

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1423—2025

水质 16种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

Water quality—Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons
—Gas chromatography mass spectrometry

本电子版为正式标准文件，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2025-12-19发布

2026-07-01实施

生态环境部 发布

目 次

前言	
1 适用范围	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品	3
8 分析步骤	5
9 结果计算与表示.....	7
10 准确度	8
11 质量保证和质量控制.....	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、内标、替代物定性、定量离子、选择离子扫描时间窗口 划分信息.....	12
附录C（资料性附录） 方法的准确度	13

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中多环芳烃的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中多环芳烃的气相色谱-质谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B、附录 C 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：辽宁省沈阳生态环境监测中心。

本标准验证单位：辽宁省生态环境监测中心、黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心、辽宁省鞍山生态环境监测中心、辽宁省辽阳生态环境监测中心和吉林省吉林生态环境监测中心。

本标准生态环境部 2025年12月19日批准。

本标准自 2026年7月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 16种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

警告：实验中使用的有机溶剂和标准物质等具有一定毒性和挥发性，实验操作过程应在通风橱中进行，并按规定佩戴防护用具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中 16 种多环芳烃的液液萃取和固相萃取气相色谱-质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中萘、蒽、芘、苊、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘 16 种多环芳烃的测定。

液液萃取法适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中多环芳烃的测定，取样量为 1 000 mL，定容体积为 1.0 mL 时，方法检出限为 1.8 ng/L~19 ng/L，测定下限为 7.2 ng/L~76 ng/L。详见附录 A。

固相萃取法适用于清洁水体中多环芳烃的测定，取样量为 1 000 mL，定容体积为 1.0 mL 时，方法检出限为 2.2 ng/L~20 ng/L，测定下限为 8.8 ng/L~80 ng/L。详见附录 A。

液液萃取法或固相萃取法测定地表水、地下水、海水中苯并[a]芘，取样量为 2 000 mL，定容体积为 0.2 mL 时，方法检出限为 0.4 ng/L，测定下限为 1.6 ng/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB/T 14581 水质湖泊和水库采样技术指导

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 方法原理

样品中多环芳烃经液液萃取或固相萃取方法萃取、净化和浓缩定容后，用气相色谱分离，质谱检测，根据保留时间、特征离子及不同离子丰度比定性，内标法定量。

4 干扰和消除

样品中的其他有机物可能会干扰测定，可以用硅胶柱或氟罗里硅土柱净化方法去除部分干扰，详见 7.3.1.3。

5 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，实验用水为不含目标化合物的纯水。

- 5.1 正己烷 (C₆H₁₄): 色谱纯或农残级。
 - 5.2 二氯甲烷 (CH₂Cl₂): 色谱纯或农残级。
 - 5.3 丙酮 (C₃H₆O): 色谱纯或农残级。
 - 5.4 甲醇 (CH₃OH): 色谱纯或农残级。
 - 5.5 盐酸 (HCl): $\rho=1.18$ g/mL, $w\in[36\%, 38\%]$ 。
 - 5.6 硫代硫酸钠 (Na₂S₂O₃·5H₂O)。
 - 5.7 氯化钠 (NaCl): 使用前于马弗炉 400℃烘烤 2 h, 冷却后于磨口玻璃瓶中密封保存。
 - 5.8 无水硫酸钠 (Na₂SO₄): 使用前于马弗炉 400℃烘烤 4 h, 冷却后于磨口玻璃瓶中密封保存。
 - 5.9 氢氧化钠 (NaOH)。
 - 5.10 二氯甲烷-正己烷混合溶剂。用二氯甲烷 (5.2) 和正己烷 (5.1) 按 3:7 体积比混合, 临用现配。
 - 5.11 盐酸溶液: $\rho=50\%$ 。将盐酸 (5.5) 加入到等体积水中混合, 临用现配。
 - 5.12 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=0.1$ mol/L。取 4.0 g 氢氧化钠 (5.9) 溶于少量水中, 稀释定容至 1 000 mL。
 - 5.13 2-氟联苯和对三联苯-*d*₁₄: 替代物, 纯度 99% 以上。
 - 5.14 多环芳烃标准贮备液: $\rho=2\ 000$ μg/mL。直接购买市售有证标准溶液, 溶剂为二氯甲烷或甲苯。包括萘、蒽、芘、菲、苝、荧蒽、芘、蒽、苯并[*a*]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*]芘、茚并[1,2,3-*cd*]芘。
 - 5.15 多环芳烃 (含替代物) 标准使用液: $\rho=10.0$ μg/mL。分别移取适量多环芳烃标准贮备液 (5.14) 和替代物贮备液 (5.18), 于容量瓶中, 用正己烷 (5.1) 稀释定容, 混匀。
 - 5.16 内标贮备液: $\rho=2\ 000$ μg/mL。直接购买市售有证标准溶液, 含萘-*d*₈、蒽-*d*₁₀、菲-*d*₁₀、芘-*d*₁₂ 和芘-*d*₁₂。
 - 5.17 内标使用液: $\rho=20.0$ μg/mL。取适量内标贮备液 (5.16) 于容量瓶中, 用正己烷 (5.1) 稀释定容, 混匀。
 - 5.18 替代物贮备液: $\rho=2\ 000$ μg/mL。分别称取 2-氟联苯和对三联苯-*d*₁₄ (5.13) 各 0.1 g, 准确至 0.1 mg, 用少量丙酮溶解后, 用正己烷 (5.1) 定容于 50 mL 容量瓶中, 混匀。亦可直接购买市售有证标准溶液。
 - 5.19 替代物中间液: $\rho=100$ μg/mL。移取适量替代物贮备液 (5.18) 于容量瓶中, 用丙酮 (5.3) 稀释定容, 混匀。
 - 5.20 替代物使用液 I: $\rho=2.00$ μg/mL。移取适量替代物中间液 (5.19) 于容量瓶中, 用丙酮 (5.3) 稀释定容, 混匀。
 - 5.21 替代物使用液 II: $\rho=0.400$ μg/mL。移取适量替代物中间液 (5.19) 于容量瓶中, 用丙酮 (5.3) 稀释定容, 混匀。
- 注: 所有溶液 (5.14~5.21) 均转移至具有聚四氟乙烯衬垫螺旋盖的玻璃瓶内, 4℃以下冷藏、密封、避光保存, 贮备液保存期 1 年, 或参照标准溶液证书保存, 中间液和使用液保存期 6 个月。
- 5.22 滤膜: 玻璃纤维或石英材质, 0.7 μm, 使用前于马弗炉 450℃烘烤 2 h。
 - 5.23 氦气: 纯度 ≥99.999%。
 - 5.24 氮气: 纯度 ≥99.99%。

6 仪器和设备

- 6.1 采样瓶: 1 L 或 2 L 具塞磨口棕色玻璃瓶。

- 6.2 气相色谱-质谱仪：色谱部分具有分流/不分流进样口、程序升温功能，质谱部分具有 70 eV 电子轰击离子源 (EI)。
- 6.3 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m (长) × 0.25 mm (内径) × 0.25 μm (膜厚)，固定相为 5% 苯基 95% 二甲基聚硅氧烷，或其他等效的毛细管色谱柱。
- 6.4 固相萃取装置：自动固相萃取仪或其他手动固相萃取装置。
- 6.5 净化柱：1 000 mg/6 mL 硅胶或氟罗里硅土固相萃取柱。
- 6.6 固相萃取膜或固相萃取柱：47 mm, C₁₈ 或聚苯乙烯-二乙烯基苯球形高分子共聚物等等效类型填料、组合型填料的固相萃取膜，或具有同等性能的 1 000 mg/6 mL 固相萃取柱。
- 6.7 干燥柱：内径 10 mm~20 mm 玻璃或塑料柱，填有 2 g 以上无水硫酸钠 (5.8)，使用前用二氯甲烷淋洗。
- 6.8 浓缩装置：氮吹浓缩仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的可控温设备。
- 6.9 浓缩管：200 mL 玻璃材质，或规格能够与浓缩装置 (6.8) 配套使用。
- 6.10 分液漏斗：2L、3L。
- 6.11 一般实验室常用仪器设备。

