对丰度偏差要在±30%之内。一些特殊的离子如分子离子峰，即使其相对丰度低于30%，也应该作为判别化合物的依据。如果实际样品存在明显的背景干扰，比较时应扣除背景影响。

8.2 定量分析

在对目标物定性判断的基础上，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，可使用辅助离子定量。定量离子、辅助离子参见附录B。

8.3 结果计算

8.3.1 平均相对响应因子（ \overline{RRF} ）的计算

标准系列第*i*点中目标化合物的相对响应因子（ RRF_i ），按照式（1）计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中： RRF_i ——标准系列中第*i*点目标化合物的相对响应因子；

A_i ——标准系列中第*i*点目标化合物定量离子的响应值；

A_{ISi} ——标准系列中第*i*点与目标化合物相对应内标定量离子的响应值；

ρ_{ISi} ——标准系列中内标物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

ρ_i ——标准系列中第*i*点目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ 。

校准曲线中目标化合物的平均相对响应因子 \overline{RRF} ，按照式（2）计算。

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

式中： \overline{RRF} ——校准曲线中目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第*i*点目标化合物的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

8.3.2 土壤样品的结果计算

土壤样品中的目标化合物含量 w ，按照式（3）计算。

$$w = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m \times W_{dm}} \quad (3)$$

式中： w ——样品中的目标物含量， mg/kg ；

A_x ——试样中目标化合物定量离子的峰面积；

A_{IS} ——试样中内标化合物定量离子的峰面积；

ρ_{IS} ——试样中内标的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

$\overline{\text{RRF}}$ ——校准曲线中目标化合物的平均相对响应因子；

V_x ——试样的定容体积， ml ；

M ——样品的称取量， g ；

W_{dm} ——样品干物质含量， $\%$ 。

8.3.3 沉积物样品的结果计算

沉积物样品中的目标化合物含量 w ，按照式（4）计算。

$$w = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{\text{RRF}} \times m \times (1 - W)} \quad (4)$$

式中： w ——样品中的目标物含量， mg/kg ；

A_x ——测试液中目标化合物定量离子的峰面积；

A_{IS} ——测试液中内标化合物定量离子的峰面积；

ρ_{IS} ——测试液中内标的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

$\overline{\text{RRF}}$ ——校准曲线的平均相对响应因子；

V_x ——浓缩定容体积， ml ；

m ——样品量， g ；

W ——样品的含水率， $\%$ 。

8.4 结果表示

当测定结果小于 1 mg/kg 时，小数位数的保留与方法检出限一致；当测定结果大于或等于 1 mg/kg 时，结果最多保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6 家实验室分别对加标浓度为 0.25 mg/kg 、 0.50 mg/kg 和 1.00 mg/kg 的 16 种多环芳烃混合标准统一样品进行了测定。实验室内相对偏差分别为 $4.0\% \sim 23\%$ 、 $5.0\% \sim 32\%$ 和 $4.0\% \sim 22\%$ ；实验室间相对偏差分别为 $11\% \sim 38\%$ 、 $9\% \sim 27\%$ 和 $9\% \sim 32\%$ ；重复性限分别为 $0.04 \sim 0.08 \text{ mg/kg}$ 、 $0.12 \sim 0.24 \text{ mg/kg}$ 和 $0.21 \sim 0.38 \text{ mg/kg}$ ；再现性限分别为 $0.05 \sim 0.24 \text{ mg/kg}$ 、 $0.19 \sim 0.38 \text{ mg/kg}$ 和 $0.35 \sim 0.84 \text{ mg/kg}$ 。

9.2 准确度

6 家实验室分别对 20 g 两种实际土壤样品和一种沉积物样品进行了加标回收率测定，加标浓度为 1.00 mg/kg 。加标回收率平均值范围分别为：土壤 $60\% \sim 104\%$ ，沉积物 $63\% \sim 107\%$ 。土壤和沉积物加标回收率最终值分别为： $60\% \pm 26\% \sim 104\% \pm 44\%$ 、 $63\% \pm 22\% \sim 107\% \pm 20\%$ 。

