

《水质 16 种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法  
（报批稿）（二次征求意见）》  
编制说明

《水质 16 种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》

标准编制组

二〇二五年四月

项目名称：水质 16 种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

项目统一编号：894/896

承担单位：辽宁省沈阳生态环境监测中心

编制组主要成员：祝琳琳、李晶、李哲、王成辉、韩艳玉、窦志强、朱春  
昀、徐嘉慧、苏娜

中国环境监测总站技术管理负责人：王若瑶

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮、余若祯

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

# 目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制订的必要性分析	4
2.1	多环芳烃的环境危害	4
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	7
3	国内外相关分析方法研究	8
3.1	主要分析方法	8
3.2	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	10
3.3	国内相关分析方法研究	11
3.4	与本方法标准的关系	12
4	标准制订的基本原则和技术路线	12
4.1	标准制订的基本原则	12
4.2	标准制订的技术路线	12
5	方法研究报告	14
5.1	方法研究目标	14
5.2	规范性引用文件	14
5.3	方法原理	15
5.4	干扰和消除	15
5.5	试剂和材料	15
5.6	仪器和设备	15
5.7	样品	16
5.8	分析步骤	35
5.9	结果计算与表示	41
5.10	检出限和测定下限、精密度和正确度	45
5.11	质量控制指标的确定	47
5.12	方法主要指标实验室分析结果	57
5.13	固相萃取柱法和固相萃取膜法方法比对	71
5.14	C <sub>18</sub> 固相萃取柱和其他填料固相萃取柱方法比对	70
6	方法比对	72
6.1	方法比对方案	72
6.2	方法比对过程及结论	72
7	方法验证	77
7.1	方法验证方案	78
7.2	方法验证过程	79
8	与开题报告的差异说明	91

9	标准征求意见稿技术审查情况 .....	91
10	标准实施建议 .....	92
11	标准征求意见情况 .....	92
12	标准送审稿技术审查情况 .....	93
13	标准行政审查情况 .....	94
14	参考文献 .....	94
	附件一：方法验证报告 .....	97
	附件二：国家生态环境标准征求意见情况汇总处理表 .....	223

# 《水质 16 种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法（报批稿）》 编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

2007 年 7 月原国家环境保护总局下发了《关于下达 2007 年国家环境保护标准制修订项目计划的通知》，项目统一编号为 894，项目任务承担单位为辽宁省沈阳生态环境监测中心。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组

2007 年 7 月，沈阳市环境监测中心站接到制订《水质 多环芳烃的测定 液液萃取或固相萃取/气相色谱-质谱法》的任务以后，成立了标准编制组。

#### 1.2.2 工作调研及资料查询

2007 年 8 月~12 月，根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的相关规定，查阅了中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论文全文数据库，检索了国际标准化组织、美国 EPA 等标准分析方法，在此基础上初步确定了标准制订原则和技术路线。

#### 1.2.3 实验室内方法研究，形成标准草案和开题报告，组织标准开题专家论证会

2008 年 1 月~2009 年 6 月，标准编制组进行部分实验，初步形成了标准分析方法草案和开题报告。

2009 年 9 月，原环境保护部科技标准司组织召开开题论证会，提出了以下具体修改意见和建议：

（1）按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10 号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；

（2）鉴于《水质 多环芳烃的测定 液液萃取/气相色谱法》（项目统一编号：896）FID 等检测器的定量和定性能力不能满足现有环境保护标准的要求，建议将两个项目整合为《水质 多环芳烃的测定 液液萃取或固相萃取/气相色谱-质谱法》；

（3）明确不同提取方式的适用范围；

（4）提供多种净化方法，以实验室内验证为主；

（5）选择多种有代表性的实际样品进行验证；

（6）细化质量控制和质量保证条款。

标准编制组根据与会专家意见和建议：将两个项目整合为《水质 多环芳烃的测定 液液萃取或固相萃取 气相色谱-质谱法》，不再进行气相色谱法的方法制订；明确了液液萃取和固相萃取的不同适用范围；采集了地表水、海水、生活污水和工业废水进行验证；同时

细化了质量控制和质量保证条款。

#### 1.2.4 完善实验方案，补充实验

2009年10月~2018年4月，进一步完善实验方案，进行实验室研究，根据相关环境质量标准、排放标准要求，参考ISO 28540:2011和BS EN 16691:2015方法确定采用SIM方法采集数据，降低曲线第一点浓度，采集地表水、海水、生活污水和工业废水进行实际样品验证，补充完善实验数据。

#### 1.2.5 组织实验室进行方法验证，汇总验证数据

2018年5月~2018年12月，准备方法验证统一样品，组织方法验证，进行数据汇总。

#### 1.2.6 编写方法征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

2019年1月，根据方法验证情况完善方法文本，并编写方法编制说明，形成了《水质 多环芳烃的测定 液液萃取或固相萃取 气相色谱-质谱法》文本和编制说明征求意见稿。

#### 1.2.7 标准征求意见稿技术审查会

2020年6月12日，生态环境部生态环境监测司以视频会议形式组织召开《水质 多环芳烃的测定 液液萃取或固相萃取 气相色谱-质谱法》征求意见稿技术审查会，提出了以下具体修改意见和建议：

1、标准名称修改为“水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法”；

2、编制说明中进一步完善任务来源、国内外标准和环保工作的需求、国内外标准与本标准关系的说明，增加与HJ 478液相色谱方法的比对，进一步确认净化时洗脱剂的洗脱强度，固相萃取试验中补充C<sub>18</sub>柱适用性分析及实际样品柱/膜试验结果的对比分析，完善空气中多环芳烃对空白测试的影响分析；

3、标准文本中补充固相萃取对悬浮物含量较高样品的适用性说明，化合物检出限的说明；

4、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

标准编制组根据与会专家意见和建议：1、将标准名称修改为“水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法”；2、于编制说明中进一步完善任务来源、国内外标准和环保工作的需求、国内外标准与本标准关系的说明；增加了本标准与HJ 478液相色谱方法的比对实验（详见6方法比对），进一步确认净化时洗脱剂的洗脱强度（详见5.7.3.4（2））；固相萃取试验中补充C<sub>18</sub>柱适用性分析（详见5.14），进行了实际样品柱/膜试验结果的对比分析（详见5.13），完善空气中多环芳烃对空白测试的影响分析（详见5.11.1及表27）；3、文本中补充固相萃取对悬浮物含量较高样品的适用性说明（详见文本7.3.2.1），文本中对化合物检出限进行了补充（详见文本表A.1、A.2）。

#### 1.2.8 标准征求意见

2020年12月31日~2021年1月25日，生态环境部发布《关于征求〈水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法〉等2项国家环境保护标准意见的函》（环办标征函〔2020〕63

号），通过寄送信函向水利部办公厅、各省、自治区、直辖市环境保护厅（局）和环境监测站（中心）各环境保护重点城市环境监测站（中心）、科研院所、有关企业及其他单位，生态环境部有关业务司局等征求意见，同时通过生态环境部政府网站征求意见。

2021年2月~4月，收到反馈意见。我中心汇总并处理意见，对文本和编制说明进一步修改完善，形成标准送审稿和编制说明。

### 1.2.9 标准送审稿技术研讨会

2022年5月20日，编制组召开了标准研讨会。会上专家听取了标准编制组关于标准送审稿的主要技术内容、编制工作过程、存在问题等情况的汇报，经质询、讨论，形成如下意见和建议：

1、鉴于萘、芴、菲普遍存在于环境空气，而样品前处理无法在封闭体系内开展，从而造成空白有检出。考虑到这三种组分的空白值远低于相关质量标准，参考国内外相关技术要求，空白值在结果计算时不予扣除，空白可考虑控制在低于测定下限进行；

2、鉴于取样量2000 ml，定容体积为0.5 ml时苯并[a]芘的方法检出限难以满足相关质量标准要求，建议项目承担单位可适当增加浓缩倍数，并补充完成实验室内验证，降低苯并[a]芘的方法检出限和测定下限；

3、进一步细化“4 干扰和消除”部分，补充背景（环境）干扰、复杂基质“全扫描”定性等内容；完善“7 样品”部分内容文字表述；补充完善“11 质量保证和质量控制”部分空白加标内容。

4、进一步对征求意见处理情况进行梳理，规范文本的文字表述。

标准编制组根据与会专家意见和建议：1、文本“9.3 结果计算”中不再扣除目标化合物的空白，同时于“11.1 空白”中要求“萘、芴和菲的测定结果应小于方法测定下限，其他13种多环芳烃的测定结果应小于方法检出限”；2、补充完成了取样量2000 ml，定容体积为0.2 ml时苯并[a]芘的方法检出限实验室内实验，苯并[a]芘的方法检出限为0.4 ng/L，测定下限为1.6 ng/L，能够满足相关质量标准的要求；3、文本“4 干扰和消除”部分新增“4.2 样品中的其他有机物可能会干扰测定，可以通过全扫描（SCAN）方式对干扰物进行定性分析，排除干扰。”文本“7 样品”部分修改为“采集样品时，采样瓶要完全注满，不留液上空间。若水中有残余氯存在，每1000 ml样品中应加入80 mg 硫代硫酸钠（5.5）”；4、对征求意见情况进行了重新梳理，规范了文本的文字表述。

### 1.2.10 标准送审稿技术审查会

2023年11月09日，生态环境部生态环境监测司以视频会议形式组织召开《水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》送审稿技术审查会，专家组未通过该标准的审议，提出的修改意见及建议如下：

1、标准名称建议修改为“水质 16种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法”；

2、建议样品加标中增加空白加标内容，完善2L水样前处理内容；

3、修改编制说明中部分征求意见的回复、完善固相萃取条件实验相关数据的说明、完善有关地下水的适用性说明。

4、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标

准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行规范性修改。

标准编制组根据与会专家意见和建议对文本及编制说明进行了修改和完善：1、将标准名称修改为“水质 16 种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法”；2、“空白加标”内容于文本“11.6 样品加标”部分中进行了补充；2L 水样前处理内容于文本 7.3.1.1、7.3.1.2、7.3.2.1 和 7.3.2.4 中进行了详细说明；3、对征求意见中未采纳、部分采纳、原则采纳的意见回复进行了重新整理和修改；将固相萃取条件实验相关数据从表格中提炼出来以文字的形式进行了重新表述；对地下水进行了实验室内验证。4、标准文本和编制说明进行了进一步的规范性修改。

### 1.2.11 标准送审稿技术审查会（第二次）

2025 年 04 月 17 日，生态环境部生态环境监测司以视频会议形式组织召开《水质 16 种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》送审稿技术审查会，专家组通过该标准的审议，提出的修改意见及建议如下：

1、标准文本完善固相萃取、定性分析、质量控制和保证相关内容；

2、编制说明按照 HJ 168-2020 的要求补充仪器检出限数据、根据文本中相关内容修改征求意见的回复；

3、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行规范性修改。

标准编制组根据与会专家意见和建议对文本及编制说明进行了修改和完善：1、将文本固相萃取悬浮物部分进行了重新表述、“洗脱”章节进行了重新调整；定性分析部分通过查阅相关标准以及总结实验室数据，对化合物保留时间要求进行了修改同时在编制说明 5.9.1.1 部分进行了补充说明；质量控制和保证部分分别对 11.3 内标“保留时间变化”根据实验室数据进行了修改；11.6 样品加标部分空白加标回收率将萘、芴和菲回收率与其他 13 种目标化合物分开要求；2、表 45 中补充了关于实验室内仪器检出限相关数据；对应文本对征求意见的回复进行了重新修改；3、标准文本和编制说明进行了进一步的规范性修改。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 多环芳烃的环境危害

#### 2.1.1 多环芳烃的理化性质

多环芳烃（Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs）是指两个以上苯环以稠环形式相连的化合物，是目前环境中普遍存在的污染物质。按照苯环的连接方式不同，多环芳烃可分为两类<sup>[1]</sup>：第一类为稠环芳烃，即相邻的苯环至少有 2 个共用碳原子的多环芳烃，其性质介于苯和烯烃之间，如萘、蒽、菲、苯并[a]芘（Benzo[a]pyrene, BaP）等；第二类是苯环直接通过单键联合，或通过一个或几个碳原子连接的碳氢化合物，称为孤立多环芳烃，如联苯、三联苯等。通常所说的 PAHs 均指稠环芳烃。

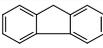
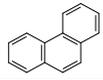
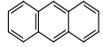
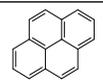
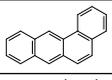
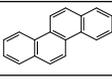
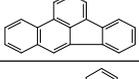
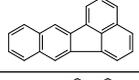
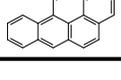
稠环芳烃具有增环结构和周环合并结构两种。增环结构 PAHs 是指两个相连环的中心原子为其分子中的叔碳原子（如蒽），而周环合并结构则是指三个相连环的中心原子为分子中的叔碳原子（如芘），有些 PAHs 会同时具有上述两种结构类型（如 BaP）。增环结构可以

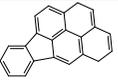
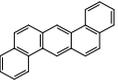
是直线的（如蒽），也可以是有角度的（如菲）。一般来说，随着环数或角度的增加，PAHs的疏水性和化学稳定性增大，其在环境中的持久性更强。例如，与直线型的蒽相比，具有角度结构的菲在环境中更稳定。

高纯度的 PAHs 通常是白色或浅黄绿色的固体，三环以上的 PAHs 大都是无色或淡黄色的结晶，个别颜色较深，熔点及沸点较高，所以蒸气压低。多环芳烃大多不溶于水，而辛醇—水分配系数比较高，易溶于苯类芳香性溶剂中。多环芳烃大多具有大的共轭体系，因此其溶液具有一定荧光，且化学性质稳定，不易水解。但在光和氧的作用下能够发生分解，其理化性质也随之改变。另外，PAHs 很容易吸收太阳光中可见（400 nm~760 nm）和紫外（290 nm~400 nm）区的光，对紫外辐射引起的光化学反应尤为敏感。常见多环芳烃的性质见表 1。



表 1 常见多环芳烃的理化性质

序号	化合物名称	英文名称	化学登记号	分子式	分子量	熔点 (°C)	沸点 (°C)	蒸汽压 kPa (25°C)	结构式
1	萘	Naphthalene	91-20-3	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128.18	80.2	218	1.1×10 <sup>-2</sup>	
2	茈烯	Acenaphthylene	208-96-8	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152.20	92~93	265~280	3.9×10 <sup>-3</sup>	
3	茈	Acenaphthene	83-32-9	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154.20	90~96	278~279	2.1×10 <sup>-3</sup>	
4	芴	Fluorene	86-73-7	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166.23	116~118	293~295	8.7×10 <sup>-5</sup>	
5	菲	Phenanthrene	85-01-8	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.24	96~101	339~340	2.3×10 <sup>-6</sup>	
6	蒽	Anthracene	120-12-7	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.24	216~219	340	3.6×10 <sup>-6</sup>	
7	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.26	107~111	375~393	6.5×10 <sup>-7</sup>	
8	芘	Pyrene	129-00-0	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.26	150~156	360~404	3.1×10 <sup>-6</sup>	
9	苯并[a]蒽	Benzo[a]anthracene	56-55-3	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.30	157~167	435	1.5×10 <sup>-8</sup>	
10	蒽	Chrysene	218-01-9	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.30	252~256	441~448	5.7×10 <sup>-10</sup>	
11	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	167~168	481	6.7×10 <sup>-8</sup>	
12	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	198~217	480~471	2.1×10 <sup>-8</sup>	
13	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	177~179	493~496	7.3×10 <sup>-10</sup>	

序号	化合物名称	英文名称	化学登记号	分子式	分子量	熔点 (°C)	沸点 (°C)	蒸汽压 kPa (25°C)	结构式
14	茚并[1,2,3- <i>cd</i> ]芘	Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrene	193-39-5	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.34	162~163	-	10 <sup>-11</sup>	
15	二苯并[ <i>a,h</i> ]蒽	Dibenz[ <i>a,h</i> ]anthracene	53-70-3	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	278.35	266~270	524	1.3×10 <sup>-11</sup>	
16	苯并[ <i>g,h,i</i> ]芘	Benzo[ <i>g,h,i</i> ]perylene	191-24-2	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	276.34	275~278	525	1.3×10 <sup>-11</sup>	

## 2.1.2 多环芳烃的环境危害

PAHs 是一类非常重要的化学三致物<sup>[2]</sup>（致癌、致畸、致突变），能损伤生殖系统，易导致皮肤癌，肺癌，上消化道肿瘤，动脉硬化，不育症等。因其具有生物难降解性和累积性，所以广泛存在于水体、大气、土壤、生物体等环境中。水体中 PAHs 呈 3 种状态：吸附在悬浮性固体上、溶解于水中、呈乳化状态。由于 PAHs 在水中的溶解度小，它在地表水中浓度很低，但 PAHs 易于从水中分配到生物体内或沉积物中。多环芳烃引起的环境污染越来越引起人们的重视，它已成为世界许多国家的优先监测物。研究表明，人类及动物癌症病变有 70%~90% 是环境中化学物质引起的，而 PAHs 则是环境致癌化学物质中数量最多的一类。在总数已达 1000 多种的致癌物中，PAHs 占了三分之一以上<sup>[3]</sup>。1976 年 EPA 列出了 16 种 PAHs 为优先控制污染物。1990 年我国提出的 68 种水体优先控制污染物中有 7 种属于 PAHs。常见的多环芳烃具有致癌作用的多为四到六环的稠环化合物。国际癌研究中心(IARC)(1976 年)列出的 94 种对实验动物致癌的化合物其中 15 种属于多环芳烃，由于苯并[a]芘是第一个被发现的环境化学致癌物，而且致癌性很强，故常以苯并[a]芘作为多环芳烃的代表，它占全部致癌性多环芳烃的 1%~2%。

## 2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

在我国现行的环境质量标准、生态环境风险管控标准与排放标准中，涉及水中多环芳烃指标的包括：《海水质量标准》(GB 3097-1997)、《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015)、《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)。主要控制指标是苯并[a]芘 (BaP)，《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012)控制的多环芳烃 (PAHs)，是指苯并[a]芘、荧蒹、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、茚并[1,2,3-cd]芘、苯并[g,h,i]芘 6 种污染物，而 2018 年 5 月实施的《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) 中新增了多环芳烃中萘、蒽、荧蒹、苯并[b]荧蒹和苯并[a]芘的标准限值。标准限值详见表 2。

表 2 我国有关多环芳烃的标准限值

标准名称	颁布时间	标准限值	单位	控制指标
地表水环境质量标准	GB 3838-2002	0.0028	μg/L	BaP
海水质量标准	GB 3097-1997	0.0025	μg/L	BaP
地下水质量标准	GB/T 14848-2017	≤1/≤10/≤100/≤600/>600	μg/L	萘 (地下水 I~V 类)
		≤1/≤360/≤1800/≤3600/>3600		蒽 (地下水 I~V 类)
		≤1/≤50/≤240/≤480/>480		荧蒹 (地下水 I~V 类)
		≤0.1/≤0.4/≤4.0/≤8.0/>8.0		苯并[b]荧蒹 (地下水 I~V 类)
		≤0.002/≤0.002/≤0.01/≤0.50/>0.50		苯并[a]芘 (地下水 I~V 类)
污水综合排放标准	GB 8978-1996	0.03	μg/L	BaP

标准名称	颁布时间	标准限值	单位	控制指标
城镇污水处理厂污染物排放标准	GB 18918-2002	0.03	μg/L	BaP
石油炼制工业污染物排放标准	GB 31570-2015	0.03	μg/L	车间或生产设施废水排放口 BaP
炼焦化学工业污染物排放标准	GB 16171-2012	0.03	μg/L	车间或生产设施废水排放口 BaP
		0.05	mg/L	车间或生产设施废水排放口 PAHs, 本标准是指特定的苯并[a]芘、荧蒹、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、茚并[1,2,3-cd]芘、苯并[g,h,i]芘六种污染物。
石油化学工业污染物排放标准	GB 31571-2015	0.00003	mg/L	车间或生产设施废水排放口 BaP
生活饮用水卫生标准	GB 5749-2022	0.00001	mg/L	BaP
		0.002	mg/L	16种多环芳烃(总量)

目前我国测定水体中多环芳烃的标准分析方法有《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》(HJ 478-2009)、《高效液相色谱法测定水中多环芳烃类化合物》(SL 465-2009)和《海水中 16 种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(GB/T 26411-2010)。液相色谱法分析多环芳烃类主要使用紫外检测器、荧光检测器,其技术优势是荧光检测器的灵敏度高;缺点是分析复杂基质样品(石油炼制工业车间或生产设施废水、炼焦化学工业车间或生产设施废水、石油化学工业车间或生产设施废水等)时分离能力不足,容易受到干扰定性不准确。气相色谱-质谱是一种定性定量分析多环芳烃类物质的重要手段,优势是在不能将干扰物完全分离的情况下可以选择特定质量数进行定性,定性的准确性更好,数据采集方式可以选择全扫描和选择离子扫描两种方式,抗干扰较强;气相色谱-质谱法已经成为一种同时分析多组份多环芳烃重要的检测手段。同时国内关于多环芳烃的环境空气、土壤、固体废物的标准分析方法均包含高效液相色谱法和气相色谱质谱法。基于以上原因我们拟制定标准分析方法《水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》,方法推荐采用选择离子采集、增大萃取体积、降低浓缩体积的方法降低方法检出限,以满足地下水、地表水和海水质量标准中对 BaP 的标准限值要求,同时方法采用质谱检测器更加有利于对复杂基质样品进行准确性。

### 3 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 主要分析方法

用于分离检测 PAHs 的方法有:气相色谱(GC)、气相色谱-质谱法(GC-MS)、高效液相色谱(HPLC)及荧光分光光度法等,其中最常用方法是 HPLC、GC 和 GC-MS,特别是 HPLC。另外还有超临界流体色谱(SFC)、薄层色谱(TLC)及毛细管电泳法(CE)等。

##### 3.1.1 液相色谱法

液相色谱成功用于 PAHs 分离分析已有近 40 年历史。1971 年首次用 C<sub>18</sub>键合固定相,反相 HPLC 分离测定 PAHs,之后 HPLC 迅速被应用到 PAHs 的分析中。由于 PAHs 大多是

分子量大，不易被气化的化合物，而这类化合物在紫外或荧光检测器上有相当灵敏的响应，因此液相色谱经常被列为首选的分析方法。与 GC 相比，HPLC 所分析的化合物不受其挥发性及分子量大小的限制。用反相 HPLC (RP-HPLC) 分离分析 PAHs 时常采用梯度淋洗，借助计算机控制，可充分优化测定条件，提高分离分析的效果。HPLC 分析 PAHs 具有灵敏度高，选择性好等优点，因而应用最广泛。用于 HPLC 的检测器有 UV、荧光、电化学及化学发光检测器，其中荧光检测器因灵敏度高被广泛使用。近年来随着质谱接口技术的发展，液相色谱-质谱联用开始用于 PAHs 的分析。

### 3.1.2 气相色谱法

气相色谱 (GC) 用于环境样品中 PAHs 分析已有 40 多年历史。1964 年，首次报道用毛细管气相色谱分离分析 PAHs。20 世纪 70 年代中期，发现路易斯酸浸出可使色谱柱钝化，大大提高柱效率后，PAHs 的 GC 分析取得了很大的进展。80 年代中期液晶固定相的出现，使分析 PAHs 异构体成为可能。最近十几年，传统的固定相得到进一步的改进，气相色谱分析 PAHs 的方法得以发展和完善。气相色谱是分析 PAHs 的常用方法之一。碳原子数在 24 以下的 PAHs 都可以用 GC 分析。最近研究表明，某些高温色谱柱可以分离分析分子量大的 PAHs (7 环)。常用于 PAHs 气相色谱分析的检测器有：火焰离子化检测器 (FID)、质谱检测器 (MS) 及傅里叶红外检测器 (FT-IR)，其中质谱检测器 (MS) 最常用。

### 3.1.3 纸层析-荧光光谱法

纸层析-荧光光谱法或薄层色谱-荧光光度法是分析 PAHs 应用最早的方法。在纸层析中，由于滤纸事先经过乙酰化处理，不再具有很强的吸水性，而具有对有机物很强的吸着能力，所以要用极性很强的溶剂才能将 PAHs 展开。样品经纸色谱展开分离后，将各斑点剪下，用洗脱液洗脱，再经离心分离后可用荧光检测器测定。荧光法虽然灵敏度较高，但需要纸层析，步骤烦琐，对于复杂样品的分离效果较差，目前已很少使用。

### 3.1.4 超临界流体色谱

超临界色谱的流动相 (最常用的流动相是  $\text{CO}_2$ ) 在分析过程中是处于临界温度和临界压力之上。在这种状态下流体具有很好的萃取效率和很小的黏度，它是介于 GC 和 HPLC 之间的色谱技术，因而兼有 GC 和 HPLC 的优点。另外，它不仅可以利用 GC 的检测器，而且还可利用 HPLC 的高灵敏度的紫外检测器和荧光检测器，因此不仅对低环数的 PAHs，而且对高环数难挥发的 PAHs 也能得到比 HPLC 更好的分离效果和更低的检测限。

### 3.1.5 毛细管电泳法

由于 PAHs 本身不带电荷，因而最常用的是毛细管电动电泳法。在合适的情况下，其有效塔板数可高达 400 万。在分析样品时，对 10 多种 PAHs 可达到基线分离，对单个 PAHs 的检测限可达  $10^{-17} \text{ mol} \sim 10^{-20} \text{ mol}$  的水平，并具有 4 个数量级的线性范围。

超临界色谱和毛细管电泳技术是新的色谱技术，目前虽然主要用于生命科学中活性物质的分析方面，在 PAHs 的分析方面尚未得到大量应用。然而，其潜在的功能和优点正促使人们对其不断的研究和改进，以适应某些特殊情况下复杂样品中痕量 PAHs 的分析需要。

### 3.2 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

目前发达国家和地区都已经建立了较为成熟的水中多环芳烃类的采样和分析方法,包括液液萃取高效液相色谱、固相萃取高效液相色谱、液液萃取气相色谱法,方法采用液液萃取或固相萃取盘/柱提取水样,萃取溶剂为二氯甲烷或正己烷,基本都是采用硅胶柱净化。美国环保局 EPA 550.1、EPA 550、EPA 610 和 EPA 8310 等是用液相色谱的荧光检测器或气相色谱的 FID 检测器分析水中多环芳烃的方法。国际标准 ISO 17993:2002 中高效液相色谱法与美国的方法类似。美国 EPA 525.1、EPA 625、EPA 8270、ISO 28540:2011 和 BS EN 16691:2015 主要是采用气相色谱-质谱法测定多环芳烃。这些方法的检出限基本很难满足我国地表水、地下水和海水中苯并[a]芘的环境质量标准要求,只有 BS EN 16691:2015 标准的苯并[a]芘检出限为 0.33 ng/L。

#### 3.2.1 美国 EPA 主要方法

(1) 美国 EPA 方法 550<sup>[4]</sup>: 采用二氯甲烷萃取水中多环芳烃,用配备荧光或紫外检测器的高效液相色谱仪测定饮用水中 16 种多环芳烃;

(2) 美国 EPA 方法 550.1<sup>[5]</sup>: 采用固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水中 16 种多环芳烃;

(3) 美国 EPA 方法 610<sup>[6]</sup>: 采用二氯甲烷萃取水中多环芳烃,经硅胶柱净化后,高效液相色谱/气相色谱法测定生活污水和工业废水中 16 种多环芳烃;

(4) 美国 EPA 方法 525.1<sup>[7]</sup>: 采用固相萃取-气相色谱/质谱法测定饮用水中有机化合物(包括 13 种多环芳烃);

(5) 美国 EPA 方法 625<sup>[8]</sup>: 采用二氯甲烷萃取,气相色谱-质谱法测定生活污水和工业废水中有机化合物(包括 16 种多环芳烃);

(6) 美国 EPA 方法 8310<sup>[9]</sup>: 采用二氯甲烷萃取水中多环芳烃,经硅胶柱净化(EPA 3630)后,高效液相色谱法测定地表水中 16 种多环芳烃;

#### 3.2.2 ISO 主要方法

(1) 国际标准 ISO 17993:2002<sup>[11]</sup>: 采用正己烷作为提取液,经硅胶柱净化,用高效液相色谱的荧光检测器分析饮用水或地下水中质量浓度超过 0.005 μg/L 或地表水中超过 0.01 μg/L 的 15 种多环芳烃。

(2) 国际标准 ISO 28540:2011<sup>[12]</sup>: 采用正己烷作为提取液,经硅胶柱净化,用气相色谱-质谱法(选择离子扫描)可以检测饮用水或地下水中质量浓度超过 0.005 μg/L 或地表水中超过 0.01 μg/L 的 16 种多环芳烃,标准附录中给出了萃取盘萃取水样的条件。

#### 3.2.3 其他方法

英国标准 BS EN 16691:2015<sup>[13]</sup>: 采用固相萃取盘富集水样,经硅胶柱净化,用气相色谱-质谱法分析水中蒽、荧蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、苯并[g,h,i]芘 7 种多环芳烃。

表 3 国内外水中多环芳烃的标准分析方法比较

标准编号	目标化合物	萃取方法	取样量	净化方法	检测方法	检出限 (μg/L)
EPA 550	饮用水中 16 种 PAHs	二氯甲烷液液萃取	1.0 L	—	HPLC	0.003~2.2 (BaP 0.016)
EPA 550.1	饮用水中 16 种 PAHs	固相萃取 (柱、盘)	1.0 L	—	HPLC	0.003~2.2 (BaP 0.016)
EPA 610	生活污水、工业废水中 16 种 PAHs	二氯甲烷液液萃取	1.0 L	10 g 硅胶净化	HPLC GC	0.013~2.3 (BaP 0.023)
EPA 525.1	饮用水中 13 种 PAHs (不包括蒽、荧蒽和蔡)	固相萃取 (柱、盘)	1.0 L	—	GC-MS	0.01~0.2 (BaP 0.04)
EPA 625	生活污水、工业废水中 16 种 PAHs	二氯甲烷液液萃取	1.0 L	10 g 硅胶净化	GC-MS	1.6~5.6 (BaP 2.5)
EPA 8310	16 种 PAHs	二氯甲烷液液萃取	1.0 L	10 g 硅胶净化	HPLC	0.017~2.3 (BaP 0.023)
ISO 17993:2002	15 种 PAHs (不包括蒽烯)	正己烷液液萃取	1.0 L	0.5 g 硅胶净化	HPLC	0.005
ISO 28540:2011	16 种 PAHs	正己烷液液萃取	1.0 L	0.5 g 硅胶净化	GC-MS (SIM)	0.005
BS EN 16691:2015	饮用水、地下水、地下水和地表水中 7 种 PAHs (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)	固相萃取 (盘)	1.0 L	3 g 硅胶净化	GC-MS (SIM)	0.24~2.1 ng/L (BaP 0.33 ng/L)
HJ 478-2009	16 种 PAHs	正己烷或二氯甲烷液液萃取、固相萃取 (柱)	1.0 L	1g 硅胶柱或氟罗里硅土柱净化	HPLC	液液萃取:0.002~0.016 (BaP 0.0004, 2.0 L 水样, 浓缩体积 0.1 ml); 固相萃取: 0.0004~0.0016
GB/T 26411-2010	海水中 16 种 PAHs	固相萃取 (柱)	1.0 L	—	GC-MS (SIM)	1~2 ng/L (BaP 1 ng/L)
SL 465-2009	生活饮用水、地下水和地表水中 16 种 PAHs	固相萃取 (柱)	2.0 L	—	HPLC	0.003~0.70 (BaP 0.006)
生活饮用水标准检验方法 第 8 部分: 有机物指标	生活饮用水、水源水中 BaP	环己烷液液萃取	500 ml	氧化铝层析柱净化	HPLC	1.4 ng/L
	生活饮用水、水源水中 16 种 PAHs	固相萃取 (柱)	500 ml	—	HPLC	2.0~20.0 ng/L (BaP 2.0 ng/L)

注: 16 种多环芳烃同本标准。

### 3.3 国内相关分析方法研究

国内测定水体中多环芳烃的标准分析方法有:《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取 高效液相色谱法》<sup>[14]</sup> (HJ 478-2009) 于 2009 年发布, 是参照国际标准和美国 EPA

方法，采用液液萃取和固相萃取高效液相色谱法分析水中 16 种多环芳烃；《海水中 16 种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》（GB/T 26411-2010）发布于 2010 年，采用固相萃取气相色谱质谱分析海水中的 16 种多环芳烃；《高效液相色谱法测定水中多环芳烃类化合物》（SL 465-2009），由水利部发布于 2010 年，采用固相萃取高效液相色谱分析生活饮用水、地下水和地表水中的 16 种多环芳烃；《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分：有机物指标》采用固相萃取高效液相色谱分析生活饮用水、水源水中的 16 种多环芳烃，采用液液萃取高效液相色谱分析生活饮用水、水源水中的苯并[a]芘。

### 3.4 与本方法标准的关系

本方法是测定水中 16 种多环芳烃的气相色谱-质谱法，本标准制订过程中参考借鉴上述方法。其中替代物和内标的选择参考了美国 EPA 525.1、EPA 625、EPA 8270；样品的采集和保存参考已发布标准《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取 高效液相色谱法》（HJ 478-2009），同时与美国 EPA 8310、ISO 28540:2011 标准保持一致；液液萃取的萃取溶剂种类及用量、固相萃取柱法实验条件参考了标准《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取 高效液相色谱法》（HJ 478-2009）；固相萃取膜法的实验条件借鉴了美国 EPA 550.1、EPA 525.1、ISO 28540、英国 BS EN 16691；仪器参考条件借鉴了英国 BS EN 16691。

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

（1）环境监测分析方法标准的制订符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号）和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求。

（2）方法的检出限和测定范围必须满足相关环保标准和环保工作的要求。

我国《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）集中式生活饮用水地表水源地特定项目中苯并[a]芘标准限值为  $2.8 \times 10^{-6}$  mg/L。《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）中萘、蒽、荧蒽、苯并[b]荧蒽和苯并[a]芘的标准限值分别为 1 μg/L、1 μg/L、1 μg/L、0.1 μg/L 和 0.002 μg/L。参考国内外标准分析方法，如果按照常规取样体积 1.0 L，苯并[a]芘检出限很难达到标准限值要求，通过增加采样体积、减小浓缩体积降低其检出限。

（3）制订的方法必须准确可靠，能够满足各项方法特性指标的要求。

（4）制订的方法具有普遍适用性、可操作性，易于推广使用。

### 4.2 标准制订的技术路线

#### 4.2.1 标准的技术方案

通过查阅中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议全文数据库，检索了国际标准化组织、美国等标准分析方法，确定标准修订的总体思路。

（1）查阅国外标准、查阅国内期刊及学术论文。

① 查阅国外标准——美国 EPA 方法、ISO 方法和英国方法；

② 查阅国内标准——《水质多环芳烃的测定液液萃取和固相萃取/高效液相色谱法》（HJ 478-2009）；

(2) 确定方法研究主要内容:

- ① 确定液液萃取所用的萃取溶剂;
- ② 确定固相萃取条件, 包括基体改进剂加入量、样品富集流速等;
- ③ 通过对标准样品和实际样品净化效率和干扰去除效果的实验, 确定样品净化方法;
- ④ 选择合适的替代物对样品的前处理进行回收率示踪;
- ⑤ 选择最佳分离、检测条件, 提供用气相色谱-质谱法检测 16 种多环芳烃的方法。