7 样品

7.1 样品采集

样品采集符合 GB 17378.3、GB/T 14581、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定。

采集样品时，采样瓶 (6.1) 要完全注满，不留液上空间。若样品中有残余氯存在，每 1 000 mL 样品中应加入 80 mg 硫代硫酸钠 (5.6)。

7.2 样品保存

样品运输和保存过程中应密封、避光、4℃ 以下冷藏，7 d 内完成萃取。萃取液应密封、避光、4℃ 以下冷藏，40 d 内分析完毕。

7.3 试样的制备

7.3.1 液液萃取

7.3.1.1 萃取

量取 1 000 mL (萃取所用样品体积根据实际情况可适当增减) 混匀后样品至分液漏斗 (6.10) 中，加入 100 μL 替代物使用液 I (5.20) 混匀，然后加入 30 g 氯化钠 (5.7) 和 50 mL 正己烷 (5.1) 或二氯甲烷 (5.2)，振摇 5 min，静置分层，收集有机相于接收瓶中，再重复萃取两遍，合并有机相，经无水硫酸钠 (5.8) 干燥脱水后收集于浓缩管 (6.9) 中。

当测定地表水、地下水、海水中苯并[a]芘时，可量取 2 000 mL 混匀后样品至 3 L 分液漏斗 (6.10) 中，加入 100 μL 替代物使用液 II (5.21) 混匀，然后依次加入 60 g 氯化钠 (5.7)、100 mL 正己烷 (5.1) 或二氯甲烷 (5.2)，振摇 5 min，静置分层，收集有机相于接收瓶中，再重复萃取两遍，合并有机相，经无水硫酸钠 (5.8) 干燥脱水后收集于浓缩管 (6.9) 中。也可将 2 000 mL 样品等分成两部分分别萃取，每部分加入 50 μL 替代物使用液 II (5.21)，萃取后合并有机相。

7.3.1.2 浓缩

脱水干燥后的萃取液转移至浓缩装置（6.8）中，于 40℃或以下温度浓缩至 1 mL 左右，待净化（7.3.1.3）。如萃取液为二氯甲烷，浓缩至 1 mL 左右，加入 3 mL~5 mL 正己烷（5.1）混匀，继续浓缩，重复上述操作，将溶剂转换为正己烷。

如不需净化，用正己烷（5.1）定容至 1.0 mL，加入 10.0 μL 内标使用液（5.17），转移至样品瓶中待分析。

当测定地表水、地下水、海水中苯并[a]芘时，可按上述方法浓缩，用正己烷（5.1）定容至 0.2 mL，或浓缩至近干用正己烷（5.1）复溶至 0.2 mL，加入 2.0 μL 内标使用液（5.17）。

7.3.1.3 净化

用 4 mL 二氯甲烷（5.2）冲洗净化柱（6.5），再用 10 mL 正己烷（5.1）平衡净化柱，待柱床充满正己烷后关闭流速控制阀，浸润 5 min，打开控制阀，弃去流出液。待净化柱中柱床暴露于空气中之前，将浓缩后的样品萃取液（7.3.1.2）转移至柱内，接收流出液。用 1 mL 正己烷（5.1）洗涤装样品萃取液的浓缩瓶 2 次，将洗涤液一并转移至柱内，用 10 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂（5.10）洗脱，待洗脱液充满柱床后关闭流速控制阀，浸润 5 min，再打开控制阀，继续接收洗脱液至完全流出。

洗脱液按照 7.3.1.2 浓缩，然后用正己烷（5.1）定容至 1.0 mL，每 1.0 mL 试样中加入 10.0 μL 内标使用液（5.17），转移至样品瓶中待分析。当测定地表水、地下水、海水中苯并[a]芘时，可浓缩定容至 0.2 mL，或浓缩至近干复溶至 0.2 mL，加入 2.0 μL 内标使用液（5.17）。

注 1：其他净化方法经验证效果优于或等效时也可使用。

注 2：如果萃取过程中出现严重乳化现象，可选用搅动、离心、超声、冷冻等方法破乳。

注 3：萃取海水样品时，无需添加氯化钠。

7.3.2 固相萃取

7.3.2.1 样品的预处理

量取 1 000 mL（富集所用样品体积根据水质情况可适当增减）混匀后样品，用盐酸溶液（5.11）或氢氧化钠溶液（5.12）调节 pH 为 6~8，依次加入 100 μL 替代物使用液 I（5.20）、10 mL 甲醇（5.4）和 5 g 氯化钠（5.7）混匀。

当测定地表水、地下水、海水中苯并[a]芘时，可量取 2 000 mL 混匀后样品，用盐酸溶液（5.11）或氢氧化钠溶液（5.12）调节 pH 为 6~8，依次加入 100 μL 替代物使用液 II（5.21）、20 mL 甲醇（5.4）和 10 g 氯化钠（5.7）混匀。

当样品悬浮物含量较高时，在进行固相萃取之前，样品需经过滤处理。量取 1 000 mL（富集所用样品体积根据水质情况可适当增减）混匀后样品，加入替代物后经滤膜（5.22）过滤，滤液进行固相萃取，过滤后的滤膜放入 50 mL 比色管中，加入 25 mL 正己烷（5.1）超声提取 5 min，再重复提取 2 次，提取液干燥脱水后与固相萃取洗脱液合并于浓缩瓶中。

可选择固相萃取膜法或固相萃取柱法进行试样的制备。

7.3.2.2 活化

选用固相萃取膜法时，将固相萃取膜（6.6）安装在固相萃取装置（6.4）上，依次用 20 mL 二氯甲烷（5.2）、10 mL 丙酮（5.3）、20 mL 水活化，活化过程中均须静置 1 min，并保持液面不低于膜表面，否则重新进行活化，也可以根据固相萃取膜使用说明书进行活化。

选用固相萃取柱法时，将固相萃取柱（6.6）安装在固相萃取装置（6.4）上，首先用 10 mL 二氯甲烷（5.2）预洗萃取柱，然后分别使用 10 mL 甲醇（5.4）分两次和 10 mL 水分两次进行活化，在活化过

程中，保持液面不低于柱床。也可以根据固相萃取柱使用说明书进行活化。

7.3.2.3 样品富集、洗脱

选用固相萃取膜法时，使样品（7.3.2.1）以 25 mL/min~100 mL/min 的流速流过活化后的固相萃取膜（7.3.2.2），然后用 10 mL 水淋洗固相萃取膜，弃去流出液。抽干或用氮气（5.24）吹干固相萃取膜。依次用 5 mL 丙酮（5.3）、10 mL 二氯甲烷（5.2）、10 mL 二氯甲烷（5.2）洗脱固相萃取膜，每次静置浸润 2 min，洗脱液通过预洗的干燥柱（6.7），收集至浓缩管（6.9）中，最后用 10 mL 二氯甲烷（5.2）洗涤样品瓶，通过固相萃取膜和干燥柱后并入浓缩管中。

选用固相萃取柱法时，使样品（7.3.2.1）以 5 mL/min 的流速通过活化后的固相萃取柱（7.3.2.2），然后用 10 mL 水淋洗固相萃取柱，弃去流出液。抽干或用氮气（5.24）吹干固相萃取柱。将 5 mL 二氯甲烷（5.2）转移至固相萃取柱停留 5 min，以 2 mL/min 进行洗脱，洗脱液通过预洗的干燥柱（6.7），收集至浓缩管（6.9）中，再加入 5 mL 二氯甲烷（5.2）洗涤样品瓶后再转移至固相萃取柱进行洗脱，继续收集洗脱液至完全流出。