精密度和准确度数据详见附录 C。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每批样品（不超过 20 个样品）须做一个空白试验，测定结果中目标物浓度不应超过方法检出限。

否则，应检查试剂空白、仪器系统以及前处理过程。

10.2 校准曲线

校准曲线中目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应小于或等于 20%。否则，说明进样口或色谱柱存在干扰，应进行必要的维护。

连续分析时，每 24 h 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，须重新绘制校准曲线。

10.3 平行样品

每批样品（最多 20 个样品）应分析 1 对平行样，平行样测定结果相对偏差应小于 30%。

10.4 基体加标

每批样品（最多 20 个样品）应分析 1 对基体加标样品。土壤和沉积物加标样品回收率控制范围为 40%~150%。

10.5 替代物的回收率

实验室应建立替代物加标回收控制图，按同一批样品（20~30 个样品）进行统计，剔除离群值，计算替代物的平均回收率 \bar{p} 及相对标准偏差 s ，实验室该方法替代物回收率应控制在 $\bar{p} \pm 3s$ 内。

11 废物处理

试验中产生的所有废液和废物（包括检测后的残液）应置于密闭容器中保存，委托有资质的单位处理。

12 注意事项

质谱的选择离子检测通常较全扫描灵敏度高。由于选择离子检测方法提供的质谱信息较少，所选择的离子组通常情况下存在较多干扰，其定性的可信度比较低，检测结果存在一定风险；因此，本方法建议，仅当个别目标物（如苯并[a]芘、苯并[g,h,i]芘等）质谱全扫描检测方式的检出限不能满足需求时，并在确保试剂空白、仪器系统空白和空白实验样品对目标物选择离子干扰足够低时，方可采用选择离子检测方法进行定性、定量分析。

附 录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了方法目标物的检出限和测定下限。

表 A.1 方法检出限和测定下限

单位: mg/kg

序号	化合物	全扫描检测方法	
		检出限	测定下限
1	萘	0.09	0.36
2	芴烯	0.09	0.36
3	芴	0.12	0.48
4	芘	0.08	0.32
5	菲	0.10	0.40
6	蒽	0.12	0.48
7	荧蒽	0.14	0.56
8	芘	0.13	0.52
9	苯并[a]蒽	0.12	0.48
10	蒾	0.14	0.56
11	苯并[b]荧蒽	0.17	0.68
12	苯并[k]荧蒽	0.11	0.44
13	苯并[a]芘	0.17	0.68
14	茚并[1,2,3-c,d]芘	0.13	0.52
15	二苯并[a,h]蒽	0.13	0.52
16	苯并[g,h,i]芘	0.12	0.48

注: 前处理方式为 20 g 空白样品, 提取方法加压流体萃取, 浓缩为旋转蒸发和氮吹浓缩, 净化为凝胶渗透色谱。

附 录 B
(资料性附录)
目标化合物的测定参考参数

表 B.1 给出了目标化合物、内标、替代物的化学文摘登记号 CAS、定量离子和辅助离子。

表 B.1 目标化合物的测定参考参数

编号	名称	CAS	定量离子 (m/z)	辅助离子 (m/z)
1	萘- d_8 (内标 1)		136	108、154
2	萘	91-20-3	128	127、129
3	2-氟联苯 (替代物)	321-60-8	172	171 170
4	萘烯	208-96-8	152	151、153
5	萘烯- d_{10} (内标 2)		162	167、160、163
6	萘	83-32-9	154	153、152
7	芴	86-73-7	166	165、167
8	菲- d_{10} (内标 3)		188	189、160、94
9	菲	85-01-8	178	179、176
10	蒽	120-12-7	178	179、176
11	荧蒽	206-44-0	202	200、203、101、100
12	芘	129-00-0	202	200、203、101、100
13	4,4'-三联苯- d_{14} (替代物)	1718-51-0	244	245 243
14	苯并[a]蒽	56-55-3	228	226、229、114、113
15	蒽- d_{12} (内标 4)		240	236、238、241
16	蒽	218-01-9	228	226、229、114、113
17	苯并[b]荧蒽	205-99-2	252	253、250、251
18	苯并[k]荧蒽	207-08-9	252	253、250、251
19	苯并[a]芘	50-32-8	252	253、250、251
20	菲- d_{12} (内标 5)		264	260、265、263
21	茚并[1,2,3- <i>c,d</i>]芘	193-39-5	276	277、275、274
22	二苯并[a,h]蒽	53-70-3	278	276、279、138
23	苯并[g,h,i]芘	191-24-2	276	275、274、138