#### 4.2.2 标准的应用前景

(1) 我国相关环境质量和排放标准提出了苯并[a]芘等多环芳烃的限值要求。

(2) 标准使用分析设备属于环境监测站常见设备, 易于推广使用。

基于上述原因, 本标准将在环境监测中发挥重要作用。

#### 4.2.3 技术路线

标准技术路线见图 1。

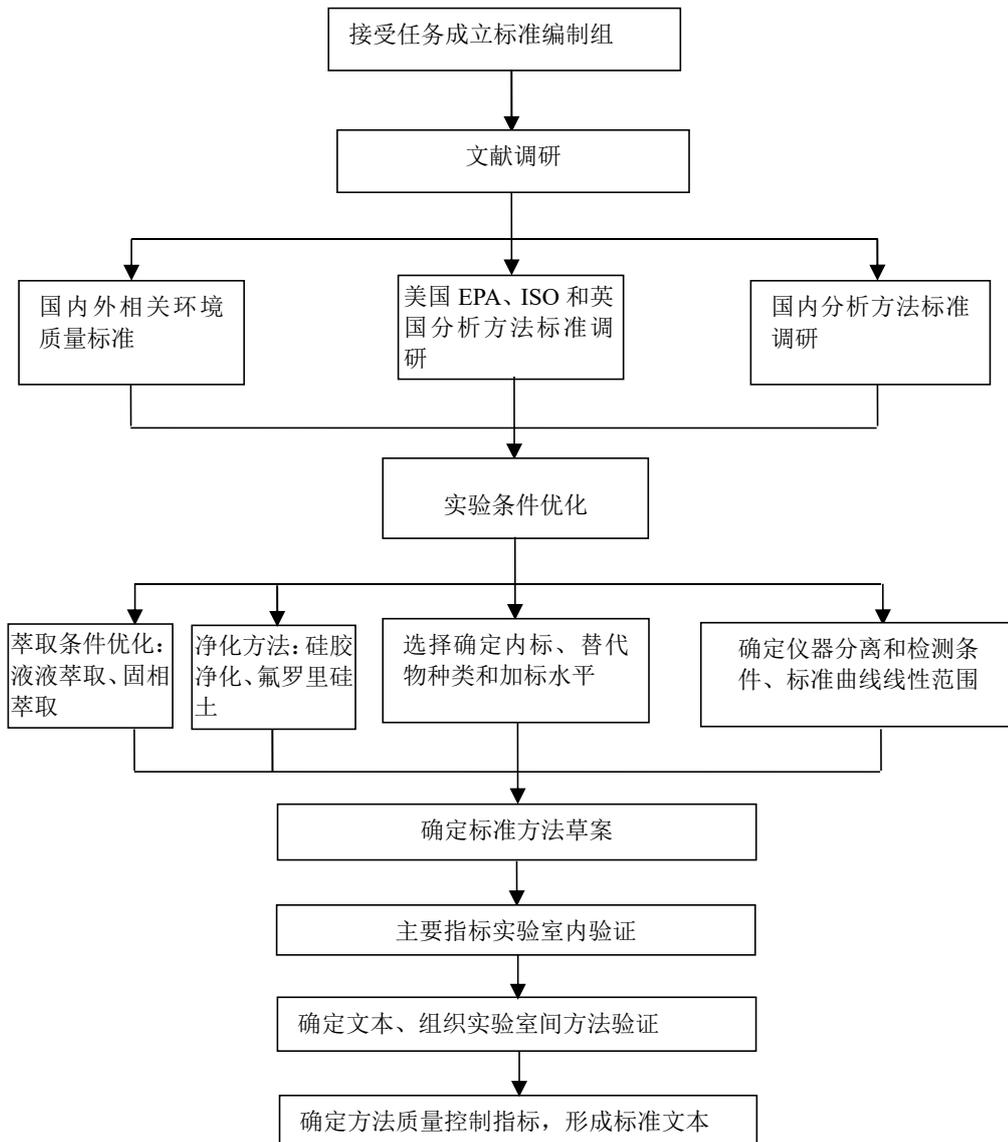


图 1 技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究目标

本标准规定了对水中多环芳烃的监测分析方法,包括适用范围、方法原理、干扰和消除、实验材料和试剂、仪器和设备、样品采集和保存、样品预处理与分析、结果的表示、质量控制和质量保证等几方面的内容,研究的主要目的在于建立满足当前环境保护工作的需要,当前实验室仪器设备指标能符合要求的标准分析方法。

#### 5.1.1 方法适用范围

适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 16 种多环芳烃的测定,包括:萘、蒽、芘、苊、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、苝、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。EPA 将这 16 种多环芳烃确定为环境优先控制污染物,我国与多环芳烃相关的分析方法标准《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 646-2013)、《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 805-2016)、《固体废物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 905-2018)、《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取 高效液相色谱法》(HJ 478-2009)、《海水中 16 种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(GB/T 26411-2010)等均以此 16 种多环芳烃为基础进行制定,其中苯并[a]芘是相关质量标准和排放标准中主要控制的多环芳烃。我国地下水、地表水、海水质量标准和生活污水、工业废水排放标准控制的多环芳烃包括萘、蒽、苯并[a]芘、荧蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、茚并[1,2,3-cd]芘、苯并[g,h,i]芘,均包括在 16 种多环芳烃内。

#### 5.1.2 方法拟达到的性能指标

通过本标准的制订,使方法的检出限、测定下限、精密度和正确度等尽可能满足水和废水环境质量和排放标准中对多环芳烃类的测定要求。美国环保局 EPA 550.1、EPA 550、EPA 610 和 EPA 8310 等是用液相色谱的荧光检测器或气相色谱的 FID 检测器分析水中多环芳烃的方法。国际标准 ISO 17993:2002 中高效液相色谱法与美国的方法类似。本标准中采用气相色谱质谱进行化合物的分析,在定性分析方面对比色谱准确度更高;美国 EPA 525.1、EPA 625、EPA 8270、ISO 28540:2011 和 BS EN 16691:2015 主要是采用气相色谱-质谱法测定多环芳烃(见表 3)。这些方法的检出限基本很难满足我国地表水、地下水和海水中苯并[a]芘的环境质量标准要求(见表 2),只有 BS EN 16691:2015 标准的苯并[a]芘检出限为 0.33 ng/L。本标准在制定过程中通过采用加大萃取体积和降低浓缩体积等一系列措施,使苯并[a]芘测定下限降低到 1.6 ng/L,完全能够满足我国地表水(0.0028 μg/L)、地下水(0.002 μg/L)和海水(0.0025 μg/L)中苯并[a]芘的环境质量标准要求。

### 5.2 规范性引用文件

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

引用上述标准主要用于指导样品采集。

### 5.3 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。

### 5.4 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,相关实验研究见 5.7.3.4。

### 5.5 试剂和材料

5.5.1 有机试剂:二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )、正己烷( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ )、丙酮( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )、甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )均为色谱纯或农残级试剂,保证样品获得理想的背景空白。其中丙酮、正己烷或二氯甲烷作为萃取或洗脱溶剂;甲醇主要用于样品基体改进剂。

5.5.2 无水硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ),分析纯或优级纯。使用前在马弗炉中于 400 °C 烘烤 4 h,稍冷,贮于磨口玻璃瓶中密封保存。主要用于提取液脱水干燥。

5.5.3 氯化钠,分析纯或优级纯。使用前在马弗炉中于 400 °C 烘烤 2 h,稍冷,贮于磨口玻璃瓶中密封保存,用于防止乳化及基体改进剂。

5.5.4 淋洗液:二氯甲烷-正己烷混合溶液,净化时用于固相萃取柱淋洗液,临用现配。用二氯甲烷和正己烷按 3:7 体积比混合。

5.5.5 PAHs 标准溶液:直接购买市售有证标准溶液,溶剂为甲苯或二氯甲烷。

5.5.6 替代物:2-氟联苯(2-fluorobiphenyl)和对三联苯- $d_{14}$ (P-Terphenyl- $d_{14}$ );内标:萘- $d_8$ 、苊- $d_{10}$ 、菲- $d_{10}$ 、蒽- $d_{12}$ 和茚- $d_{12}$ 。替代物和内标的选择参考了美国 EPA 525.1、EPA 625、EPA 8270。

保存条件和保存期参考了美国 EPA 和 ISO 的相关规定。ISO 28540:2011(水质多环芳烃)规定,10  $\mu\text{g}/\text{ml}$  以上标准溶液、内标液避免溶剂挥发、室温、避光可保存 1 年;美国 EPATO-13A(环境空气多环芳烃)规定,2000  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、25  $\mu\text{g}/\text{ml}$  标准溶液和内标、替代物溶液在 4 °C  $\pm$  2 °C 密封、避光冷藏可保存 1 年,0.1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ~2.5  $\mu\text{g}/\text{ml}$  工作液上述条件保存 6 个月;美国 EPA 8310(水质多环芳烃)规定 1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$  标准溶液在 4 °C 密封、避光冷藏可保存 1 年,工作液上述条件保存 6 个月。本标准规定:4 °C 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。

5.5.7 滤膜:玻璃纤维或石英材质,0.45  $\mu\text{m}$ ,使用前在 400 °C 的马弗炉中烘烤 2 h。

### 5.6 仪器和设备

5.6.1 采样瓶:1 L 或 2 L 具塞磨口棕色玻璃瓶。

5.6.2 气相色谱-质谱仪:色谱部分具有分流/不分流进样口,具有程序升温功能;质谱部

分具有 70 eV 电子轰击离子源 (EI)。气相色谱-质谱分析方法在有机物分析中是较为经典、常规的分析方法,且大部分方法中均对仪器进样口、离子源等做此要求,基本属于气相色谱-质谱仪的标准配置,故目前市售品牌仪器均可满足此要求。

**5.6.3 色谱柱:** 低流失石英毛细管色谱柱, 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, 或其他等效的低流失色谱柱。色谱柱的选择以及峰序参照标准 ISO 28540、英国 BS EN 16691、《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 646-2013) 和《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 805-2016)。

**5.6.4 固相萃取装置:** 自动和手动的固相萃取装置均可以, 只要能完成活化、萃取、淋洗、干燥、洗脱功能即可。目前市场上全自动固相萃取仪品牌主要有赛默飞、德国 LC-TECH、Horzion、盛康、睿科, 莱伯泰科等等, 同一品牌不同系列的产品, 可适用于柱法或膜法, 部分固相萃取仪可实现柱膜通用, 这些品牌的仪器均可满足自动活化、萃取、淋洗、干燥、洗脱等功能。全手动固相萃取装置需要手工调节压力进而间接控制上样速度。必须保证仪器任何部件不吸附目标物。

**5.6.5 净化柱:** 1000 mg/6 ml 硅胶或氟罗里硅土的固相萃取柱。

**5.6.6 固相萃取膜或固相萃取柱:** 47 mm, C<sub>18</sub> 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, 或具有同等萃取性能的 1000 mg/6 ml 固相萃取柱。选择合适的固相萃取柱或固相萃取膜, 并在样品分析前进行富集效率和洗脱效率实验。市售固相萃取膜主要有 47 mm 和 90 mm 两种规格, 考虑到实验中验证了 47 mm 膜样品流速可达到 100 ml/min 可以满足大体积上样的要求, 同时目前在售手动膜盘支持装置的规格多为 47 mm, 所以标准中要求采用 47 mm 固相萃取膜。

**5.6.7 干燥柱:** 内径 10 mm~20 mm 玻璃柱, 填有 2 g 以上无水硫酸钠, 使用前用二氯甲烷淋洗。此干燥柱主要用于固相萃取洗脱液的干燥。

**5.6.8 浓缩装置:** 氮吹浓缩仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的设备。

**5.6.9 分液漏斗:** 2L、3L。因为地表水、地下水、海水等相关控制标准中对于苯并[a]芘的限值要求比较严格, 需要萃取 2L 样品浓缩至 0.2ml 才能够满足其限值要求, 故编制组对分液漏斗型号进行了调研, 发现市场在售分液漏斗体积可达到 5L, 再大体积的可以定制, 完全可以满足本方法液液萃取 2L 水样的要求。

**5.6.10 一般实验室常用仪器设备。**

## 5.7 样品

### 5.7.1 样品的采集

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。

样品采集时, 采样瓶要完全注满, 不留液上空间。若水中有残余氯存在, 要在每 1000 ml 样品中加入 80 mg 硫代硫酸钠除氯。

此要求参考已发布标准《水质 多环芳烃的测定液液萃取和固相萃取 高效液相色谱法》(HJ 478-2009), 同时与美国 EPA 8310、ISO 28540:2011 标准保持一致。但是在征求意见

稿阶段，征求意见单位对于“若水中有残余氯存在，要在每 1000 ml 样品中加入 80 mg 硫代硫酸钠除氯。”给出建议：“增加样品采集时对水中是否有残余氯的判定方法”，“游离氯(游离余氯)和总氯(总余氯)是指水经加氯消毒，接触一定时间后，残留在水中的氯。”水中游离氯主要来源于饮用水加氯以杀灭或抑制微生物过程，医院污水消毒处理、造纸废水及印染废水处理等，所以样品中是否有残余氯主要根据样品来源和现场情况进行判断，也可在现场采用试纸或便携设备进行测试，文本中不做统一要求。仅在文本“12 注意事项”中给出：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，也可在现场采用试纸或便携设备进行测试，80 mg 硫代硫酸钠可去除约 90mg 余氯。

同时专家对于残余氯是否对多环芳烃存在影响提出异议，因此标准编制组增加了残余氯是否对多环芳烃存在影响的验证实验。考虑到我国现行的环境质量标准、生态环境风险管控标准与排放标准中，涉及水中多环芳烃指标同时又对余氯进行控制的标准只有《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022），该标准要求出厂水和末梢水限值为小于等于 2 mg/L，因此，本实验室于余氯含量为 2 mg/L 空白水样进行加标实验。部分样品按照要求加入 80 mg 硫代硫酸钠，部分不添加，结果见表 4。由表中结果可知，含氯水样在加入 80 mg 硫代硫酸钠后无论是当天分析还是保存 7 天后分析，数值变化不大。但是当含氯水样未加入 80 mg 硫代硫酸钠保存时，7 天后萘烯、萘、蒽、芘、苯并[a]蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、苯并[g,h,i]芘等目标化合物数值下降明显，不足原有浓度的一半。由此说明残余氯对多环芳烃的保存存在一定影响，若水样中存在残余氯时需加入硫代硫酸钠进行保存。80 mg 硫代硫酸钠理论上可以去除 91.6 mg 余氯，按照 1L 取样量计算，是《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）余氯控制标准的 40 余倍，这一用量基本能够满足所有样品的需要。

表 4 残余氯影响验证实验结果

化合物名称	加标后当天分析 (ng/L)			加标后保存 7 天分析 (ng/L)	
	空白加标	空白加标+余氯	空白加标+余氯+Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	空白加标+余氯	空白加标+余氯+Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
萘	222	181	215	172	212
萘烯	189	76.1	184	26.6	182
萘	176	127	181	27.0	180
芴	179	140	173	142	179
菲	178	145	172	139	169
蒽	181	48.3	189	0	182
荧蒽	217	185	205	168	211
芘	209	168	210	10.0	207
苯并[a]蒽	250	173	246	4.01	254
蒎	221	214	219	151	223
苯并[b]荧蒽	273	267	273	183	272
苯并[k]荧蒽	248	233	253	32.6	248
苯并[a]芘	244	45.6	250	1.57	255
茚并[1,2,3-cd]芘	258	259	255	32.1	256

化合物名称	加标后当天分析 (ng/L)			加标后保存 7 天分析 (ng/L)	
	空白加标	空白加标+余氯	空白加标+余氯+Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	空白加标+余氯	空白加标+余氯+Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
二苯并[a,h]蒽	266	235	263	139	261
苯并[g,h,i]花	260	244	257	66.4	254

### 5.7.2 样品的保存

相关的国内外标准均未对运输过程提出明确要求，仅 EPA 525.1、EPA 550 和 EPA 610 中要求样品采集后至提取前全过程需 4 °C 冷藏，其中 EPA 610 中提及多环芳烃的光敏性，要求避光保存。ISO 28540:2011 规定样品在 3 °C ± 2 °C 避光保存，保存时间按照 ISO 5667-3:2012 执行，该标准规定保存时间为 7 d，测定萘保存时间为 4 d。美国 EPA 8310 规定 4 °C 冷藏，7 d 内萃取，萃取液冷藏 40 d 内分析。

已发布的标准《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取 高效液相色谱法》(HJ 478-2009) 参考了美国 EPA 的规定。本标准综合考虑美国 EPA 和 ISO 标准，在征求意见稿阶段文本中规定：“样品运输过程中应密封、避光、4 °C 以下冷藏。运至实验室后，如不能及时分析，样品采集后应于 4 °C 以下冷藏、避光保存，在 7 d 内萃取（测定萘时，应在 4 d 内萃取），萃取液应于 4 °C 以下冷藏、避光、密封保存，在 40 d 内分析完毕。”但是在征求意见过程中，征求意见单位对此提出异议：“7.2 样品保存 部分，要求测定萘在 4 d 内完成萃取，实际工作中存在较大困难，建议统一放宽至 7 d。”故标准编制组进行了萘保存时间实验。分别于地表水、生活污水、工业废水中对萘进行加标实验，比对加标后立即进行分析与 4 °C 以下冷藏、避光保存 7 天再进行分析，结果见表 5。

表 5 萘保存时间实验

萘	加标后立即分析 (ng/L)		加标后保存 7 天分析 (ng/L)		统计量 <i>t</i>
实验室空白	21		25		$t=1.045 < t_{0.05(3)}=3.182$
地表水	225	229	221	215	
生活污水	229	226	203	212	
工业废水	182	189	189	181	

由表 5 结果可知，保存 7 天后与加标后立即分析的结果配对 *t* 检验结果显示，二者没有显著差异，编制组决定将样品保存时间统一确定为 7 天。

### 5.7.3 试样的制备

由于样品中多环芳烃的含量很低，为达到定性和定量分析的目的，必须采集一升至几升的样品。液液萃取和固相萃取是经常采用的两种萃取方法。其中液液萃取法所用仪器简单，主要为分液漏斗和一些玻璃仪器。其操作简便、可靠、重复性好，因此国内外所采用的标准分析方法都优先考虑使用液液萃取方法。固相萃取法被广泛用于多环芳烃含量很低的清洁样品的富集方面。

### 5.7.3.1 液液萃取法

用于多环芳烃萃取的有机溶剂，主要有环己烷、二氯甲烷、正己烷等。美国 EPA 方法采用 60 ml 二氯甲烷萃取 3 次，ISO 采用 25 ml 正己烷萃取 1 次，我国已发布的 HJ 478-2009 采用 50 ml 正己烷或二氯甲烷萃取 3 次。GB/T 13198-1991 采用的萃取剂是环己烷，它的最大优点是毒性小、价格便宜。二氯甲烷的优点是溶剂沸点低，容易浓缩可以减少浓缩过程中的损失，对多环芳烃的溶解性好，另外它比水重，分离操作比环己烷方便；但对于废水样品，由于成分复杂，二氯甲烷在提取多环芳烃的同时，其他干扰物质也更容易被同时提取，增加了净化的难度，导致样品干扰物增加。正己烷是弱极性溶剂，提取其他干扰物质较少，且沸点较环己烷低 10 °C，更易浓缩。表 6 是分别用 50 ml 二氯甲烷和正己烷作为萃取溶剂，萃取 3 次的实验结果。

由表 6 可知，加标 1.0 µg，重复测定 4 次，二氯甲烷萃取回收率为 83.6%~125%，正己烷萃取回收率为 90.8%~121%，相对标准偏差均小于 15.0%。采用二氯甲烷和正己烷作为萃取溶剂都能够得到较为理想的回收率，故最终采用正己烷或二氯甲烷作为萃取溶剂，每次用 50 ml，萃取 3 次。

表 6 不同萃取溶剂的萃取效率

萃取溶剂	化合物名称	配制值 (ng/L)	实测值 (ng/L)				平均值 (ng/L)	平均回收率 (%)	RSD (n=4) (%)
二氯 甲烷	萘	1000	888	881	777	798	836	83.6	6.7
	萘烯	1000	909	925	826	969	907	90.7	6.6
	萘	1000	877	880	759	924	860	86.0	8.2
	芴	1000	1012	943	923	1114	998	99.8	8.6
	菲	1000	969	945	1017	858	961	96.1	9.1
	蒽	1000	961	969	822	968	930	93.0	7.8
	荧蒽	1000	1090	1191	991	1001	1068	107	8.7
	芘	1000	1030	898	931	925	946	94.6	6.1
	苯并[a]蒽	1000	1245	1230	1228	1307	1253	125	3.0
	䓛	1000	1099	1083	1056	1123	1090	109	2.6
	苯并[b]荧蒽	1000	1029	937	820	1083	967	96.7	12
	苯并[k]荧蒽	1000	1208	1116	934	1137	1098	110	11
	苯并[a]芘	1000	1055	1064	1028	1062	1052	105	1.6
	茚并[1,2,3-cd]芘	1000	1125	908	910	1099	1011	101	12
	二苯并[a,h]蒽	1000	1151	936	909	1167	1041	104	13
苯并[g,h,i]花	1000	994	918	895	1070	969	96.9	8.2	
正己烷	萘	1000	919	893	920	900	908	90.8	1.5
	萘烯	1000	958	939	975	972	961	96.1	1.7
	萘	1000	959	931	950	940	945	94.5	1.3
	芴	1000	1097	993	1038	1076	1057	106	4.4

萃取溶剂	化合物名称	配制值 (ng/L)	实测值 (ng/L)				平均值 (ng/L)	平均回收率 (%)	RSD (n=4) (%)
	菲	1000	983	946	988	963	970	97.0	2.0
	蒽	1000	1005	978	1027	1002	1003	100	2.0
	荧蒽	1000	1142	995	1117	1117	1093	109	6.0
	芘	1000	1058	933	977	1050	1004	100	6.0
	苯并[a]蒽	1000	1167	1151	1201	1204	1180	118	2.2
	蒎	1000	1110	1050	1085	1088	1084	108	2.3
	苯并[b]荧蒽	1000	956	1089	1009	969	1006	100	5.9
	苯并[k]荧蒽	1000	1129	1287	1217	1196	1207	121	5.4
	苯并[a]芘	1000	1118	1172	1112	1100	1125	112	2.8
	茚并[1,2,3-cd]芘	1000	1035	1085	1088	1077	1071	107	2.3
	二苯并[a,h]蒽	1000	1042	1120	1139	1027	1082	108	5.1
	苯并[g,h,i]芘	1000	906	1088	1001	1056	1013	101	7.9

### 5.7.3.2 固相萃取法

固相萃取法包括固相萃取膜（盘）法和固相萃取柱法，美国 EPA 550.1、EPA 525.1 方法规定了两种固相萃取方法，ISO 28540、英国 BS EN 16691 规定了固相萃取膜（盘）法，HJ478-2009 规定了固相萃取柱法。固相萃取膜（盘）法因其具有富集速度快、不易受样品悬浮物的影响等优点，应用更广泛，本标准研究中将两种方法均列入标准，固相萃取柱法使用 HJ 478-2009 实验条件，并在方法验证时使用，本次重点研究固相萃取膜（盘）法条件优化。

#### （1）固相萃取膜

##### ① 固相萃取膜的活化方法

用于活化固相萃取膜的溶剂，主要有二氯甲烷、丙酮、甲醇、水等。美国 EPA 550.1 和 EPA 525.1 方法采用 5 ml 二氯甲烷、5 ml 甲醇、5 ml 水，分 3 次进行活化；ISO 28540 方法中采用 4 ml 丙酮、4 ml 丙酮、4 ml 水、4 ml 水，分 4 次进行活化；英国 BS EN 16691 方法采用 20 ml 二氯甲烷、10 ml 丙酮、20 ml 水，分 3 次进行活化。采用以上 3 种活化方法对活化后的固相萃取膜进行试验，测定结果见表 7。

由表 7 可知采用不同方法进行活化，对实验结果无明显影响，回收率均在 70%~120% 之间，且不同方法之间各目标化合物结果相当，相对标准偏差小于 10%。本标准最终参考英国 BS EN 16691 方法对固相萃取膜进行活化。同时，不同品牌的固相萃取膜的使用说明中均给出了固相萃取膜的活化方法，所以也可以根据使用说明来进行固相萃取膜的活化。

表 7 固相萃取膜活化实验结果

化合物名称	配制值 (ng/L)	实测值 (ng/L)					
		EPA 550.1 方法		ISO 28540 方法		BS EN 16691 方法	
萘	1000	775	780	782	736	790	729
萘烯	1000	748	793	807	839	842	844

化合物名称	配制值 (ng/L)	实测值 (ng/L)					
		EPA 550.1 方法		ISO 28540 方法		BS EN 16691 方法	
芘	1000	779	792	796	850	836	851
芴	1000	915	944	867	947	921	945
菲	1000	764	750	787	862	825	859
蒽	1000	809	885	844	923	898	923
荧蒽	1000	1057	924	991	1163	1010	1170
芘	1000	712	688	785	808	795	799
苯并[a]蒽	1000	1021	959	1068	1183	1150	1135
蒽	1000	852	802	881	951	940	941
苯并[b]荧蒽	1000	994	875	990	1067	1154	926
苯并[k]荧蒽	1000	1027	882	1065	1084	1094	970
苯并[a]芘	1000	968	943	999	1052	1041	1067
茚并[1,2,3-cd]芘	1000	1013	864	1003	1140	1074	1097
二苯并[a,h]蒽	1000	1020	887	1015	1144	1074	1148
苯并[g,h,i]芘	1000	907	919	1106	991	1000	1068

## ② 洗脱溶剂的选择

用于洗脱固相萃取膜的溶剂，主要有二氯甲烷、丙酮等。美国 EPA 550.1 方法采用 5 ml 乙腈、5 ml 二氯甲烷、5 ml 二氯甲烷分 3 次进行洗脱；EPA 525.1 方法采用 5 ml 二氯甲烷、5 ml 二氯甲烷、5 ml 二氯甲烷分 3 次进行洗脱；ISO 28540 方法中采用 3 ml 丙酮、3 ml 丙酮、3 ml 丙酮，分 3 次进行洗脱；英国 BS EN 16691 方法采用 5 ml 丙酮、10 ml 二氯甲烷、5 ml 二氯甲烷 4 次来进行洗脱。本标准参考英国 BS EN 16691 方法，采用 5 ml 丙酮、10 ml 二氯甲烷 3 次来进行洗脱，丙酮能够将固相萃取膜上可能残留的水分洗脱下来，有利于下一步的二氯甲烷洗脱，加入 10 ml 二氯甲烷后对固相萃取膜整个表面可以更好的浸润，结果显示，第五级未检出，第四级洗脱液中目标化合物的占比小于 1%，因此洗脱 3 次基本可以将目标化合物洗脱完全。逐级洗脱实验结果见表 8。

表 8 溶剂逐级洗脱实验

化合物名称	配制值 (ng/L)	实测值 (ng/L)									
		第一级		第二级		第三级		第四级		第五级	
		丙酮 5 ml	二氯甲烷 10 ml								
萘	1000	329	375	271	260	10.8	12.4	2.99	2.21	ND	ND
芘烯	1000	385	346	370	414	4.35	6.70	2.74	1.92	ND	ND
芘	1000	284	245	378	493	5.87	8.78	3.88	3.22	ND	ND
芴	1000	276	233	484	503	8.09	11.15	5.59	4.67	ND	ND
菲	1000	257	232	495	512	13.9	19.9	5.14	3.98	ND	ND
蒽	1000	248	223	565	588	15.7	22.4	2.44	2.01	ND	ND
荧蒽	1000	199	204	581	658	5.44	9.12	4.67	2.95	ND	ND

芘	1000	230	225	507	586	5.70	8.84	4.29	3.21	ND	ND
苯并[a]蒽	1000	184	187	656	715	7.74	11.86	4.55	3.57	ND	ND
蒎	1000	194	190	610	663	10.3	12.3	3.98	4.90	ND	ND
苯并[b]荧蒽	1000	130	127	631	602	9.64	10.80	4.37	3.71	ND	ND
苯并[k]荧蒽	1000	129	128	634	692	9.39	10.50	4.11	3.64	ND	ND
苯并[a]芘	1000	123	142	698	615	5.73	9.67	2.94	2.62	ND	ND
茚并[1,2,3-cd]芘	1000	107	100	679	605	11.6	10.3	2.35	3.85	ND	ND
二苯并[a,h]蒽	1000	121	121	605	628	10.6	14.3	5.87	3.51	ND	ND
苯并[g,h,i]花	1000	91	116	647	669	7.46	9.71	3.22	2.22	ND	ND

### ③ 干燥时间

对于富集样品后的固相萃取膜的干燥时间美国 EPA 550.1 和 EPA 525.1 方法中未做要求，ISO 28540 方法中要求干燥时间不能少于 7 分钟，而英国 BS EN 16691 方法中要求干燥时间不能长于 5 分钟，若超过 10 分钟目标化合物将会有损失。鉴于不同方法对于干燥时间要求的明显差异，同时开放式干燥的结果会受到环境空气中多环芳烃的影响，我们考虑在满足干燥效果的情况下尽量缩短干燥时间。由于洗脱步骤中丙酮的加入能够将固相萃取膜中的残留水分更好的洗脱下来，且在 30 s 的干燥时间内固相萃取膜表面无可见水存在，故干燥时间实验我们仅设定了 30 s、1 min 和 3 min，测定结果见表 7。

由表 9 中结果可知，不同干燥时间最终的检测结果没有明显差异，目标化合物相对标准偏差均小于 10%，加标回收率均在 70% 以上。考虑到标准应用过程中不同品牌及材质的固相萃取膜的使用，故本标准不再强调干燥时间问题仅要求“抽干固相萃取柱/膜或用氮气吹干固相萃取柱/膜”。

### ④ 样品流速（甲醇 50 ml/L，氯化钠 20 g/L）

关于样品的富集流速，美国 EPA 550.1 和 EPA 525.1 方法未做明确规定，仅指出 1.0 L 不含颗粒物的样品富集时间应小于 10 min；ISO 28540 方法中建议 1.0 L 样品的富集流速在 50 ml/min 左右；英国 BS EN 16691 方法中要求样品的富集流速在 25 ml/min 左右。基于不同方法对样品富集流速的不同要求，进行了样品富集流速实验，实验结果见表 8。

由表 10 中结果可知当样品的富集流速在 25 ml/min~100 ml/min 时，最终结果并没有显著区别，目标化合物相对标准偏差均小于 10%，加标回收率均能够达到 70% 以上，故本标准对样品富集流速不做明确要求仅给出流速范围 25 ml/min~100 ml/min，各实验室可根据自身仪器条件自行设定样品富集流速。

表 9 干燥时间实验

化合物名称	配制值 (ng/L)	实测值 (ng/L)					
		30 s		1 min		3 min	
萘	1000	768	797	728	747	802	858
芘烯	1000	819	845	794	811	885	837
芘	1000	817	847	766	807	852	824

芴	1000	886	928	841	915	940	912
菲	1000	845	860	788	856	879	807
蒽	1000	894	903	833	897	948	862
芘	1000	796	784	767	737	821	850
苯并[a]蒽	1000	1054	1035	975	1053	1024	1081
蒎	1000	936	897	843	893	871	921
苯并[b]荧蒽	1000	1016	970	907	926	963	929
苯并[k]荧蒽	1000	1148	1129	1086	1094	1115	1067
苯并[a]芘	1000	1068	1072	976	1011	974	989
茚并[1,2,3-cd]芘	1000	950	920	862	910	880	984
二苯并[a,h]蒽	1000	992	930	897	949	923	1028
苯并[g,h,i]芘	1000	928	875	846	897	922	981

⑤ 甲醇用量的确定（流速 50 ml/min，氯化钠 20 g/L）

“量取 1000 ml 样品（富集所用样品体积根据水质情况可适当增减），用盐酸溶液或氢氧化钠溶液调整 pH 为 6~8，依次加入 10 ml 甲醇、5 g 氯化钠和 100 μl 替代物使用液，混匀。”其中“调整 pH 为 6~8”参考英国 BS EN 16691 方法。

关于基体改进剂——甲醇的用量，美国 EPA 550.1 和 EPA 525.1 方法中要求为 5 ml/L；标准《水质多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》（HJ 478-2009）要求为 10 ml/L；ISO 28540 方法和英国 BS EN 16691 方法中未提及基体改进剂的使用。基于不同方法对基体改进剂使用的不同要求，我们进行了基体改进剂——甲醇用量实验，实验结果见表 11。

由表 11 中结果可知当甲醇用量在 5 ml/L~50 ml/L 之间时，最终结果并没有显著区别，目标化合物相对标准偏差均小于 10%，加标回收率均能够达到 70%以上。最终本标准采用《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》（HJ 478-2009）中的要求，将固相萃取柱和膜法的基体改进剂——甲醇的用量统一为 10 ml/L。

表 10 样品流速实验

化合物名称	配制值 (ng/L)	实测值 (ng/L)					
		100 ml/min		50 ml/min		25 ml/min	
萘	1000	793	779	774	820	828	765
萘烯	1000	859	830	773	768	789	760
芘	1000	841	844	807	812	846	833
芴	1000	1077	1078	1084	979	1096	1040
菲	1000	1263	1337	1163	1216	1374	1226
蒽	1000	945	983	853	893	905	910
荧蒽	1000	1163	1203	1142	1294	1253	1125
芘	1000	709	780	647	881	870	797
苯并[a]蒽	1000	1181	1219	1047	1199	1163	1171

化合物名称	配制值 (ng/L)	实测值 (ng/L)					
		100 ml/min		50 ml/min		25 ml/min	
蒽	1000	916	951	822	908	896	895
苯并[b]荧蒽	1000	934	983	890	957	933	1036
苯并[k]荧蒽	1000	942	935	886	937	916	994
苯并[a]芘	1000	953	981	870	936	923	917
茚并[1,2,3-cd]芘	1000	1410	1344	1207	1366	1316	1165
二苯并[a,h]蒽	1000	1218	1240	1188	1257	1266	1110
苯并[g,h,i]花	1000	1142	1223	987	1259	1043	1044

表 11 甲醇用量实验

化合物名称	配制值 (ng/L)	实测值 (ng/L)					
		50 ml/L		10 ml/L		5 ml/L	
萘	1000	770	707	793	779	800	760
萘烯	1000	700	725	859	830	820	744
萘	1000	775	798	841	844	812	800
芴	1000	966	1088	1077	1078	1077	1083
菲	1000	1130	1222	1263	1337	1157	1156
蒽	1000	825	908	945	983	870	809
荧蒽	1000	1058	1207	1163	1003	1090	1086
芘	1000	731	772	709	780	759	749
苯并[a]蒽	1000	1071	1111	1181	1219	1090	1172
蒽	1000	826	853	916	951	875	921
苯并[b]荧蒽	1000	925	910	934	983	946	986
苯并[k]荧蒽	1000	893	877	942	935	975	955
苯并[a]芘	1000	909	911	953	981	946	972
茚并[1,2,3-cd]芘	1000	972	1008	1010	1044	1192	1002
二苯并[a,h]蒽	1000	948	1078	1118	1140	1151	1123
苯并[g,h,i]花	1000	978	1071	1142	1023	1089	1039

⑥ 氯化钠用量的确定 (流速 50 ml/min, 甲醇 10 ml/L)

美国 EPA 和 ISO 方法以及英国 BS EN 16691 方法中均未提及基体改进剂—氯化钠的使用, 但《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》(HJ 478-2009) 中要求氯化钠的加入量为 5 g/L, 且根据文献报道<sup>[14]</sup>增加溶液中的离子强度会降低有机物在溶液中的溶解度, 增大其在有机相的分配系数, 从而提高萃取效率; 同时, 盐的存在增大了溶液黏度, 从而会降低有机物在溶液中的扩散速度。所以我们尝试在样品中加入氯化钠, 以提高样品的萃取效率, 实验结果见表 12。

由表 12 中结果可知氯化钠的加入与否对于二苯并[a,h]蒽和苯并[g,h,i]花的萃取效率有

显著影响，但是当加入氯化钠的量在 5 g/L~20 g/L 时，最终结果并没有显著区别，目标化合物相对标准偏差均小于 10%，加标回收率均能够达到 70%以上。故本标准最终确定氯化钠作为基体改进剂加入，加入量与《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》（HJ 478-2009）中固相萃取柱法相统一为 5 g/L。