7.3.2.4 浓缩

洗脱液按照 7.3.1.2 浓缩并转换溶剂为正己烷，定容至 1.0 mL，加入 10.0 μL 内标使用液（5.17），转移至样品瓶中待分析。当测定地表水、地下水、海水中苯并[a]芘时，可浓缩定容至 0.2 mL 或浓缩至近干复溶至 0.2 mL，加入 2.0 μL 内标使用液（5.17）。

注 1：萃取海水样品时，无需添加氯化钠。

7.4 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.3）相同的步骤制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：290℃；

进样方式：不分流进样，0.75 min 后分流比 60:1；

进样量：2.0 μL；

柱温：60℃保持 1 min，以 10℃/min 升温到 280℃，以 5℃/min 升温到 300℃，保持 5 min；

载气：氮气（5.23）；

流量：1.0 mL/min。

8.1.2 质谱参考条件

传输线温度：280℃；离子源温度：300℃；离子源电子能量：70 eV；扫描方式：选择离子扫描（SIM）；溶剂延迟时间：6 min；电子倍增电压：与调谐电压一致；其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

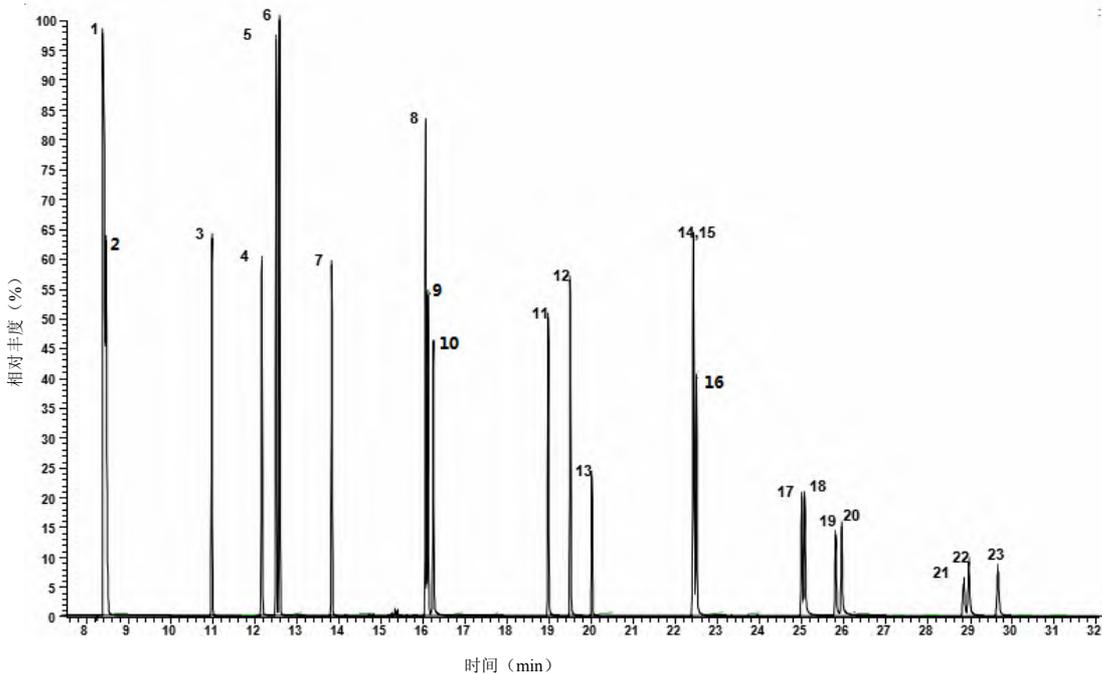
根据标准溶液全扫描确定的保留时间划分时间窗口，时间窗口划分、定量离子、辅助定性离子、定量内标等信息参见附录 B 中表 B.1。

8.2 校准

8.2.1 标准系列的配制和测定

分别移取适量多环芳烃标准使用液 (5.15)，用正己烷 (5.1) 稀释配制 6 个浓度的标准系列，参考浓度依次为 10.0 μg/L、25.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、250 μg/L、500 μg/L，每 1.0 mL 标准溶液加入 10.0 μL 内标使用液 (5.17)，与试样制备中内标加入量保持一致。按仪器参考条件 (8.1) 进行分析，得到不同浓度标准溶液的质谱图。多环芳烃选择离子扫描 (SIM) 色谱图见图 1。也可根据仪器灵敏度或线性范围配制能够覆盖样品浓度范围的至少 5 个浓度点 (不含零浓度点) 的标准系列。

可选用平均相对响应因子法或标准曲线法绘制标准曲线。



1——萘-*d*₈ (内标)；2——萘；3——2-氟联苯 (替代物)；4——萘烯；5——萘-*d*₁₀ (内标)；6——萘；7——芴；8——菲-*d*₁₀ (内标)；9——菲；10——蒽；11——荧蒽；12——芘；13——对三联苯-*d*₁₄ (替代物)；14——苯并[*a*]蒽；15——蒽-*d*₁₂ (内标)；16——蒽；17——苯并[*b*]荧蒽；18——苯并[*k*]荧蒽；19——苯并[*a*]芘；20——芘-*d*₁₂ (内标)；21——茚并[1,2,3-*cd*]芘；22——二苯并[*a,h*]蒽；23——苯并[*g,h,i*]芘。

图 1 多环芳烃选择离子扫描 (SIM) 色谱图

8.2.2 平均相对响应因子法

按公式 (1)、公式 (2) 计算标准系列目标化合物定量离子的相对响应因子及平均相对响应因子，并计算相对响应因子的相对标准偏差。

相对响应因子 (RRF_{*i*}) 按公式 (1) 计算。

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

式中：

RRF_{*i*}——标准曲线中第 *i* 点目标化合物 (或替代物) 相对响应因子；

A_s——标准曲线中目标化合物 (或替代物) 的定量离子峰面积；

A_{is} ——内标定量离子的峰面积；

ρ_{is} ——内标的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_s ——标准曲线中目标化合物（或替代物）的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

平均相对响应因子（ $\overline{\text{RRF}}_i$ ）按公式（2）计算。

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

式中：

$\overline{\text{RRF}}_i$ ——目标化合物（或替代物）的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准曲线中第 i 点目标化合物（或替代物）的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

8.2.3 标准曲线法

以目标化合物质量浓度为横坐标，目标化合物和对应内标的定量离子峰面积比与对应内标质量浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。

8.3 试样的测定

按照与标准系列的测定（8.2）相同的仪器条件进行试样（7.3）的测定。当试样浓度超出标准系列范围时，将试样稀释至标准系列浓度范围内，适当补加内标使用液（5.17）于稀释后试样内，使内标浓度与标准系列点中内标浓度一致，再进行测定。

8.4 空白试验

按照与试样的测定（8.3）相同的仪器条件进行实验室空白试样（7.4）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据试样中目标化合物的保留时间（RT）、辅助定性离子和定量离子峰面积比值（ Q ）定性。试样中目标化合物的保留时间与连续校准（11.2）目标化合物保留时间相比变化（ ΔRT ）不超过 5 s 或试样中目标化合物的保留时间变化应在相应内标保留时间变化的 $\pm 5 \text{ s}$ （ $\Delta \text{RT}_{is} \pm 5 \text{ s}$ ）以内。试样中目标化合物的辅助定性离子和定量离子应在样品质谱图中存在，而且样品质谱图中至少一个辅助定性离子与定量离子峰面积比值（ Q ）与标准系列中间点该化合物的 Q 值偏差控制在 $\pm 30\%$ 以内。当浓度满足时可以使用全扫描方式进行定性判断。