附 录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 C.1、表 C.2 给出了方法的精密度、准确度汇总数据。

表 C.1 方法的精密度汇总

化合物名称	加标水平/ (mg/kg)	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> / (mg/kg)	再现性限 <i>R</i> / (mg/kg)
萘	0.25	6.0~13	14	0.04	0.06
	0.50	12~29	12	0.19	0.21
	1.00	14~22	17	0.31	0.39
2-氟联苯 (替代物)	0.25	9.0~19	38	0.10	0.26
	0.50	7.0~29	25	0.22	0.39
	1.00	5.0~21	15	0.28	0.46
苊	0.25	6.0~19	22	0.04	0.09
	0.50	6.0~16	20	0.12	0.20
	1.00	11~21	18	0.30	0.40
二氢苊	0.25	6.0~15	15	0.05	0.07
	0.50	10~32	12	0.17	0.19
	1.00	7.0~10	16	0.25	0.40
芴	0.25	6.0~15	38	0.04	0.18
	0.50	8.0~25	15	0.14	0.21
	1.00	7.0~12	17	0.20	0.43
菲	0.25	7.0~16	37	0.07	0.23
	0.50	11~25	23	0.23	0.35
	1.00	7.0~12	19	0.22	0.45
蒽	0.25	7.0~17	30	0.06	0.20
	0.50	10~28	23	0.23	0.34
	1.00	8.0~16	22	0.27	0.54
荧蒽	0.25	5.0~18	34	0.07	0.23
	0.50	9.0~27	18	0.23	0.28
	1.00	8.0~15	9	0.30	0.33
芘	0.25	4.0~17	29	0.06	0.20
	0.50	9.0~28	11	0.16	0.20
	1.00	7.0~19	12	0.29	0.38
4,4'-三联苯-d ₁₄ (替代物)	0.25	9.0~19	36	0.10	0.26
	0.50	7.0~20	20	0.22	0.39
	1.00	5.0~14	16	0.28	0.46
苯并[a]蒽	0.25	6.0~18	20	0.08	0.23
	0.50	8.0~18	9	0.16	0.18
	1.00	9.0~14	15	0.32	0.52
蒎	0.25	10~17	25	0.09	0.21
	0.50	8.0~15	25	0.14	0.23
	1.00	5.0~12	15	0.23	0.45

续表

化合物名称	加标水平/ (mg/kg)	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 / (mg/kg)	再现性限 R / (mg/kg)
苯并[b]荧蒽	0.25	6.0~16	15	0.07	0.10
	0.50	8.0~15	11	0.15	0.19
	1.00	14~18	14	0.38	0.45
苯并[k]荧蒽	0.25	9.0~23	35	0.08	0.22
	0.50	8.0~12	13	0.16	0.22
	1.00	8.0~10	32	0.25	0.76
苯并[a]芘	0.25	9.0~20	11	0.08	0.10
	0.50	13~19	27	0.13	0.24
	1.00	8.0~17	17	0.27	0.37
茚并[1,2,3-c,d]芘	0.25	6.0~23	31	0.06	0.15
	0.50	7.0~15	21	0.15	0.33
	1.00	4.0~13	18	0.34	0.51
二苯并[a,h]蒽	0.25	5.0~17	35	0.08	0.18
	0.50	5.0~13	15	0.14	0.26
	1.00	7.0~12	14	0.28	0.46
苯并[g,h,i]花	0.25	6.0~19	23	0.07	0.11
	0.50	5.0~13	20	0.14	0.25
	1.00	7.0~12	18	0.26	0.45