表 12 氯化钠用量实验

化合物名称	配制值 (ng/L)	实测值 (ng/L)							
		20g/L		10g/L		5g/L		0g/L	
萘	1000	798	783	765	778	723	827	809	701
蒽烯	1000	830	847	782	1197	791	904	1214	1157
蒽	1000	862	918	849	883	873	919	898	858
芴	1000	960	951	866	974	907	1096	999	947
菲	1000	904	880	859	876	837	938	906	862
葱	1000	954	945	926	943	900	1011	969	932
荧葱	1000	1142	1081	1070	1123	1136	1132	1005	963
芘	1000	776	852	796	806	851	755	760	810
苯并[a]葱	1000	1206	1187	1134	1131	1088	1170	1165	1119
蒽	1000	973	973	916	944	882	966	960	910
苯并[b]荧葱	1000	1140	1181	1284	1163	1115	1218	1182	1163
苯并[k]荧葱	1000	1145	1161	1274	1168	1061	1233	1183	1098
苯并[a]芘	1000	1103	1134	1222	1106	1044	1167	1130	1051
茚并[1,2,3-cd]芘	1000	1050	1049	1297	1032	987	1023	1035	958
二苯并[a,h]葱	1000	1056	1037	1136	1011	917	1020	723	678
苯并[g,h,i]芘	1000	1197	957	1141	936	915	1110	734	665

⑦ 条件确认

根据上述实验结果，最终确定固相萃取膜的最佳实验条件为流速 25 ml/min~100 ml/min，甲醇 10 ml/L，氯化钠 5 g/L。此条件下固相萃取膜加标回收实验结果见表 13。此条件下样品相对标准偏差在 3.3%~9.9%之间，加标回收率均值在 76.4%~105%之间，精密度和正确度能够达到预期要求。

表 13 固相萃取膜加标回收实验结果

化合物名称	配制值 (ng/L)	实测值 (ng/L)						相对标准偏 差 (n=6) (%)	加标回收 率均值 (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	1000	775	780	782	736	790	729	3.4	76.5
蒽烯	1000	748	793	807	839	842	844	4.7	81.2
蒽	1000	779	792	796	850	836	851	3.9	81.7
芴	1000	915	944	867	947	921	945	3.3	92.3
菲	1000	764	750	787	862	825	859	5.9	80.8
葱	1000	809	885	844	923	898	923	5.2	88.0
荧葱	1000	1057	924	991	1163	1010	1170	9.3	105
芘	1000	712	688	785	808	795	799	6.7	76.4

苯并[a]蒽	1000	1021	959	1068	1183	1150	1135	7.9	109
蒽	1000	852	802	881	951	940	941	6.7	89.4
苯并[b]荧蒽	1000	994	875	990	1067	1154	926	9.9	100
苯并[k]荧蒽	1000	1027	882	1065	1084	1094	970	8.0	102
苯并[a]芘	1000	968	943	999	1052	1041	1067	4.9	101
茚并[1,2,3-cd]芘	1000	1013	864	1003	1140	1074	1097	9.4	103
二苯并[a,h]蒽	1000	1020	887	1015	1144	1074	1148	9.3	105
苯并[g,h,i]花	1000	907	919	1106	991	1000	1068	7.9	99.8

## (2) 固相萃取柱

本标准固相萃取柱实验条件参照《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》(HJ 478-2009)如下。活化柱子：先用 10 ml 二氯甲烷预洗 C18 柱，使溶剂流净。接着用 10 ml 甲醇分两次活化 C18 柱，再用 10 ml 水分两次活化 C18 柱，在活化过程中，不要让柱子流干。样品的富集：在 1 000 ml 水样（富集所用水样体积根据水质情况可适当增减）中加入 5 g 氯化钠和 10 ml 甲醇，混合均匀后以 5 ml/min 的流速流过已活化好的 C18 柱。干燥：用 10 ml 水冲洗 C18 柱后，真空抽滤 10 min 或用高纯氮气吹 C18 柱 10 min，使柱干燥。洗脱：用 5 ml 二氯甲烷洗脱浸泡 C18 柱，停留 5 min 后，再用 5 ml 二氯甲烷以 2 ml/min 的速度洗脱 C18 柱，收集洗脱液。脱水：先用 10 ml 二氯甲烷预洗干燥柱(4.8)，加入洗脱液后，再加 2 ml 二氯甲烷洗柱，用浓缩瓶收集流出液。浓缩至 0.5~1.0 ml，加入 3 ml 乙腈，再浓缩至 0.5 ml 以下，最后准确定容到 0.5 ml 待测。

此条件下样品相对标准偏差在 3.3%~7.4%之间，加标回收率均值在 74.4%~101%之间，精密度和正确度能够达到预期要求，实验结果见表 14，本标准不再进行条件优化。

表 14 固相萃取柱加标实验结果

化合物名称	配制值 (ng/L)	实测值 (ng/L)						相对标准偏 差 (n=6) (%)	加标回收率 均值 (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	500	369	367	357	375	370	395	3.4	74.4
萘烯	500	377	390	380	357	416	416	6.0	77.9
芘	500	401	405	399	398	431	433	4.0	82.2
芘	500	438	474	446	486	509	478	5.6	94.4
菲	500	408	402	412	487	441	445	7.4	86.5
蒽	500	410	406	421	456	418	458	5.4	85.6
荧蒽	500	478	507	509	477	468	479	3.5	97.3
芘	500	431	463	432	412	424	421	4.1	86.1
苯并[a]蒽	500	487	507	507	489	500	534	3.4	101
蒽	500	449	454	456	426	478	474	4.1	91.2
苯并[b]荧蒽	500	469	491	502	452	520	511	5.3	98.2
苯并[k]荧蒽	500	499	496	519	473	509	484	3.3	99.3
苯并[a]芘	500	465	454	498	481	486	503	3.9	96.2
茚并[1,2,3-cd]芘	500	476	465	462	483	498	501	3.4	96.2
二苯并[a,h]蒽	500	488	445	479	491	519	517	5.6	98.0

苯并[g,h,i]芘	500	463	478	457	472	504	490	3.7	95.5
------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

### (3) 悬浮物对固相萃取法的影响

我国的水质测定指标除部分地表水项目需要现场沉降、水溶性金属要过滤外，都是包括悬浮物在内的分析结果，尤其是悬浮物会吸附脂溶性强的有机物，悬浮物对测定结果的影响不容忽视。但是，样品中的悬浮物对固相萃取法样品富集影响较大，尤其是悬浮物会造成固相萃取柱柱头堵塞，柱压增加，样品无法通过固相萃取柱；固相萃取膜（盘）相对影响小一些，因其与样品接触面积较大，悬浮物可以截留在膜、盘表面，样品能顺利通过。国外的固相萃取法一般是用于地下水、地表水等较清洁的样品富集，EPA 550.1 和 EPA 525.1 都是测定饮用水中的多环芳烃，悬浮物较高时需要液液萃取法进行萃取。国内方法标准基本也是利用固相萃取法测定较清洁样品。

考虑到悬浮物和柱（膜）容量的影响，在实际样品测定中，需要根据样品实际情况选择合适的萃取方式，所以文本中最初要求“选用固相萃取膜或固相萃取柱进行样品富集时，如果出现样品堵塞，建议使用液液萃取法进行样品的提取。”。在本方法验证时，实际样品选择了地表水、海水和生活污水，没有使用工业废水进行验证。

在函审过程中有专家指出“当存在悬浮物时，如何处置，是否过滤？”“悬浮物含量>1%时，液液萃取也解决不了该问题。”我国现行的环境质量标准、生态环境风险管控标准与排放标准中，涉及水中多环芳烃指标同时又对悬浮物进行控制的标准中，悬浮物最高控制限值为 800 mg/L，多数控制限值较低在 50 mg/L~150 mg/L 之间。查阅历年来发布的水质有机物分析方法标准，方法标准《水质 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的测定 固相萃取/高效液相色谱法》（HJ 1192-2021）在固相萃取部分中提及先将水样过滤后滤膜用超声萃取，然后萃取液合并后进行后续处理分析。参照此方法标准，实验室采用正己烷作为提取溶剂对悬浮物浓度为 203 mg/L 的黑臭水体样品过滤后，滤膜进行加标超声提取，目标化合物回收率在 63.7%~106%。同时进行全过程实验，量取 4 个 1000 ml 混匀后样品，其中 1 个按照方法要求加入替代物使用液，另外 3 个加入替代物同时进行样品加标，全部混匀后使用水样抽滤装置和滤膜进行过滤。过滤完成后用少量纯水冲洗容器、过滤装置使悬浮物集中于滤膜后尽量抽干滤膜。将滤膜转移至 50 ml 比色管中，加入 25 ml 正己烷超声提取 5 min，再重复提取 2 次，提取液合并后干燥脱水；过滤后样品转移至固相萃取装置，按照文本中固相萃取水样预处理要求调节 pH，依次加入甲醇、氯化钠混匀后进行固相萃取，萃取液干燥脱水与超声提取液合并；将滤膜和过滤后水样转移后将过滤装置用少了正己烷冲洗，冲洗后正己烷转移干燥脱水并入固相萃取液和超声提取液；然后转入浓缩装置进行浓缩定容后进行仪器分析，结果见表 15，回收率在 63.3%~106%。

因此本方法于文本“7.3.2.1 样品的预处理”部分进行要求：“当样品悬浮物含量较高时，在进行固相萃取之前需经过滤处理。量取 1000 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。”

表 15 超声波提取回收率数据

滤膜加标				
序号	化合物名称	加标量 (ng)	实测值 (ng)	加标回收率 (%)
1	萘	500	432	86.3
2	蒎烯	500	318	63.7
3	蒎	500	416	83.2
4	芴	500	416	83.2
5	菲	500	508	102
6	蒽	500	366	73.3
7	荧蒽	500	420	84.0
8	芘	500	406	81.1
9	苯并[a]蒽	500	439	87.8
10	蒾	500	454	90.9
11	苯并[b]荧蒽	500	531	106
12	苯并[k]荧蒽	500	505	101
13	苯并[a]芘	500	492	98.4
14	茚并[1,2,3-cd]芘	500	480	96.0
15	二苯并[a,h]蒽	500	514	103
16	苯并[g,h,i]花	500	528	106
全过程加标实验				
序号	化合物名称	加标量 (ng/L)	实测值 (ng/L)	加标回收率 (%)
1	萘	500	331	66.3
2	蒎烯	500	316	63.3
3	蒎	500	352	70.4
4	芴	500	369	73.9
5	菲	500	399	79.7
6	蒽	500	335	67.0
7	荧蒽	500	438	87.6
8	芘	500	364	72.9
9	苯并[a]蒽	500	435	87.1
10	蒾	500	400	80.0
11	苯并[b]荧蒽	500	530	106
12	苯并[k]荧蒽	500	493	98.7
13	苯并[a]芘	500	479	95.8
14	茚并[1,2,3-cd]芘	500	417	83.4
15	二苯并[a,h]蒽	500	419	83.7
16	苯并[g,h,i]花	500	438	87.6
17	2-氟联苯	200	145	72.3

18	对三联苯-d14	200	161	80.3
----	----------	-----	-----	------

### 5.7.3.3 样品浓缩方法

样品浓缩借鉴了标准《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》<sup>[15]</sup> (HJ 646-2013) 中的流程“脱水干燥后的萃取液转移至浓缩装置中, 40 °C 或以下温度浓缩至 1 ml 左右, 待净化。如萃取液为二氯甲烷, 浓缩至 1 ml 左右, 加入 3 ml~5 ml 正己烷混匀, 继续浓缩, 重复上述操作一次, 将溶剂转换为正己烷。如不需净化, 用正己烷定容至 1.0 ml, 加入 10.0 μl 内标使用液, 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, 需按上述浓缩, 用正己烷定容至 0.2 ml, 或浓缩至近干用正己烷复溶至 0.2 ml, 加入 2.0 μl 内标使用液。

### 5.7.3.4 样品的净化方法

#### (1) 硅胶固相萃取柱活化

将硅胶固相萃取柱固定在固相萃取净化装置上。先用 4 ml 二氯甲烷冲洗净化柱, 再用 10 ml 正己烷平衡净化柱, 待柱内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。

#### (2) 样品净化过程

样品净化借鉴了标准《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 646-2013) 中的流程“待净化柱中柱床即将暴露于空气中之前, 将浓缩后的样品萃取液转移至柱内, 接收流出液。用 1.0 ml 正己烷洗涤装样品的浓缩瓶 2 次, 将洗涤液一并转移至柱内, 用 10.0 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶剂洗脱, 待洗脱液充满净化柱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”, 仅对洗脱液比例进行调整。标准 HJ 646-2013 中洗脱液为二氯甲烷-正己烷 (5+5) 混合溶液。二氯甲烷极性较大, 当其在洗脱液中比例较大时, 有可能将一些极性较大的杂质随同目标化合物一同洗脱下来, 故我们尝试适当降低洗脱液中二氯甲烷的比例。

将 1.0 ml 标准溶液 (1.0 mg/L) 转移至活化后的硅胶固相萃取柱内, 打开旋塞, 待液面接近无水硫酸钠层时, 分别用二氯甲烷-正己烷 (2+8) 混合溶液和二氯甲烷-正己烷 (3+7) 混合溶液洗脱, 逐毫升接收洗脱液, 加入内标后上机测试, 结果见图 2 和 3。测定结果表明, 多环芳烃类化合物主要集中在 2.0 ml~6.0 ml 的接收液中, 采用 10.0 ml 洗脱液进行洗脱, 可以将多环芳烃类化合物洗脱完全。

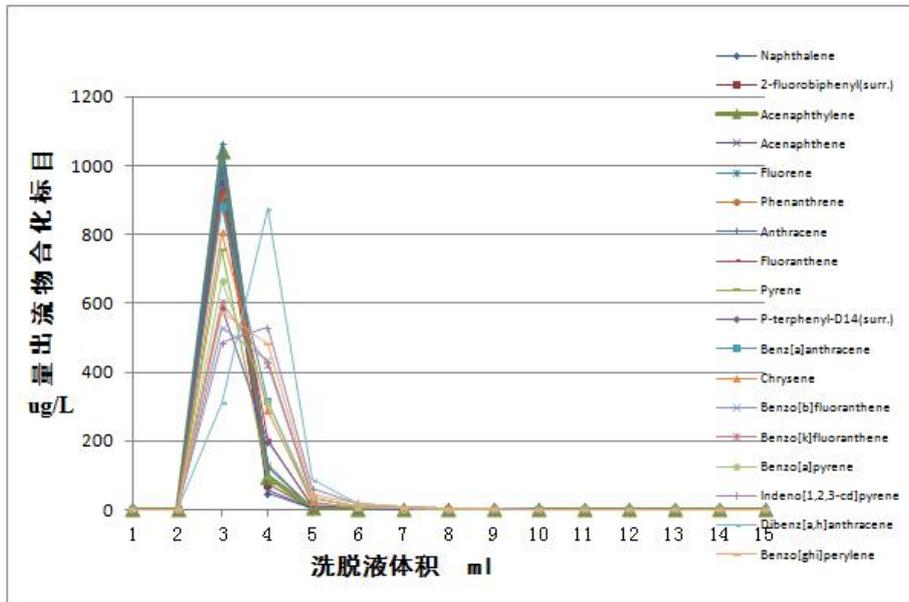


图 2 二氯甲烷-正己烷（2+8）混合溶液洗脱流出曲线

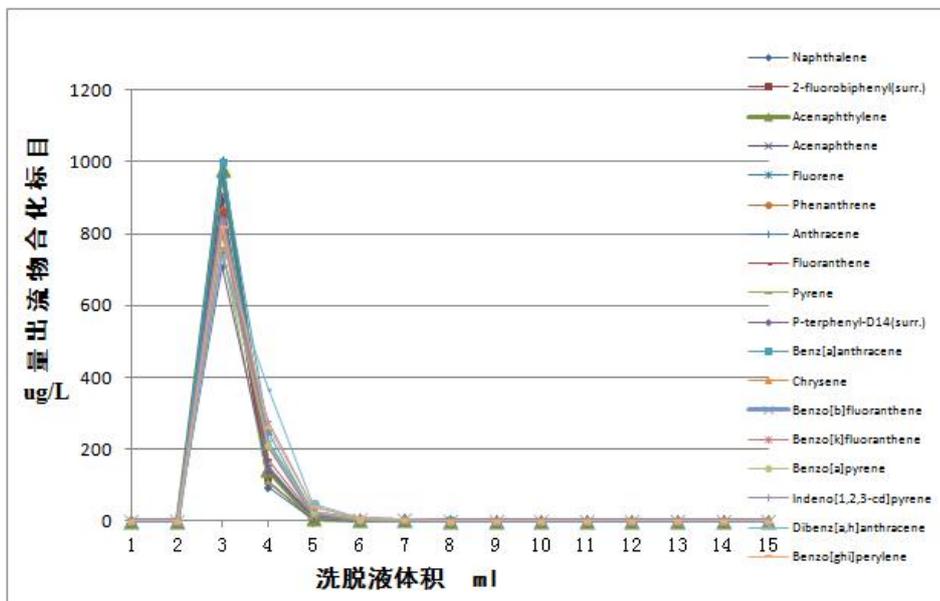


图 3 二氯甲烷-正己烷（3+7）混合溶液洗脱流出曲线

二氯甲烷-正己烷（3+7）混合溶液洗脱组份集中，最终确定采用该溶液为洗脱液。加标量为 1.0 µg，硅胶柱净化效率空白加标回收率在 87.6%~126%之间，相对标准偏差小于 10.0%。结果见表 16。为确保好的净化效率，在用正己烷活化净化柱及用溶剂洗脱净化柱时，都应用相应溶剂浸泡净化柱，停留 5 min 后，再用溶剂继续洗脱。

在相同实验条件下，进行氟罗里硅土柱的净化实验，氟罗里硅土柱的净化效率空白加标回收率在 80.5%~115%之间，相对标准偏差小于 15.0%。结果见表 17。

表 16 硅胶柱净化加标回收率

化合物名称	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	实测值 ( $\mu\text{g}$ )				平均值 ( $\mu\text{g}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差(n=4) (%)
萘	1.0	0.880	0.876	0.876	0.870	0.876	87.6	0.47
萘烯	1.0	0.981	0.970	0.961	0.962	0.969	96.9	0.96
萘	1.0	0.915	0.963	0.91	0.897	0.921	92.1	3.1
芴	1.0	1.095	1.053	0.967	0.974	1.022	102	6.1
菲	1.0	0.895	0.883	0.87	0.880	0.882	88.2	1.2
蒽	1.0	0.984	0.969	0.969	0.979	0.975	97.5	0.77
荧蒽	1.0	1.057	1.031	1.032	0.997	1.029	103	2.4
芘	1.0	0.949	0.821	0.953	0.830	0.888	88.8	8.2
苯并[a]蒽	1.0	1.277	1.275	1.236	1.242	1.258	126	1.7
蒎	1.0	1.071	1.073	1.036	1.040	1.055	106	1.9
苯并[b]荧蒽	1.0	0.964	0.883	1.028	1.003	0.970	97.0	6.5
苯并[k]荧蒽	1.0	1.173	1.058	1.232	1.198	1.165	116	6.5
苯并[a]芘	1.0	1.040	1.040	1.191	1.017	1.072	107	7.5
茚并[1,2,3-cd]芘	1.0	0.957	1.120	0.981	0.927	0.996	99.6	8.6
苯并[a,h]蒽	1.0	0.971	1.172	0.979	0.942	1.016	102	10
苯并[g,h,i]芘	1.0	0.939	1.086	0.944	1.017	0.997	99.7	7.0

表 17 氟罗里硅土柱净化加标回收率

化合物名称	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	实测值 ( $\mu\text{g}$ )				平均值 ( $\mu\text{g}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差(n=4) (%)
萘	1.0	0.926	0.831	0.879	0.933	0.892	89.2	5.3
萘烯	1.0	0.845	0.831	0.937	0.864	0.869	86.9	5.4
萘	1.0	0.890	0.837	0.887	0.897	0.878	87.8	3.1
芴	1.0	1.032	0.910	0.990	0.988	0.980	98.0	5.2
菲	1.0	0.988	0.867	0.842	0.897	0.899	89.9	7.1
蒽	1.0	0.965	0.850	0.855	0.886	0.889	88.9	6.0
荧蒽	1.0	0.949	0.992	0.937	0.964	0.961	96.1	2.5
芘	1.0	1.038	1.087	0.986	0.982	1.024	102	4.8
苯并[a]蒽	1.0	1.076	1.060	1.033	1.016	1.046	105	2.6
蒎	1.0	1.072	1.100	1.002	1.052	1.057	106	3.9
苯并[b]荧蒽	1.0	1.024	1.042	0.940	1.195	1.050	105	10
苯并[k]荧蒽	1.0	0.991	1.006	1.001	0.960	0.989	98.9	2.1
苯并[a]芘	1.0	1.028	0.947	1.050	1.088	1.029	103	5.8
茚并[1,2,3-cd]芘	1.0	1.049	0.946	0.923	1.041	0.990	99.0	6.6
二苯并[a,h]蒽	1.0	1.008	0.953	0.981	0.922	0.966	96.6	3.8
苯并[g,h,i]芘	1.0	1.044	0.904	0.952	1.043	0.986	98.6	7.0

实际样品（页岩炼油厂工业废水）加标 0.500  $\mu\text{g}$ ，前处理过程采用硅胶柱净化，净化时采用二氯甲烷-正己烷（3+7）混合溶液洗脱，净化前后谱图见图 4 和图 5，加标回收结果见表 18。实验结果显示，经过净化的样品，24.91 min 的杂质峰消失，15 min 之前的基线明显改善；未净化样品加标回收率平行性较差，经过净化后平行性明显好转。

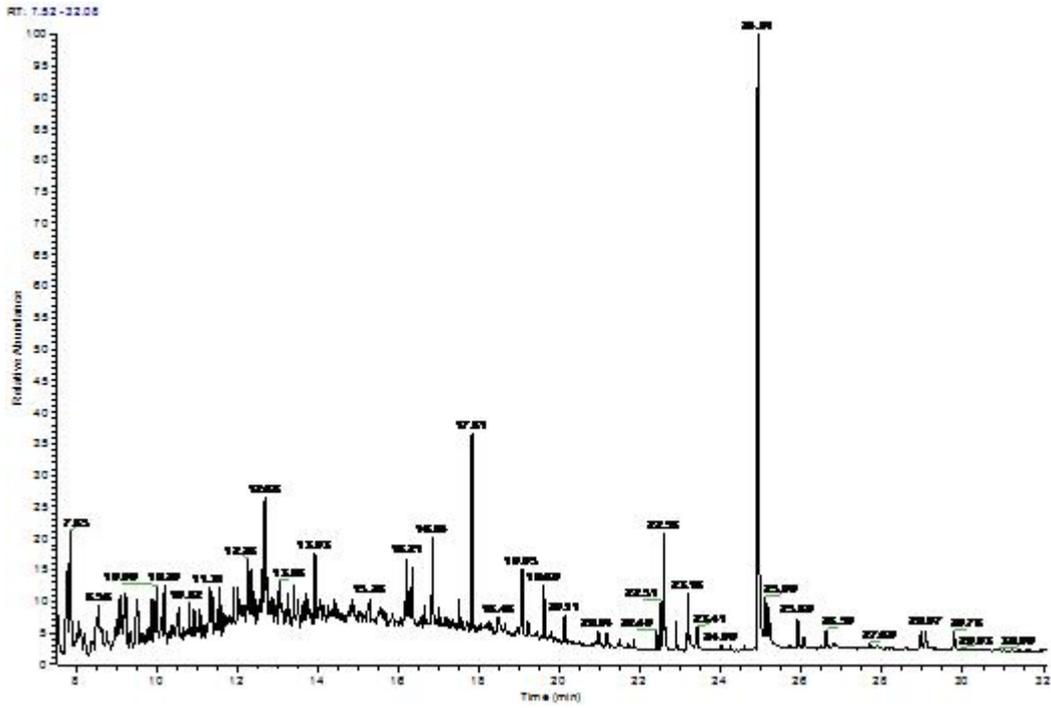


图 4 实际样品加标未净化总离子流图

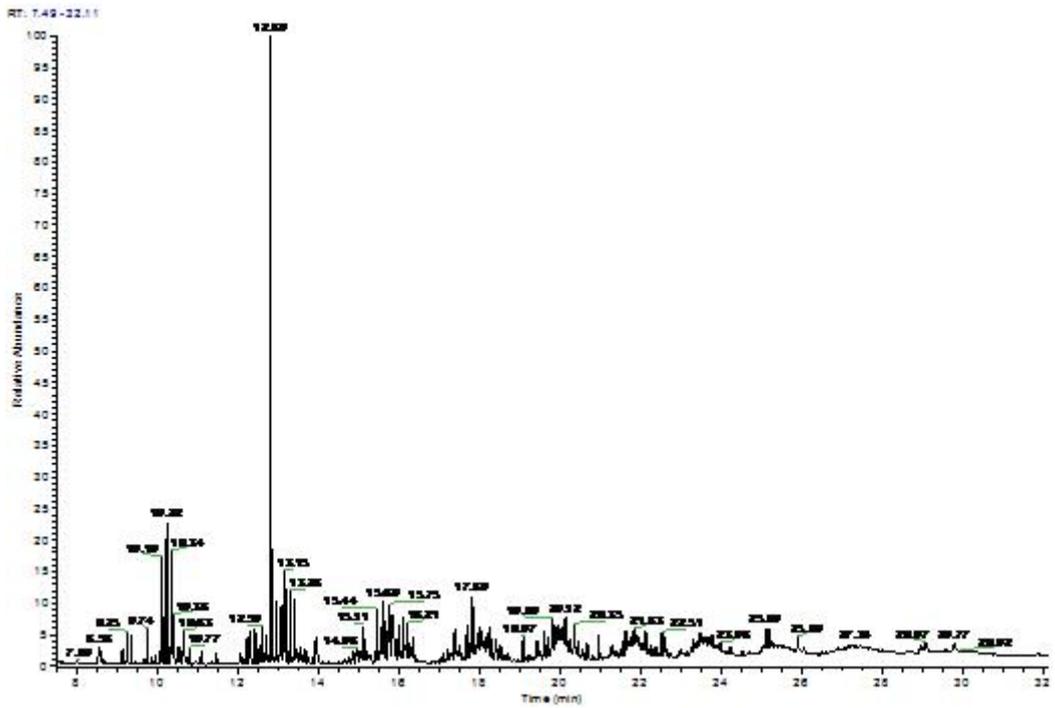


图 5 实际样品加标硅胶柱净化采用二氯甲烷-正己烷混合溶液（3+7）洗脱的总离子流图

表 18 实际样品加标硅胶柱净化效率

化合物名称	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	回收率 (%)					
		未净化-1	未净化-2	相对偏差	净化-1	净化-2	相对偏差
萘	0.500	78.0	101	13	93.4	99.2	3.0
蒽烯	0.500	78.2	95.4	10	102	103	0.5

化合物名称	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	回收率 (%)					
		未净化-1	未净化-2	相对偏差	净化-1	净化-2	相对偏差
蒎	0.500	64.0	96.3	20	118	103	6.8
芴	0.500	72.2	102	17	105	103	1.0
菲	0.500	69.2	99.7	18	96.2	102	3.0
蒽	0.500	75.2	99.7	14	95.5	101	2.9
荧蒽	0.500	85.0	99.5	7.9	100	99.8	0.1
芘	0.500	87.4	105	9.1	102	98.3	1.6
苯并[a]蒽	0.500	104	95.8	3.9	106	98.3	3.9
蒾	0.500	82.8	102	11	104	95.7	4.2
苯并[b]荧蒽	0.500	79.0	101	12	92.7	106	6.5
苯并[k]荧蒽	0.500	90.6	106	7.7	102	98.4	1.9
苯并[a]芘	0.500	72.0	102	17	99.5	102	1.1
茚并[1,2,3-cd]芘	0.500	69.0	103	20	98.0	102	1.8
二苯并[a,h]蒽	0.500	66.2	102	21	102	103	0.7
苯并[g,h,i]花	0.500	67.8	96.2	17	112	101	5.1

实际样品（页岩炼油厂工业废水）加标 0.500  $\mu\text{g}$ ，前处理过程采用氟罗里硅土柱净化，净化时采用二氯甲烷-正己烷（3+7）混合溶液洗脱，净化前后谱图见图 6 和图 7，加标回收结果见表 19。实验结果显示，经过净化的样品，7.96 min 的杂质峰消失，17.94 min 的杂质峰明显减弱，20 min 之前的基线明显改善；未净化样品加标回收率平行性较差，经过净化后平行性明显好转。

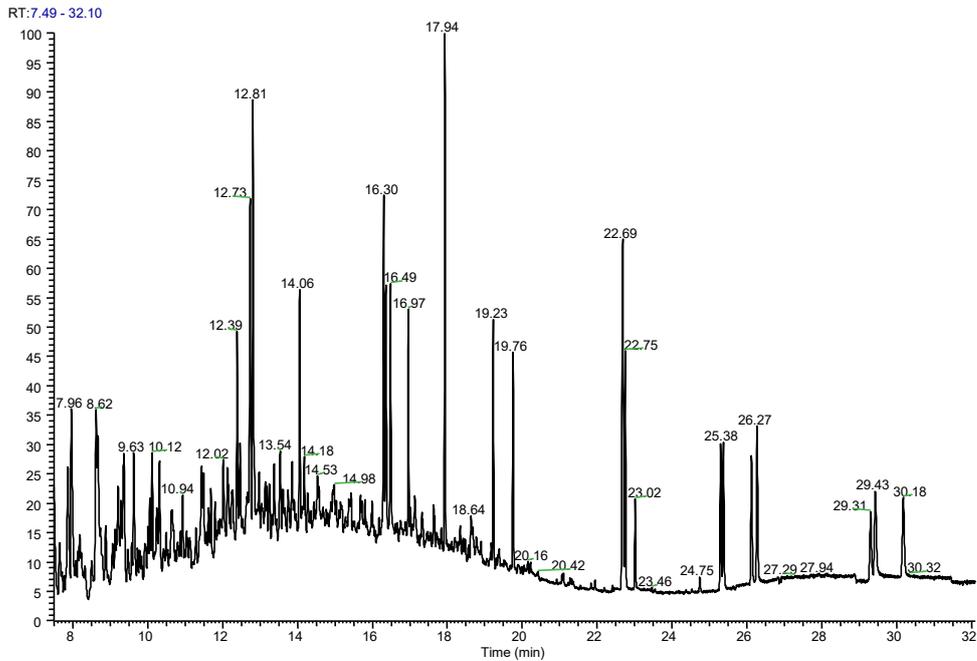


图 6 实际样品加标未净化总离子流图

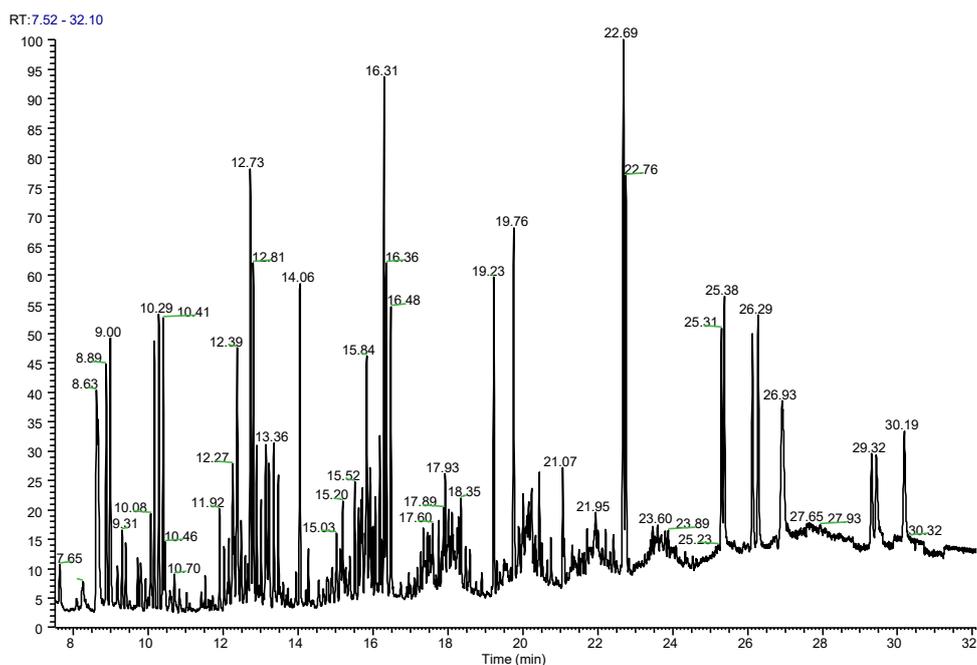


图 7 实际样品加标氟罗里硅土柱净化采用二氯甲烷-正己烷混合溶液（3+7）洗脱的总离子流图

表 19 实际样品加标氟罗里硅土柱净化效率

化合物名称	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	未净化回收率 (%)			净化回收率 (%)		
		未净化-1	未净化-2	相对偏差	净化-1	净化-2	相对偏差
萘	0.500	76.5	75.5	0.66	68.7	72.6	2.7
蒽烯	0.500	72.5	79.0	4.3	72.9	74.8	1.3
蒽	0.500	67.3	72.0	3.3	67.7	67.1	0.44
芴	0.500	69.5	84.1	9.4	68.8	70.4	1.2
菲	0.500	70.4	73.7	2.2	66.7	69.9	2.3
葱	0.500	72.1	75.1	2.0	67.9	65.9	1.5
荧葱	0.500	77.3	85.2	4.8	80.6	86.5	3.5
芘	0.500	79.6	95.6	9.1	88.4	87.3	0.62
苯并[a]葱	0.500	95.3	98.0	1.4	101	102	0.56
蒾	0.500	78.7	80.1	0.89	83.4	85.3	1.1
苯并[b]荧葱	0.500	95.3	112	8.2	115	120	2.1
苯并[k]荧葱	0.500	101	74.0	15	105	115	4.5
苯并[a]芘	0.500	83.6	80.0	2.2	107	109	1.1
茚并[1,2,3-cd]芘	0.500	87.6	80.4	4.3	102	103	0.18
二苯并[a,h]葱	0.500	102	82.4	10	95.0	97.4	1.2
苯并[g,h,i]芘	0.500	94.8	112	8.5	108	108	0.39

## 5.8 分析步骤

### 5.8.1 推荐的色谱条件

#### 5.8.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：290 °C；进样方式：不分流进样，0.75min 后分流比 60:1；进样量：2.0 µl；

程序升温：60 °C (1 min)  $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$  280 °C  $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$  300 °C (5 min)。

载气：氦气，流量：1.0 ml/min。

#### 5.8.1.2 质谱参考条件

传输线温度：280 °C；

离子源温度：300 °C；

离子源电子能量：70 eV；

扫描方式：选择离子扫描 (SIM)；根据标准溶液全扫描确定的保留时间划分时间窗口，对目标化合物的定量离子和定性离子等进行监测。时间窗口划分等详细信息见表 20。

函审过程中有专家提出“SIM 模式应提出时间窗口中离子驻留时间和总离子数量要求。”查阅使用 SIM 模式的相关标准中均未对此进行要求，因此编制组调研了不同品牌气相色谱-质谱仪，给出的建议是：如果色谱峰用于定量，每个峰至少有 10 次~15 次扫描 (10 次~15 次循环)，传统的气相色谱峰度约为 3s~4s 左右，所以驻留时间应在 0.2 s~0.4 s 之间，驻留时间过低也会带来噪声干扰，按照表 20 给出的时间窗口划分，完全可以满足仪器要求无需另作要求。关于时间窗口中总离子数量多数品牌均未作要求，仅一个品牌给出要求为不超过 64 个离子。本方法中 7 个时间窗口中最多的包含 14 个离子，因此也无需另作要求。