9.2 定量分析

根据定量离子的峰面积，采用内标法定量。当样品中目标化合物的定量离子存在干扰时，可使用辅助定性离子定量。

9.3 结果计算

9.3.1 平均相对响应因子法

由平均相对响应因子所得试样中多环芳烃（或替代物）的质量浓度按公式（3）进行计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times A_i}{\overline{RRF}_i \times A_{is}} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

ρ_i ——试样中目标化合物（或替代物）的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{is} ——内标的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_i ——试样中目标化合物（或替代物）的定量离子峰面积；

\overline{RRF}_i ——目标化合物（或替代物）的平均相对响应因子；

A_{is} ——内标定量离子的峰面积。

样品中多环芳烃的质量浓度（ ρ ）按公式（4）计算。

$$\rho = \frac{\rho_i \times V \times D \times 1000}{V_s} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

ρ ——样品中目标化合物的质量浓度， ng/L ；

ρ_i ——试样中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V ——试样的浓缩定容体积， mL ；

D ——试样的稀释倍数；

1 000——质量浓度间换算系数；

V_s ——取样体积， mL 。

9.3.2 标准曲线法

当目标化合物采用标准曲线法进行计算时，从标准曲线上查出试样中目标化合物浓度（ ρ_i ），样品中多环芳烃的质量浓度按公式（4）进行计算。

9.4 结果表示

样品测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后位数与方法检出限一致。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对含多环芳烃 20.0 ng/L 、200 ng/L 和 500 ng/L 的 6 个空白加标样品进行了测定：液液萃取法实验室内相对标准偏差分别为 0.82%~18%、0.40%~9.5%和 0.70%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 4.8%~25%、3.9%~11%和 5.1%~12%，重复性限分别为 1.6 ng/L ~5 ng/L 、11 ng/L ~25 ng/L 和 31 ng/L ~79 ng/L ，再现性限分别为 3.1 ng/L ~24 ng/L 、26 ng/L ~63 ng/L 和 76 ng/L ~155 ng/L 。固相萃取法实验室内相对标准偏差分别为 0.75%~11%、0.87%~12%和 0.45%~8.6%；实验室间相对标准偏差分别为 5.7%~34%、7.1%~12%和 5.9%~13%，重复性限分别为 1.8 ng/L ~5 ng/L 、15 ng/L ~34 ng/L 和 28 ng/L ~60 ng/L ，再现性限分别为 3.9 ng/L ~34 ng/L 、39 ng/L ~67 ng/L 和 85 ng/L ~162 ng/L 。参见附录 C 中表 C.1 和 C.2。

6 家实验室利用液液萃取法对加标浓度依次为 10.0 ng/L 、10.0 ng/L 、100 ng/L 和 1 000 ng/L 的地表水、海水、生活污水和工业废水实际水样重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~24%、0.91%~21%、0.61%~19%、0.62%~20%；实验室间相对标准偏差分别为 3.8%~15%、2.3%~15%、3.1%~11%、4.2%~12%；重复性限分别为 0.9 ng/L ~3 ng/L 、0.8 ng/L ~3 ng/L 、4.5 ng/L ~22 ng/L 、47 ng/L ~258 ng/L ；再现性限分别为 2 ng/L ~3.8 ng/L 、1.1 ng/L ~4.0 ng/L 、12 ng/L ~34 ng/L 、131 ng/L ~

372 ng/L。6 家实验室利用固相萃取法对加标浓度依次为 10.0 ng/L、10.0 ng/L、100 ng/L 的地表水、海水、生活污水实际水样重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~34%、1.1%~29%、1.1%~13%；实验室间相对标准偏差分别为 6.4%~14%、3.8%~12%、4.4%~13%；重复性限分别为 0.8 ng/L~4 ng/L、0.9 ng/L~6 ng/L、8.1 ng/L~21 ng/L；再现性限分别为 2.2 ng/L~4.4 ng/L、1.4 ng/L~6 ng/L、22 ng/L~36 ng/L。参见附录 C 中表 C.1 和 C.2。

6 家实验室利用液液萃取法对苯并[a]芘加标浓度为 2.0 ng/L 的地表水和海水实际水样重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 5.1%~14%和 2.9%~17%；实验室间相对标准偏差分别为 10%和 13%；重复性限分别为 0.4 ng/L 和 0.6 ng/L；再现性限分别为 0.7 ng/L 和 0.8 ng/L。6 家实验室利用固相萃取法对苯并[a]芘加标浓度为 2.0 ng/L 的地表水和海水实际水样重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 4.2%~11%和 5.3%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 8.7%和 8.7%；重复性限分别为 0.2 ng/L 和 0.4 ng/L；再现性限分别为 0.5 ng/L 和 0.5 ng/L。参见附录 C 中表 C.5 和 C.6。

10.2 正确度

6 家实验室利用液液萃取法对地表水、海水、生活污水和工业废水实际水样进行加标分析测定，加标浓度依次为 10.0 ng/L、10.0 ng/L、100 ng/L 和 1 000 ng/L；加标回收率分别为 62.1%~105%、65.2%~112%、71.7%~112%和 73.9%~119%；加标回收率最终值分别为 69.8%±9.4%~95.5%±11.9%、71.5%±12.3%~106%±16.1%、81.6%±14.3%~95.2%±20.8%和 81.1%±6.8%~104%±24.9%。参见附录 C 中表 C.3 和 C.4。

6 家实验室利用固相萃取法对地表水、海水和生活污水实际水样进行加标分析测定，加标浓度依次为 10.0 ng/L、10.0 ng/L 和 100 ng/L；加标回收率分别为 62.3%~124%、63.4%~120%和 67.8%~118%；加标回收率最终值分别为 67.3%±9.1%~109%±26.2%、68.7%±5.8%~112%±10.8%和 72.9%±11.8%~106%±24.3%。参见附录 C 中表 C.3 和 C.4。

6 家实验室利用液液萃取法和固相萃取法对地表水和海水实际水样中的苯并[a]芘进行加标分析测定，加标浓度为 2.0 ng/L；液液萃取法加标回收率分别为 78.3%~107%和 70.0%~102%；加标回收率最终值分别为 96.0%±20.0%和 92.4%±24.4%。固相萃取法加标回收率分别为 70.0%~89.2%和 70.8%~88.3%；加标回收率最终值分别为 78.5%±13.6%和 78.2%±13.6%。参见附录 C 中表 C.7 和 C.8。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白

每 20 个样品或每批样品（≤20 个）至少分析 1 个空白试样（7.4），萘、芴和菲测定结果应小于方法测定下限，其他 13 种多环芳烃测定结果应小于方法检出限。

11.2 校准

采用 8.2.2 平均相对响应因子法计算时，标准系列各点相对响应因子的相对标准偏差≤20%；采用 8.2.3 建立标准曲线时，相关系数≥0.995。否则，应查找原因并重新校准。

样品测定期间每 24 h 至少测定 1 次标准系列中间点浓度的标准溶液，目标化合物的测定结果与标准值间的相对误差应在±20%以内。

11.3 内标

样品内标、连续校准（11.2）的内标与标准系列中间点的内标比较，保留时间变化不超过 5 s；样品内标、连续校准的内标的定量离子峰面积分别与标准系列中间点的定量离子峰面积相比，比值应在

HJ 1423—2025

50%~200%之间。

11.4 替代物的回收率

经过提取、净化、浓缩、分析过程,2-氟联苯和对三联苯- d_{14} 的回收率应在50%~100%和60%~130%之间。

当萃取2 000 mL样品,浓缩定容至0.2 mL测定苯并[a]芘时,对三联苯- d_{14} 的回收率应在35%~105%之间。

11.5 平行样

每20个样品或每批样品(≤ 20 个)至少测定1个平行样,当平行双样均检出且测定结果在10倍检出限以内(包括10倍检出限),相对偏差应在 $\pm 50\%$ 以内;当测定结果大于10倍检出限,平行双样的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