注：上述数据为 20 g 空白样品，经加压流体萃取，氮吹浓缩，凝胶渗透色谱净化，旋转蒸发和氮吹浓缩前处理步骤后，气相色谱-质谱分析获得。

表 C.2 方法的准确度汇总

化合物名称	样品类型	加标浓度/ (mg/kg)	回收率平均值 范围/%	回收率均值/%	S_p /%	$(\bar{p} \pm 2S_p)$ /%
萘	砂质土	1.00	44~78	62	13	62±26
	耕作土	1.00	44~77	60	13	60±26
	沉积物	1.00	53~81	63	11	63±22
2-氟联苯 (替代物)	砂质土	1.00	63~85	72	9	72±18
	耕作土	1.00	72~114	93	20	93±40
	沉积物	1.00	68~91	79	20	79±20
苊	砂质土	1.00	53~81	64	13	64±26
	耕作土	1.00	44~78	72	11	72±22
	沉积物	1.00	48~87	65	15	65±30
二氢苊	砂质土	1.00	48~80	65	14	65±28
	耕作土	1.00	60~85	72	12	72±24
	沉积物	1.00	53~86	70	9	70±18
芴	砂质土	1.00	48~80	79	21	79±42
	耕作土	1.00	66~92	79	15	79±30
	沉积物	1.00	74~87	79	8	79±16
菲	砂质土	1.00	55~124	91	24	91±48
	耕作土	1.00	62~96	100	14	100±28
	沉积物	1.00	84~122	85	13	85±26
蒽	砂质土	1.00	67~107	81	15	81±30
	耕作土	1.00	88~96	91	4	91±8
	沉积物	1.00	71~100	86	10	86±20
荧蒽	砂质土	1.00	73~101	89	24	89±48
	耕作土	1.00	76~96	102	14	102±28
	沉积物	1.00	58~121	84	11	84±22
芘	砂质土	1.00	56~117	88	22	88±44
	耕作土	1.00	75~111	102	14	102±28
	沉积物	1.00	73~101	82	12	82±24
4,4'-三联苯 d ₁₄ (替代物)	砂质土	1.00	77~93	85	8	85±16
	耕作土	1.00	67~85	76	7	76±14
	沉积物	1.00	65~120	107	10	107±20
苯并[a]蒽	砂质土	1.00	59~125	92	22	92±44
	耕作土	1.00	76~116	103	15	103±30
	沉积物	1.00	78~105	85	10	85±20
蒾	砂质土	1.00	57~118	88	24	88±48
	耕作土	1.00	75~111	101	13	101±26
	沉积物	1.00	79~113	80	15	80±30
苯并[b]荧蒽	砂质土	1.00	59~125	85	25	85±50
	耕作土	1.00	76~116	104	22	104±44
	沉积物	1.00	78~105	86	14	86±28
苯并[k]荧蒽	砂质土	1.00	72~105	92	26	92±52
	耕作土	1.00	71~109	97	15	97±30
	沉积物	1.00	55~123	87	12	87±24
苯并[a]芘	砂质土	1.00	42~81	61	13	61±26
	耕作土	1.00	56~99	80	15	80±30
	沉积物	1.00	60~97	74	15	74±30

续表

化合物名称	样品类型	加标浓度/ (mg/kg)	回收率平均值 范围/%	回收率均值/%	S_p /%	$(\bar{p} \pm 2S_p)$ /%
茚并[1,2,3-c,d]芘	砂质土	1.00	52~143	93	33	93±66
	耕作土	1.00	69~132	98	21	98±42
	沉积物	1.00	68~102	77	18	77±36
二苯并[a,h]蒽	砂质土	1.00	51~122	94	27	94±54
	耕作土	1.00	67~128	97	21	97±42
	沉积物	1.00	70~125	87	15	87±30
苯并[g,h,i]花	砂质土	1.00	49~133	93	33	93±66
	耕作土	1.00	64~118	93	19	93±38
	沉积物	1.00	67~117	85	14	85±28

注：上述数据为 20 g 实际样品，经加压流体萃取，氮吹浓缩，凝胶渗透色谱净化，旋转蒸发和氮吹浓缩前处理步骤后，气相色谱-质谱分析获得。