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。

进样口温度、传输线温度和离子源温度参照英国方法 BS EN 16691:2015。

表 20 选择离子扫描时间窗口划分信息表

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> <sub>8</sub>	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
	蒎烯	152	151, 153	目标化合物	内标 2
	蒎- <i>d</i> <sub>10</sub>	164	162	内标 2	—
	蒎	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> <sub>10</sub>	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> <sub>14</sub>	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

	蒎- <i>d</i> <sub>12</sub>	240	241, 120	内标 4	—
	蒎	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> <sub>12</sub>	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

### 5.8.2 仪器性能检查

EPA 625、EPA 525 等与多环芳烃相关的气相色谱质谱方法中均要求仪器使用前用全氟三丁基胺进行调谐，仪器每运行 12 h 或 24 h 需注入 1 μl 的 DFTPP 溶液，对仪器进行性能检查，得到的 DFTPP 关键离子丰度应满足表 21 的要求。但是近 10 年来，国际上发布的关于多环芳烃气相色谱-质谱法的方法如 ISO 28540:2011、BS EN 16691:2015 均未要求对仪器性能进行检查。伴随着科技的进步，不同品牌的气相色谱-质谱仪均具有自动调谐功能，且仪器的稳定性、灵敏度等性能指标均有很大提升，且本标准主要使用 SIM 采集离子，定性是样品和标准品的离子丰度比做比较，所以本方法不再强制要求进行 DFTPP 仪器性能检查。

表 21 DFTPP 关键离子及离子丰度评价 (EPA 8270)

质量	丰度评价	质量	丰度评价
68	小于 69 峰的 2%	199	198 峰的 5%~9%
69	存在	365	大于基峰的 1%
70	小于 69 峰的 2%	441	小于 443 峰的 150%
197	小于 198 峰的 2%	442	基峰或存在
198	基峰或存在	443	442 峰的 15%~24%

### 5.8.3 校准

#### 5.8.3.1 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，用正己烷稀释配制 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，与试样制备中内标加入量保持一致。按仪器参考条件进行分析，得到不同浓度标准溶液的质谱图。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。

可以使用平均相对响应因子法或标准曲线法绘制标准曲线。

我国对水体中多环芳烃的研究起步较晚，主要集中在东部沿海地区的河流和近海海域。周晓<sup>[17]</sup>研究了青岛近岸表层海水中多环芳烃的总量在 8.231 ng/L~272.025 ng/L 之间；韩景超<sup>[18]</sup>研究了上海市河网中多环芳烃总量在 105.16 ng/L~400.51 ng/L 之间；黄河水中<sup>[19]</sup>含量

为 179 ng/L~369 ng/L, 天津河流<sup>[20]</sup>中的含量在 45.81 ng/L~1272 ng/L; 曹治国<sup>[21-22]</sup>等人研究了滦河流域和漳卫南运河地表水中溶解态多环芳烃的污染特征, 滦河流域水中多环芳烃的总量为 9.8 ng/L~310 ng/L, 漳卫南运河的含量在 31.7 ng/L~99 ng/L 之间。考虑到水中多环芳烃含量较低, 尤其是苯并[a]芘控制要求(见表 2)非常严格, 本标准确定的曲线最低点的原则是在仪器设备灵敏度和线性满足的条件下, 最低点浓度尽可能低, 为提高灵敏度, 采用 SIM 方式, 曲线最低点为 10.0 μg/L。六家验证单位曲线最低点 10.0 μg/L 仪器信噪比最低值为 50:1, 均明显高于一般对于气相色谱-质谱测定下限信噪比高于 30:1 或 10:1 的要求, 故文本中不再对曲线最低点信噪比进行要求。

### 5.8.3.2 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。多环芳烃(SIM)离子流图见图 8。

相对响应因子(RRF<sub>i</sub>)按公式(1)计算:

$$RRF_i = \frac{A_s}{A_{is}} \times \frac{\rho_{is}}{\rho_s} \quad (1)$$

式中: RRF<sub>i</sub>——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;

$\rho_{is}$ ——内标的质量浓度, μg/L;

$\rho_s$ ——标准曲线中目标化合物(或替代物)的质量浓度, μg/L。

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

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

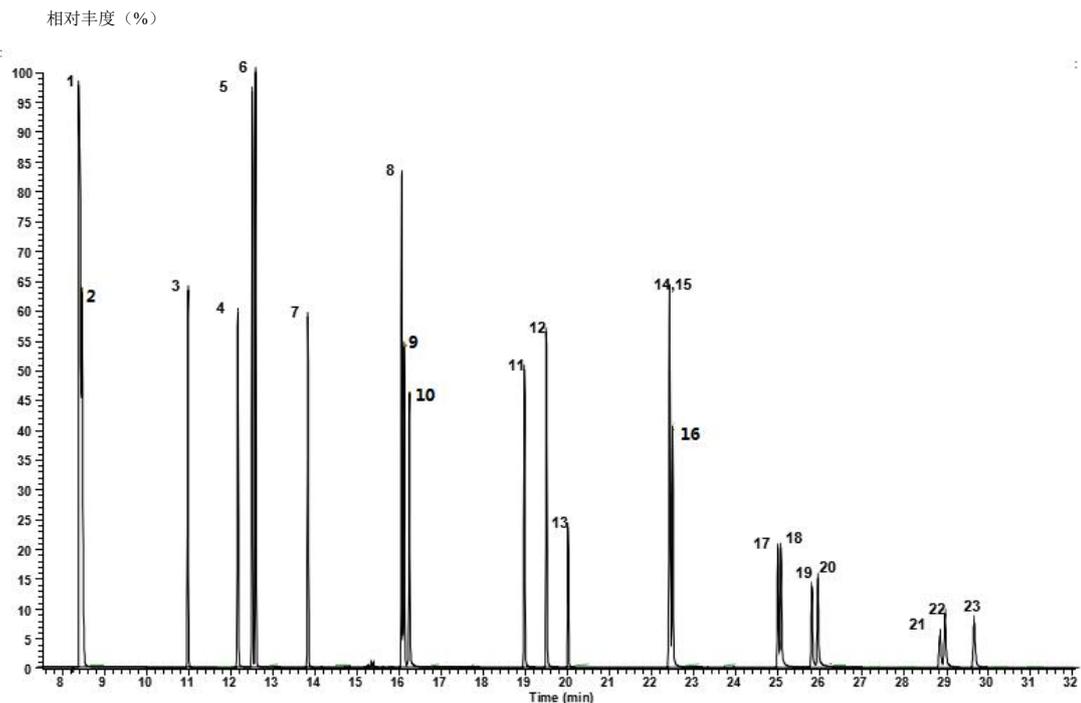
式中:  $\overline{RRF}_i$ ——目标化合物(或替代物)的平均相对响应因子;

RRF<sub>i</sub>——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。

### 5.8.3.3 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。



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

图 8 多环芳烃选择离子扫描 (SIM) 色谱图 (5%苯基 95%二甲基聚硅氧烷色谱柱)

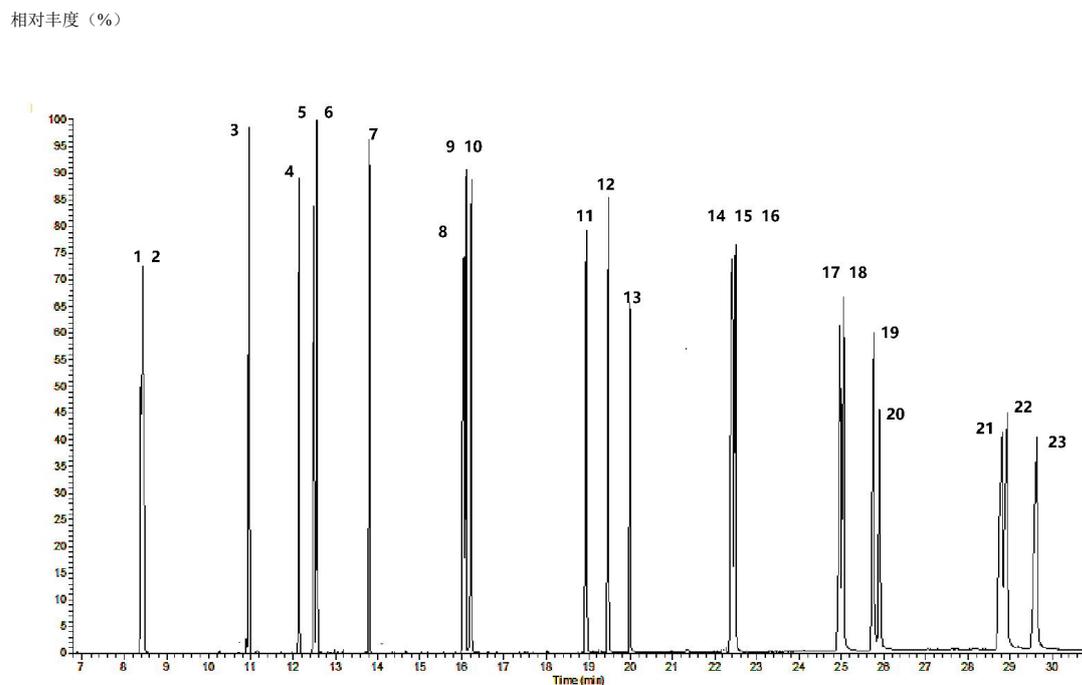


图 9 多环芳烃总离子色谱图 (5%苯基 95%二甲基聚硅氧烷色谱柱)

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

#### 5.8.4 试样测定

按照与标准系列的建立相同的仪器条件进行试样的测定。当样品浓度超出标准系列浓度范围时,将试样稀释至标准系列浓度范围内,适当补加内标使用液于稀释后试样内,使内标浓度与标准曲线点中内标浓度相一致,再进行测定。

#### 5.8.5 空白试验

按照与试样测定相同的仪器条件进行实验室空白试样的测定。部分多环芳烃在环境中广泛存在,尤其是广泛存在于环境空气中,在样品前处理中会进入样品难以消除,导致实验室空白中含有部分多环芳烃,有关研究结果详见 5.11.1。

表 21 实验室内多环芳烃的相对响应因子和标准曲线

序号	化合物名称	$RRF_i$						平均相对响应因子	RSD (%)	标准曲线	相关系数 (R)
		10.0 µg/L	25.0 µg/L	50.0 µg/L	100 µg/L	250 µg/L	500 µg/L				
1	萘	1.54	1.46	1.33	1.38	1.42	1.44	1.43	4.9	$y=1.437e-2x-1.32e-2$	1.0000
2	2-氟联苯	2.38	2.31	2.25	2.46	2.42	2.45	2.38	3.5	$y=2.452e-2x-2.009e-2$	1.0000
3	蒽烯	2.21	2.14	2.10	2.20	2.23	2.38	2.21	4.3	$y=2.388e-2x-6.77e-2$	0.9999
4	蒽	1.64	1.63	1.60	1.67	1.72	1.84	1.68	5.2	$y=1.846e-2x-5.781e-2$	0.9999
5	芴	1.38	1.39	1.32	1.41	1.49	1.58	1.43	6.4	$y=1.588e-2x-5.321e-2$	0.9999
6	菲	1.44	1.41	1.35	1.41	1.51	1.60	1.45	6.1	$y=1.607e-2x-5.542e-2$	0.9998
7	葱	1.25	1.22	1.20	1.23	1.33	1.49	1.28	8.6	$y=1.504e-2x-8.2e-2$	0.9997
8	荧葱	1.00	0.99	0.99	0.99	1.13	1.23	1.06	9.6	$y=1.239e-2x-2.688e-2$	0.9998
9	芘	2.15	1.86	2.07	2.05	2.11	1.88	2.02	6.1	$y=1.871e-2x+7.167e-2$	0.9996
10	对三联苯- $d_{14}$	1.44	1.25	1.35	1.40	1.48	1.36	1.38	6.0	$y=1.355e-2x+2.401e-2$	0.9997
11	苯并[a]葱	1.09	0.97	1.01	1.06	1.08	1.05	1.04	4.5	$y=1.053e-2x+9.456e-4$	1.0000
12	蒎	1.41	1.25	1.34	1.44	1.48	1.55	1.41	7.6	$y=1.561e-2x-4.634e-2$	0.9999
13	苯并[b]荧葱	1.43	1.26	1.37	1.43	1.42	1.58	1.41	7.3	$y=1.59e-2x-6.579e-2$	0.9997
14	苯并[k]荧葱	1.47	1.46	1.46	1.55	1.60	1.68	1.54	5.9	$y=1.689e-2x-4.903e-2$	0.9999
15	苯并[a]芘	1.42	1.36	1.26	1.32	1.35	1.33	1.34	3.9	$y=1.328e-2x+4.869e-5$	1.0000
16	茚并[1,2,3- <i>cd</i> ]芘	0.943	0.826	0.848	0.901	0.853	0.968	0.890	6.4	$y=9.727e-3x-3.746e-2$	0.9997
17	二苯并[a,h]葱	1.01	0.897	0.934	0.971	0.966	1.01	0.981	7.3	$y=1.111e-2x-5.340e-2$	0.9997
18	苯并[g,h,i]芘	1.10	0.984	1.08	1.03	0.984	1.13	1.05	5.9	$y=1.135e-2x-4.234e-2$	0.9996

## 5.9 结果计算与表示

### 5.9.1 化合物的定性定量方法

#### 5.9.1.1 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。美国 EPA 8270E 中要求：“试样中目标化合物的保留时间与连续校准点目标化合物保留时间相比变化 ( $\Delta RT$ ) 不超过 10 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  $\pm 10$  s ( $\Delta RT_{IS} \pm 10$  s) 以内。”美国 EPA TO15A 中将保留时间认定为标准曲线平均保留时间  $\pm 2$  s。综合参考以上标准同时根据本实验室多批次不同类型样品分析时样品保留时间与连续校准点目标化合物保留时间相比变化不超过 5 s, 多数在 3 s 以内的实际情况, 对保留时间要求为: 试样中目标化合物的保留时间与连续校准点目标化合物保留时间相比变化 ( $\Delta RT$ ) 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  $\pm 5$  s ( $\Delta RT_{IS} \pm 5$  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。”参考了美国 EPA 8270E 和 EPA TO15A 中的相关要求。

按公式 (3) 计算辅助定性离子和定量离子峰面积比 ( $Q$ )。

$$Q = \frac{A_q}{A_t} \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $Q$ ——辅助定性离子峰面积和定量离子峰面积比, %;

$A_q$ ——辅助定性离子峰面积;

$A_t$ ——定量离子峰面积。

#### 5.9.1.2 定量分析

根据定量离子的峰面积, 采用内标法定量。“多环芳烃定性定量离子”表于文本中位于附录 B, 为资料性附录, 有意见建议此表格放于正文中, 参考新发布的气相色谱-质谱类标准如 HJ759-2023 等, 此相关表格均放于资料性附录。同时有建议“面对复杂样品对于定性定量离子是否可以给实验室一个裁量权。”, 编制组规定“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。”

表 23 多环芳烃定性定量离子

序号	化合物名称	保留时间	定量离子	辅助定性离子
1	萘- $d_8$	8.42	136	68, 137
2	萘	8.47	128	129, 127
3	2-氟联苯	10.98	172	171, 173
4	蒽烯	12.17	152	151, 153

序号	化合物名称	保留时间	定量离子	辅助定性离子
5	蒎- <i>d</i> <sub>10</sub>	12.52	164	162
6	蒎	12.59	154	153, 152
7	芴	13.84	166	165, 167
8	菲- <i>d</i> <sub>10</sub>	16.07	188	94
9	菲	16.13	178	179, 176
10	蒽	16.25	178	179, 176
11	荧蒽	18.98	202	101, 203
12	芘	19.51	202	101, 203
13	对三联苯- <i>d</i> <sub>14</sub>	20.03	244	122, 212
14	苯并[ <i>a</i> ]蒽	22.43	228	114, 226, 229
15	蒎- <i>d</i> <sub>12</sub>	22.44	240	241, 120
16	蒎	22.51	228	114, 226, 229
17	苯并[ <i>b</i> ]荧蒽	25.02	252	126, 253
18	苯并[ <i>k</i> ]荧蒽	25.09	252	126, 253
19	苯并[ <i>a</i> ]芘	25.82	252	126, 253
20	芘- <i>d</i> <sub>12</sub>	25.96	264	260, 265
21	茚并[1,2,3- <i>cd</i> ]芘	28.87	276	138, 277
22	二苯并[ <i>a,h</i> ]蒽	29.00	278	139, 279
23	苯并[ <i>g,h,i</i> ]芘	29.69	276	138, 277

表 24 多环芳烃定量分析对应的内标物

内标化合物	目标化合物	内标化合物	目标化合物
蒎- <i>d</i> <sub>8</sub>	蒎	蒎- <i>d</i> <sub>12</sub>	对三联苯- <i>d</i> <sub>14</sub>
蒎- <i>d</i> <sub>10</sub>	2-氟联苯		蒎
	蒎烯		苯并[ <i>a</i> ]蒽
菲- <i>d</i> <sub>10</sub>	蒎	芘- <i>d</i> <sub>12</sub>	苯并[ <i>b</i> ]荧蒽
	芴		苯并[ <i>k</i> ]荧蒽
	菲		苯并[ <i>a</i> ]芘
	蒽		茚并[1,2,3- <i>cd</i> ]芘
	荧蒽		二苯并[ <i>a,h</i> ]蒽
	芘		苯并[ <i>g,h,i</i> ]芘

## 5.9.2 结果计算

### 5.9.2.1 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（4）进行计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times A_i}{RRF_i \times A_{is}} \quad (4)$$

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

$\rho_{is}$ ——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；

$RRF_i$ ——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（ $\rho$ ）按公式（5）计算。

$$\rho = \frac{\rho_i \times V \times D \times 1000}{V_s} \quad (5)$$

式中： $\rho$ ——样品中目标化合物的质量浓度， $\text{ng/L}$ ；

$\rho_i$ ——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， $\text{ml}$ ；

$D$ ——试样的稀释倍数；

1000——质量浓度间换算系数；

$V_s$ ——取样体积， $\text{ml}$ 。

### 5.9.2.2 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（ $\rho_i$ ），样品中多环芳烃的质量浓度按公式（5）进行计算。

鉴于萘、芴、菲普遍存在于环境空气，从而造成空白有检出，在征求意见稿结果计算的公式中要求扣除萘、芴和菲的空白结果均值。但是在征求意见后，征求意见单位、监测司及专家对此提出异议：标准编制单位及验证单位均为北方城市，空白偏高可能由于北方燃煤供暖等情况所引起，不代表全国普遍情况，南方地区也存在空白较低的情况。之后召开送审稿技术研讨会，经讨论后与会专家给出意见及建议：考虑到这3种组分的空白值远低于相关质量标准，参考国内外相关技术要求对于出现此类情况时的要求，空白值在结果计算时不予扣除。结合研讨会意见同时参考国外相关标准对空白的处理规定，编制组决定在结果计算中不再扣除萘、芴、菲的空白值。

### 5.9.3 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。

## 5.10 检出限和测定下限、精密度和正确度

### 5.10.1 检出限和测定下限

按照上述实验步骤，进行全程序空白分析，平行测定7次，其中目标化合物萘、芴、菲有检出，根据HJ 168附录A的要求，萘、芴、菲使用空白数据来进行检出限及测定下限的计算，其余14种化合物（包括芴）则使用空白加标10.0 ng/L测定结果来确定方法检出限和测定下限。为满足地表水、地下水、海水对苯并[a]芘的控制要求，苯并[a]芘使用空白加标1.0 ng/L样品2000 ml浓缩至0.2 ml的测定结果来确定方法检出限和测定下限。6个验证实验室测试最终结果见表25、26（表中液液萃取法和固相萃取法，空白计算结果、空白加标计算结果）。

表 25 方法检出限、测定下限汇总表（液液萃取法）

序号	化合物名称	空白取样体积 1000 ml, 定容体积 1.0 ml		空白加标 10.0 ng/L, 取样体积 1000 ml, 定容体积 1.0 ml		空白加标 1.0 ng/L, 取样体积 2000 ml, 定容体积 0.2 ml	
		方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)	方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)	方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)
1	萘	11	44	—	—	—	—
2	芴烯	—	—	2.4	9.6	—	—
3	芴	—	—	2.8	11.2	—	—
4	芴	6.0	24.0	4.8	19.2	—	—
5	菲	19	76	—	—	—	—
6	蒽	—	—	2.4	9.6	—	—
7	荧蒽	—	—	2.8	11.2	—	—
8	芘	—	—	2.1	8.4	—	—
9	苯并[a]蒽	—	—	2.8	11.2	—	—
10	蒽	—	—	2.9	11.6	—	—
11	苯并[b]荧蒽	—	—	3.6	14.4	—	—
12	苯并[k]荧蒽	—	—	1.8	7.2	—	—
13	苯并[a]芘	—	—	2.5	10.0	0.4	1.6
14	茚并[1,2,3-cd]芘	—	—	3.8	15.2	—	—
15	二苯并[a,h]蒽	—	—	3.8	15.2	—	—
16	苯并[g,h,i]花	—	—	3.7	14.8	—	—

表 26 方法检出限、测定下限汇总表（固相萃取法）

序号	化合物名称	空白取样体积 1000 ml, 定容体积 1.0 ml		空白加标 10.0 ng/L, 取样体积 1000 ml, 定容体积 1.0 ml		空白加标 1.0 ng/L, 取样体积 2000 ml, 定容体积 0.2 ml	
		方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)	方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)	方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)
1	萘	20	80	—	—	—	—
2	芴烯	—	—	3.0	12.0	—	—
3	芴	—	—	2.9	11.6	—	—

序号	化合物名称	空白取样体积 1000 ml, 定容体积 1.0 ml		空白加标 10.0 ng/L, 取样体积 1000 ml, 定容体积 1.0 ml		空白加标 1.0 ng/L, 取样体积 2000 ml, 定容体积 0.2 ml	
		方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)	方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)	方法检出限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)
4	芴	6.3	25.2	3.8	15.2	—	—
5	菲	12	48	—	—	—	—
6	蒽	—	—	2.2	8.8	—	—
7	荧蒽	—	—	3.2	12.8	—	—
8	芘	—	—	3.2	12.8	—	—
9	苯并[a]蒽	—	—	2.4	9.6	—	—
10	蒎	—	—	4.4	17.6	—	—
11	苯并[b]荧蒽	—	—	2.6	10.4	—	—
12	苯并[k]荧蒽	—	—	4.1	16.4	—	—
13	苯并[a]芘	—	—	2.9	11.6	0.4	1.6
14	茚并[1,2,3-cd]芘	—	—	2.4	9.6	—	—
15	二苯并[a,h]蒽	—	—	3.2	12.4	—	—
16	苯并[g,h,i]花	—	—	4.1	16.4	—	—

### 5.10.2 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、11.4 ng/L~25.3 ng/L 和 31.2 ng/L~79.4 ng/L，再现性限分别为 3.1 ng/L~24 ng/L、25.5 ng/L~62.9 ng/L 和 76 ng/L~155ng/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、14.8 ng/L~33.4 ng/L 和 28.4 ng/L~60 ng/L，再现性限分别为 3.9 ng/L~34ng/L、39.3 ng/L~66.9 ng/L 和 85 ng/L~162 ng/L。

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 1000 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~21.8 ng/L、46.9 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、12.3 ng/L~33.5 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、

21.5 ng/L~35.8 ng/L。

### 5.10.3 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1000 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%。

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。

## 5.11 质量控制指标的确定

### 5.11.1 空白

#### 5.11.1.1 实验室分析结果及来源分析

表26、表27为6家验证实验室的平行7次的空白实验数据,大部分多环芳烃未检出,但2环和3环的萘、芴和菲在多数实验室有检出。

由于样品在前处理过程中暴露于环境空气中,其中的多环芳烃在前处理过程中进入提取液,导致实验室空白中有检出。方法研制过程中,发现采用密闭式固相萃取系统的空白远低于开放式固相萃取系统,进一步验证了空白中多环芳烃的来源,结果见表26。

多环芳烃在环境空气中普遍存在,主要来源于沥青路面、屋面防水材料、化石燃料燃烧等。大气中多环芳烃以气、固两种形式存在,其中分子量小的2环、3环主要以气态形式存在,4环在气态、颗粒态中同时存在,5环、6环大分子量的则绝大部分以颗粒态形式存在<sup>[26]</sup>。研究表明,北京<sup>[23]</sup>、兰州<sup>[24]</sup>、西安<sup>[25]</sup>、昆明<sup>[26]</sup>、珠江三角洲<sup>[27]</sup>、深圳<sup>[28]</sup>、广州<sup>[29]</sup>、哈尔滨<sup>[30]</sup>、上海<sup>[31]</sup>等城市或地区大气气态中萘、芴、菲、蒽、荧蒽、芘等有检出,且其中萘、芴、菲占比均较大,甚至部分地区空白中亦有检出萘和菲<sup>[30]</sup>。2016年标准编制组曾在常州市外国语学校、企业、居民区、公园设置采样点位进行采样分析,结果与上述文献结论基本一致。这些结果解释了空白中主要含萘、芴、菲的原因,环境空气中的2~3环多环芳烃(萘、芴、菲)主要存在于气态,非常容易在样品前处理时带入样品提取液中,而4环及以上多环芳烃主要存在于颗粒物,一般不会对空白带来影响。验证实验室6空白试验数据较高,主要由于实验室进行方法验证的时间为冬季,正值冬季供暖季,煤炭燃烧造成环境空气中多环芳烃含量较高,直接导致空白样品中萘、芴、菲偏高。

#### 5.11.1.2 控制要求及计算处理方式

一般方法对于空白的要求是小于方法检出限,但是由上述原因影响及验证数据证实,空白很难均达到小于检出限的要求。所以在征求意见稿中本方法在“结果计算”的公式中要求扣除萘、芴和菲在空白中的检出浓度平均值( $\rho_0$ )。之后综合考虑征求意见单位及研讨会

的建议以及相关标准中的要求来进行修改，本方法“结果计算”中不再扣除空白，公式中去掉 $\rho_0$ 。同时，将文本“11.1 空白”修改为“每 20 个样品或每批样品（≤20 个）至少分析 1 个空白试样，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。”

### 5.11.1.3 降低空白的措施

标准制订单位在不同季节进行了不同前处理方法的空白研究，实验结果见表 27。由表中可知，由于液液萃取时分液漏斗近似为一个封闭的空间，所以外部环境对萘、芴、菲的含量变化影响不大；同理封闭式固相萃取方式化合物含量变化亦不大，而开放式固相萃取方式，由于固相萃取膜/柱以及溶剂均暴露于空气中，尤其是在膜/柱空气干燥的过程，外部环境变化对其影响巨大；另外开放式固相萃取空白结果对比可以看出，室外温度 34 °C 时空白明显高于室外温度 14 °C。所以在送审稿文本中新增“12 注意事项”进行补充说明“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。”

表 27 空白试验

化合物名称	室外温度：34 °C						室外温度：14 °C					
	室内温度：25 °C						室内温度：23 °C					
	液液萃取 (ng/L)		封闭式 固相萃取 (ng/L)		开放式 固相萃取 (ng/L)		液液萃取 (ng/L)		封闭式 固相萃取 (ng/L)		开放式 固相萃取 (ng/L)	
萘	37.7	35.3	13.6	15.3	88.3	88.9	35.7	31.5	11.8	11.8	14.0	14.7
芴	7.94	7.09	5.56	6.96	193	191	6.27	4.08	2.33	2.26	3.96	5.08
菲	23.9	20.4	9.13	11.6	830	812	28.9	21.3	7.33	7.34	8.76	9.75

表 28 不同实验室空白中多环芳烃含量情况（液液萃取法）

化合物名称	实验室编号	测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)	检出限 (ng/L)	测定 下限 (ng/L)	方法测定 下限 (ng/L)
		1	2	3	4	5	6	7					
萘	1	6.55	9.21	8.62	7.37	7.64	8.70	8.47	8.08	11.5	3.0	12.0	44
	2	10.2	10.3	11.2	10.4	11.2	10.6	11.1	10.7	4.1	1.5	6.0	
	3	14.6	13.5	15.6	10.3	7.43	7.77	14.9	12.0	29	11	44	
	4	3.61	4.53	3.29	1.14	3.29	6.33	6.85	4.15	47	6.3	25.2	
	5	3.89	4.12	4.11	9.81	4.43	3.84	8.59	5.54	46	7.9	31.6	
	6	129	116	107	113	112	114	114	115	—	—	—	
芴	1	5.12	10.5	9.72	6.29	7.80	9.52	7.99	8.13	24	6.0	24.0	24.0

化合物名称	实验室编号	测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)
		1	2	3	4	5	6	7					
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—	
	3	4.85	4.61	5.16	4.91	4.34	4.46	3.79	4.59	9.8	1.5	6.0	
	4	7.04	5.62	5.34	3.26	7.95	4.38	5.62	5.60	28	5.1	20.4	
	5	1.20	0.980	1.05	3.43	1.17	1.06	3.15	1.72	63	3.5	14.0	
	6	9.07	7.70	3.57	6.34	4.30	5.76	5.58	6.05	31	6.0	24.0	
菲	1	20.9	35.3	33.1	23.3	31.0	30.1	28.3	28.8	18	16.4	65.6	76
	2	7.79	6.98	7.63	7.65	10.0	7.42	10.0	8.22	15	4.1	16.4	
	3	20.9	21.6	25.0	18.9	19.6	19.0	17.9	20.4	12	7.6	30.4	
	4	21.8	24.3	20.3	12.0	19.6	11.2	15.3	17.8	28	15.8	63.2	
	5	5.61	3.90	4.18	8.74	5.31	5.93	8.67	6.05	32	6.3	25.2	
	6	23.6	28.2	16.5	23.6	23.9	31.6	34.2	25.9	23	19	76	

表 29 不同实验室空白中多环芳烃含量情况 (固相萃取法)

化合物名称	实验室编号	测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	方法测定下限 (ng/L)
		1	2	3	4	5	6	7					
萘	1	17.5	21.0	23.0	26.6	20.4	33.9	32.0	24.9	25	20	80	80
	2	7.25	7.13	8.34	8.71	9.97	9.71	9.75	8.69	14	3.8	15.2	
	3	8.17	5.78	6.56	8.76	11.8	11.0	6.71	8.39	27	7.3	29.2	25.2
	4	24.9	26.3	35.3	23.6	24.1	20.2	20.3	25.0	20	16.1	64.4	
	5	10.6	12.3	11.3	11.8	11.7	11.8	10.8	11.5	5.3	1.9	7.6	
	6	44.5	36.2	42.2	39.9	43.2	42.9	42.1	41.6	6.6	8.5	34.0	
芴	1	5.33	6.05	4.41	5.26	4.37	5.07	4.8	5.04	12	1.9	7.6	25.2
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—	
	3	1.39	5.97	1.98	3.78	4.23	0.926	0.786	2.72	72	6.3	25.2	
	4	4.55	4.38	5.01	4.49	3.87	3.92	3.76	4.28	11	1.5	6.0	
	5	2.13	2.45	2.42	2.47	2.45	2.51	2.33	2.39	5.4	0.5	2.0	
	6	3.06	3.03	3.42	2.81	3.22	2.85	3.05	3.06	6.8	0.7	2.8	
菲	1	12.0	13.4	10.4	12.6	11.0	12.4	11.1	11.9	8.9	3.5	14.0	48
	2	7.04	6.93	7.67	6.06	6.45	9.4	8.73	7.47	16	3.8	15.2	
	3	23.3	26.4	18.9	20.2	20.2	21.5	15.1	20.8	17	12	48	
	4	9.30	9.94	10.7	9.72	9.68	8.72	8.22	9.46	8.6	2.6	10.4	
	5	6.90	8.06	7.36	7.72	7.81	7.60	7.21	7.52	5.2	1.3	5.2	
	6	12.9	12.7	12.9	11.5	12.2	11.0	11.9	12.2	6.0	2.2	8.8	

### 5.11.2 校准

相关的美国 EPA 标准和 ISO 标准中多环芳烃的相对响应因子的相对标准偏差要求不

超过 20%，EPA 8000 规定相关系数大于等于 0.995。本标准规定：采用平均相对响应因子计算时，标准系列各点相对响应因子的相对标准偏差 $\leq 20\%$ ；采用建立的标准曲线时，相关系数的要求为 $\geq 0.995$ 。否则，应查找原因重新校准。

样品测定期间每 24 h 至少测定 1 次曲线中间浓度的标准溶液，目标化合物的测定结果与标准值间的相对误差在 $\pm 20\%$ 以内。ISO 和美国 EPA 有机污染物分析方法一般规定相对误差控制在 $\pm 15\%$ 或 $\pm 20\%$ 以内，我国已发布的有机物分析方法一般规定 $\pm 20\%$ 以内。

### 5.11.3 内标

参考美国 EPA 8270E 中 9.3.3、11.4、11.5 的相关要求：“连续校准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 30 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 50%~200%之间。”期间查阅本实验室两个月内连续校准点内标及 300 多个样品的内标保留时间漂移均不超过 5 s，同时参考近几年新发布相关气相色谱-质谱法标准中的相关要求均为 10 s 或 20 s，综合考虑新发布标准及实验室实际情况，要求内标保留时间变化不超过 5 s。

表 30 验证实验室校准曲线相对响应因子相对偏差统计数据表

化合物名称	验证实验室相对响应因子相对标准偏差 RSD (%)					
	1	2	3	4	5	6
萘	2.6	1.8	8.9	1.6	1.5	4.2
2-氟联苯	5.2	7.4	4.9	2.2	3.3	2.4
萘烯	13	4.5	6.8	3.3	13	1.7
萘	2.6	4.6	8.5	1.7	5.0	2.6
芴	12	7.4	11	1.8	8.5	1.8
菲	6.4	4.9	5.5	2.8	5.5	3.6
蒽	18	8.2	12	7.2	18	1.7
荧蒽	19	8.9	16	1.4	19	2.4
芘	19	9.7	10	1.3	18	2.8
对三联苯- <i>d</i> <sub>14</sub>	4.5	7.0	9.8	1.8	11	2.4
苯并[ <i>a</i> ]蒽	12	9.8	4.9	6.6	7.3	3.4
蒽	4.3	9.2	3.7	2.6	2.6	2.9
苯并[ <i>b</i> ]荧蒽	9.1	7.6	7.5	18	4.0	2.1
苯并[ <i>k</i> ]荧蒽	19	8.5	16	13	10	2.2
苯并[ <i>a</i> ]芘	19	8.8	12	18	5.8	1.7
茚并[1,2,3- <i>cd</i> ]芘	13	9.7	12	19	11	2.1
二苯并[ <i>a,h</i> ]蒽	19	8.8	19	19	13	1.7
苯并[ <i>g,h,i</i> ]芘	18	8.8	10	16	11	3.4

### 5.11.4 替代物的回收率控制范围

方法验证显示，经过萃取、净化、浓缩、分析过程，2-氟联苯和对三联苯-*d*<sub>14</sub> 的加标回

收率范围分别为液液萃取 73.0%~93.5%和 79.6%~102%，固相萃取 69.1%~86.4%和 79.1%~113%。加标回收率控制限为液液萃取 62.4%~99.7%和 72.4%~115%，固相萃取 54.8%~93.4%和 63.2%~131%。本标准最终规定替代物的控制范围：2-氟联苯和对三联苯-*d*<sub>14</sub> 的回收率应在 50%~100%和 60%~130%之间。

当通过萃取 2000 ml 样品，浓缩定容至 0.2 ml 测定地表水、地下水、海水中苯并[a]芘时，仅对对三联苯-*d*<sub>14</sub> 的回收率进行要求。对三联苯-*d*<sub>14</sub> 的加标回收率范围分别为液液萃取 60.4%~92.4%，固相萃取 61.3%~86.8%。加标回收率控制限为液液萃取 42.4%~108%，固相萃取 45.5%~99.7%。本标准最终规定：当通过萃取 2000 ml 样品，浓缩定容至 0.2 ml 测定苯并[a]芘时，对三联苯-*d*<sub>14</sub> 的回收率应在 40%~110%之间。