11.6 样品加标

每20个样品或每批样品(≤ 20 个)至少测定1个基质加标样品,加标样品的回收率应在45%~150%之间,否则应重复分析该样品。若重复测定后回收率仍不合格,说明样品存在基质效应,此时应分析一个空白加标样品,萘、蒽和菲回收率应在45%~155%之间,其他13种多环芳烃回收率应在55%~130%之间。

当萃取2 000 mL样品,浓缩定容至0.2 mL测定苯并[a]芘时,加标回收率应在55%~130%之间。

12 注意事项

12.1 样品前处理过程中应尽量避免长时间暴露于环境空气中造成空白值升高,可采用缩短样品前处理时间,避免溶剂暴露于环境空气,浓缩及固相萃取样品富集时尽可能使用密闭系统等措施减少与环境空气接触时间从而降低空白值。

12.2 水中游离氯对多环芳烃的测定有影响,需根据样品来源和现场情况进行判断,也可在现场采用余氯试纸或便携设备进行余氯含量的测试,80 mg 硫代硫酸钠可去除约90 mg 余氯。

附 录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

当取样体积为 1 000 mL，定容体积 1.0 mL 时，采用选择离子扫描（SIM）方式测得的方法检出限和测定下限，见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	CAS No.	液液萃取法		固相萃取法	
			检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
1	萘	91-20-3	11	44	20	80
2	蒽烯	208-96-8	2.4	9.6	3.0	12.0
3	蒽	83-32-9	2.8	11.2	2.9	11.6
4	芴	86-73-7	6.0	24.0	6.3	25.2
5	菲	85-01-8	19	76	12	48
6	蒽	120-12-7	2.4	9.6	2.2	8.8
7	荧蒽	206-44-0	2.8	11.2	3.2	12.8
8	芘	129-00-0	2.1	8.4	3.2	12.8
9	苯并[a]蒽	56-55-3	2.8	11.2	2.4	9.6
10	蒽	218-01-9	2.9	11.6	4.4	17.6
11	苯并[b]荧蒽	205-99-2	3.6	14.4	2.6	10.4
12	苯并[k]荧蒽	207-08-9	1.8	7.2	4.1	16.4
13	苯并[a]芘	50-32-8	2.5	10.0	2.9	11.6
14	茚并[1, 2, 3-cd]芘	193-39-5	3.8	15.2	2.4	9.6
15	二苯并[a, h]蒽	53-70-3	3.8	15.2	3.1	12.4
16	苯并[g, h, i]芘	191-24-2	3.7	14.8	4.1	16.4

附 录 B
(资料性附录)

目标化合物、内标、替代物定性、定量离子、选择离子扫描时间窗口划分信息

表 B.1 目标化合物、内标和替代物定性、定量离子、选择离子扫描时间窗口划分信息

扫描时间窗口	化合物名称	定量离子 (目标离子)	辅助定性离子	化合物类型	定量内标
1	萘- <i>d</i> ₈	136	68, 137	内标 1	—
	萘	128	129, 127	目标化合物	内标 1
2	2-氟联苯	172	171, 173	替代物 1	内标 2
	芴烯	152	151, 153	目标化合物	内标 2
	芴- <i>d</i> ₁₀	164	162	内标 2	—
	芴	154	153, 152	目标化合物	内标 2
	芴	166	165, 167	目标化合物	内标 3
3	菲- <i>d</i> ₁₀	188	94	内标 3	—
	菲	178	179, 176	目标化合物	内标 3
	蒽	178	179, 176	目标化合物	内标 3
4	荧蒽	202	101, 203	目标化合物	内标 3
	芘	202	101, 203	目标化合物	内标 3
	对三联苯- <i>d</i> ₁₄	244	122, 212	替代物 2	内标 4
5	苯并[<i>a</i>]蒽	228	114, 226, 229	目标化合物	内标 4
	蒽- <i>d</i> ₁₂	240	241, 120	内标 4	—
	蒽	228	114, 226, 229	目标化合物	内标 4
6	苯并[<i>b</i>]荧蒽	252	126, 253	目标化合物	内标 5
	苯并[<i>k</i>]荧蒽	252	126, 253	目标化合物	内标 5
	苯并[<i>a</i>]芘	252	126, 253	目标化合物	内标 5
	芘- <i>d</i> ₁₂	264	260, 265	内标 5	—
7	茚并[1, 2, 3- <i>cd</i>]芘	276	138, 277	目标化合物	内标 5
	二苯并[<i>a, h</i>]蒽	278	139, 279	目标化合物	内标 5
	苯并[<i>g, h, i</i>]花	276	138, 277	目标化合物	内标 5

附录 C
(资料性附录)
方法的准确度

当取样体积为 1 000 mL，定容体积 1.0 mL 时，液液萃取法和固相萃取法测得的方法精密度见表 C.1 和 C.2，方法正确度见表 C.3 和 C.4。

当取样体积为 2 000 mL，定容体积 0.2 mL 时，液液萃取法和固相萃取法测得苯并[a]芘的方法精密度见表 C.5 和 C.6，方法正确度见表 C.7 和 C.8。

表 C.1 方法的精密度 1 结果 (液液萃取法)

化合物名称	样品类型	加标浓度 (ng/L)	测定均值 (ng/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (ng/L)	再现性限 (ng/L)
萘	空白	20.0	24	3.0~11	20	5	14
		200	182	1.9~5.6	7.6	18	42
		500	463	1.1~5.2	12	38	155
	地表水	10.0	7.0	8.2~24	6.8	3	3
	海水	10.0	7.1	5.4~21	8.4	3	3
	生活污水	100	86.1	3.5~16	3.1	20	20
	工业废水	1 000	851	2.6~13	8.6	137	239
萘烯	空白	20.0	18.7	2.2~4.8	5.5	2.0	3.4
		200	174	3.6~5.5	8.1	22	44
		500	450	1.2~5.8	7.9	47	108
	地表水	10.0	8.1	1.4~9.5	9.0	1.2	2.3
	海水	10.0	9.6	1.3~6.2	7.4	1.1	2.2
	生活污水	100	81.6	2.0~19	8.8	20	27
	工业废水	1 000	870	1.5~6.7	6.3	111	183
芘	空白	20.0	18.6	1.5~5.2	5.2	1.8	3.2
		200	177	1.3~4.1	9.2	12	47
		500	442	0.89~5.4	8.7	31	111
	地表水	10.0	9.0	2.0~11	9.1	0.9	2.6
	海水	10.0	9.5	0.91~3.4	7.7	0.8	2.1
	生活污水	100	87.1	1.5~6.8	3.9	4.5	13
	工业废水	1 000	811	2.1~6.4	4.2	47	131
芘	空白	20.0	21.9	2.1~7.1	8.6	2.7	5.8
		200	187	1.4~4.8	4.9	14	29
		500	456	1.4~4.8	7.1	34	96
	地表水	10.0	8.3	1.9~9.1	15	1.5	3.7
	海水	10.0	8.7	1.2~14	15	1.7	4.0
	生活污水	100	87.8	1.1~15	5.3	16	20
	工业废水	1 000	967	2.0~20	9.2	258	343
菲	空白	20.0	34	1.9~5.0	25	4	24
		200	194	1.7~3.0	4.6	12	27
		500	456	1.4~4.8	5.4	35	76
	地表水	10.0	7.4	5.0~19	3.8	2	2

