

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

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2016-06-24发布

2016-08-01实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	3
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.....	9
10 质量保证和质量控制.....	9
11 废物处理.....	9
12 注意事项.....	10
附录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限.....	11
附录 B（资料性附录）目标化合物的测定参考参数.....	12
附录 C（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	13

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、蒽、菲、苊、苊烯、苊蒽、芘、苯并（a）苊、苯并（b）苊、苯并（k）苊、苯并（a）芘、二苯并（a,h）苊、苯并（g,h,i）芘和茚并（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 mg/kg~0.17 mg/kg，测定下限为 0.32 mg/kg~0.68 mg/kg。详见附录 A。

2 规范性引用文件

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

GB 17378.3	海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输
GB 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的分析纯试剂。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： ρ （HNO₃）=1.42 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： ρ =1000 mg/L~5000 mg/L，市售有证标准溶液。

4.15 多环芳烃标准中间液： ρ =200 μ g/ml~500 μ 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： ρ =5000 mg/L

萘-d₈、蒽-d₁₀、菲-d₁₀、蒽-d₁₂和菲-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： ρ =200 μ g/ml~400 μ 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： ρ =2000 mg/L~4000 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： ρ =500 μ 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）： ρ =50 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）、菲（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 μ m（200 目）~150 μ m（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 cm~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，1000 mg，柱体积为 6 ml。

4.26 石英砂：150 μ m（100 目）~830 μ m（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 天。

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 h~18 h，回流速度控制在每小时 4 次~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 ml~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 分钟)。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 (除萘烯外) 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 °C/min 速率升至 180℃，保持 5 min；再以 10 °C/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 °C；

离子化能量：70 eV；

接口温度：280 °C；

四级杆温度：150 °C；

质量扫描范围：45 amu~450 amu；

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，得到十氟三苯基膦质谱图，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 十氟三苯基膦（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

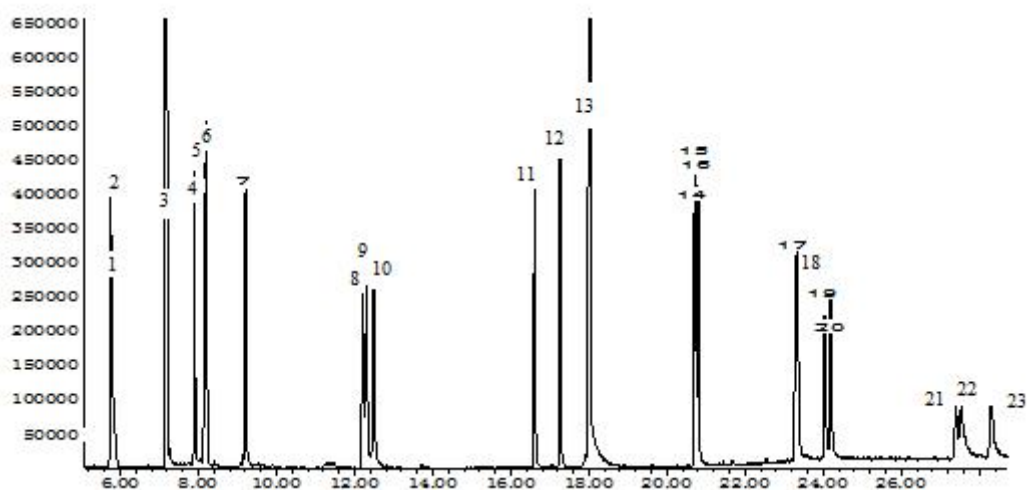
取 5 个 5 ml 容量瓶，预先加入 2 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（4.7），分别移取适量的多环芳烃标准中间液（4.15）、替代物中间液（4.19）和内标中间液（4.17），用丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）定容，配制成至少 5 个浓度点的标准系列，使得多环芳烃和替代物的质量浓度均分别为 2.0 μg/ml、5.0 μg/ml、10.0 μg/ml、20.0 μg/ml、40.0 μg/ml，内标质量浓度均为 20.0 μg/ml。也可根据仪器灵敏度或目标物浓度配制成其他浓度水平的标准系列。

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. 蒽烯; 5. 蒽烯-d₁₀ (内标 2); 6. 蒽; 7. 芴; 8. 菲-d₁₀ (内标 3); 9. 菲; 10. 蒎; 11. 荧蒎; 12. 芘; 13. 对三联苯-d₁₄ (替代物 2); 14. 苯并 (a) 蒎; 15. 屈-d₁₂ (内标 4); 16. 屈; 17. 苯并 (b) 荧蒎; 18. 苯并 (k) 荧蒎; 19. 苯并 (a) 芘; 20. 芘-d₁₂ (内标 5); 21. 茚并 (123-cd) 芘; 22. 二苯并 (a,h) 蒎; 23. 苯并 [g,h,i] 芘

图 1 十六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), 按照公式 (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} , 按照公式 (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 ω (mg/kg), 按照公式 (3) 进行计算。

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

式中: ω —— 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{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 ω (mg/kg), 按照公式 (4) 计算。

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

式中：

ω ——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{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%~23%、5.0%~32% 和 4.0%~22%；实验室间相对偏差分别为 11%~38%、9%~27% 和 9%~32%；重复性限分别为 0.04 mg/kg~0.08 mg/kg、0.12 mg/kg~0.24 mg/kg 和 0.21 mg/kg~0.38 mg/kg；再现性限分别为 0.05 mg/kg~0.24 mg/kg、0.19 mg/kg~0.38 mg/kg 和 0.35 mg/kg~0.84 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%~104%，沉积物 63%~107%。土壤和沉积物加标回收率最终值分别为：60%±26%~104%±44%、63%±22%~107%±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 至 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（ghi）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	萘烯	0.09	0.36
3	芴	0.12	0.48
4	芴	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	蒽	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-cd)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 克空白样品, 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	蔡-d ₈ (内标 1)		136	108、154
2	蔡	91-20-3	128	127、129
3	2-氟联苯(替代物)	321-60-8	172	171 170
4	茈烯	208-96-8	152	151、153
5	茈烯-d ₁₀ (内标 2)		162	167、160、163
6	茈	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	芘-d ₁₂ (内标 5)		264	260、265、263
21	茚并(123-c,d)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 C1、C1 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 r (mg/kg)	再现性限 R (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
蒎	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
二氢蒎	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

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)
	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
蒽	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
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-cd) 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) 芘	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 克空白样品，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。

附表 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
茈	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
二氢茈	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

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 (%)	% (%)	() %
蒽	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
茚并(1, 2, 3-cd)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)芘	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 克实际样品，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。