表 31 替代物回收率验证结果（液液萃取法）

化合物名称	样品类型	加标量 (ng)	加标回收率范围 (%)	加标回收率控制限 $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$ (%)
2-氟联苯 (替代物1)	地表水	200	85.4~93.5	88.0±9.0
	海水	200	85.4~90.2	87.0±5.5
	生活污水	200	80.1~92.8	84.6±16.4
	工业废水	200	73.0~86.2	78.8±16.4
对三联苯- <i>d</i> <sub>14</sub> (替代物2)	地表水	200	88.0~102	95.1±14.0
	海水	200	83.9~92.2	90.3±9.5
	生活污水	200	88.3~97.6	91.4±11.0
	工业废水	200	79.6~98.0	93.6±21.2

表 32 替代物回收率验证结果（固相萃取法）

化合物名称	样品类型	加标量 (ng)	加标回收率范围 (%)	加标回收率控制限 $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$ (%)
2-氟联苯 (替代物1)	地表水	200	77.6~84.6	82.6±7.7
	海水	200	76.0~84.1	80.0±9.6
	生活污水	200	69.1~86.4	74.1±19.3
对三联苯- <i>d</i> <sub>14</sub> (替代物2)	地表水	200	79.1~113	97.0±33.8
	海水	200	88.2~98.4	93.5±11.5
	生活污水	200	81.7~92.4	86.7±14.2

### 5.11.5 空白加标

EPA 550.1 要求空白加标回收率范围为  $p \pm 30\%$  或  $p - 3S$  (%) ~  $p + 3S$  (%)，以其中较大范围为准；方法验证数据表明：萘、芴和菲空白加标的回收率范围为 75.9%~102%，以回收率控制限  $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$  计算回收率范围为 47.9%~155%；其他 13 种目标化合物空白加标的回收率范围为 81.7%~103%，以回收率控制限计算回收率范围为 56.7%~132%，详见表 33、

34。

根据实验室间空白加标的验证结果，综合考虑上述标准的控制要求，本标准在征求意见稿阶段规定：实验室空白加标的回收率应在 50%~135%之间，供实验室新开项方法验证时做参考，并未要求每批样品都要做空白加标。但是综合考虑征求意见情况及文本中已经给出了样品加标和替代物回收率的控制要求，能够很好地体现实验操作的规范性，故文本中修改为将空白加标作为基体加标存在基质干扰时的补充要求给出，萘、芴和菲空白加标回收率的控制范围确定为 45%~155%，其他 13 种目标化合物白加标回收率的控制范围确定为 55%~130%。

表 33 空白加标的实验室验证结果（液液萃取法） (%)

化合物名称	加标回收率均值	实验室间加标回收率标准偏差	加标回收率控制限 $\bar{P} - 3S_{\bar{P}}$	加标回收率控制限 $\bar{P} + 3S_{\bar{P}}$
萘	102	17.9	47.9	155
	87.3	7.2	65.8	109
	87.8	5.4	71.8	104
芴烯	93.3	5.1	77.8	109
	86.9	7.1	65.7	108
	90.0	7.1	68.7	111
芴	92.9	4.9	78.3	108
	88.6	8.2	64.0	113
	88.5	7.7	65.4	112
芴	99.5	9.1	72.2	127
	92.3	5.4	76.2	108
	90.2	7.2	68.5	112
菲	92.3	8.8	65.9	119
	89.7	6.4	70.4	109
	87.7	6.2	68.9	106
蒽	89.8	4.9	75.1	104
	91.1	8.2	66.5	116
	92.3	7.9	68.7	116
荧蒽	91.8	9.5	63.4	120
	96.3	11	64.7	128
	92.5	7.0	71.6	113
芘	92.4	7.6	69.7	115
	90.3	5.6	73.4	107
	86.6	7.0	65.6	108
苯并[a]蒽	99.0	9.3	71.1	127
	94.1	9.6	65.3	123
	92.6	4.7	78.4	107
蒽	88.8	7.5	66.2	111
	92.4	4.2	80.0	105
	89.9	5.7	72.9	107

化合物名称	加标回收率均值	实验室间加标回收率标准偏差	加标回收率控制限 $\bar{P} - 3S_{\bar{P}}$	加标回收率控制限 $\bar{P} + 3S_{\bar{P}}$
苯并[b]荧蒽	90.6	8.4	65.4	116
	100	3.9	88.3	112
	95.0	6.1	76.7	113
苯并[k]荧蒽	89.6	11	57.8	121
	102	6.4	82.3	121
	96.7	8.6	71.0	123
苯并[a]芘	93.2	4.5	79.7	107
	95.9	7.8	72.6	119
	96.7	7.4	74.5	119
茚并[1,2,3-cd]芘	88.8	7.6	65.9	112
	92.8	9.7	63.5	122
	93.2	7.8	69.7	117
二苯并[a,h]蒽	88.3	9.5	59.8	117
	94.8	6.5	75.3	114
	93.3	8.8	66.8	120
苯并[g,h,i]花	90.1	7.1	68.7	111
	91.1	9.9	61.3	121
	90.9	9.6	62.1	120

表 34 空白加标的实验室验证结果（固相萃取法） (%)

化合物名称	加标回收率均值	实验室间加标回收率标准偏差	加标回收率控制限 $\bar{P} - 3S_{\bar{P}}$	加标回收率控制限 $\bar{P} + 3S_{\bar{P}}$
萘	83.1	9.0	56.1	110
	80.2	9.3	52.2	108
	75.9	3.9	64.2	88.0
萘烯	95.0	10.9	62.4	128
	94.7	10.3	63.9	125
	91.6	10.4	60.4	123
萘	88.5	7.2	67.0	110
	83.5	8.5	58.1	109
	81.7	8.2	57.1	106
芴	89.4	13.4	49.1	130
	88.6	10.9	55.9	121
	83.3	9.5	54.9	112
菲	85.6	8.2	61.1	110
	86.6	8.2	62.0	111
	82.1	8.8	55.6	109
蒽	93.4	7.8	69.9	117
	92.4	6.8	71.9	113

化合物名称	加标回收率均值	实验室间加标回收率标准偏差	加标回收率控制限 $\bar{P} - 3S_{\bar{P}}$	加标回收率控制限 $\bar{P} + 3S_{\bar{P}}$
	90.6	11	56.4	125
荧蒽	95.8	7.7	72.5	119
	94.9	11.5	60.5	129
	94.0	10.9	61.4	127
芘	94.1	10.2	63.6	125
	91.6	9.4	63.4	120
	87.5	7.6	64.6	110
苯并[a]蒽	98.5	7.1	77.2	120
	101	10	70.5	132
	98.5	9.8	69.1	128
蒽	92.2	9.0	65.3	119
	90.5	7.3	68.6	112
	88.5	7.4	66.2	111
苯并[b]荧蒽	92.3	8.2	67.6	117
	97.1	8.3	72.1	122
	89.9	7.6	67.1	113
苯并[k]荧蒽	90.0	8.7	63.8	116
	97.9	9.1	70.5	125
	95.8	7.2	74.3	117
苯并[a]芘	89.6	7.1	68.4	111
	94.6	7.6	71.7	117
	94.6	5.9	77.0	112
茚并[1,2,3-cd]芘	93.8	11.1	60.3	127
	88.8	8.9	62.1	115
	103	7.2	81.0	124
二苯并[a,h]蒽	93.0	10.5	61.6	124
	90.7	6.4	71.3	110
	94.2	9.5	65.7	123
苯并[g,h,i]花	87.7	10.3	56.7	119
	88.8	10.4	57.6	120
	93.3	10.9	60.6	126

### 5.11.6 平行样

近几年新发布的标准中对于平行样的规定,《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 744-2015)中要求“每 10 个样品或每批次(少于 10 个样品/批)应分析一个平行样。单次平行试验结果的相对标准偏差应在 30%以内。”《水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 716-2014)中要求“每批样品应进行不小于 10%的平行样品测定,其相对偏差小于 20%。”《水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 715-2014)中要求“每批样品至少测定 10%的平行双样,样品数量少于 10 个时,应至少测定一个平行

双样。当测定结果为 10 倍检出限以内（包括 10 倍检出限），平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 50\%$ ，当测定结果大于 10 倍检出限，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。”本实验室内实际样品平行样测试结果相对偏差在 0.30%~13%之间，详细结果见表 35。

结合新发布的相关标准以及实验室内实际样品平行测试结果，本标准规定，每 20 个样品或每批样品（ $\leq 20$  个）至少测定 1 个平行样，当平行双样均检出且测定结果为 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。

表 35 实验室内实际样品平行测试结果

化合物名称	实际样品 (ng/L)	实际样品-平行 (ng/L)	相对偏差 (%)
萘	28791	24593	7.9
2-氟联苯	66.6	66.2	0.30
萘烯	539	535	0.31
萘	688	668	1.5
芴	1139	1001	6.4
菲	1475	1622	-4.8
蒽	302	342	-6.3
荧蒽	574	496	7.2
芘	1185	1311	-5.0
对三联苯- <i>d</i> <sub>14</sub>	95.3	108	-6.1
苯并[ <i>a</i> ]蒽	250	262	-2.3
蒎	237	230	1.6
苯并[ <i>b</i> ]荧蒽	112	89.5	11
苯并[ <i>k</i> ]荧蒽	44.0	34.2	13
苯并[ <i>a</i> ]芘	224	220	0.89
茚并[1,2,3- <i>cd</i> ]芘	71.9	71.1	0.54
二苯并[ <i>a,h</i> ]蒽	25.0	26.2	-2.4
苯并[ <i>g,h,i</i> ]芘	142	112	12

#### 5.11.7 样品加标

EPA 550.1、EPA 8000 要求基体加标回收率范围为  $p \pm 30\%$  或  $p - 3S (\%) \sim p + 3S (\%)$ ，以其中较大范围为准。方法验证数据表明：样品加标的回收率范围为 62.1%~124%，以  $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$  计算回收率范围为 46.9%~148%，详见表 36。

根据验证结果，综合考虑上述标准以及空白加标的控制要求，本标准规定：每 20 个样品或每批样品（ $\leq 20$  个）测定 1 个基质加标样品，加标样品的回收率应在 45.0%~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、芴和菲回收率应在 45%~155% 之间，其他 13 种多环芳烃

目标化合物回收率应在 55%~130%之间。

表 36 基体加标的实验室验证结果

化合物名称	样品类型	液液萃取		固相萃取	
		加标回收率范围 (%)	加标回收率控制限 $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率范围 (%)	加标回收率控制限 $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$ (%)
萘	地表水	62.1~74.6	69.8±14.1	62.3~71.2	67.3±13.6
	海水	65.2~80.6	71.5±18.4	63.4~85.1	76.5±28.3
	生活污水	83.0~90.6	85.9±8.2	67.8~83.4	72.9±17.7
	工业废水	76.5~95.4	85.1±21.8	—	—
萘烯	地表水	69.3~87.0	80.5±21.6	79.7~102	90.6±29.4
	海水	86.2~103	95.9±21.3	85.1~107	101±24.0
	生活污水	71.7~91.1	81.6±21.3	72.3~93.1	85.1±27.9
	工业废水	82.2~95.5	87.0±16.5	—	—
萘	地表水	78.9~98.8	90.0±24.6	87.0~101	94.2±17.7
	海水	89.3~106	95.2±21.9	79.7~106	94.9±33.6
	生活污水	82.0~91.0	87.1±10.2	71.6~92.4	79.3±27.3
	工业废水	76.5~85.0	81.1±10.2	—	—
芴	地表水	73.0~102	82.9±36.0	70.3~107	90.8±36.4
	海水	70.4~106	87.0±39.5	82.3~98.8	89.7±17.3
	生活污水	80.3~94.2	87.8±14.1	74.1~99.5	84.9±26.1
	工业废水	88.3~113	96.8±27.1	—	—
菲	地表水	70.8~77.4	74.3±8.5	70.2~85.4	76.6±15.1
	海水	67.6~88.9	79.2±24.9	72.4~81.9	77.4±11.0
	生活污水	71.1~86.6	82.0±17.3	79.3~88.0	82.6±11.1
	工业废水	73.9~103	90.7±31.2	—	—
蒽	地表水	69.9~98.2	87.2±31.2	84.8~102	93.9±23.4
	海水	94.9~103	98.8±8.4	99.6~112	107±15.0
	生活污水	74.4~92.1	86.6±19.5	76.4~93.6	86.5±23.1
	工业废水	81.5~90.5	86.4±11.1	—	—
荧蒽	地表水	84.7~102	94.9±19.8	84.1~106	97.0±21.9
	海水	90.9~112	106±24.0	107~120	112±15.9
	生活污水	82.3~112	95.2±31.2	83.9~111	97.7±33.9
	工业废水	90.0~105	97.2±22.5	—	—
芘	地表水	84.8~101	90.8±19.5	86.5~113	101±27.9
	海水	76.0~87.4	82.6±13.8	84.4~96.6	90.3±12.9
	生活污水	84.7~99.4	89.4±16.5	85.4~101	90.8±20.1
	工业废水	76.3~104	86.5±29.4	—	—
苯并[a]蒽	地表水	74.2~105	91.0±31.8	89.0~124	109±31.2
	海水	103~109	104±7.2	102~113	107±12.0

化合物名称	样品类型	液液萃取		固相萃取	
		加标回收率范围 (%)	加标回收率控制限 $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率范围 (%)	加标回收率控制限 $\bar{P} \pm 3S_{\bar{P}}$ (%)
	生活污水	79.1~98.3	91.0±30.0	84.0~118	106±36.3
	工业废水	89.3~119	104±37.2	—	—
蒎	地表水	88.7~105	95.5±18.0	74.4~102	89.1±33.0
	海水	78.2~90.7	85.7±12.6	85.6~106	94.4±27.0
	生活污水	82.2~91.3	87.3±9.9	71.6~91.8	85.0±22.2
	工业废水	87.8~99.7	92.7±12.6	—	—
苯并[b]蒎	地表水	90.4~101	94.4±11.4	76.3~105	89.2±30.6
	海水	82.0~97.1	91.6±16.8	78.6~102	86.6±24.3
	生活污水	85.4~103	93.8±18.3	80.6~113	95.1±35.7
	工业废水	80.3~106	92.5±25.5	—	—
苯并[k]蒎	地表水	82.0~102	89.6±22.8	75.6~91.8	85.7±18.6
	海水	85.0~97.3	91.0±15.9	74.6~90.0	79.2±16.8
	生活污水	80.8~102	90.1±26.4	74.9~101	87.6±27.6
	工业废水	85.8~97.3	91.2±14.7	—	—
苯并[a]蒎	地表水	72.2~99.5	89.2±27.6	86.3~105	94.1±19.8
	海水	74.5~106	89.1±38.1	84.5~104	94.3±22.2
	生活污水	83.6~112	94.4±31.2	77.3~99.4	87.5±24.3
	工业废水	87.0~108	98.3±24.9	—	—
茛并[1,2,3-cd]蒎	地表水	79.3~102	88.8±25.8	77.4~98.5	89.2±28.8
	海水	80.9~100	91.3±19.5	70.5~85.4	79.9±16.5
	生活污水	82.9~93.6	88.8±14.7	76.4~98.6	87.4±27.3
	工业废水	79.4~95.6	87.1±20.1	—	—
二苯并[a,h]蒎	地表水	67.4~101	86.7±33.9	71.7~96.0	82.5±27.9
	海水	80.3~100	92.2±20.7	67.4~78.8	71.7±11.7
	生活污水	81.1~106	90.6±27.9	75.3~93.3	85.8±17.7
	工业废水	74.0~102	89.0±28.2	—	—
苯并[g,h,i]蒎	地表水	71.5~97.8	87.3±28.5	73.2~98.8	85.4±31.8
	海水	76.2~92.8	85.6±18.3	65.3~73.6	68.7±8.7
	生活污水	79.4~106	87.5±30.0	75.1~97.8	81.3±27.6
	工业废水	86.9~101	93.1±17.1	—	—

函审过程中有专家提出：“未给出回收率计算公式”，查阅历年来发布的水质有机物标准，于文本中均未给出此公式，故此公式于编制说明中进行补充，不在文本中体现。

$$\text{回收率 } p = \frac{\text{加标样品测定值} - \text{样品测定值}}{\text{加标量}} \times 100\%$$

## 5.12 方法主要指标实验室分析结果

### 5.12.1 检出限和测定下限

按照样品分析的全部步骤分别对空白样品、空白加标浓度为 10.0 ng/L、1.0 ng/L（取样量 2.0 L，浓缩体积 0.2 ml）的样品进行 7 次平行测定。7 次平行测定的标准偏差与 99%置信水平的  $t_f$  值之积为方法检出限，4 倍检出限为目标物的测定下限。结果见表 37~表 44。其中表 37 和表 41 中的萘、芴、菲以实验室空白计算方法检出限，其测定值绝大部分能够满足“空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2 以内”的要求，仅 2 个空白数据略低于要求下限（液液萃取萘一个空白数据低于下限 1.2，一个菲空白数据低于下限 0.2）；表 38 和表 42 为多组分目标化合物空白加标计算方法检出限，表 38 中 11 种目标化合物样品浓度在计算出的方法检出限 3~5 倍，3 种目标化合物样品浓度在计算出的方法检出限 1~10 倍，表 42 中 8 种目标化合物样品浓度在计算出的方法检出限 3~5 倍，6 种目标化合物样品浓度在计算出的方法检出限 1~10 倍，均能够满足“目标物为多组分的分析方法，一般要求至少有 50% 的目标物浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90% 的目标物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内”的要求；表 39 和表 43 为单一组分苯并[a]芘空白加标计算方法检出限，结果能够满足“目标物浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内”的要求。

表 37 液液萃取法检出限结果（以实验室空白计算）

序号	化合物名称	（单位：ng/L）										
		1	2	3	4	5	6	7	平均值	SD	检出限	测定下限
1	萘	37.4	35.4	39.7	40.2	39.4	40.2	31.1	37.6	3.4	10.6	42.4
2	芴	5.57	6.38	4.83	6.29	5.54	5.18	5.76	5.65	0.56	1.8	7.2
3	菲	7.23	8.66	8.71	8.35	8.85	9.16	8.16	8.45	0.63	2.0	8.0

表 38 液液萃取法检出限结果（空白加标 10.0 ng/L）

序号	化合物名称	（单位：ng/L）										
		1	2	3	4	5	6	7	平均值	SD	检出限	测定下限
1	萘烯	9.15	7.72	8.23	8.27	8.23	8.42	9.27	8.47	0.55	1.8	7.2
2	芴	10.5	9.6	9.63	11.1	11.7	10.7	11.5	10.7	0.84	2.7	10.8
3	芴	13.3	15.5	14.5	16.7	14.2	15.7	14.4	14.9	1.1	3.6	14.4
4	蒽	9.14	8.37	8.27	7.14	8.56	9.34	8.45	8.47	0.71	2.3	9.2
5	荧蒽	9.80	11.3	9.30	10.8	11.5	11.0	11.1	10.7	0.82	2.6	10.4
6	芘	10.3	10.7	9.83	9.63	10.1	11.5	10.9	10.4	0.65	2.1	8.4
7	苯并[a]蒽	10.4	9.50	10.6	10.9	8.96	10.4	10.7	10.2	0.71	2.3	9.2
8	蒽	11.8	10.5	10.6	11.5	10.1	11.6	12.2	11.2	0.78	2.5	10.0

序号	化合物名称	(单位: ng/L)										
		1	2	3	4	5	6	7	平均值	SD	检出限	测定下限
9	苯并[b]荧蒽	10.9	12.8	12.5	11.1	11.8	10.3	10.9	11.5	0.92	2.9	11.6
10	苯并[k]荧蒽	10.2	8.9	9.5	9.3	9.8	9.4	10.3	9.6	0.50	1.6	6.4
11	苯并[a]芘	11.5	10.6	12.9	11.7	10.8	11.5	11.1	11.4	0.76	2.4	9.6
12	茚并[1,2,3-cd]芘	12.9	12.4	12.1	13.1	11.7	12.3	11.2	12.2	0.66	2.1	8.4
13	二苯并[a,h]蒽	12.4	13.8	12.8	12.3	11.0	13.2	13.8	12.8	0.98	3.1	12.4
14	苯并[g,h,i]花	13.4	12.1	12.9	14.2	11.9	12.4	13.4	12.9	0.85	2.6	10.4

表 39 为按照样品分析的全部步骤对空白加标浓度为 1.0 ng/L 的样品进行 7 次平行测定后进行计算得出的检出限。其中序号 2 和序号 3 的检出限结果是同一人对于 2 L 水样分别采用不同的液液萃取体积进行的实验, 序号 2 为直接萃取体积为 2 L 空白加标 1.0 ng/L 的水样后浓缩定容至 0.2 ml 得到的检出限结果 (经过市场调研, 目前市售分液漏斗最大体积为 5L, 完全可以满足 2 L 水样的萃取需求); 序号 3 为将 2 L 空白加标 1.0 ng/L 的水样分为 2 个 1L 水样分别进行萃取, 每 1L 水样萃取 3 次后合并萃取液, 浓缩定容至 0.2 ml 得到的检出限结果; 两种萃取方式得到的检出限结果基本一致。序号 1 为多组检出限实验室内最大值。

表 39 液液萃取法苯并[a]芘检出限结果 (空白加标 1.0 ng/L)

序号	萃取方式	(单位: ng/L)										
		1	2	3	4	5	6	7	平均值	SD	检出限	测定下限
1	苯并[a]芘	0.836	1.02	0.864	1.12	0.996	0.912	1.03	0.968	0.10	0.4	1.6
2	2 L	1.18	1.13	1.04	1.06	1.16	1.16	1.22	1.14	0.065	0.203	1.2
3	1 L+1 L	1.02	0.954	1.08	0.898	1.07	1.04	1.10	1.02	0.073	0.230	1.2

表 40 固相萃取法检出限结果 (以实验室空白计算)

序号	化合物名称	(单位: ng/L)										
		1	2	3	4	5	6	7	平均值	SD	检出限	测定下限
1	萘	19.7	20.4	22	21.9	19.1	18.6	18.7	20.1	1.4	4.5	18.0
2	芴	6.35	6.92	6.73	6.74	7.18	5.46	6.54	6.56	0.51	1.7	6.8
3	菲	13.5	13.2	13.9	13.8	13.7	11.9	11.8	13.1	0.83	2.6	10.4

表 41 固相萃取法检出限结果（空白加标 10.0 ng/L）

序号	化合物名称	（单位：ng/L）										
		1	2	3	4	5	6	7	平均值	SD	检出限	测定下限
1	萘烯	6.30	6.00	5.58	5.55	6.77	5.54	5.76	5.93	0.46	1.5	6.0
2	萘	8.52	7.38	7.02	6.89	8.15	6.79	7.06	7.40	0.67	2.2	8.8
3	芴	15.5	15.4	14.5	14.4	14.4	13.6	14.1	14.5	0.62	2.0	8.0
4	蒽	9.05	8.62	7.76	7.86	7.80	7.21	7.13	7.92	0.70	2.2	8.8
5	荧蒽	9.30	9.57	7.50	8.03	8.54	7.66	8.30	8.41	0.78	2.5	10.0
6	芘	8.95	8.04	7.28	7.60	7.33	7.63	7.56	7.77	0.58	1.9	7.6
7	苯并[a]蒽	7.73	7.31	8.91	8.79	9.12	8.84	9.25	8.56	0.74	2.4	9.6
8	蒾	7.37	6.59	8.05	7.90	8.14	7.99	8.47	7.79	0.62	2.0	8.0
9	苯并[b]荧蒽	6.56	8.09	7.22	7.67	7.89	7.99	8.09	7.64	0.57	1.8	7.2
10	苯并[k]荧蒽	7.47	7.37	6.46	6.67	8.20	6.81	6.92	7.13	0.60	1.9	7.6
11	苯并[a]芘	7.87	7.03	6.06	6.19	6.83	6.62	6.36	6.71	0.62	2.0	8.0
12	茚并[1,2,3-cd]芘	9.01	8.72	7.48	7.53	7.84	7.91	7.7	8.03	0.60	1.9	7.6
13	二苯并[a,h]蒽	9.08	8.25	6.82	7.7	7.23	7.83	7.56	7.78	0.73	2.3	9.2
14	苯并[g,h,i]芘	8.32	7.71	7.16	7.32	7.83	8.53	7.52	7.77	0.50	1.6	6.4

表 42 固相萃取法苯并[a]芘检出限结果（空白加标 1.0 ng/L）

序号	化合物名称	（单位：ng/L）										
		1	2	3	4	5	6	7	平均值	SD	检出限	测定下限
1	苯并[a]芘	1.06	0.869	0.986	0.997	0.894	1.11	1.13	1.01	0.10	0.4	1.6

表 43 检出限和测定下限最终结果（液液萃取法）

序号	化合物名称	取样体积 1.0 L, 定容体积 1.0 ml		取样体积 2.0 L, 定容体积 0.2 ml	
		检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
1	萘	10.6	42.4	—	—
2	萘烯	1.8	7.2	—	—
3	萘	2.7	10.8	—	—
4	芴	3.6	14.4	—	—
5	菲	2.0	8.0	—	—
6	蒽	2.3	9.2	—	—
7	荧蒽	2.6	10.4	—	—
8	芘	2.1	8.4	—	—
9	苯并[a]蒽	2.3	9.2	—	—

序号	化合物名称	取样体积 1.0 L, 定容体积 1.0 ml		取样体积 2.0 L, 定容体积 0.2 ml	
		检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
10	蒎	2.5	10.0	—	—
11	苯并[b]荧蒹	2.9	11.6	—	—
12	苯并[k]荧蒹	1.6	6.4	—	—
13	苯并[a]芘	2.4	9.6	0.4	1.6
14	茚并[1,2,3-cd]芘	2.1	8.4	—	—
15	二苯并[a,h]蒽	3.1	12.4	—	—
16	苯并[g,h,i]花	2.6	10.4	—	—

表 44 检出限和测定下限最终结果（固相萃取法）

序号	化合物名称	取样体积 1.0 L, 定容体积 1.0 ml		取样体积 2.0 L, 定容体积 0.2 ml	
		检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
1	萘	4.5	18.0	—	—
2	蒎烯	1.5	6.0	—	—
3	蒎	2.2	8.8	—	—
4	芴	2.0	8.0	—	—
5	菲	2.6	10.4	—	—
6	蒽	2.2	8.8	—	—
7	荧蒹	2.5	10.0	—	—
8	芘	1.9	7.6	—	—
9	苯并[a]蒽	2.4	9.6	—	—
10	蒎	2.0	8.0	—	—
11	苯并[b]荧蒹	1.8	7.2	—	—
12	苯并[k]荧蒹	1.9	7.6	—	—
13	苯并[a]芘	2.0	8.0	0.4	1.6
14	茚并[1,2,3-cd]芘	1.9	7.6	—	—
15	二苯并[a,h]蒽	2.3	9.2	—	—
16	苯并[g,h,i]花	1.6	6.4	—	—

表 45 1.0 ug/L 标准溶液仪器信噪比与方法检出限关联

序号	化合物名称	方法检出限		1.0 ug/L 标准溶液相当于样品中浓度 (ng/L)	1.0 ug/L 标准溶液仪器信噪比
		液液萃取 (ng/L)	液液萃取 (ng/L)		
1	萘	11	20	1.0	606
2	蒎烯	2.4	3.0	1.0	1814
3	蒎	2.8	2.9	1.0	1039
4	芴	6.0	6.3	1.0	2362
5	菲	19	12	1.0	2456
6	蒽	2.4	2.2	1.0	1270

7	蒽	2.8	3.2	1.0	1087
8	芘	2.1	3.2	1.0	1966
9	苯并[a]蒽	2.8	2.4	1.0	524
10	蒾	2.9	4.4	1.0	237
11	苯并[b]蒽	3.6	2.6	1.0	326
12	苯并[k]蒽	1.8	4.1	1.0	412
13	苯并[a]芘	2.5	2.9	1.0	293
14	茚并[1,2,3-cd]芘	3.8	2.4	1.0	108
15	二苯并[a,h]蒽	3.8	3.1	1.0	177
16	苯并[g,h,i]芘	3.7	4.1	1.0	72

直接分析 1.0 ug/L 的标准溶液，由表 45 中可知仪器信噪比最低值为苯并[g,h,i]芘的 72，远高于仪器检出限要求的信噪比大于 3。1.0 ug/L 的标准溶液，按照取样体积 1000 ml，定容体积 1.0 ml 计算的样品浓度值为 1.0 ng/L，低于方法检出限最低值苯并[k]蒽的 1.8 ng/L。仪器灵敏度能够满足方法检出限的测试要求。

### 5.12.2 方法的精密度

按照 HJ 168-2020 的要求，进行高、中、低浓度的空白加标试验。取 1000 ml 水，分别加标 20.0 ng、200 ng、500 ng，浓缩至 1.0 ml，取 100 ml 水加标 5.0 μg，浓缩至 10.0 ml，每个水平按照样品分析全过程平行测定 6 次，计算方法精密度。液液萃取法相对标准偏差分别为：1.2%~6.7%、1.6%~5.8%、0.86%~7.2%和 1.8%~5.3%，详见表 46。固相萃取法相对标准偏差分别为：3.0%~7.3%、2.2%~8.5%、1.8%~5.9%和 2.0%~7.6%，详见表 47。

表 46 液液萃取法空白加标测定结果

序号	化合物名称	加标浓度 (ng/L)	6 次测定结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	RSD (%)
			1	2	3	4	5	6		
1	萘	20.0	49.9	54.1	53.4	52.2	53.6	51.6	52.5	3.0
		200	238	237	236	246	245	241	240	1.8
		500	465	484	479	481	475	473	476	1.4
		50.0 μg/L	39.0	41.6	38.6	38.2	38.6	39.9	39.3	3.2
2	萘烯	20.0	18.6	17.9	18.8	17.4	17.6	17.2	17.9	3.6
		200	167	168	166	173	151	169	166	4.6
		500	451	477	498	476	473	433	468	4.9
		50.0 μg/L	40.9	42.5	41.9	44.4	42.5	43.5	42.6	2.9
3	蒎	20.0	20.9	19.5	19.3	19.7	19.6	20.4	19.9	3.1
		200	174	182	177	182	177	176	178	1.8
		500	463	464	474	469	466	466	467	0.86
		50.0 μg/L	41.9	44.6	42.3	42.5	42.2	43.1	42.8	2.3
4	芴	20.0	22.3	20.6	22.2	21.9	22.9	24.5	22.4	5.7
		200	207	225	227	222	207	228	219	4.5
		500	432	453	476	445	468	461	455	3.5

序号	化合物名称	加标浓度 (ng/L)	6次测定结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	RSD (%)
			1	2	3	4	5	6		
		50.0 µg/L	44.6	43.9	42.4	45.6	45.5	44.7	44.5	2.7
5	菲	20.0	28.6	26.4	27.8	26.7	27.6	30.4	27.9	5.2
		200	183	184	181	192	187	185	186	2.1
		500	437	451	452	458	454	452	451	1.6
		50.0 µg/L	42.6	45.6	43.8	43.5	42.5	43.7	43.6	2.6
6	蒽	20.0	16.5	15.5	16.8	15.8	15.8	16.3	16.1	3.1
		200	177	181	186	186	190	177	183	2.9
		500	407	417	422	445	431	435	426	3.2
		50.0 µg/L	45.9	49.5	49.1	47.2	45.9	47.4	47.5	3.2
7	荧蒽	20.0	22.0	20.9	21.1	20.3	20.0	22.6	21.2	4.7
		200	209	217	195	219	217	233	215	5.8
		500	432	445	468	441	440	444	445	2.5
		50.0 µg/L	46.4	45.7	48.0	45.0	48.1	46.4	46.6	2.7
8	芘	20.0	17.3	18.2	18.3	16.4	18.1	18.2	17.8	4.3
		200	166	168	172	163	185	174	171	4.5
		500	414	455	483	423	469	461	451	6.0
		50.0 µg/L	39.1	39.5	39.9	37.0	39.0	38.3	38.8	2.7
9	苯并[a]蒽	20.0	19.8	19.0	19.6	19.2	18.6	19.7	19.3	2.4
		200	192	201	202	208	200	202	201	2.5
		500	472	489	513	512	517	510	502	3.5
		50.0 µg/L	43.4	47.3	45.7	45.8	44.5	46.4	45.5	3.0
10	蒽	20.0	18.4	18.1	18.1	18.3	17.8	18.3	18.2	1.2
		200	166	171	173	170	173	176	171	2.0
		500	449	446	457	447	456	470	454	2.0
		50.0 µg/L	45.4	48.9	47.3	45.1	46.1	43.8	46.1	3.9
11	苯并[b]荧蒽	20.0	18.4	18.1	17.4	19.0	19.6	18.9	18.6	4.2
		200	207	219	210	216	204	209	211	2.7
		500	472	463	474	462	497	489	476	3.0
		50.0 µg/L	48.0	53.8	50.5	49.6	49.3	49.1	50.1	4.0
12	苯并[k]荧蒽	20.0	17.5	17.6	16.6	17.5	18.0	17.4	17.4	2.6
		200	208	212	211	212	218	215	213	1.6
		500	443	465	472	473	500	464	470	3.9
		50.0 µg/L	57.6	56.0	58.6	58.0	58.4	56.5	57.5	1.8
13	苯并[a]芘	20.0	16.7	17.2	18.3	17.9	17.5	18.0	17.6	3.3
		200	200	210	212	214	207	207	208	2.4
		500	428	477	444	448	449	438	446	4.0
		50.0 µg/L	48.3	53.3	51.0	50.1	50.0	50.5	50.5	3.2

序号	化合物名称	加标浓度 (ng/L)	6次测定结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	RSD (%)
			1	2	3	4	5	6		
14	茚并[1,2,3- <i>cd</i> ]芘	20.0	17.7	18.5	17.1	19.9	17.6	17.8	18.1	5.5
		200	176	168	174	188	174	172	175	3.8
		500	452	516	515	516	533	524	509	5.7
		50.0 µg/L	45.9	50.3	48.2	43.6	47.3	48.1	47.2	4.8
15	二苯并[ <i>a,h</i> ]蒽	20.0	17.7	18.2	16.7	19.7	17.6	17.9	18.0	5.5
		200	213	200	198	209	208	202	205	2.9
		500	442	502	455	494	481	478	475	4.8
		50.0 µg/L	51.6	51.4	48.6	48.6	48.4	48.4	49.5	3.1
16	苯并[ <i>g,h,i</i> ]芘	20.0	17.4	17.9	16.9	19.9	17.4	19.4	18.2	6.7
		200	199	188	207	210	209	193	201	4.5
		500	436	535	481	485	518	518	496	7.2
		50.0 µg/L	46.8	50.5	47.4	44.9	51.9	48.0	48.3	5.3

表 47 固相萃取法空白加标测定结果

序号	化合物名称	加标浓度 (ng/L)	6次测定结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	RSD (%)
			1	2	3	4	5	6		
1	萘	20.0	36.1	33.8	33.1	32.7	32.9	31.5	33.4	4.6
		200	166	172	171	172	165	175	170	2.3
		500	390	388	378	346	391	416	384	5.9
		50.0 µg/L	44.9	41.2	37.1	40.4	41.4	40.1	40.9	6.2
2	萘烯	20.0	17.3	16.3	16.7	17.3	16.8	18.2	17.1	3.9
		200	167	176	175	190	175	182	178	4.4
		500	377	390	380	416	387	416	394	4.2
		50.0 µg/L	51.0	44.7	42.9	44.4	45.3	43.9	45.4	6.3
3	苊	20.0	15.6	18.3	16.4	16.4	16.7	15.8	16.5	5.8
		200	156	161	159	168	160	168	162	3.0
		500	401	405	399	378	431	403	403	4.2
		50.0 µg/L	49.3	47.5	42.4	43.7	45.0	41.5	44.9	6.1
4	芴	20.0	21.1	23.3	21.7	20.8	21.6	20.6	21.5	4.5
		200	181	197	200	206	192	203	197	4.6
		500	503	479	501	491	514	483	495	2.7
		50.0 µg/L	55.0	49.6	47.3	48.5	50.3	48.9	50.0	5.4
5	菲	20.0	30.1	29.7	31.6	29.9	30.4	28.9	30.1	3.0
		200	181	197	201	206	192	203	196	4.6
		500	419	413	423	398	452	426	421	4.2
		50.0 µg/L	50.7	46.3	44.4	45.3	46.3	47.1	46.7	4.7