续表

化合物名称	样品类型	加标浓度 (ng/L)	测定均值 (ng/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (ng/L)	再现性限 (ng/L)
菲	海水	10.0	7.9	4.8~14	10	2	3
	生活污水	100	82.0	1.3~12	7.2	12	20
	工业废水	1 000	906	3.6~18	11	225	355
蒽	空白	20.0	17.9	1.0~4.6	5.5	1.7	3.1
		200	182	1.1~4.2	9.1	13	48
		500	462	0.82~5.5	8.5	39	116
	地表水	10.0	8.7	2.2~7.4	12	1.0	3.1
	海水	10.0	9.9	1.9~15	2.9	1.9	1.9
	生活污水	100	86.6	2.0~7.2	7.5	11	21
	工业废水	1 000	864	1.3~7.2	4.3	104	140
荧蒽	空白	20.0	18.4	1.4~8.0	10	2.7	5.8
		200	192	0.88~8.3	11	24	63
		500	463	1.7~5.0	7.5	41	104
	地表水	10.0	9.5	1.2~12	7.0	1.6	2.4
	海水	10.0	10.6	1.7~9.2	7.5	1.7	2.7
	生活污水	100	95.3	1.8~12	11	18	34
	工业废水	1 000	974	1.0~14	7.8	206	284
芘	空白	20.0	18.5	1.7~5.6	8.2	2.1	4.6
		200	181	1.4~9.5	6.2	22	38
		500	433	1.6~10	8.1	59	112
	地表水	10.0	9.1	1.9~12	7.0	1.5	2.2
	海水	10.0	8.3	1.4~7.5	5.5	1.0	1.5
	生活污水	100	89.4	2.0~7.9	6.2	12	19
	工业废水	1 000	977	1.1~8.5	10	166	320
苯并[a]蒽	空白	20.0	19.8	0.82~9.6	9.4	2.9	5.9
		200	188	0.40~4.0	10	15	56
		500	463	0.70~5.6	5.1	41	76
	地表水	10.0	9.1	1.2~14	12	1.6	3.3
	海水	10.0	10.4	1.2~5.9	2.3	1.0	1.1
	生活污水	100	91.0	2.0~7.8	11	12	30
	工业废水	1 000	1 035	1.1~7.1	12	147	372
蒾	空白	20.0	17.8	0.93~5.9	8.5	1.6	4.5
		200	185	0.60~3.4	4.5	11	26
		500	450	1.7~5.3	6.3	38	87
	地表水	10.0	9.5	1.1~12	6.1	1.7	2.3
	海水	10.0	8.6	2.6~3.9	4.9	0.8	1.4
	生活污水	100	87.3	1.1~5.8	3.8	8.7	12
	工业废水	1 000	927	0.62~6.7	4.5	100	148
苯并[b]荧蒽	空白	20.0	18.1	1.4~8.8	9.2	2.9	5.4
		200	200	1.6~8.3	3.9	25	32
		500	475	2.7~8.5	6.4	70	106
	地表水	10.0	9.4	1.9~21	4.1	2.7	2.7
	海水	10.0	9.2	1.3~4.9	6.2	0.9	1.8
	生活污水	100	93.8	1.2~12	6.5	22	26
	工业废水	1 000	925	1.3~10	9.2	190	294

续表

化合物名称	样品类型	加标浓度 (ng/L)	测定均值 (ng/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (ng/L)	再现性限 (ng/L)	
苯并[k]荧蒽	空白	20.0	17.9	1.8~5.0	12	1.8	6.2	
		200	203	1.2~4.0	6.3	16	39	
		500	484	1.0~7.0	8.9	52	130	
	地表水	10.0	9.0	2.1~9.4	8.5	1.3	2.4	
		海水	10.0	9.1	1.5~7.7	5.8	1.3	1.9
		生活污水	100	90.0	2.2~13	9.6	16	28
		工业废水	1 000	911	1.5~11	5.3	156	197
苯并[a]芘	空白	20.0	18.6	1.4~9.2	4.8	3.0	3.7	
		200	192	0.68~4.5	8.1	14	45	
		500	484	1.3~8.4	7.7	68	121	
	地表水	10.0	8.9	1.9~11	10	2.0	3.2	
		海水	10.0	8.9	3.1~7.3	14	1.4	3.8
	生活污水	100	94.4	1.9~8.4	11	13	32	
	工业废水	1 000	981	0.95~12	8.3	165	273	
茚并[1,2,3-cd]芘	空白	20.0	17.8	2.9~14	8.6	3.8	5.5	
		200	186	1.6~6.0	11	18	57	
		500	466	1.6~11	8.4	79	131	
	地表水	10.0	8.9	3.9~13	9.7	1.9	3.0	
		海水	10.0	9.1	2.0~3.8	7.1	0.8	2.0
	生活污水	100	88.8	0.87~13	5.5	17	21	
	工业废水	1 000	871	1.9~14	7.7	228	280	
二苯并[a,h]蒽	空白	20.0	17.6	2.3~9.2	11	2.4	5.8	
		200	189	1.9~6.1	6.8	25	43	
		500	466	2.8~9.7	9.5	77	142	
	地表水	10.0	8.7	1.8~17	13	2.4	3.8	
		海水	10.0	9.2	2.2~7.1	7.4	1.2	2.2
	生活污水	100	90.6	0.61~12	10	19	31	
	工业废水	1 000	890	1.5~13	10	206	322	
苯并[g,h,i]芘	空白	20.0	18.0	2.5~18	7.9	3.9	5.3	
		200	182	2.1~8.5	11	23	60	
		500	455	1.0~8.4	11	64	147	
	地表水	10.0	8.7	2.4~12	11	1.7	3.1	
		海水	10.0	8.6	2.3~5.9	7.1	1.0	1.9
	生活污水	100	87.4	1.1~10	11	17	32	
	工业废水	1 000	931	1.8~16	6.2	230	265	

表 C.2 方法的精密度 1 结果（固相萃取法）

化合物名称	样品类型	加标浓度 (ng/L)	测定均值 (ng/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (ng/L)	再现性限 (ng/L)
萘	空白	20.0	37	3.1~8.8	34	5	34
		200	179	2.0~4.9	10	24	56
		500	397	2.1~8.6	5.9	60	85
	地表水	10.0	6.6	6.7~34	6.9	4	4
	海水	10.0	7.0	22~29	12	6	6
	生活污水	100	73	4.4~12	8.2	16	22
蒎烯	空白	20.0	19.0	2.0~5.2	11	1.8	6.3
		200	189	2.7~6.7	11	24	61
		500	458	1.4~4.7	11	35	149
	地表水	10.0	9.1	2.1~8.0	11	1.5	3.1
	海水	10.0	10.1	3.3~8.5	8.0	1.6	2.7
	生活污水	100	85.2	3.7~7.4	11	14	28
蒈	空白	20.0	17.7	1.2~6.9	8.1	2.2	4.5
		200	167	2.8~4.4	10	17	50
		500	409	2.2~4.6	10	38	120
	地表水	10.0	9.4	4.1~9.8	6.4	0.8	2.3
	海水	10.0	9.5	1.8~7.1	12	1.2	3.3
	生活污水	100	79.5	3.7~6.9	8.9	8.1	23
蒹	空白	20.0	20.3	1.8~5.4	5.7	2.3	3.9
		200	180	3.2~12	11	33	64
		500	420	0.88~4.6	11	38	133
	地表水	10.0	9.1	5.3~12	13	2.1	3.9
	海水	10.0	9.0	3.1~13	6.4	2.1	2.5
	生活污水	100	84.9	3.9~8.1	10	15	28
菲	空白	20.0	29	0.75~4.8	22	3	18
		200	184	2.6~5.7	9.3	20	51
		500	422	1.4~4.2	10	34	125
	地表水	10.0	7.7	22~26	6.5	3	3
	海水	10.0	7.7	7.0~17	4.7	3	3
	生活污水	100	83	4.8~13	4.4	21	22
蒽	空白	20.0	18.7	2.5~5.9	8.4	2.1	4.8
		200	185	0.87~10	7.4	29	47
		500	453	1.2~3.7	13	32	162
	地表水	10.0	9.4	4.3~13	8.4	2.5	3.2
	海水	10.0	10.7	2.3~11	4.6	1.8	2.1
	生活污水	100	86.7	3.4~7.1	8.6	12	24
荧蒽	空白	20.0	19.1	1.5~5.9	8.1	2.2	4.7
		200	190	2.6~5.5	12	20	67
		500	470	1.5~4.1	12	39	156
	地表水	10.0	9.7	4.1~18	7.5	2.7	3.2
	海水	10.0	11.2	2.3~10	4.8	1.8	2.2
	生活污水	100	97.3	1.4~4.0	13	12	36