序号	化合物名称	加标浓度 (ng/L)	6次测定结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	RSD (%)
			1	2	3	4	5	6		
6	蒽	20.0	16.9	16.1	16.3	16.9	17.5	17.3	16.8	3.2
		200	165	186	178	188	181	189	181	5.0
		500	410	406	421	396	418	418	412	2.3
		50.0 µg/L	53.6	49.1	46.3	45.7	46.4	48.0	48.2	6.1
7	荧蒽	20.0	18.1	19.9	20.2	19.0	18.7	19.5	19.2	4.1
		200	202	212	202	201	195	210	204	3.1
		500	478	457	509	477	468	479	478	3.6
		50.0 µg/L	60.6	61.4	54.1	60.2	50.5	56.6	57.3	7.6
8	芘	20.0	16.3	17.3	16.8	16.5	17.3	17.6	17.0	3.0
		200	188	197	183	185	184	178	186	3.4
		500	431	393	432	412	424	421	419	3.5
		50.0 µg/L	51.0	42.5	46.3	51.8	50.6	47.2	48.2	7.5
9	苯并[a]蒽	20.0	19.7	21.1	20.8	18.7	20.2	19.5	20.0	4.4
		200	221	231	217	222	226	233	225	2.7
		500	487	507	507	489	500	504	499	1.8
		50.0 µg/L	60.7	61.4	61.6	59.2	59.9	58.7	60.2	2.0
10	蒽	20.0	17.6	18.4	18.3	17.1	17.9	17.0	17.3	3.3
		200	171	178	168	171	172	179	173	2.5
		500	449	454	456	466	478	474	463	2.5
		50.0 µg/L	56.1	51.7	51.3	58.6	55.2	47.8	53.5	7.3
11	苯并[b]蒽	20.0	17.6	19.3	17.5	17.5	19.9	16.4	18.0	7.2
		200	182	190	181	168	188	191	183	4.7
		500	489	491	502	452	500	511	491	4.2
		50.0 µg/L	61.0	63.8	61.1	61.6	58.9	56.8	60.5	4.0
12	苯并[k]蒽	20.0	16.5	17.4	16.8	16.6	18.3	14.8	16.7	6.9
		200	175	181	173	160	176	181	174	4.4
		500	499	496	519	473	539	564	515	6.4
		50.0 µg/L	62.8	58.6	57.6	59.3	60.8	60.0	59.9	3.0
13	苯并[a]芘	20.0	15.4	16.9	18.3	15.2	16.3	16.7	16.5	6.9
		200	204	212	201	208	208	213	208	2.2
		500	465	454	495	481	486	463	474	3.3
		50.0 µg/L	58.3	55.1	59.4	58.7	57.4	60.8	58.3	3.3
14	茚并[1,2,3-c]芘	20.0	19.3	18.0	17.5	16.5	19.5	16.5	17.9	7.3
		200	191	199	190	156	177	175	181	8.5
		500	486	475	462	483	498	501	484	3.0
		50.0 µg/L	58.4	56.5	54.6	56.5	63.3	57.9	57.9	5.2
15	二苯并	20.0	18.8	17.9	17.1	18.0	19.7	18.3	18.3	4.8

序号	化合物名称	加标浓度 (ng/L)	6次测定结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	RSD (%)
			1	2	3	4	5	6		
	[a,h]蒽	200	192	201	192	182	183	181	188	4.2
		500	488	495	479	491	519	517	498	3.2
		50.0 μg/L	62.6	57.7	55.7	57.1	60.7	59.2	58.8	4.3
16	苯并 [g,h,i]芘	20.0	17.0	16.7	16.0	16.6	17.4	15.8	16.6	3.6
		200	186	178	184	155	171	174	175	6.4
		500	463	478	457	472	504	490	477	3.7
		50.0 μg/L	50.9	58.1	55.4	55.1	60.4	56.7	56.1	5.7

### 5.12.3 方法的正确度

对地表水、海水、地下水、生活污水和工业废水实际水体和基体加标进行分析测定，分别于 1000 ml 地表水、海水、地下水、生活污水和 100 ml 工业废水中加入 10.0 ng、10.0 ng、20.0 ng、100 ng 和 100 ng 的多环芳烃标准溶液，加标浓度依次为 10.0 ng/L、10.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 和 1000 ng/L，每个水平按照样品分析全过程平行测定 6 次，计算样品加标回收率。液液萃取法：地表水加标回收率范围为 74.0%~103%；海水加标回收率范围为 76.5%~104%；地下水加标回收率范围为 71.8%~114%；生活污水加标回收率范围为：80.1%~100%；工业废水加标回收率范围为 79.8%~110%，详见表 48。固相萃取法：地表水加标回收率范围为 70.4%~108%；海水加标回收率范围为 71.0%~115%；地下水加标回收率范围为 67.3%~110%；生活污水加标回收率范围为：78.8%~106%，详见表 49。在征求意见过程中征求意见单位有提出：“地表水、海水和地下水的相关质量标准中规定苯并[a]芘的限值分别为 2.8 ng/L、2.5 ng/L 及 2 ng/L，虽然本标准规定的液液萃取和固相萃取检出限已满足相关要求，但是实际回收率验证试验选取浓度远高于该 3 项标准限值。为保证标准有较好适用性，建议增加更低浓度水样的回收验证试验。”根据此意见，编制组增加了地表水和地下水 2 ng/L 的加标实验，地下水采用液液萃取的方式，地表水采用固相萃取的方式，实验过程中分别采用 2 000 ml 水样浓缩到 0.2mL，结果详见表 48、49。地下水加标回收率为 105%，地表水加标回收率为 100%，均可满足实际工作中的需要。

表 48 实际样品加标测定结果表（液液萃取法）

序号	化合物名称	样品类型	样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						加标回收率平均值 (%)
					1	2	3	4	5	6	
1	萘	地表水	35.3	10	42.4	43.5	42.1	42.6	42.7	42.8	74.0
		海水	32.1	10	39.6	40.0	40.0	40.3	40.5	39.3	78.5
		地下水	19.4	20	33.9	35.1	34.1	34.7	34.5	35.7	76.3
		生活污水	36.8	100	115	125	121	123	135	131	87.7
		工业废水	328	1000	1152	1195	1130	1146	1184	1142	83.0
2	萘烯	地表水	ND	10.0	8.87	8.04	8.29	8.39	8.69	8.99	85.4
		海水	ND	10.0	9.72	10.0	9.83	9.81	9.67	9.79	98.0

序号	化合物名称	样品类型	样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						加标回收率平均值 (%)
					1	2	3	4	5	6	
		地下水	ND	20	14.2	14.2	15.2	14.6	13.4	14.6	71.8
		生活污水	ND	100	78.2	81.5	76.9	82.6	80.5	80.9	80.1
		工业废水	ND	1000	841	892	944	837	922	909	89.1
3	蒎	地表水	ND	10.0	9.53	9.03	9.33	9.93	10.3	10.6	98.0
		海水	ND	10.0	8.78	9.31	8.95	9.07	9.01	9.05	90.3
		地下水	ND	20	13.2	14.3	14.9	17.7	13.8	13.3	72.7
		生活污水	ND	100	87.7	91.8	88.8	91.9	90.6	90.2	90.2
		工业废水	ND	1000	800	792	797	786	816	798	79.8
4	蒎	地表水	6.03	10.0	12.8	14.8	14.7	14.5	15.3	15.1	85.0
		海水	6.98	10.0	15.7	16.3	15.4	15.9	15.1	15.3	86.1
		地下水	ND	20	16.1	15.2	15.4	20.2	16.2	15.9	82.5
		生活污水	7.99	100	88.4	97.6	87.2	94.3	91.4	95.0	84.4
		工业废水	30.9	1000	1130	1185	1062	1126	1176	1094	110
5	菲	地表水	9.79	10.0	18.3	18.4	18.7	16.9	18.1	16.9	80.8
		海水	9.81	10.0	17.8	18.4	17.2	17.9	16.4	17.1	76.5
		地下水	3.65	20	18.2	20.7	22.1	20.2	20.9	22.3	85.4
		生活污水	8.74	100	87.0	93.1	89.8	94.6	89.1	94.4	82.6
		工业废水	266	1000	1237	1291	1225	1257	1322	1161	98.3
6	蒎	地表水	ND	10.0	8.86	9.06	9.46	10.1	10.7	10.7	98.1
		海水	ND	10.0	10.0	9.86	10.2	9.96	9.11	10.1	98.7
		地下水	ND	20	14.0	14.1	13.2	18.1	14.3	15.4	74.2
		生活污水	ND	100	78.9	84.1	80.5	85.7	79	87.6	82.6
		工业废水	ND	1000	898	840	952	903	905	900	90.0
7	蒎	地表水	ND	10.0	8.02	7.92	9.82	11.1	10.0	10.4	95.5
		海水	ND	10.0	10.6	10.3	10.3	10.8	10.0	10.5	104
		地下水	ND	20	16.7	15.6	16.9	20.0	15.6	16.6	84.5
		生活污水	ND	100	97.4	95.9	99.9	102	104	103	100
		工业废水	ND	1000	1024	1092	1014	1047	1093	1075	106
8	蒎	地表水	ND	10.0	8.39	8.46	9.65	8.37	9.02	8.36	87.1
		海水	ND	10.0	9.14	9.32	9.25	9.77	9.13	9.74	93.9
		地下水	ND	20	16.7	15.6	16.8	19.4	15.6	16.5	83.8
		生活污水	ND	100	97.9	96.1	95	90.2	96.9	94.3	95.1
		工业废水	125	1000	840	966	905	929	923	989	80.0
9	苯并[a]蒎	地表水	ND	10.0	10.1	10.4	9.39	9.96	9.86	9.29	98.3
		海水	ND	10.0	9.84	9.58	9.54	9.51	9.54	9.55	95.9
		地下水	ND	20	22.1	21.4	21.3	22.5	21.0	21.4	108
		生活污水	ND	100	95.1	96.2	97.1	93	90.3	91.9	93.9

序号	化合物名称	样品类型	样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						加标回收率平 均值 (%)
					1	2	3	4	5	6	
		工业废水	ND	1000	1103	1107	1089	1035	1137	1122	110
10	蒎	地表水	ND	10.0	8.64	8.40	10.6	10.1	10.5	10.5	97.9
		海水	ND	10.0	9.36	8.78	8.80	9.09	9.41	9.53	91.6
		地下水	ND	20	17.2	16.7	16.9	17.8	16.9	17.2	85.6
		生活污水	ND	100	91.0	92.2	93.1	96.0	91.5	92.0	92.6
		工业废水	ND	1000	939	955	937	948	956	952	94.8
11	苯并[b] 荧蒽	地表水	ND	10.0	9.11	9.85	9.44	9.27	9.64	9.49	94.5
		海水	ND	10.0	10.5	10.1	9.8	10.8	10.2	10.3	103
		地下水	ND	20	18.7	19.2	21.8	20.1	20.2	21.9	102
		生活污水	ND	100	90.3	85.6	87.3	85.6	91.2	96.3	89.4
		工业废水	ND	1000	914	908	872	989	944	834	91.0
12	苯并[k] 荧蒽	地表水	ND	10.0	8.30	7.89	9.25	9.59	9.29	9.95	90.4
		海水	ND	10.0	10.7	10.2	9.26	10.4	10.1	9.68	101
		地下水	ND	20	18.2	18.6	20.7	19.7	19.6	21.4	98.5
		生活污水	ND	100	80.5	83.8	85.2	86.2	82.4	85.0	83.9
		工业废水	ND	1000	929	925	901	996	943	806	91.7
13	苯并[a] 芘	地表水	ND	10.0	10.0	8.38	10.9	10.7	10.8	10.8	103
		海水	ND	10.0	8.70	8.03	8.40	8.42	9.05	8.53	85.2
		地下水	ND	20	20.9	20.1	21.4	21.3	20.1	20.4	104
		地下水	ND	2.0	2.2	2.1	2.0	2.1	2.0	2.2	105
		生活污水	ND	100	97.0	97.1	96.3	103	102	104	99.9
		工业废水	ND	1000	1074	1062	1004	1187	971	1166	108
14	茚并 [1,2,3-cd] 芘	地表水	ND	10.0	8.10	7.46	9.07	8.96	9.54	9.74	88.1
		海水	ND	10.0	8.45	8.07	8.27	8.94	8.29	8.11	83.5
		地下水	ND	20	19.7	19.1	20.7	19.1	19.1	20.9	98.8
		生活污水	ND	100	86.2	82.8	82.4	87.5	88.5	81.4	84.8
		工业废水	ND	1000	818	927	799	969	990	973	91.3
15	二苯并 [a,h]蒽	地表水	ND	10.0	7.31	8.06	8.3	8.55	9.33	9.37	84.9
		海水	ND	10.0	8.88	8.45	8.36	8.87	8.69	8.58	86.4
		地下水	ND	20	23.0	22.2	22.0	23.5	22.2	23.3	114
		生活污水	ND	100	84.3	86.3	94.0	92.0	93.3	87.4	89.6
		工业废水	ND	1000	861	995	874	1030	1001	1074	97.2
16	苯并 [g,h,i]花	地表水	ND	10.0	7.58	7.15	8.40	9.17	9.16	8.65	83.5
		海水	ND	10.0	8.76	8.40	8.29	8.84	8.85	8.43	85.9
		地下水	ND	20	15.7	16.2	18.0	16.0	16.7	17.9	83.8
		生活污水	ND	100	82.5	85.6	90.4	87.4	84.1	81.7	85.3
		工业废水	ND	1000	865	961	822	996	1039	882	92.7

表 49 实际样品加标测定结果表（固相萃取法）

序号	化合物名称	样品类型	样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						加标回收率平均值 (%)
					1	2	3	4	5	6	
1	萘	地表水	20.5	10	26.8	27.1	27.7	26.8	28.3	28.7	70.4
		海水	21.7	10	28.1	29.48	28.33	27.09	29.1	30.7	71.0
		地下水	16.8	20	29.1	29.5	37.1	34.7	29.4	36.4	79.5
		生活污水	19.9	100	102	94.7	91.7	109	100	94.5	78.8
2	蒎烯	地表水	ND	10.0	10.2	10.6	9.64	10.6	8.74	9.06	98.1
		海水	ND	10.0	10.2	9.61	10.6	10.3	10.4	7.45	97.6
		地下水	ND	20	14.6	14.3	15.5	15.1	14.1	15.2	74.0
		生活污水	ND	100	91.6	89.7	88.6	98.5	93.4	91.8	92.3
3	蒎	地表水	ND	10.0	8.91	9.31	8.35	9.31	8.45	8.77	88.5
		海水	ND	10.0	10.7	10.4	11.9	10.5	11.1	12.4	112
		地下水	ND	20	14.5	13.8	16.6	15.5	13.7	15.4	74.6
		生活污水	ND	100	82.3	78.6	78.3	88.1	83.1	80.5	81.8
4	芴	地表水	6.98	10.0	15.9	14.2	14.0	15.1	16.0	14.7	80.0
		海水	7.86	10.0	15.2	15.0	16.9	15.3	16.2	18.4	83.2
		地下水	9.4	20	22.8	25.2	28.1	27.1	25.7	28.0	83.8
		生活污水	8.56	100	101	93.2	91.1	103	97.0	93.1	87.9
5	菲	地表水	13.7	10	22.5	20.3	20.5	21.1	20.6	19.9	71.2
		海水	11.9	10	19.0	19.2	21.0	19.4	20.2	21.1	80.8
		地下水	16.7	20	29.2	30.0	31.3	29.4	32.2	28.9	67.3
		生活污水	13.9	100	108	108	95.7	95.4	99.4	98.6	87.0
6	蒽	地表水	ND	10.0	9.61	9.11	9.41	9.41	8.28	9.01	91.4
		海水	ND	10.0	10.3	10.0	11.5	10.1	10.6	10.1	104
		地下水	ND	20	18.1	15.0	17.2	17.1	14.1	17.2	82.2
		生活污水	ND	100	96.2	91.3	91.2	100	94.2	93.9	94.4
7	荧蒽	地表水	ND	10.0	9.87	10.4	9.37	9.77	11.6	12.0	105
		海水	ND	10.0	11.5	11.1	11.7	12.1	11.6	11.3	115
		地下水	ND	20	18.5	15.9	19.7	19.8	16.8	19.7	92.0
		生活污水	ND	100	105	96.8	98.4	106	103	105	102
8	芘	地表水	ND	10.0	9.85	9.45	9.65	8.43	9.25	8.75	92.3
		海水	ND	10.0	8.90	8.61	10.5	9.26	9.14	11.8	97.1
		地下水	ND	20	16.2	15.4	19.9	20.0	13.2	16.6	84.4
		生活污水	ND	100	94.4	92.1	95.4	102.0	98.8	98.8	96.9
9	苯并[a]蒽	地表水	ND	10.0	10.5	10.3	11.5	10.1	11.8	10.7	108
		海水	ND	10.0	10.2	10.9	11.3	10.8	11.3	12.0	111

序号	化合物名称	样品类型	样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						加标回收率平均值 (%)
					1	2	3	4	5	6	
		地下水	ND	20	16.9	18.5	18.4	19.9	17.3	19.5	92.1
		生活污水	ND	100	105	101	104	109	108	108	106
10	蒎	地表水	ND	10.0	9.17	9.19	8.74	8.69	10.2	10.4	94.0
		海水	ND	10.0	10.3	10.6	10.4	10.2	10.1	10.6	104
		地下水	ND	20	19.7	22.1	22.9	23.5	21.2	22.7	110
		生活污水	ND	100	89.8	85.7	89.0	93.3	92.5	91.0	90.2
11	苯并[b]蒎	地表水	ND	10.0	9.48	8.68	8.24	7.75	8.64	8.66	85.8
		海水	ND	10.0	8.41	8.25	8.58	8.26	8.70	8.84	85.1
		地下水	ND	20	18.5	19.4	22.6	18.2	20.0	23.4	110
		生活污水	ND	100	89.7	89.1	88.3	82.8	82.3	81.8	85.7
12	苯并[k]蒎	地表水	ND	10.0	8.90	8.07	8.51	7.72	7.30	7.69	80.3
		海水	ND	10.0	7.92	8.15	9.06	8.42	8.92	9.48	86.6
		地下水	ND	20	15.2	19.5	22.2	19.2	19.9	22.7	98.9
		生活污水	ND	100	82.1	77.6	77.6	84.6	81.9	85.3	81.5
13	苯并[a]蒎	地表水	ND	10.0	8.65	9.79	9.55	9.83	8.56	8.49	91.5
		地表水	ND	2.0	2.2	2.0	2.0	2.0	1.9	2.2	100
		海水	ND	10.0	10.4	10.2	10.7	10.5	11.0	11.2	107
		地下水	ND	20	17.1	18.6	19.6	17.7	18.6	21.0	93.8
		生活污水	ND	100	97.0	97.1	96.3	103	102	104	99.9
14	茚并[1,2,3-c,d]蒎	地表水	ND	10.0	8.03	8.43	10.1	8.94	8.85	8.59	88.2
		海水	ND	10.0	7.61	7.59	8.33	7.93	8.29	8.74	80.8
		地下水	ND	20	16.8	18.6	19.5	17.6	18.7	21.1	93.4
		生活污水	ND	100	86.2	82.8	82.4	87.5	88.5	81.4	84.8
15	二苯并[a,h]蒎	地表水	ND	10.0	8.61	8.69	9.46	8.63	8.82	8.45	87.8
		海水	ND	10.0	7.38	7.46	8.04	7.82	8.18	8.53	79.0
		地下水	ND	20	16.5	21.3	22.5	20.1	21.2	22.3	103
		生活污水	ND	100	87.3	83.6	84.0	86.1	90.4	91.2	87.1
16	苯并[g,h,i]蒎	地表水	ND	10.0	8.87	8.19	8.33	8.79	8.91	8.71	86.3
		海水	ND	10.0	7.17	7.18	7.30	7.41	7.44	8.06	74.2
		地下水	ND	20	14.7	17.1	15.7	16.5	17.2	16.3	81.2
		生活污水	ND	100	85.5	84.3	84.4	87.8	88.2	80.2	85.1

### 5.13 固相萃取柱法和固相萃取膜法方法比对

在方法验证过程中，4家实验室采用的固相萃取膜法进行测定，2家实验室采用固相萃取柱法进行测定。表50为固相萃取柱法、膜法实际样品加标测定结果均值比对，由表中可知16种多环芳烃柱法、膜法实际样品测定结果相对偏差均在±10%以内。

表 50 固相萃取柱法、膜法实际样品加标结果比对

序号	化合物名称	地表水加标 10.0 ng/L 测定结果			海水加标 10.0 ng/L 测定结果			生活污水加标 100 ng/L 测定结果		
		柱法	膜法	相对偏差 (%)	柱法	膜法	相对偏差 (%)	柱法	膜法	相对偏差 (%)
1	萘	8.78	7.43	-8.3	7.89	9.28	8.1	80.9	69.8	-7.4
2	萘烯	9.08	9.06	-0.11	10.1	10.1	0	83.8	85.7	1.2
3	萘	9.48	9.39	-0.50	8.26	10.1	10	77.8	80.0	1.4
4	芴	9.16	9.59	2.3	9.38	9.46	0.46	84.4	85.5	0.65
5	菲	8.71	8.52	-1.1	8.20	9.02	4.8	85.8	83.8	-1.2
6	蒽	9.54	9.32	-1.2	10.8	10.7	-0.16	87.2	86.1	-0.63
7	荧蒽	9.70	9.70	0	10.8	11.3	2.3	95.0	99.0	2.1
8	芘	10.7	9.81	-4.3	8.68	9.20	2.9	91.5	90.5	-0.56
9	苯并[a]蒽	10.6	11.0	1.7	10.8	10.7	-0.35	98.0	110	5.5
10	蒎	8.60	9.06	2.6	10.6	8.88	-8.6	84.8	85.0	0.12
11	苯并[b]荧蒽	8.60	9.08	2.7	9.03	8.48	-3.2	83.6	101	9.3
12	苯并[k]荧蒽	8.83	8.43	-2.3	8.28	7.74	-3.3	88.8	87.0	-1.1
13	苯并[a]芘	9.02	9.60	3.1	10.3	9.00	-6.7	84.8	88.8	2.3
14	茚并[1,2,3-cd]芘	7.77	9.50	10	7.80	8.10	1.9	76.4	92.9	9.7
15	二苯并[a,h]蒽	7.75	8.50	4.6	7.57	6.97	-4.1	86.9	85.2	-0.94
16	苯并[g,h,i]芘	7.59	9.02	8.6	6.94	6.84	-0.78	76.0	83.9	5.0

5.14 C<sub>18</sub>固相萃取柱和其他填料固相萃取柱方法比对

本标准固相萃取柱实验条件参考《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》(HJ 478-2009)，仅对固相萃取柱的填料材质要求在原来的 C<sub>18</sub>基础上又新增了聚苯乙烯-二乙烯基苯球形高分子共聚物类型填料。表 51 为 C<sub>18</sub>固相萃取柱和聚苯乙烯-二乙烯基苯球形高分子共聚物填料固相萃取柱实际样品加标测定结果均值比对，由表中可知 16 种多环芳烃柱法实际样品测定结果相对偏差均在±20%以内。

表 51 不同填料固相萃取柱实际样品加标结果比对

序号	化合物名称	地表水加标 10.0 ng/L 测定结果			海水加标 10.0 ng/L 测定结果			生活污水加标 100 ng/L 测定结果		
		C <sub>18</sub> 柱	共聚物填料柱	相对偏差 (%)	C <sub>18</sub> 柱	共聚物填料柱	相对偏差 (%)	C <sub>18</sub> 柱	共聚物填料柱	相对偏差 (%)
1	萘	8.18	9.39	6.9	8.37	7.41	-6.1	77.3	84.5	4.4
2	萘烯	9.88	8.27	-8.9	9.97	10.2	1.1	74.6	92.9	11
3	萘	9.72	9.25	-2.5	7.97	8.56	3.6	75.2	80.4	3.3
4	芴	9.48	8.85	-3.4	9.22	9.53	1.7	79.8	89.0	5.5
5	菲	8.84	8.58	-1.5	7.96	8.45	3.0	84.2	87.3	1.8

序号	化合物名称	地表水加标 10.0 ng/L 测定结果			海水加标 10.0 ng/L 测定结果			生活污水加标 100 ng/L 测定结果		
		C <sub>18</sub> 柱	共聚物填料柱	相对偏差 (%)	C <sub>18</sub> 柱	共聚物填料柱	相对偏差 (%)	C <sub>18</sub> 柱	共聚物填料柱	相对偏差 (%)
6	蒽	8.99	10.1	5.8	10.3	11.2	4.2	78.8	95.6	9.6
7	荧蒽	9.46	9.94	2.5	10.7	11.0	1.4	86.0	104	9.5
8	芘	10.1	11.3	5.6	8.44	8.93	2.8	85.4	97.6	6.7
9	苯并[a]蒽	8.42	12.4	19	10.2	11.3	5.1	84.0	112	14
10	蒎	8.14	9.06	5.3	10.6	10.5	-0.47	82.7	87.0	2.5
11	苯并[b]荧蒽	9.14	8.06	-6.3	10.2	7.86	-13	86.6	80.6	-3.6
12	苯并[k]荧蒽	9.18	8.48	-4.0	9.00	7.56	-8.7	84.7	92.9	4.6
13	苯并[a]芘	8.63	9.42	4.4	10.2	10.4	0.97	77.3	92.4	8.9
14	茚并[1,2,3-cd]芘	7.80	7.74	-0.39	8.54	7.05	-9.6	76.4	76.4	0
15	二苯并[a,h]蒽	7.72	7.78	0.39	7.88	7.26	-4.1	86.6	87.1	0.29
16	苯并[g,h,i]芘	7.86	7.32	-3.6	7.36	6.53	-6.0	75.2	76.7	0.99

## 6 方法比对

### 6.1 方法比对方案

本方法和《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取 高效液相色谱法》(HJ 478-2009)进行比对实验。两个方法的液液萃取和固相萃取前处理方法基本一致(本方法在固相萃取部分新增膜法、柱法在原有 C18 填料基础上新增聚苯乙烯-二乙烯基苯球形高分子共聚物填料,经 5.13 和 5.14 的比对分析相对偏差均在±20%以内),只是检测器原理存在差异,本方法采用质谱对目标化合物进行检测,HJ 478-2009 采用紫外检测器和荧光检测器对目标化合物进行检测。由于前处理方法基本一致,比对主要考察检测器的定性、定量能力,故本次比对采用基质较复杂干扰物很多的污水厂入口水和工业废水来进行实验。

### 6.2 方法比对过程及结论

采用本方法和 HJ 478-2009 的方法对同一污水厂入口样品进行加标测试。由表 52 可知,采用两种方法得到的加标回收率数据和相对标准偏差数据均能满足各自方法中“质量控制和质量保证”中的相关要求,同时对两种方法测定结果进行配对 *t* 检验,由表 53 可知两种方法的测定结果没有显著差异。

表 52 本方法与 HJ 478-2009 生活污水分析比对结果

序号	化合物名称	分析方法	平行测试 7 次结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	加标回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6	7			
1	萘	本方法	311	335	333	313	321	329	329	324	81.1	3.0

序号	化合物名称	分析方法	平行测试 7 次结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	加标回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6	7			
		HJ 478-2009 (紫外)	339	279	295	338	258	321	297	304	76.0	10
		HJ 478-2009 (荧光)	341	278	301	339	257	364	300	311	77.8	12
2	蒎烯	本方法	290	290	312	309	320	314	305	306	76.5	3.8
		HJ 478-2009 (紫外)	336	300	358	386	297	336	330	335	83.7	9.3
		HJ 478-2009 (荧光)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	蒎	本方法	321	349	340	332	330	334	362	338	84.6	4.0
		HJ 478-2009 (紫外)	341	292	318	341	264	388	307	322	80.4	12
		HJ 478-2009 (荧光)	346	297	310	338	267	384	304	321	80.2	12
4	芴	本方法	340	377	368	358	356	357	367	360	90.1	3.3
		HJ 478-2009 (紫外)	392	343	360	384	313	378	349	360	90.0	7.6
		HJ 478-2009 (荧光)	352	309	320	344	280	386	314	329	82.3	10
5	菲	本方法	328	347	345	338	334	347	336	339	84.8	2.2
		HJ 478-2009 (紫外)	362	326	333	360	301	389	319	341	85.4	8.9
		HJ 478-2009 (荧光)	366	328	336	350	303	391	324	343	85.7	8.5
6	蒽	本方法	341	343	340	333	355	343	336	342	85.5	2.0
		HJ 478-2009 (紫外)	407	378	377	385	336	354	334	367	91.2	7.3
		HJ 478-2009 (荧光)	373	330	345	351	313	380	328	346	86.4	7.1
7	荧蒽	本方法	371	396	387	382	344	391	390	380	95.0	4.7
		HJ 478-2009 (紫外)	410	399	393	417	359	381	367	389	97.4	5.5
		HJ 478-2009 (荧光)	407	368	379	389	358	425	362	384	96.0	6.4
8	芘	本方法	331	346	368	351	337	336	381	350	87.5	5.3
		HJ 478-2009 (紫外)	404	375	371	390	355	381	354	376	94.0	4.8
		HJ 478-2009 (荧光)	407	368	381	382	356	418	364	382	95.5	6.0
9	苯并[a]蒽	本方法	382	405	414	381	405	409	404	400	100	3.3
		HJ 478-2009 (紫外)	412	387	399	401	371	380	376	389	97.3	5.9
		HJ 478-2009 (荧光)	406	369	380	385	361	413	358	382	95.4	6.6
10	蒾	本方法	340	389	363	374	381	367	375	367	91.8	3.6
		HJ 478-2009 (紫外)	414	391	401	401	371	391	372	392	97.9	4.0
		HJ 478-2009 (荧光)	422	370	401	392	376	398	379	391	97.8	4.6
11	苯并[b]荧蒽	本方法	366	425	420	380	429	383	363	395	98.8	7.2
		HJ 478-2009 (紫外)	387	353	365	351	329	390	329	358	89.5	6.9
		HJ 478-2009 (荧光)	426	387	403	395	370	430	373	398	99.4	6.0

序号	化合物名称	分析方法	平行测试 7 次结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	加标回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6	7			
		(荧光)										
12	苯并[k]蒽	本方法	340	417	388	361	410	362	362	377	94.3	7.0
		HJ 478-2009 (紫外)	369	444	390	363	334	408	347	379	94.8	10
		HJ 478-2009 (荧光)	389	425	401	394	371	427	369	397	99.2	5.8
13	苯并[a]芘	本方法	360	400	392	387	372	375	370	379	94.9	3.7
		HJ 478-2009 (紫外)	401	370	376	367	336	390	336	368	92.0	6.7
		HJ 478-2009 (荧光)	396	356	370	357	332	371	331	359	89.7	6.4
14	茚并[1,2,3-c]芘	本方法	407	399	406	387	383	401	429	402	100	3.8
		HJ 478-2009 (紫外)	405	376	387	380	359	400	362	381	95.4	4.6
		HJ 478-2009 (荧光)	415	380	389	388	358	420	331	383	95.8	8.1
15	二苯并[a,h]蒽	本方法	388	403	393	359	379	387	412	389	97.2	4.4
		HJ 478-2009 (紫外)	401	398	390	421	382	396	389	397	99.1	3.1
		HJ 478-2009 (荧光)	436	397	415	404	380	439	384	408	102	5.7
16	苯并[g,h,i]芘	本方法	365	369	363	328	340	409	367	363	90.8	7.0
		HJ 478-2009 (紫外)	417	405	418	429	429	386	349	405	101	7.1
		HJ 478-2009 (荧光)	413	374	389	374	354	392	357	379	94.8	5.5

表 53 本方法与 HJ 478-2009 方法的差异性检验结果

序号	化合物名称	不同方法测定结果均值 (ng/L)			本方法和下列方法的显著性差异	
		本方法	HJ 478-2009 (紫外)	HJ 478-2009 (荧光)	HJ 478-2009 (紫外)	HJ 478-2009 (荧光)
1	萘	324	304	311	无差异	无差异
2	蒽	306	335	—	无差异	—
3	芘	338	322	321	无差异	无差异
4	芴	360	360	329	无差异	无差异
5	菲	339	341	343	无差异	无差异
6	蒽	342	367	346	无差异	无差异
7	荧蒽	380	389	384	无差异	无差异
8	芘	350	376	382	无差异	无差异
9	苯并[a]蒽	400	389	382	无差异	无差异
10	蒾	367	392	391	无差异	无差异
11	苯并[b]荧蒽	395	358	398	无差异	无差异
12	苯并[k]荧蒽	377	379	397	无差异	无差异
13	苯并[a]芘	379	368	359	无差异	无差异

序号	化合物名称	不同方法测定结果均值 (ng/L)			本方法和下列方法的显著性差异	
		本方法	HJ 478-2009 (紫外)	HJ 478-2009 (荧光)	HJ 478-2009 (紫外)	HJ 478-2009 (荧光)
14	茚并 [1,2,3- <i>cd</i> ]芘	402	381	383	无差异	无差异
15	二苯并[ <i>a,h</i> ] 蒽	389	397	408	无差异	无差异
16	苯并[ <i>g,h,i</i> ]花	363	405	379	无差异	无差异

采用本方法和 HJ 478-2009 的方法对同一工业废水样品进行测试, 采用 HJ 478-2009 方法紫外检测器测定 16 种多环芳烃, 与本方法相比, 其中 14 种化合物存在显著性差异, 结果普遍偏高, 只有蒽测定结果无显著性差异; 采用 HJ 478-2009 方法荧光检测器可以测定除蒽烯以外的 15 种多环芳烃, 与本方法相比, 其中 10 种化合物存在显著性差异, 多数组分测定结果偏高, 但差距小于紫外检测器法, 菲、荧蒽、芘、茚并[1,2,3-*cd*]芘测定结果无显著性差异, 详见表 55。综合考虑液相色谱法和质谱法的检测原理, 以及液相色谱法结果普遍偏高的情况, 推测主要原因是液相色谱法抗干扰能力差, 容易受到干扰, 导致假阳性增强; HJ 478-2009 方法中的两种检测方法相比, 荧光检测器选择性更好, 测定 15 种多环芳烃好于紫外检测器, 但也有 5 种组分测定结果与本方法差异非常大。由于不同样品中干扰物差异较大, 对测定结果的影响也完全不同, 本次样品为炼油厂未完全处理工业废水, 基质较复杂, 干扰物很多, 因此本次测定结果的差异并不能代表其他水质样品的差异, 应该都是比较极端的情况。但是, 由于本方法为保留时间和化合物特征离子定性定量, 抗干扰能力更强, 结果的可靠性更好。EPA 550、EPA 550.1 和 EPA 610 均采用高效液相色谱测定水中多环芳烃, 其文本中均要求当采用高效液相色谱对未知样品进行测定时需采用另外一种检测技术来辅助定性, 而 EPA 550、EPA 550.1 中推荐使用 EPA 525 气相色谱-质谱法, 同样 EPA 610 推荐使用 EPA 625 气相色谱-质谱法。所以建议在测试基质较为复杂的样品时, 选择气相色谱-质谱法进行分析定性。

表 54 本方法与 HJ 478-2009 工业废水分析比对结果

序号	化合物名称	分析方法	平行测试 6 次结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6		
1	萘	本方法	4296	4561	4614	4738	4661	4678	4591	3.4
		HJ 478-2009 (紫外)	14837	14449	13779	12707	14689	15280	14290	6.4
		HJ 478-2009 (荧光)	15115	15781	13992	14993	14997	15586	15077	4.1
2	蒽烯	本方法	21.7	24.0	24.3	19.8	26.3	26.6	24	11.1
		HJ 478-2009 (紫外)	2269	2364	2141	2256	2260	2345	2273	3.5
		HJ 478-2009 (荧光)	—	—	—	—	—	—	—	—
3	芘	本方法	582	659	677	548	664	675	634	8.7
		HJ 478-2009 (紫外)	1475	1545	1337	1460	1455	1470	1457	4.6

序号	化合物名称	分析方法	平行测试 6 次结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6		
		HJ 478-2009 (荧光)	937	938	825	913	889	905	901	4.6
4	芴	本方法	553	695	646	522	639	643	616	10.6
		HJ 478-2009 (紫外)	420	478	441	465	458	476	456	4.9
		HJ 478-2009 (荧光)	826	860	753	818	818	845	820	4.5
5	菲	本方法	852	875	927	924	926	866	895	3.8
		HJ 478-2009 (紫外)	912	1021	967	962	993	1010	977	4.0
		HJ 478-2009 (荧光)	934	991	876	927	1021	981	955	5.5
6	蒽	本方法	308	327	342	345	348	351	337	4.9
		HJ 478-2009 (紫外)	404	447	437	413	438	438	430	3.9
		HJ 478-2009 (荧光)	122	116	133	113	142	115	124	9.4
7	荧蒽	本方法	82.9	87.3	101	101	100	94.9	94.5	8.2
		HJ 478-2009 (紫外)	106	132	105	140	135	140	126	13.0
		HJ 478-2009 (荧光)	99.5	102	94.0	98.6	99.4	103	99.4	3.2
8	芘	本方法	114	127	132	135	144	149	133	9.3
		HJ 478-2009 (紫外)	1286	1298	1186	1211	1216	1270	1244	3.7
		HJ 478-2009 (荧光)	138	152	132	138	138	144	140	4.9
9	苯并[a]蒽	本方法	15.7	16.6	16.8	16.4	16.0	15.4	16.1	3.4
		HJ 478-2009 (紫外)	24.6	18.8	22.6	25.9	27.3	29.1	24.7	14.8
		HJ 478-2009 (荧光)	13.6	14.2	12.6	12.9	12.6	13.3	13.2	4.8
10	蒎	本方法	15.6	16.3	12.2	17.1	15.5	15.3	15.3	10.9
		HJ 478-2009 (紫外)	17.1	18.0	23.5	20.7	16.0	22.3	19.6	15.4
		HJ 478-2009 (荧光)	8.39	8.05	5.49	5.54	5.29	5.38	6.35	22.8
11	苯并[b]荧蒽	本方法	6.4	6.4	5.9	5.9	4.8	5.3	5.8	10.9
		HJ 478-2009 (紫外)	21.1	16.7	20.8	26.7	23.6	22.0	21.8	15.2
		HJ 478-2009 (荧光)	26.61	19.84	19.40	22.85	24.84	25.18	23.1	12.8
12	苯并[k]荧蒽	本方法	3.0	2.0	2.2	2.6	3.0	2.4	2.5	16.3
		HJ 478-2009 (紫外)	31.6	28.0	18.0	23.6	32.0	29.2	27.1	19.9
		HJ 478-2009 (荧光)	1.76	1.70	1.57	1.64	1.58	1.73	1.66	4.8
13	苯并[a]芘	本方法	7.8	6.9	7.4	6.7	6.6	6.0	6.9	9.2
		HJ 478-2009 (紫外)	37.0	33.2	34.4	40.2	32.5	36.5	35.6	8.0
		HJ 478-2009 (荧光)	12.5	12.7	11.7	12.4	11.7	13.3	12.4	5.0
14	茚并	本方法	4.5	4.3	4.1	4.6	4.1	4.4	4.3	4.8

序号	化合物名称	分析方法	平行测试 6 次结果 (ng/L)						平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6		
	[1,2,3-c]芘	HJ 478-2009 (紫外)	16.1	18.0	17.3	16.7	19.6	20.9	18.1	10.1
		HJ 478-2009 (荧光)	5.21	5.03	4.73	4.16	4.40	5.34	4.81	9.7
15	二苯并[a,h]蒽	本方法	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		HJ 478-2009 (紫外)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		HJ 478-2009 (荧光)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
16	苯并[g,h,i]芘	本方法	5.1	5.5	5.5	4.0	4.1	4.2	4.7	15.0
		HJ 478-2009 (紫外)	15.6	12.1	15.2	12.8	15.7	11.5	13.8	13.7
		HJ 478-2009 (荧光)	3.34	3.93	3.14	3.53	3.05	3.77	3.46	10.1

表 55 本方法与 HJ 478-2009 方法的差异性检验结果

序号	化合物名称	不同方法测定结果均值 (ng/L)			本方法和下列方法的显著性差异	
		本方法	HJ 478-2009 (紫外)	HJ 478-2009 (荧光)	HJ 478-2009 (紫外)	HJ 478-2009 (荧光)
1	萘	4591	14290	15077	有差异	有差异
2	萘烯	24	2273	无响应	有差异	—
3	苊	634	1457	901	有差异	有差异
4	芴	616	456	820	有差异	有差异
5	菲	895	977	955	有差异	无差异
6	蒽	337	430	124	有差异	有差异
7	荧蒽	94.5	126	99.4	有差异	无差异
8	芘	133	1244	140	有差异	无差异
9	苯并[a]蒽	16.1	24.7	13.2	有差异	有差异
10	蒾	15.3	19.6	6.35	无差异	有差异
11	苯并[b]荧蒽	5.8	21.8	23.1	有差异	有差异
12	苯并[k]荧蒽	2.5	27.1	1.66	有差异	有差异
13	苯并[a]芘	6.9	35.6	12.4	有差异	有差异
14	茚并[1,2,3-cd]芘	4.3	18.1	4.81	有差异	无差异
15	二苯并[a,h]蒽	—	—	—	—	—
16	苯并[g,h,i]芘	4.7	13.8	3.46	有差异	有差异

## 7 方法验证

### 7.1 方法验证方案

#### (1) 验证单位及人员情况

参加验证的实验室及验证人员情况见表 56。

表 56 参加验证单位及验证人员一览表

单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
辽宁省生态环境监测中心	付 毓	女	34	工程师	食品科学与工程	10
辽宁省大连生态环境监测中心	杨 萌	男	37	工程师	环境科学	5
	李振国	男	46	高级工程师	化学工程	16
	李长虹	男	32	工程师	应用化学	5
	刘秀洋	男	34	工程师	环境科学	9
辽宁省鞍山生态环境监测中心	丁 岚	女	33	工程师	环境科学	10
辽宁省辽阳生态环境监测中心	曾 淼	女	36	工程师	有色金属冶金	4
	李 承	男	36	高级工程师	应用化学	8
	单程楠	女	35	工程师	环境工程	7
吉林省吉林生态环境监测中心	张 爽	男	31	工程师	化学	4
	邓宇杰	女	46	高级工程师	环境工程	21
黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心	陈 莹	女	33	工程师	无机化学	5
	王伟华	女	39	高级工程师	有机化学	10

## (2) 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,组织 6 家实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证方案,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位按要求完成方法验证报告。验证内容包括:

### a) 检出限和测定下限的确定方法

每个实验室按照样品分析的全部步骤分别对空白样品(取样量 1.0 L,浓缩体积 1.0 ml)、空白加标浓度为 10.0 ng/L(取样量 1.0 L,浓缩体积 1.0 ml)、空白加标浓度为 1.0 ng/L(取样量 2.0 L,浓缩体积 0.2 ml)的样品进行 7 次平行测定。7 次平行测定的标准偏差与 99% 置信水平的  $t_f$  值之积为方法检出限,四倍检出限为目标物的测定下限。最终方法的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。

### b) 方法精密度的确定方法

每个实验室按照样品分析的全部步骤分别对空白加标浓度为 20.0 ng/L、200 ng/L、500 ng/L(均为取样量 1.0 L,浓缩体积 1.0 ml)的 6 个样品进行测定,分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析,计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

每个实验室按照样品分析的全部步骤分别测定 6 个加标浓度为 10.0 ng/L、10.0 ng/L、100 ng/L、1000 ng/L(取样量分别为 1.0 L, 1.0 L, 1.0 L, 100 ml,浓缩体积均为 1.0 ml)的地表水、海水、生活污水、工业废水(炼油废水)样品,分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析,计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

### c) 方法正确度的确定方法

每个实验室按照样品分析的全部步骤分别测定6个加标浓度为10.0 ng/L、10.0 ng/L、100 ng/L、1000 ng/L（取样量分别为1.0 L，1.0 L，1.0 L，100 ml，浓缩体积均为1.0 ml）的地表水、海水、生活污水、工业废水（炼油废水）样品，分别计算每个样品各组分的平均值和加标回收率。固相萃取法不进行工业废水实际样品加标验证。编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算加标回收率的均值及变动范围。

## 7.2 方法验证过程

### 7.2.1 验证工作过程

组织验证实验室开会，详细介绍方法过程，以及方法验证方案的主要内容，对个别实验室人员进行培训；发放验证统一样品，开展协作验证；汇总实验数据，给出验证结论。

### 7.2.2 结论

#### 7.2.2.1 检出限和测定下限

液液萃取法：按照样品分析的全部步骤，由于空白中能够检测到萘、芴、菲3种化合物，因此，采用空白样品进行萘、芴、菲检出限的计算，结果分别为11 ng/L、6.0 ng/L和19 ng/L，测定下限为44 ng/L、24.0 ng/L和76 ng/L；萘、菲空白含量较高，加标后浓度不适合计算检出限，而芴的空白含量较低加标后浓度还可以计算检出限，因此除萘、菲外的14种多环芳烃类化合物采用空白加标10.0 ng/L的样品进行检出限的计算，结果为1.8 ng/L~4.8 ng/L，测定下限为7.2 ng/L~19.2 ng/L，芴最终采用利用空白测定的检出限和测定下限。采用空白加标1.0 ng/L的样品进行苯并[a]芘检出限的计算，结果为0.4 ng/L，测定下限为1.6 ng/L。

固相萃取法：按照样品分析的全部步骤萘、芴、菲采用空白样品进行检出限的计算，结果分别为20 ng/L、6.3 ng/L和12 ng/L，测定下限为80 ng/L、25.2 ng/L和48 ng/L；除萘、菲外的14种多环芳烃类化合物采用空白加标10.0 ng/L的样品进行检出限的计算，结果为2.2 ng/L~4.4 ng/L，测定下限为8.8 ng/L~17.6 ng/L。采用空白加标1.0 ng/L的样品进行苯并[a]芘检出限的计算，结果为0.4 ng/L，测定下限为1.6 ng/L。详见表57、58。

表 57 方法检出限和测定下限（液液萃取法）

序号	化合物名称	空白取样体积 1.0 L，定容体积 1.0 ml	空白加标 10.0 ng/L，取样体积 1.0 L，定容体积 1.0 ml	空白加标 1.0 ng/L，取样体积 2.0 L，定容体积 0.2 ml
----	-------	--------------------------	---------------------------------------	--------------------------------------

		方法检出限 (ng/L)	方法 测定下限 (ng/L)	方法检出限 (ng/L)	方法 测定下限 (ng/L)	方法检出限 (ng/L)	方法 测定下限 (ng/L)
1	萘	11	44	—	—	—	—
2	萘烯	未检出	未检出	2.4	9.6	—	—
3	萘	未检出	未检出	2.8	11.2	—	—
4	芴	6.0	24.0	4.8	19.2	—	—
5	菲	19	76	—	—	—	—
6	蒽	未检出	未检出	2.4	9.6	—	—
7	荧蒽	未检出	未检出	2.8	11.2	—	—
8	芘	未检出	未检出	2.1	8.4	—	—
9	苯并[a]蒽	未检出	未检出	2.8	11.2	—	—
10	蒽	未检出	未检出	2.9	11.6	—	—
11	苯并[b]荧蒽	未检出	未检出	3.6	14.4	—	—
12	苯并[k]荧蒽	未检出	未检出	1.8	7.2	—	—
13	苯并[a]芘	未检出	未检出	2.5	10.0	0.4	1.6
14	茚并 [1,2,3- <i>cd</i> ] 芘	未检出	未检出	3.8	15.2	—	—
15	二苯并 [a,h]蒽	未检出	未检出	3.8	15.2	—	—
16	苯并[g,h,i] 花	未检出	未检出	3.7	14.8	—	—

表 58 方法检出限和测定下限（固相萃取法）

序号	化合物名称	空白取样体积 1.0 L, 定容 体积 1.0 ml		空白加标 10.0 ng/L, 取样 体积 1.0 L, 定容体积 1.0 ml		空白加标 1.0 ng/L, 取样 体积 2.0 L, 定容体积 0.2 ml	
		方法检出 限	方法 测定下限	方法检出 限	方法 测定下限	方法检出 限	方法 测定下限
1	萘	20	80	—	—	—	—
2	萘烯	未检出	未检出	3.0	12.0	—	—
3	萘	未检出	未检出	2.9	11.6	—	—
4	芴	6.3	25.2	3.8	15.2	—	—
5	菲	12	48	—	—	—	—
6	蒽	未检出	未检出	2.2	8.8	—	—
7	荧蒽	未检出	未检出	3.2	12.8	—	—
8	芘	未检出	未检出	3.2	12.8	—	—
9	苯并[a]蒽	未检出	未检出	2.4	9.6	—	—

序号	化合物名称	空白取样体积 1.0 L, 定容体积 1.0 ml		空白加标 10.0 ng/L, 取样体积 1.0 L, 定容体积 1.0 ml		空白加标 1.0 ng/L, 取样体积 2.0 L, 定容体积 0.2 ml	
		方法检出限	方法测定下限	方法检出限	方法测定下限	方法检出限	方法测定下限
10	蒎	未检出	未检出	4.4	17.6	—	—
11	苯并[b]荧蒹	未检出	未检出	2.6	10.4	—	—
12	苯并[k]荧蒹	未检出	未检出	4.1	16.4	—	—
13	苯并[a]芘	未检出	未检出	2.9	11.6	0.4	1.6
14	茚并[1,2,3-cd]芘	未检出	未检出	2.4	9.6	—	—
15	二苯并[a,h]蒽	未检出	未检出	3.2	12.4	—	—
16	苯并[g,h,i]花	未检出	未检出	4.1	16.4	—	—

### 7.2.2.2 方法精密度

6家实验室对含多环芳烃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、11.4 ng/L~25.3 ng/L和31.2 ng/L~79.4 ng/L；再现性限分别为3.1 ng/L~24 ng/L、25.5 ng/L~62.9 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~4.5 ng/L、14.8 ng/L~33.4 ng/L和28.4 ng/L~60 ng/L；再现性限分别为3.9 ng/L~34.3 ng/L、39.3 ng/L~66.9 ng/L和85 ng/L~162 ng/L。详见表59、60。

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1000 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~21.8 ng/L、46.9 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、12.3 ng/L~33.5 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、21.5 ng/L~35.8 ng/L。详见表59、60。

表 59 方法精密度验证结果（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	1000	851	2.6~13	8.6	137	239
蒎烯	空白	20.0	18.7	2.2~4.8	5.5	2.0	3.4
		200	174	3.6~5.5	8.1	22.0	44.4
		500	450	1.2~5.8	7.9	46.8	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	19.6	26.9
	工业废水	1000	870	1.5~6.7	6.3	111	183
蒈	空白	20.0	18.6	1.5~5.2	5.2	1.8	3.2
		200	177	1.3~4.1	9.2	12.3	47.2
		500	442	0.89~5.4	8.7	31.2	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	12.6
	工业废水	1000	811	2.1~6.4	4.2	46.9	131
蒹	空白	20.0	21.9	2.1~7.1	8.6	2.7	5.8
		200	187	1.4~4.8	4.9	14.2	28.8
		500	456	1.4~4.8	7.1	33.7	96.2
	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	15.7	19.5
	工业废水	1000	967	2.0~20	9.2	258	343
菲	空白	20.0	34	1.9~5.0	25	4	24
	空白	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
	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	1000	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	13.4	48.0
		500	462	0.82~5.5	8.5	39.0	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	10.8	20.8
	工业废水	1000	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	23.7	62.9
		500	463	1.7~5.0	7.5	41.1	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	17.9	33.5
	工业废水	1000	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	22.3	37.6
		500	433	1.6~10	8.1	58.8	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	11.7	18.8
	工业废水	1000	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	15.1	55.6
		500	463	0.70~5.6	5.1	41.4	76.3
	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	12.3	30.2
	工业废水	1000	1035	1.1~7.1	12	147	372
蒽	空白	20.0	17.8	0.93~5.9	8.5	1.6	4.5
		200	185	0.60~3.4	4.5	11.4	25.5
		500	450	1.7~5.3	6.3	38.0	86.9
	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	12.3
	工业废水	1000	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	25.3	31.9
		500	475	2.7~8.5	6.4	70.1	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	21.8	26.1
	工业废水	1000	925	1.3~10	9.2	190	294
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	15.5	38.6
		500	484	1.0~7.0	8.9	52.5	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	16.3	28.5
	工业废水	1000	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	13.7	45.4
		500	484	1.3~8.4	7.7	67.9	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	13.0	31.5
	工业废水	1000	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	17.8	57.1
		500	466	1.6~11	8.4	79.4	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	16.9	20.6
	工业废水	1000	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	24.8	42.7
		500	466	2.8~9.7	9.5	76.6	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	18.9	31.0
	工业废水	1000	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	23.3	59.5
		500	455	1.0~8.4	11	64.4	147
	地表水	10.0	8.7	2.4~12	11	1.7	3.1
苯并[g,h,i] 芘	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	16.8	31.6
	工业废水	1000	931	1.8~16	6.2	230	265

表 60 方法精密度验证结果（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

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)
	海水	10.0	7.0	22~29	12	6	6
	生活污水	100	73	4.4~12	8.2	16	22
萘烯	空白	20.0	19.0	2.0~5.2	11	1.8	6.3
		200	189	2.7~6.7	11	23.6	61.3
		500	458	1.4~4.7	11	34.7	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	13.8	28.1
	萘	空白	20.0	17.7	1.2~6.9	8.1	2.2
200			167	2.8~4.4	10	16.8	49.8
500			409	2.2~4.6	10	38.1	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	22.7
芴	空白	20.0	20.3	1.8~5.4	5.7	2.3	3.9
		200	180	3.2~12	11	33.4	63.8
		500	420	0.88~4.6	11	38.1	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	15.0	27.8
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	29.4	46.8
		500	453	1.2~3.7	13	31.8	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	12.0	23.5
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	20.5	66.9
		500	470	1.5~4.1	12	39.3	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	12.0	35.8
芘	空白	20.0	18.8	2.9~6.9	11	2.6	6.2
		200	183	1.9~5.7	10	18.4	55.2

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)
		500	438	1.0~4.2	8.7	34.0	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	10.5	22.0
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	17.8	59.6
		500	493	0.45~2.8	10	31.6	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	11.4	34.7
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	14.8	43.1
		500	442	0.66~3.0	8.4	28.4	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	21.5
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	24.1	51.8
		500	449	1.8~4.7	8.5	37.4	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	17.0	35.6
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	19.7	54.2
		500	479	1.0~6.7	7.5	51.4	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	11.9	33.3
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	16.9	45.4
		500	473	1.3~3.9	6.2	33.3	87.4
	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	10.8	25.5
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	25.5	54.7
		500	513	0.91~3.8	7.0	44.5	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	13.2	29.2

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	17.0	39.3
		500	471	0.45~3.8	10	36.8	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	14.7	21.7
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	19.1	60.8
		500	467	1.4~7.1	12	52.5	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	14.4	29.1

### 7.2.2.3 方法正确度

6个实验室对地表水、海水、生活污水和工业废水实际水体和加标样品进行分析测定，加标浓度依次为10.0 ng/L、10.0 ng/L、100 ng/L和1000 ng/L。其中工业废水加标是取100 ml样品，浓缩定容至1.0 ml，其他均为取样1.0 L，浓缩定容至1.0 ml。液液萃取法：地表水加标回收率范围为62.1%~105%；海水加标回收率范围为65.2%~112%；生活污水加标回收率范围为71.7%~112%；工业废水加标回收率范围为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%。固相萃取法：地表水加标回收率范围为62.3%~124%；海水加标回收率范围为63.4%~120%；生活污水加标回收率范围为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%。详见表61、62。

表61 正确度验证结果（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	7.79~13.6	10.0	62.1~74.6	69.8 ± 9.4
	海水	6.89~15.9	10.0	65.2~80.6	71.5 ± 12.3
	生活污水	7.68~119	100	83.0~90.6	85.9 ± 5.5
	工业废水	160~540	1000	76.5~95.4	85.1 ± 14.5
蒽烯	地表水	ND	10	69.3~87.0	80.5 ± 14.5
	海水	ND	10	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	1000	82.2~95.5	87.0 ± 10.9

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 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
蒽	地表水	ND	10	78.9~98.8	90.0±16.4
	海水	ND	10	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	1000	76.5~85.0	81.1±6.8
芴	地表水	ND~7.48	10.0	73.0~102	82.9±24.0
	海水	ND~9.27	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	1000	88.3~113	96.8±18.0
菲	地表水	7.76~29.6	10.0	70.8~77.4	74.3±5.6
	海水	8.88~24.7	10.0	67.6~88.9	79.2±16.6
	生活污水	8.33~36.9	100	71.1~86.6	82.0±11.5
	工业废水	196~387	1000	73.9~103	90.7±20.8
葱	地表水	ND	10	69.9~98.2	87.2±20.9
	海水	ND	10	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	1000	81.5~90.5	86.4±7.4
荧葱	地表水	ND	10	84.7~102	94.9±13.0
	海水	ND	10	90.9~112	106±16.1
	生活污水	ND	100	82.3~112	95.2±20.8
	工业废水	ND	1000	90.0~105	97.2±14.9
芘	地表水	ND	10	84.8~101	90.8±13.0
	海水	ND	10	76.0~87.4	82.6±9.1
	生活污水	ND	100	84.7~99.4	89.4±11.0
	工业废水	96.3~127	1000	76.3~104	86.5±19.7
苯并[a]葱	地表水	ND	10	74.2~105	91.0±21.7
	海水	ND	10	103~109	104±4.8
	生活污水	ND	100	79.1~98.3	91.0±20.0
	工业废水	ND	1000	89.3~119	104±24.9
蒾	地表水	ND	10	88.7~105	95.5±11.9
	海水	ND	10	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	1000	87.8~99.7	92.7±8.4
苯并[b]荧葱	地表水	ND	10	90.4~101	94.4±7.5
	海水	ND	10	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	1000	80.3~106	92.5±17.0
苯并[k]荧葱	地表水	ND	10	82.0~102	89.6±15.2
	海水	ND	10	85.0~97.3	91.0±10.6

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 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
	生活污水	ND	100	80.8~102	90.1±17.5
	工业废水	ND	1000	85.8~97.3	91.2±9.7
苯并[a]芘	地表水	ND	10	72.2~99.5	89.2±18.4
	海水	ND	10	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	1000	87.0~108	98.3±16.6
茚并 [1,2,3-cd]芘	地表水	ND	10	79.3~102	88.8±17.1
	海水	ND	10	80.9~100	91.3±13.0
	生活污水	ND	100	82.9~93.6	88.8±9.8
	工业废水	ND	1000	79.4~95.6	87.1±3.4
二苯并[a,h] 蒽	地表水	ND	10	67.4~101	86.7±22.6
	海水	ND	10	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	1000	74.0~102	89.0±18.8
苯并[g,h,i] 芘	地表水	ND	10	71.5~97.8	87.3±18.9
	海水	ND	10	76.2~92.8	85.6±12.3
	生活污水	ND	100	79.4~106	87.5±20.0
	工业废水	ND	1000	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 <sub>14</sub> (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

表 62 正确度验证结果 (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 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
萘	地表水	7.42~21.8	10.0	62.3~71.2	67.3±9.1
	海水	8.36~22.9	10.0	63.4~85.1	76.5±18.8
	生活污水	6.99~47.9	100	67.8~83.4	72.9±11.8
蒎烯	地表水	ND	10	79.7~102	90.6±19.7
	海水	ND	10	85.1~107	101±16.1
	生活污水	ND	100	72.3~93.1	85.1±18.5

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 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
蒎	地表水	ND	10	87.0~101	94.2±11.8
	海水	ND	10	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~5.98	10.0	70.3~107	90.8±24.3
	海水	ND~5.77	10.0	82.3~98.8	89.7±11.5
	生活污水	ND~6.98	100	74.1~99.5	84.9±17.4
菲	地表水	7.45~23.9	10.0	70.2~85.4	76.6±10.0
	海水	7.98~23.9	10.0	72.4~81.9	77.4±7.4
	生活污水	9.10~22.0	100	79.3~88.0	82.6±7.4
蒽	地表水	ND	10	84.8~102	93.9±15.6
	海水	ND	10	99.6~112	102±9.7
	生活污水	ND	100	76.4~93.6	86.5±15.4
荧蒽	地表水	ND	10	84.1~106	97.0±14.6
	海水	ND	10	107~120	112±10.8
	生活污水	ND	100	83.9~111	97.7±22.7
芘	地表水	ND	10	86.5~113	101±18.6
	海水	ND	10	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	89.0~124	107±26.2
	海水	ND	10	102~113	107±7.7
	生活污水	ND	100	84.0~118	106±24.3
蒽	地表水	ND	10	74.4~102	89.1±21.9
	海水	ND	10	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	76.3~105	89.2±20.7
	海水	ND	10	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	75.6~91.8	85.7±12.3
	海水	ND	10	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	86.3~105	94.1±13.1
	海水	ND	10	84.5~104	94.3±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	77.4~98.5	89.2±19.2
	海水	ND	10	70.5~85.4	79.9±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	71.7~96.0	82.5±18.6
	海水	ND	10	67.4~78.8	71.7±7.9

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 $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)
	生活污水	ND	100	75.3~93.3	85.8±11.8
苯并[g,h,i]芘	地表水	ND	10	73.2~98.8	85.4±21.1
	海水	ND	10	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 <sub>14</sub> (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

7.2.3 《方法验证报告》见附一。

## 8 与开题报告的差异说明

技术路线基本无变化，只是为满足苯并[a]芘的环境质量要求，降低了标准曲线的第一点浓度和最高点浓度，在测定苯并[a]芘时提高取样体积和降低浓缩体积，给出了检出限和测定下限。另外，参考ISO 28540:2011和BS EN 16691:2015，不再对气相色谱-质谱仪的DFTPP仪器性能检查做强制性要求。

## 9 标准征求意见稿技术审查情况

### 9.1 标准征求意见稿技术审查情况

2020年6月12日，生态环境部生态环境监测司以视频会议形式召开《水质 多环芳烃的测定 液液萃取或固相萃取 气相色谱-质谱法》征求意见稿技术审查会，提出了以下具体修改意见和建议：

1、标准名称修改为“水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法”；

2、编制说明中进一步完善任务来源、国内外标准和环保工作的需求、国内外标准与本标准关系的说明，增加与HJ 478液相色谱方法的比对，进一步确认净化时洗脱剂的洗脱强度，固相萃取试验中补充C<sub>18</sub>柱适用性分析及实际样品柱/膜试验结果的对比分析，完善空气中多环芳烃对空白测试的影响分析；

3、标准文本中补充固相萃取对悬浮物含量较高样品的适用性说明，化合物检出限的说明；

4、按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

## 9.2 技术审查修改意见和建议处理情况

标准编制组根据与会专家意见和建议：1、将标准名称修改为“水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法”；2、于编制说明中进一步完善任务来源、国内外标准和环保工作的需求、国内外标准与本标准关系的说明；增加了本标准与 HJ 478 液相色谱方法的比对实验（详见 6 方法比对），进一步确认净化时洗脱剂的洗脱强度（详见 5.7.3.4(2)）；固相萃取试验中补充 C<sub>18</sub> 柱适用性分析（详见 5.14），进行了实际样品柱/膜试验结果的对比分析（详见 5.13），完善空气中多环芳烃对空白测试的影响分析（详见 5.11.1）；3、文本中补充固相萃取对悬浮物含量较高样品的适用性说明（详见文本 7.3.2.1 注）。

## 10 标准实施建议

无

## 11 标准征求意见情况

### 11.1 标准征求意见回复情况

2020 年 12 月 31 日~2021 年 1 月 25 日，生态环境部发布《关于征求〈水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法〉等 2 项国家环境保护标准意见的函》（环办标征函〔2020〕63 号），通过寄送信函向水利部办公厅、各省、自治区、直辖市环境保护厅（局）和环境监测站（中心）各环境保护重点城市环境监测站（中心）、科研院所、有关企业及其他单位，环境保护部有关业务司局等征求意见，同时通过环境保护部政府网站征求意见。共收到回复意见 66 条；采纳及原则采纳 62 条，占 93.9%；部分采纳 1 条，占 1.5%；未采纳 3 条，占 4.5%。

### 11.2 主要意见和处理情况

提出意见数目 66 条，其中采纳和原则采纳 62 条，占 93.9%；部分采纳 1 条，占 1.5%；未采纳 3 条，占 4.5%。征求意见汇总表详见附件二，主要意见和处理结果如下：

3 条未采纳意见如下：

（1）建议将“附录 A（规范性附录）”、“附录 B（资料性附录）”及“附录 C（资料性附录）”按 GB/T 1.1-2020 修改为“附录 A（规范性）”、“附录 B（资料性）”及“附录 C（资料性）”。（中华人民共和国水利部办公厅）

未采纳。按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》HJ 168-2020 要求，附录的表述需为“资料性附录”、“规范性附录”。

（2）关于“7.3.1.1 萃取”，建议重新选择萃取溶剂：一是二氯甲烷易挥发，萃取液浓缩过程中导致部分低环多环芳烃回收率低，且二氯甲烷有毒性；二是在液液萃取过程中使用正己烷，不便于分离有机项，且出现乳化现象时更不便于操作。（生态环境部环境发展中心）

未采纳。二氯甲烷和正己烷做为较为经典的液液萃取溶剂长期广泛用于各类有机项目的提取过程中。EPA 和 ISO 关于多环芳烃的液液萃取方法均采用二氯甲烷和正己烷作为萃取溶剂，我国已发布的 HJ 478-2009 采用 50 ml 正己烷或二氯甲烷萃取 3 次。

(3) 编制说明“5.7.3.1液液萃取法”中建议重新选择萃取溶剂,原因同上述“7.3.1.1萃取”。(生态环境部环境发展中心)

未采纳。二氯甲烷和正己烷做为较为经典的液液萃取溶剂长期广泛使用于各类有机项目的提取过程中。EPA和ISO关于多环芳烃的液液萃取方法均采用二氯甲烷和正己烷作为萃取溶剂,我国已发布的HJ 478-2009采用50 ml正己烷或二氯甲烷萃取3次。

1条部分采纳意见如下:

(1) 建议“2 规范性引用文件”按照顺序进行排列(代码按照字母顺序,标准编号从小到大排列),引出语参照GB/T 1.1-2020的规定。(中华人民共和国水利部办公厅)

部分采纳。根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 8.7.3 引用文件按GB、GB/T、HJ、其他标准的次序,编号由小到大的顺序排列。

## 12 标准送审稿技术审查情况

### 12.1 标准送审稿技术审查情况

2023年11月09日,生态环境部生态环境监测司以视频会议形式组织召开《水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》送审稿技术审查会,专家组未通过该标准的审议,提出的修改意见及建议如下:

- 1、标准名称建议修改为“水质 16种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法”;
- 2、建议样品加标中增加空白加标内容,完善2L水样前处理内容;
- 3、修改编制说明中部分征求意见的回复、完善固相萃取条件实验相关数据的说明、完善有关地下水的适用性说明。
- 4、按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行规范性修改。

### 12.2 技术审查修改意见和建议处理情况

标准编制组根据与会专家意见和建议对文本及编制说明进行了修改和完善:1、将标准名称修改为“水质 16种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法”;2、“空白加标”内容于文本“11.6 样品加标”部分中进行了补充;2L水样前处理内容于文本7.3.1.1、7.3.1.2、7.3.2.1和7.3.2.4中进行了详细说明;3、对征求意见稿中未采纳、部分采纳、原则采纳的意见回复进行了重新整理和修改;将固相萃取条件实验相关数据从表格中提炼出来以文字的形式进行了重新表述;对地下水进行了实验室内验证。4、标准文本和编制说明进行了进一步的规范性修改。

### 12.3 标准送审稿技术审查情况(第二次)

2025年04月17日,生态环境部生态环境监测司以视频会议形式组织召开《水质 16种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》送审稿技术审查会,专家组通过该标准的审议,提出的修改意见及建议如下:

- 1、标准文本完善固相萃取、定性分析、质量控制和保证相关内容；
- 2、编制说明按照 HJ 168-2020 的要求补充仪器检出限数据、根据文本中相关内容修改征求意见的回复；
- 3、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行规范性修改。

#### 12.4 技术审查修改意见和建议处理情况（第二次）

标准编制组根据与会专家意见和建议对文本及编制说明进行了修改和完善：1、将文本固相萃取悬浮物部分进行了重新表述、“洗脱”章节进行了重新调整；定性分析部分通过查阅相关标准以及总结实验室数据，对化合物保留时间要求进行了修改同时在编制说明 5.9.1.1 部分进行了补充说明；质量控制和保证部分分别对 11.3 内标“保留时间变化”根据实验室数据进行了修改；11.6 样品加标部分空白加标回收率将萘、芴和菲回收率与其他 13 种目标化合物分开要求；2、表 45 中补充了关于实验室内仪器检出限相关数据；对应文本对征求意见的回复进行了重新修改；3、标准文本和编制说明进行了进一步的规范性修改。

#### 13 标准行政审查情况

## 14 参考文献

- [1] 王连生, 邹惠仙, 韩朔睽. 多环芳烃分析技术[M]. 南京: 南京大学出版社, 1988.
- [2] Betts, K. S. Secondhand suspicions: breast cancer and passive smoking [J]. Environmental Health Perspectives, 2007,115(3):A136-A143.
- [3] 惠秀娟. 环境毒理学[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
- [4] Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water by liquid-liquid extraction and HPLC with coupled ultraviolet and fluorescence detection :EPA Method 550[S/OL].July1990.<http://down/foodmate.net/standard/sort/13/29351.html>.
- [5] Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water by liquid-solid extraction and HPLC with coupled ultraviolet and fluorescence detection :EPA Method 550.1[S/OL] :July 1990.<http://www.stdlibrary.com/p-521706.html>.
- [6] Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater method 610-polycyclic aromatic hydrocarbons[S/OL].<https://www.doc88.com/p-667159214601.html>.
- [7] Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry Revision 2.2-EPA EMSL-Ci : EPA Method 525.1[S/OL] :May 1991.<http://www.stdlibrary.com/d-498370.html>.
- [8] Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater method 625-base/neutralsandacids[S/OL].<https://wenku.baidu.com/view/63dfc7c758f5f61fb7366630.html>.
- [9] Polynuclear aromatic hydrocarbons: EPA Method 8310[S/OL]: September 1986.<https://wenku.baidu.com/view/c3238d0a79563c1ec5da719d.html>
- [11] Water quality-Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons(PAH) in water by HPLC with fluorescence detection after liquid-liquid extraction: ISO 17993:2002(E) [S/OL]. [2002-08-15].<http://www.doc88.com/p-8495041306339.html>.
- [12] Water quality — Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water — Method using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS) :ISO 28540:2011[S/OL]. [2011-08-01].<http://www.doc88.com/p-7088890560144.html>.
- [13] Water quality-Determination of selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in whole water samples-Method using solid phase extraction (SPE) with SPE-disk combined with gas chromatography mass spectrometry:BS EN 16691:2015[S/OL].[2015-09-30].<https://www.antpedia.com/standard/7108740.html>.
- [14] 国家环境保护部.HJ 478-2009 水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取 高效液相色谱法[S/OL].北京: 中国环境科学出版社, 2009[2009-11-1].<http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/200910/W020111114526878497793.pdf>.
- [15] 刘志超, 胡霞林, 刘景富. 一次性固相微萃取-高效液相色谱法测定环境水样中的 3 种多环芳烃[J]. 色谱, 2010,28 (5) 513-516.