续表

化合物名称	样品类型	加标浓度 (ng/L)	测定均值 (ng/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (ng/L)	再现性限 (ng/L)
芘	空白	20.0	18.8	2.9~6.9	11	2.6	6.2
		200	183	1.9~5.7	10	18	55
		500	438	1.0~4.2	8.7	34	111
	地表水	10.0	10.1	4.7~19	9.2	2.8	3.6
	海水	10.0	9.0	3.1~16	4.8	2.0	2.2
	生活污水	100	90.3	1.2~7.5	7.8	10	22
苯并[a]蒽	空白	20.0	19.7	1.2~5.4	7.2	1.8	4.3
		200	202	2.2~4.0	10	18	60
		500	493	0.45~2.8	10	32	140
	地表水	10.0	10.8	2.9~8.5	14	1.8	4.4
	海水	10.0	10.7	1.1~4.4	3.8	0.9	1.4
	生活污水	100	105	1.3~5.4	11	11	35
蒽	空白	20.0	18.4	2.0~5.5	9.7	2.0	5.3
		200	181	1.5~3.9	8.1	15	43
		500	442	0.66~3.0	8.4	28	107
	地表水	10.0	8.9	2.3~13	12	1.6	3.4
	海水	10.0	9.4	1.4~5.7	9.3	0.9	2.6
	生活污水	100	84.5	1.9~5.4	8.3	9.5	22
苯并[b]荧蒽	空白	20.0	18.5	1.6~10	8.9	2.9	5.3
		200	194	1.3~7.1	8.6	24	52
		500	449	1.8~4.7	8.5	37	112
	地表水	10.0	8.9	1.7~11	11	1.6	3.1
	海水	10.0	8.7	2.5~27	9.4	3.2	3.7
	生活污水	100	94.8	2.0~11	12	17	36
苯并[k]荧蒽	空白	20.0	18.0	2.4~11	9.7	3.0	5.6
		200	196	1.5~6.7	9.3	20	54
		500	479	1.0~6.7	7.5	51	111
	地表水	10.0	8.6	1.1~11	7.2	1.5	2.2
	海水	10.0	7.9	3.1~20	7.1	2.3	2.7
	生活污水	100	85.9	1.1~7.2	13	12	33
苯并[a]芘	空白	20.0	17.9	2.5~8.3	7.9	2.4	4.5
		200	189	2.4~3.7	8.1	17	45
		500	473	1.3~3.9	6.2	33	87
	地表水	10.0	9.4	1.7~11	7.1	1.9	2.5
	海水	10.0	9.4	1.8~5.8	7.9	1.1	2.3
	生活污水	100	87.0	1.5~7.3	9.7	11	26
茚并[1,2,3-cd]芘	空白	20.0	18.7	3.5~8.8	12	3.1	6.9
		200	178	2.1~8.5	10	26	55
		500	513	0.91~3.8	7.0	44	109
	地表水	10.0	8.9	2.0~8.5	11	1.6	3.1
	海水	10.0	8.0	3.9~25	6.8	2.8	3.0
	生活污水	100	86.9	1.7~10	11	13	29

续表

化合物名称	样品类型	加标浓度 (ng/L)	测定均值 (ng/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (ng/L)	再现性限 (ng/L)
二苯并[a,h]蒽	空白	20.0	18.6	2.7~5.1	11	2.1	6.2
		200	181	1.6~4.7	7.1	17	39
		500	471	0.45~3.8	10	37	137
	地表水	10.0	8.2	2.6~7.0	11	1.3	2.9
	海水	10.0	7.2	2.3~21	5.5	2.1	2.2
	生活污水	100	85.7	3.7~10	7.1	15	22
苯并[g,h,i]芘	空白	20.0	17.5	2.8~4.9	12	1.9	6.1
		200	177	2.3~6.5	12	19	61
		500	467	1.4~7.1	12	52	160
	地表水	10.0	8.5	2.3~12	12	1.9	3.4
	海水	10.0	6.9	2.2~16	4.2	1.5	1.6
	生活污水	100	81.3	3.0~11	11	14	29

表 C.3 方法的正确度 1 结果 (液液萃取法)

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{p} \pm 2S_{\bar{p}}$ (%)
萘	地表水	7.8~13.6	10.0	62.1~74.6	69.8±9.4
	海水	6.9~15.9	10.0	65.2~80.6	71.5±12.3
	生活污水	7.7~119	100	83.0~90.6	85.9±5.5
	工业废水	160~540	1 000	76.5~95.4	85.1±14.5
萘烯	地表水	ND	10.0	69.3~87.0	80.5±14.5
	海水	ND	10.0	86.2~103	95.9±14.1
	生活污水	ND	100	71.7~91.1	81.6±14.3
	工业废水	ND	1 000	82.2~95.5	87.0±10.9
芘	地表水	ND	10.0	78.9~98.8	90.0±16.4
	海水	ND	10.0	89.3~106	95.2±14.6
	生活污水	ND	100	82.0~91.0	87.1±6.8
	工业废水	ND	1 000	76.5~85.0	81.1±6.8
芘	地表水	ND~7.5	10.0	73.0~102	82.9±24.0
	海水	ND~9.3	10.0	70.4~106	87.0±26.3
	生活污水	ND~10.2	100	80.3~94.2	87.8±9.4
	工业废水	ND~71.3	1 000	88.3~113	96.8±18.0
菲	地表水	7.8~29.6	10.0	70.8~77.4	74.3±5.6
	海水	8.9~24.7	10.0	67.6~88.9	79.2±16.6
	生活污水	8.3~36.9	100	71.1~86.6	82.0±11.5
	工业废水	196~387	1 000	73.9~103	90.7±20.8
蒽	地表水	ND	10.0	69.9~98.2	87.2±20.9
	海水	ND	10.0	94.9~103	98.8±5.7
	生活污水	ND	100	74.4~92.1	86.6±13.0
	工业废水	ND	1 000	81.5~90.5	86.4±7.4
荧蒽	地表水	ND	10.0	84.7~102	94.9±13.0
	海水	ND	10.0	90.9~112	106±16.1
	生活污水	ND	100	82.3~112	95.2±20.8
	工业废水	ND	1 000	90.0~105	97.2±14.9

续表

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{p} \pm 2S_{\bar{p}}$ (%)
芘	地表水	ND	10.0	84.8~101	90.8±13.0
	海水	ND	10.0	76.0~87.4	82.6±9.1
	生活污水	ND	100	84.3~99.4	89.4±11.0
	工业废水	96.3~127	1 000	76.3~104	86.6±19.7
苯并[a]蒽	地表水	ND	10.0	74.2~105	91.0±21.7
	海水	ND	10.0	103~109	104±4.8
	生活污水	ND	100	79.1~107	91.0±20.0
	工业废水	ND	1 000	89.3~119	104±24.9
蒽	地表水	ND	10.0	88.7~105	95.5±11.9
	海水	ND	10.0	78.2~90.7	85.7±8.5
	生活污水	ND	100	82.2~91.3	87.3±6.6
	工业废水	ND	1 000	87.8~99.7	92.7±8.4
苯并[b]荧蒽	地表水	ND	10.0	90.4~101	94.4±7.5
	海水	ND	10.0	82.0~97.1	91.6±11.3
	生活污水	ND	100	85.4~103	93.8±12.2
	工业废水	ND	1 000	80.3~106	92.5±17.0
苯并[k]荧蒽	地表水	ND	10.0	82.0~102	89.6±15.2
	海水	ND	10.0	85.0~97.3	91.0±10.6
	生活污水	ND	100	80.8~102	90.1±17.5
	工业废水	ND	1 000	85.8~97.3	91.2±9.7
苯并[a]芘	地表水	ND	10.0	72.2~99.5	89.2±18.4
	海水	ND	10.0	74.5~106	89.1±25.3
	生活污水	ND	100	83.6~112	94.4±20.7
	工业废水	ND	1 000	87.0~108	98.3±16.6
茚并[1,2,3-cd]芘	地表水	ND	10.0	79.3~102	88.8±17.1
	海水	ND	10.0	80.9~97.9	91.3±13.0
	生活污水	ND	100	82.9~93.6	88.8±9.8
	工业废水	ND	1 000	79.4~95.6	87.1±13.4
二苯并[a,h]蒽	地表水	ND	10.0	67.4~101	86.7±22.6
	海水	ND	10.0	80.3~100	92.2±13.8
	生活污水	ND	100	81.1~106	90.6±18.5
	工业废水	ND	1 000	74.0~102	89.0±18.8
苯并[g,h,i]花	地表水	ND	10.0	71.5~97.8	87.3±18.9
	海水	ND	10.0	76.2~92.7	85.6±12.3
	生活污水	ND	100	79.4~106	87.5±20.0
	工业废水	ND	1 000	86.9~101	93.1±11.5
2-氟联苯 (替代物 1)	地表水	ND	200	85.4~93.5	88.0±6.0
	海水	ND	200	85.4~90.2	87.0±3.6
	生活污水	ND	200	80.1~92.8	84.6±8.8
	工业废水	ND	200	73.0~86.2	78.8±11.0
对三联苯- d_{14} (替代物 2)	地表水	ND	200	88.0~102	95.1±9.6
	海水	ND	200	83.9~92.2	90.3±6.4
	生活污水	ND	200	88.3~97.6	91.4±6.8
	工业废水	ND	200	79.6~98.0	93.6±14.0

注：“ND”表示未检出。

表 C.4 方法的正确度 1 结果（固相萃取法）

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2 S_p$ (%)
萘	地表水	7.4~21.8	10.0	62.3~71.2	67.3±9.1
	海水	8.4~22.9	10.0	63.4~85.1	76.5±18.8
	生活污水	7.0~47.9	100	67.8~83.4	72.9±11.8
蒽烯	地表水	ND	10.0	79.7~102	90.6±19.7
	海水	ND	10.0	85.1~107	101±16.1
	生活污水	ND	100	72.3~93.1	85.1±18.5
蒽	地表水	ND	10.0	87.0~101	94.2±11.8
	海水	ND	10.0	79.7~106	94.9±22.5
	生活污水	ND	100	71.6~92.4	79.3±14.3
芴	地表水	ND~6.0	10.0	70.3~107	90.8±24.3
	海水	ND~5.8	10.0	82.3~98.8	89.7±11.5
	生活污水	ND~7.0	100	74.1~99.5	84.9±17.4
菲	地表水	7.4~23.9	10.0	70.2~85.4	76.6±10.0
	海水	8.0~23.9	10.0	72.4~81.9	77.4±7.4
	生活污水	9.1~22.0	100	79.3~88.0	82.6±7.4
蒽	地表水	ND	10.0	84.8~102	93.9±15.6
	海水	ND	10.0	99.6~112	107±9.7
	生活污水	ND	100	76.4~93.6	86.5±15.4
荧蒽	地表水	ND	10.0	84.1~106	97.0±14.6
	海水	ND	10.0	107~120	112±10.8
	生活污水	ND	100	83.9~111	97.7±22.7
芘	地表水	ND	10.0	86.5~113	101±18.6
	海水	ND	10.0	84.4~96.6	90.3±8.7
	生活污水	ND	100	85.4~101	90.8±13.4
苯并[a]蒽	地表水	ND	10.0	89.0~124	109±26.2
	海水	ND	10.0	102~113	107±7.7
	生活污水	ND	100	84.0~118	106±24.3
蒽	地表水	ND	10.0	74.4~102	89.1±21.9
	海水	ND	10.0	85.6~106	94.4±17.9
	生活污水	ND	100	71.6~91.8	85.0±14.9
苯并[b]荧蒽	地表水	ND	10.0	76.3~105	89.2±20.4
	海水	ND	10.0	78.6~102	86.6±16.2
	生活污水	ND	100	80.6~113	95.1±23.9
苯并[k]荧蒽	地表水	ND	10.0	75.6~91.8	85.7±12.3
	海水	ND	10.0	74.6~90.0	79.2±11.3
	生活污水	ND	100	74.9~101	87.6±18.5
苯并[a]芘	地表水	ND	10.0	86.3~105	94.1±13.1
	海水	ND	10.0	84.5~104	94.4±15.1
	生活污水	ND	100	77.3~99.4	87.5±16.2
茚并[1,2,3-cd]芘	地表水	ND	10.0	77.4~98.5	89.2±19.2
	海水	ND	10.0	70.5~85.4	80.0±10.9
	生活污水	ND	100	76.4~98.6	87.4±19.3
二苯并[a,h]蒽	地表水	ND	10.0	71.7~96.0	82.5±18.6
	海水	ND	10.0	67.4~78.8	71.7±7.9
	生活污水	ND	100	75.3~93.3	85.8±11.8

续表

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)
苯并[g,h,i]芘	地表水	ND	10.0	73.2~98.8	85.4±21.1
	海水	ND	10.0	65.3~73.6	68.7±5.8
	生活污水	ND	100	75.1~97.8	81.3±18.5
2-氟联苯 (替代物 1)	地表水	ND	200	77.6~84.6	82.6±5.0
	海水	ND	200	76.0~84.1	80.0±6.4
	生活污水	ND	200	69.1~86.4	74.1±12.8
对三联苯- d_{14} (替代物 2)	地表水	ND	200	79.1~113	97.0±22.6
	海水	ND	200	88.2~98.4	93.5±7.6
	生活污水	ND	200	81.7~92.4	86.7±9.4

注：“ND”表示未检出。

表 C.5 方法的精密度 2 结果（液液萃取法）

化合物名称	样品类型	加标浓度 (ng/L)	测定均值 (ng/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (ng/L)	再现性限 (ng/L)
苯并[a]芘	地表水	2.0	1.9	5.1~14	10	0.4	0.7
	海水	2.0	1.8	2.9~17	13	0.6	0.8

表 C.6 方法的精密度 2 结果（固相萃取法）

化合物名称	样品类型	加标浓度 (ng/L)	测定均值 (ng/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (ng/L)	再现性限 (ng/L)
苯并[a]芘	地表水	2.0	1.6	4.2~11	8.7	0.2	0.5
	海水	2.0	1.6	5.3~11	8.7	0.4	0.5

表 C.7 方法的正确度 2 结果（液液萃取法）

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)
苯并[a]芘	地表水	ND	2.0	78.3~107	96.0±20.0
	海水	ND	2.0	70.0~102	92.4±24.4
对三联苯- d_{14} (替代物 2)	地表水	ND	20.0	60.5~89.1	71.3±22.6
	海水	ND	20.0	59.0~87.3	72.9±18.8

表 C.8 方法的正确度 2 结果（固相萃取法）

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)
苯并[a]芘	地表水	ND	2.0	70.0~89.2	78.5±13.6
	海水	ND	2.0	70.8~88.3	78.2±13.6
对三联苯- d_{14} (替代物 2)	地表水	ND	20.0	50.1~71.2	64.1±15.6
	海水	ND	20.0	54.0~81.4	65.5±20.0