- [16] 国家环境保护部.HJ 646-2013 环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法[S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013[2013-9-1].<http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/201306/w020130608555523210414.pdf>.
- [17] 周晓.青岛近岸海水中多环芳烃的测定[D/OL].青岛: 中国海洋大学, 2006.
- [18] 韩景超.上海市河网中多环芳烃赋存水平及其面源污染特征[D/OL].上海: 华东师范大学, 2013.
- [19] Li G C,Xia X H,Yang Z F.Distribution and sources of Polycyclic aromatic hydrocarbon in the middle and lower reaches of the Yellow River,China[J].Environment Pollution,2006,144:985-993.
- [20] Shi Z,Tao S,Pan B.Contamination of rivers in Tianjin,China by Polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environment Pollution, 2005,134:97-111.
- [21] 曹治国, 刘静玲, 王雪梅等. 漳卫南运河地表水中溶解态多环芳烃的污染特征、风险评价与来源辨析[J].环境科学学报, 2010,30(2):254-260.
- [22] 曹治国, 刘静玲, 栾云等. 滦河流域多环芳烃的污染特征、风险评价与来源辨析[J]. 环境科学学报, 2010,30(2):246-253.
- [23] 李晓. 北京市大气中颗粒物相和气相多环芳烃的分布[D]. 北京: 北京工商大学, 2013.
- [24] 王莉. 中国西部兰州盆地多环芳烃大气污染特征及其健康风险[D]. 兰州: 兰州大学资源环境学院, 2017.
- [25] 陈静. 西安市大气和土壤中多环芳烃的污染特征研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2012.
- [26] 夏冰心. 昆明城区大气环境中气态多环芳烃分布特征及来源分析研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
- [27] 邹晨灏, 赵时珍, 田乐乐等. 珠江三角洲城市大气中多环芳烃的污染特征、来源解析和健康风险评估[J]. 地球化学, 2021,50(6):644-653.
- [28] 李志刚, 周志华, 李少艾等. 深圳市大气中多环芳烃污染特征与来源识别[J]. 中国环境科学, 2011,31(9):1409-1415.
- [29] 黄永庆, 杨运云, 牟德海等. 大流量 PUF 采样-气相色谱质谱联用测定广州市大气中多环芳烃[J]. 分析测试学报, 2007,26(1):90-92.
- [30] 马万里, 李一凡, 孙德智等. 哈尔滨市气相中多环芳烃的研究[J]. 环境科学, 2009,30(11):3167-3172.
- [31] 陆晨刚, 李春雷, 陈立民. 大气中多环芳烃气固相分配与颗粒物粒径的关系[J]. 中国环境科学, 2006,26(2):153-156.
- [32] 刘向, 张干, 李军等. 利用 PUF 大气被动采样技术监测中国城市大气中的多环芳烃[J]. 环境科学, 2007,28(1):26-31.

附件一

# 方法验证报告

方法名称： 水质 16 种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

---

项目承担单位： 辽宁省沈阳生态环境监测中心

---

验证单位： 辽宁省生态环境监测中心、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、  
吉林省吉林生态环境监测中心、黑龙江省哈尔滨生态环境监测  
中心

---

项目负责人及职称： 祝琳琳（高级工程师）

---

通讯地址及电话： 沈阳市浑南区全运三路 98 号 电话： 13909826795

---

报告编写人及职称： 祝琳琳（高级工程师）

---

报告日期： 2018 年 12 月 24 日

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168)的规定,《水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》组织6家有资质的实验室进行验证。其中实验室1为辽宁省生态环境监测中心,实验室2为辽宁省大连生态环境监测中心,实验室3为辽宁省鞍山生态环境监测中心,实验室4为辽宁省辽阳生态环境监测中心,实验室5为吉林省吉林生态环境监测中心,实验室6为黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心。

附表1-1-1、附表1-1-2和附表1-1-3分别为《水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》验证实验室基本情况。

附表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析 工作年限	所在单位名称
付 毓	女	34	工程师	食品科学与工程	10	辽宁省生态环境监测中心
杨 萌	男	37	工程师	环境科学	5	辽宁省大连生态环境监测中心
李振国	男	46	高级工程师	化学工程	16	辽宁省大连生态环境监测中心
李长虹	男	32	工程师	应用化学	5	辽宁省大连生态环境监测中心
刘秀洋	男	34	工程师	环境科学	9	辽宁省大连生态环境监测中心
丁 岚	女	33	工程师	环境科学	10	辽宁省鞍山生态环境监测中心
曾 淼	女	36	工程师	有色金属冶金	4	辽宁省辽阳生态环境监测中心
李 承	男	36	高级工程师	应用化学	8	辽宁省辽阳生态环境监测中心
单程楠	女	35	工程师	环境工程	7	辽宁省辽阳生态环境监测中心
张 爽	男	31	工程师	化学	4	吉林省吉林生态环境监测中心
邓宇杰	女	46	高级工程师	环境工程	21	吉林省吉林生态环境监测中心
陈 莹	女	33	工程师	无机化学	5	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心
王伟华	女	39	高级工程师	有机化学	10	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

附表 1-1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	方法验证单位名称
气相色谱-质谱仪	Agilent GCMS 5975	US55131925	良好	辽宁省生态环境监测中心
固相萃取装置	SPE-DEX	1512623182	良好	
浓缩装置	G3	111211925	良好	
气相色谱-质谱仪	Agilent7890A/5975C	US73337277 CN10739102	良好	辽宁省大连生态环境监测中心
固相萃取装置	CNW Technologies GmbH		良好	
浓缩装置	BiotageTurboVap II	TV1419N20420	良好	
气相色谱-质谱仪	TRACE1300/ISQ	712001064/ISQ130229	良好	辽宁省鞍山生态环境监测中心
固相萃取装置	AUTO SPR-03D	11230001	良好	
浓缩装置	KL512 氮吹仪	061301	良好	
气相色谱-质谱仪	Agilent 7890-5977A	CN14393085/US1435M 401	良好	辽宁省辽阳生态环境监测中心
固相萃取装置	SPE-DEX®4790	09-1214	良好	
浓缩装置	EV341	150208V1140	良好	
气相色谱-质谱仪	7890-5975C	US81839723/CN10829 016	良好	吉林省吉林生态环境监测中心
固相萃取装置	SPE-DEX	10-1387	良好	
浓缩装置	JHD005	JH180604	良好	
气相色谱-质谱仪	GCMS-QP2010	025248000024AE	良好	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心
固相萃取装置	AT-280	BJ201105-31-AT	良好	
浓缩装置	Turbovap II	TV0439N12614	良好	

附表 1-1-3 使用试剂登记表

名称	规格	纯化处理	备注	方法验证单位名称
二氯甲烷	农残级	—	4 L	辽宁省生态环境监测中心
丙酮	农残级	—	4 L	
甲醇	农残级	—	4 L	
正己烷	农残级	—	4 L	
二氯甲烷	农残级	—	4 L	辽宁省大连生态环境监测中心
丙酮	农残级	—	4 L	
甲醇	农残级	—	4 L	
正己烷	农残级	—	4 L	
二氯甲烷	色谱纯	—	Dikmapure R141359	辽宁省鞍山生态环境监测中心
丙酮	色谱纯	—	J.T.Baker CN:67-64-1	
甲醇	色谱纯	—	Dikmapure 50140	
正己烷	色谱纯	—	Dikmapure R141167	
二氯甲烷	色谱纯	—	Fisher	辽宁省辽阳生态环境监测中心
丙酮	色谱纯	—	Fisher	
甲醇	农残级	—	Merch	
正己烷	农残级	—	Merch	
二氯甲烷	农残级	—	农残级	吉林省吉林生态环境监测中心
丙酮	农残级	—	农残级	
甲醇	农残级	—	农残级	
正己烷	农残级	—	农残级	
二氯甲烷	色谱纯	—	Fisher Chemical 4 L	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心
丙酮	色谱纯	—	Fisher Chemical 4 L	
甲醇	色谱纯	—	Fisher Chemical 4 L	
正己烷	色谱纯	—	Fisher Chemical 4 L	

## 1.2 方法校准曲线相关系数统计数据

附表 1-2-1 验证实验室校准曲线相关系数统计数据表

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018年5月2日~11日

化合物名称	平均相对响应因子	平均相对响应因子相对标准偏差 RSD (%)
萘	1.25	2.6
2-氟联苯	1.42	5.2
萘烯	1.11	13
萘	1.84	2.6
芴	1.38	12
菲	1.35	6.4
蒽	1.12	18
荧蒽	1.04	19
芘	1.18	19
对三联苯-d <sub>14</sub>	0.908	4.5
苯并[a]蒽	0.859	12
蒾	1.14	4.3
苯并[b]荧蒽	1.01	9.1
苯并[k]荧蒽	1.09	19
苯并[a]芘	0.784	19
茚并[1,2,3-cd]芘	0.256	13
二苯并[a,h]蒽	0.235	19
苯并[g,h,i]芘	0.453	18

附表 1-2-2 验证实验室校准曲线相关系数统计数据表

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2018年5月9日~18日

化合物名称	平均相对响应因子	相关系数或平均相对响应因子相对标准偏差 RSD (%)
萘	1.10	1.8
2-氟联苯	1.94	7.4
萘烯	1.58	4.5
萘	1.16	4.6
芴	0.533	7.4
菲	1.10	4.9
蒽	0.764	8.2
荧蒽	0.429	8.9
芘	0.542	9.7
对三联苯-d <sub>14</sub>	0.753	7.0
苯并[a]蒽	0.343	9.8
蒾	0.965	9.2
苯并[b]荧蒽	1.11	7.6
苯并[k]荧蒽	1.76	8.5
苯并[a]芘	1.67	8.8
茚并[1,2,3-cd]芘	0.556	9.7
二苯并[a,h]蒽	0.477	8.8
苯并[g,h,i]芘	0.721	8.8

附表 1-2-3 验证实验室校准曲线相关系数统计数据表

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2018年5月23日~30日

化合物名称	平均相对响应因子	相关系数或平均相对响应因子相对标准偏差 RSD (%)
萘	2.14	8.9
2-氟联苯	1.42	4.9
萘烯	1.43	6.8
萘	1.08	8.5
芴	0.95	11
菲	1.52	5.5
蒽	1.33	12
荧蒽	1.22	16
芘	1.90	10
对三联苯- <i>d</i> <sub>14</sub>	1.31	9.8
苯并[ <i>a</i> ]蒽	1.07	4.9
蒎	1.45	3.7
苯并[ <i>b</i> ]荧蒽	1.40	7.5
苯并[ <i>k</i> ]荧蒽	1.70	16
苯并[ <i>a</i> ]芘	1.42	12
茚并[1,2,3- <i>cd</i> ]芘	0.923	12
二苯并[ <i>a,h</i> ]蒽	1.03	19
苯并[ <i>g,h,i</i> ]芘	1.07	10

附表 1-2-4 验证实验室校准曲线相关系数统计数据表

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试日期：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	平均相对响应因子	相关系数或平均相对响应因子相对标准偏差 RSD (%)
萘	1.02	1.6
2-氟联苯	0.900	2.2
萘烯	0.683	3.3
萘	0.944	1.7
芴	0.827	1.8
菲	1.00	2.8
蒽	1.30	7.2
荧蒽	0.864	1.4
芘	0.838	1.3
对三联苯- <i>d</i> <sub>14</sub>	1.00	1.8
苯并[ <i>a</i> ]蒽	1.28	6.6
蒎	0.900	2.6
苯并[ <i>b</i> ]荧蒽	1.09	18
苯并[ <i>k</i> ]荧蒽	0.638	13
苯并[ <i>a</i> ]芘	1.17	18
茚并[1,2,3- <i>cd</i> ]芘	2.44	19

化合物名称	平均相对响应因子	相关系数或平均相对响应因子相对标准偏差 RSD (%)
二苯并[a,h]蒽	2.13	19
苯并[g,h,i]芘	1.23	16

附表 1-2-5 验证实验室校准曲线相关系数统计数据表

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试日期：2018年9月23日~28日

化合物名称	平均相对响应因子	相关系数或平均相对响应因子相对标准偏差 RSD (%)
萘	1.04	1.5
2-氟联苯	1.03	3.3
萘烯	1.16	13
萘	1.09	5.0
芴	0.65	8.5
菲	1.13	5.5
蒽	0.528	18
荧蒽	0.680	19
芘	0.772	18
对三联苯-d <sub>14</sub>	1.28	11
苯并[a]蒽	0.600	7.3
蒎	1.29	2.6
苯并[b]荧蒽	1.39	4.0
苯并[k]荧蒽	1.75	10
苯并[a]芘	0.961	5.8
茚并[1,2,3-cd]芘	0.916	11
二苯并[a,h]蒽	0.630	13
苯并[g,h,i]芘	0.963	11

附表 1-2-6 验证实验室校准曲线相关系数统计数据表

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试日期：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	平均相对响应因子	相关系数或平均相对响应因子相对标准偏差 RSD (%)
萘	$5.93 \times 10^{-3}$	4.2
2-氟联苯	$1.06 \times 10^{-2}$	2.4
萘烯	$1.05 \times 10^{-2}$	1.7
萘	$6.43 \times 10^{-3}$	2.6
芴	$3.71 \times 10^{-3}$	1.8
菲	$5.71 \times 10^{-3}$	3.6
蒽	$5.81 \times 10^{-3}$	1.7
荧蒽	$6.75 \times 10^{-3}$	2.4
芘	$7.15 \times 10^{-3}$	2.8
对三联苯-d <sub>14</sub>	$4.16 \times 10^{-3}$	2.4
苯并[a]蒽	$6.22 \times 10^{-3}$	3.4
蒎	$6.06 \times 10^{-3}$	2.9

化合物名称	平均相对响应因子	相关系数或平均相对响应因子相对标准偏差 RSD (%)
苯并[ <i>b</i> ]荧蒽	$6.26 \times 10^{-3}$	2.1
苯并[ <i>k</i> ]荧蒽	$6.36 \times 10^{-3}$	2.2
苯并[ <i>a</i> ]芘	$6.10 \times 10^{-3}$	1.7
蒽并[1,2,3- <i>cd</i> ]芘	$6.18 \times 10^{-3}$	2.1
二苯并[ <i>a,h</i> ]蒽	$6.39 \times 10^{-3}$	1.7
苯并[ <i>g,h,i</i> ]芘	$6.23 \times 10^{-3}$	3.4

### 1.3 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1-3-1 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白计算结果）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018年5月2日~11日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	6.55	9.21	8.62	7.37	7.64	8.70	8.47	8.08	0.93	3.143	3.0	12.0
芴	5.12	10.5	9.72	6.29	7.80	9.52	7.99	8.13	1.9	3.143	6.0	24.0
菲	20.9	35.3	33.1	23.3	31.0	30.1	28.3	28.8	5.2	3.143	16.4	65.6

附表 1-3-2 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白计算结果）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2018年5月9日~18日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	10.2	10.3	11.2	10.4	11.2	10.6	11.1	10.7	0.45	3.143	1.5	6.0
菲	7.79	6.98	7.63	7.65	10.0	7.42	10.0	8.22	1.3	3.143	4.1	16.4

附表 1-3-3 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白计算结果）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2018年5月23日~30日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	14.6	13.5	15.6	10.3	7.43	7.77	14.9	12.0	3.5	3.143	11.0	44.0
芴	4.85	4.61	5.16	4.91	4.34	4.46	3.79	4.59	0.45	3.143	1.5	6.0
菲	20.9	21.6	25.0	18.9	19.6	19.0	17.9	20.4	2.4	3.143	7.6	30.4

附表 1-3-4 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白计算结果）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试日期：2018 年 5 月 30 日~6 月 4 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	3.61	4.53	3.29	1.14	3.29	6.33	6.85	4.15	2.0	3.143	6.3	25.2
芴	7.04	5.62	5.34	3.26	7.95	4.38	5.62	5.60	1.6	3.143	5.1	20.4
菲	21.8	24.3	20.3	12.0	19.6	11.2	15.3	17.8	5.0	3.143	15.8	63.2

附表 1-3-5 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白计算结果）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试日期：2018 年 9 月 23 日~28 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	3.89	4.12	4.11	9.81	4.43	3.84	8.59	5.54	2.5	3.143	7.9	31.6
芴	1.20	0.980	1.05	3.43	1.17	1.06	3.15	1.72	1.1	3.143	3.5	14.0
菲	5.61	3.90	4.18	8.74	5.31	5.93	8.67	6.05	2.0	3.143	6.3	25.2

附表 1-3-6 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白计算结果）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试日期：2018 年 10 月 29 日~11 月 8 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	129	116	107	113	112	114	114	115	—	—	—	—
芴	9.07	7.70	3.57	6.34	4.30	5.76	5.58	6.05	1.9	3.143	6.0	24.0
菲	23.6	28.2	16.5	23.6	23.9	31.6	34.2	25.9	5.9	3.143	18.6	74.4

注：将六个验证单位的萘、芴、菲空白值进行 Dixon 检验，检验结果显示附表 1-3-6 中萘的数值为高端异常值，故此组数据不参与检出限的计算。

附表 1-3-7 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018年5月2日~11日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	8.91	8.86	8.54	7.87	7.9	8.06	8.54	8.38	0.44	3.143	1.4	5.6
萘	9.48	9.27	9.26	8.53	8.48	8.96	9.58	9.08	0.44	3.143	1.4	5.6
芴	17.4	16.4	16.1	15.4	16.1	16.4	17.1	16.4	0.67	3.143	2.2	8.8
蒽	8.63	8.37	7.9	7.36	7.29	7.38	8.03	7.85	0.53	3.143	1.7	6.8
荧蒽	9.89	9.32	8.88	8.38	8.12	8.12	8.50	8.75	0.66	3.143	2.1	8.4
芘	9.37	8.89	8.43	7.98	7.59	7.71	8.1	8.30	0.65	3.143	2.1	8.4
苯并[a]蒽	12.5	11.7	11.0	10.6	10.2	10.1	10.4	10.9	0.89	3.143	2.8	11.2
蒾	9.42	9.03	8.45	8.02	8.68	7.78	8.12	8.50	0.59	3.143	1.9	7.6
苯并[b]荧蒽	9.68	10.1	9.5	9.15	8.95	9.17	9.92	9.49	0.43	3.143	1.4	5.6
苯并[k]荧蒽	8.72	9.16	8.48	7.67	7.79	7.88	8.33	8.29	0.54	3.143	1.8	7.2
苯并[a]芘	10.7	9.77	9.29	9.3	8.69	8.44	8.81	9.29	0.77	3.143	2.5	10.0
茚并[1,2,3-cd]芘	12.5	12.5	10.5	9.97	10.4	9.42	11.1	10.9	1.2	3.143	3.8	15.2
二苯并[a,h]蒽	10.9	9.78	8.37	8.41	8.31	7.17	8.90	8.84	1.2	3.143	3.8	15.2
苯并[g,h,i]芘	11.2	11.1	9.64	8.92	9.17	8.77	9.78	9.79	0.99	3.143	3.2	12.8

附表 1-3-8 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2018年5月9日~18日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	10.4	10.4	10.7	10.3	10.2	10.9	9.42	10.3	0.47	3.143	1.5	6.0
萘	10.1	10.5	10.4	10.7	10.4	9.54	9.48	10.1	0.48	3.143	1.6	6.4
芴	10.3	10.1	9.81	9.36	10.7	10.5	10.3	10.2	0.45	3.143	1.5	6.0
蒽	9.54	9.41	10.8	10.1	10.1	9.72	10.8	10.1	0.56	3.143	1.8	7.2
荧蒽	9.93	9.58	10.6	10.4	10.2	9.52	9.41	9.95	0.47	3.143	1.5	6.0
芘	10.6	10.1	10.3	10.3	10.9	10.2	9.42	10.3	0.46	3.143	1.5	6.0
苯并[a]蒽	9.45	9.58	10.8	10.1	10.2	9.83	9.77	9.95	0.45	3.143	1.5	6.0
蒾	9.73	9.04	9.25	9.46	9.49	10.02	9.69	9.53	0.32	3.143	1.1	4.4
苯并[b]荧蒽	9.84	9.26	10.2	10.4	9.6	9.05	9.5	9.70	0.49	3.143	1.6	6.4
苯并[k]荧蒽	7.90	7.76	8.32	7.92	7.80	7.92	7.86	7.93	0.18	3.143	0.6	2.4
苯并[a]芘	10.7	10.1	10.3	9.81	9.7	10.1	10.2	10.1	0.33	3.143	1.1	4.4
茚并[1,2,3-cd]芘	9.95	9.70	9.53	9.66	9.92	9.27	9.6	9.66	0.23	3.143	0.8	3.2
二苯并[a,h]蒽	9.95	10.2	9.34	9.57	9.24	10.5	11.0	9.97	0.64	3.143	2.0	8.0
苯并[g,h,i]芘	10.9	10.2	11	10.1	10.1	9.83	9.42	10.2	0.56	3.143	1.8	7.2

附表 1-3-9 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2018年5月23日~30日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	9.12	9.32	9.47	9.95	9.55	10.1	10.0	9.65	0.38	3.143	1.2	4.8
萘	9.72	8.20	10.1	9.38	10.5	10.7	10.5	9.87	0.86	3.143	2.8	11.2
芴	14.0	13.9	14.0	15.3	14.4	15.7	15.3	14.6	0.77	3.143	2.5	10.0
蒽	7.67	8.95	8.43	8.06	7.82	8.38	8.21	8.22	0.43	3.143	1.4	5.6
荧蒽	9.03	11.2	9.69	11.3	10.6	11.2	11.1	10.6	0.89	3.143	2.8	11.2
芘	9.37	9.91	9.57	10.7	9.80	10.8	10.7	10.1	0.60	3.143	1.9	7.6
苯并[a]蒽	8.73	10.37	9.64	7.91	9.52	9.81	9.47	9.35	0.80	3.143	2.6	10.4
蒾	9.35	9.31	9.39	7.30	9.67	10.1	9.85	9.27	0.92	3.143	2.9	11.6
苯并[b]荧蒽	9.70	10.0	9.72	7.63	9.55	9.92	9.78	9.48	0.83	3.143	2.7	10.8
苯并[k]荧蒽	7.80	7.96	8.29	7.44	8.41	8.19	8.84	8.13	0.45	3.143	1.5	6.0
苯并[a]芘	7.38	7.04	7.18	6.24	7.69	7.36	8.06	7.28	0.57	3.143	1.8	7.2
茚并[1,2,3-cd]芘	8.34	9.01	9.05	7.92	7.80	7.88	8.48	8.35	0.52	3.143	1.7	6.8
二苯并[a,h]蒽	7.36	7.27	8.53	6.63	7.24	7.46	7.58	7.44	0.57	3.143	1.8	7.2
苯并[g,h,i]芘	9.53	9.42	8.57	7.94	9.25	9.97	9.58	9.18	0.69	3.143	2.2	8.8

附表 1-3-10 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试日期：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	8.04	8.09	7.64	7.91	7.69	7.97	7.61	7.85	0.20	3.143	0.7	2.8
萘	8.68	9.03	8.58	8.73	8.73	9.28	8.84	8.84	0.24	3.143	0.8	3.2
芴	12.8	13.1	12.2	13.2	12.8	14.2	13.8	13.1	0.64	3.143	2.2	8.8
蒽	10.8	11.1	10.6	11.1	11.2	11.6	11.2	11.1	0.32	3.143	1.1	4.4
荧蒽	7.24	6.81	6.55	7.14	7.23	8.58	6.54	7.16	0.70	3.143	2.2	8.8
芘	7.84	7.90	7.37	7.89	8.05	8.29	7.33	7.81	0.35	3.143	1.1	4.4
苯并[a]蒽	8.04	8.00	7.62	7.99	8.12	8.38	8.10	8.04	0.23	3.143	0.8	3.2
蒾	9.92	10.2	9.57	9.98	9.98	10.3	10.1	10.0	0.24	3.143	0.8	3.2
苯并[b]荧蒽	11.4	13.2	12.8	11.8	12.0	9.70	11.9	11.8	1.12	3.143	3.6	14.4
苯并[k]荧蒽	9.23	9.09	8.94	9.42	9.99	10.49	9.39	9.51	0.55	3.143	1.8	7.2
苯并[a]芘	9.96	10.9	10.4	10.6	10.9	11.6	10.1	10.6	0.56	3.143	1.8	7.2
茚并[1,2,3-cd]芘	8.56	9.77	8.00	8.94	9.47	11.54	9.46	9.39	1.1	3.143	3.6	14.4
二苯并[a,h]蒽	6.85	7.47	6.85	6.07	5.67	6.43	6.7	6.58	0.59	3.143	1.9	7.6
苯并[g,h,i]芘	6.66	9.36	7.32	7.93	7.52	9.97	8.25	8.14	1.2	3.143	3.7	14.8

附表 1-3-11 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试日期：2018年9月23日~28日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	11.5	10.2	11.2	10.0	9.47	10.4	9.67	10.3	0.76	3.143	2.4	9.6
萘	10.2	9.66	10.1	9.55	9.68	10.5	9.63	9.90	0.37	3.143	1.2	4.8
芴	15.0	12.7	15.7	12.8	12.4	15.9	13.2	13.9	1.5	3.143	4.8	19.2
蒽	11.8	11.0	10.9	10.1	10.0	10.4	9.60	10.6	0.74	3.143	2.4	9.6
荧蒽	12.6	11.8	11.7	10.8	10.8	11.1	10.3	11.3	0.78	3.143	2.5	10.0
芘	13.1	12.2	12.3	11.8	11.5	11.9	11.0	12	0.66	3.143	2.1	8.4
苯并[a]蒽	10.5	9.81	10.6	9.59	9.61	10.34	9.69	10	0.44	3.143	1.4	5.6
蒾	9.41	9.04	10.1	8.91	9.1	9.49	9.00	9.29	0.42	3.143	1.4	5.6
苯并[b]荧蒽	8.63	8.14	9.69	8.93	9.18	9.4	9.41	9.05	0.53	3.143	1.7	6.8
苯并[k]荧蒽	9.42	8.85	10.1	9.14	9.49	9.54	9.41	9.43	0.39	3.143	1.3	5.2
苯并[a]芘	7.87	7.37	8.87	8.02	8.03	8.14	8.24	8.08	0.45	3.143	1.5	6.0
茚并[1,2,3-cd]芘	8.24	7.21	8.75	7.66	7.88	8.56	8.85	8.16	0.61	3.143	2.0	8.0
二苯并[a,h]蒽	7.40	7.03	8.19	7.21	7.43	7.77	7.95	7.57	0.42	3.143	1.4	5.6
苯并[g,h,i]芘	8.69	8.21	9.75	8.62	8.69	9.38	8.86	8.88	0.52	3.143	1.7	6.8

附表 1-3-12 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试日期：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	9.04	8.81	8.70	8.83	8.67	8.48	8.46	8.71	0.20	3.143	0.7	2.8
萘	9.62	9.49	9.44	9.48	9.61	9.33	9.71	9.53	0.13	3.143	0.5	2.0
芴	16.6	16.5	16.4	16.5	16.6	17.1	17.0	16.7	0.27	3.143	0.9	3.6
蒽	9.23	8.72	8.59	9.09	8.92	8.79	8.99	8.90	0.22	3.143	0.7	2.8
荧蒽	10.2	10.2	9.90	10.1	10.1	10.5	10.5	10.2	0.22	3.143	0.7	2.8
芘	9.84	9.66	9.53	9.66	9.87	10.1	10.1	9.83	0.22	3.143	0.7	2.8
苯并[a]蒽	9.47	9.22	9.04	9.18	9.37	9.45	9.42	9.31	0.16	3.143	0.6	2.4
蒾	9.24	9.17	8.84	9.27	9.17	9.46	9.67	9.26	0.26	3.143	0.9	3.6
苯并[b]荧蒽	10.1	9.62	9.11	9.82	9.90	9.81	9.89	9.74	0.32	3.143	1.0	4.0
苯并[k]荧蒽	9.64	9.34	8.83	9.6	9.36	9.78	9.82	9.48	0.34	3.143	1.1	4.4
苯并[a]芘	8.90	8.94	8.53	8.61	8.45	8.71	8.83	8.71	0.19	3.143	0.6	2.4
茚并[1,2,3-cd]芘	9.31	8.88	8.22	8.80	9.10	9.11	9.09	8.93	0.36	3.143	1.2	4.8
二苯并[a,h]蒽	8.56	8.35	7.98	8.46	8.42	8.22	8.28	8.32	0.19	3.143	0.6	2.4
苯并[g,h,i]芘	9.31	8.92	8.37	8.75	8.66	8.72	9.2	8.85	0.33	3.143	1.1	4.4

附表 1-3-13 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2024年8月1日~20日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[a]芘	1.17	1.18	1.00	1.08	1.13	1.16	1.23	1.14	0.075	3.143	0.3	1.2

附表 1-3-14 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2024年8月1日~20日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[a]芘	0.727	0.778	0.758	0.855	0.868	0.880	0.856	0.82	0.061	3.143	0.2	0.8

附表 1-3-15 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2024年8月1日~20日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[a]芘	1.24	1.25	1.20	1.20	1.43	1.17	1.32	1.26	0.090	3.143	0.3	1.2

附表 1-3-16 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试日期：2024年8月1日~20日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[a]芘	1.16	1.34	1.06	1.21	1.36	1.27	1.24	1.23	0.10	3.143	0.4	1.2

附表 1-3-17 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试日期：2024 年 8 月 1 日~20 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[a]芘	1.00	1.16	1.18	1.23	1.11	1.14	1.06	1.13	0.077	3.143	0.3	1.2

附表 1-3-18 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试日期：2024 年 8 月 1 日~20 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[a]芘	1.02	1.02	1.10	0.990	0.960	1.06	1.02	1.04	0.057	3.143	0.2	0.8

附表 1-3-19 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白计算结果）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018 年 5 月 2 日~11 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	17.5	21.0	23.0	26.6	20.4	33.9	32	24.9	6.2	3.143	19.5	78.0
芴	5.33	6.05	4.41	5.26	4.37	5.07	4.8	5.04	0.59	3.143	1.9	7.6
菲	12.0	13.4	10.4	12.6	11.0	12.4	11.1	11.9	1.1	3.143	3.5	14.0

附表 1-3-20 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白计算结果）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2018 年 5 月 9 日~18 日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	7.25	7.13	8.34	8.71	9.97	9.71	9.75	8.69	1.2	3.143	3.8	15.2
菲	7.04	6.93	7.67	6.06	6.45	9.4	8.73	7.47	1.2	3.143	3.8	15.2

附表 1-3-21 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白计算结果）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2018年5月23日~30日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	8.17	5.78	6.56	8.76	11.8	11.0	6.71	8.39	2.3	3.143	7.3	29.2
芴	1.39	5.97	1.98	3.78	4.23	0.926	0.786	2.72	2.0	3.143	6.3	25.2
菲	23.3	26.4	18.9	20.2	20.2	21.5	15.1	20.8	3.5	3.143	11.1	44.4

附表 1-3-22 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白计算结果）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试日期：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	24.9	26.3	35.3	23.6	24.1	20.2	20.3	25.0	5.1	3.143	16.1	64.4
芴	4.55	4.38	5.01	4.49	3.87	3.92	3.76	4.28	0.45	3.143	1.5	6.0
菲	9.30	9.94	10.7	9.72	9.68	8.72	8.22	9.46	0.81	3.143	2.6	10.4

附表 1-3-23 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白计算结果）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试日期：2018年9月23日~28日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	10.6	12.3	11.3	11.8	11.7	11.8	10.8	11.5	0.60	3.143	1.9	7.6
芴	2.13	2.45	2.42	2.47	2.45	2.51	2.33	2.39	0.13	3.143	0.5	2.0
菲	6.90	8.06	7.36	7.72	7.81	7.60	7.21	7.52	0.40	3.143	1.3	5.2

附表 1-3-24 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白计算结果）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试日期：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘	44.5	36.2	42.2	39.9	43.2	42.9	42.1	41.6	2.7	3.143	8.5	34.0
芴	3.06	3.03	3.42	2.81	3.22	2.85	3.05	3.06	0.21	3.143	0.7	2.8
菲	12.9	12.7	12.9	11.5	12.2	11.0	11.9	12.2	0.73	3.143	2.2	8.8

附表 1-3-25 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018年5月2日~11日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
芴烯	8.96	8.34	8.32	8.46	8.24	8.38	8.99	8.45	0.31	3.143	1.0	4.0
芴	8.53	8.03	8.03	8.20	7.92	8.12	8.86	8.14	0.34	3.143	1.1	4.4
芴	13.9	13.2	13.2	13.5	12.9	13.6	15.4	13.4	0.8	3.143	2.6	10.4
蒽	8.65	7.66	7.74	7.99	7.38	7.69	9.06	7.85	0.61	3.143	2.0	8.0
荧蒽	10.9	8.61	8.25	9.50	8.79	8.98	10.7	9.16	1.0	3.143	3.2	12.8
芘	9.58	8.00	7.94	8.56	8.10	8.30	10.7	8.42	1.0	3.143	3.2	12.8
苯并[a]蒽	11.4	11.0	10.6	11.2	10.7	11.2	10.6	11.0	0.33	3.143	1.1	4.4

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
蒽	8.9	7.98	7.84	8.29	7.92	8.45	9.37	8.23	0.57	3.143	1.8	7.2
苯并[b]荧蒽	8.22	7.9	7.89	8.09	8.00	8.1	9.53	8.03	0.58	3.143	1.9	7.6
苯并[k]荧蒽	8.05	7.17	7.16	7.76	7.43	7.73	8.51	7.55	0.49	3.143	1.6	6.4
苯并[a]芘	8.32	7.96	7.44	7.83	8.16	8.06	8.63	7.96	0.38	3.143	1.2	4.8
茚并[1,2,3-cd]芘	7.81	6.69	7.27	6.66	6.66	8.27	8.22	7.23	0.73	3.143	2.3	9.2
二苯并[a,h]蒽	6.01	6.66	5.90	6.29	6.76	6.77	8.32	6.4	0.81	3.143	1.6	6.4
苯并[g,h,i]芘	6.99	6.87	6.8	6.76	6.93	7.08	8.49	6.9	0.61	3.143	2.0	8.0

附表 1-3-26 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2018年5月9日~18日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	9.84	9.18	9.18	10.1	9.42	9.69	10	9.64	0.38	3.143	1.2	4.8
萘	9.76	9.87	10.1	10.4	10.8	9.49	10.8	10.2	0.51	3.143	1.7	6.8
芴	10.1	9.44	9.84	9.49	10.2	11	9.21	9.90	0.60	3.143	1.9	7.6
蒽	9.73	10.1	9.96	10.1	10	9.81	10.3	10.0	0.19	3.143	0.6	2.4
荧蒽	10.9	9.64	10.1	10.9	10.1	10.1	10.2	10.3	0.46	3.143	1.5	6.0
芘	10.9	10.7	10.1	10.8	9.72	9.64	9.9	10.2	0.54	3.143	1.7	6.8
苯并[a]蒽	11.0	9.87	10.5	9.82	9.25	9.38	10.7	10.1	0.67	3.143	2.2	8.8
蒾	9.25	10.5	10.6	10.4	10.4	9.66	10.5	10.2	0.52	3.143	1.7	6.8
苯并[b]荧蒽	10.2	9.35	10.7	9.71	9.79	10.1	10	9.98	0.43	3.143	1.4	5.6
苯并[k]荧蒽	9.58	10.2	10.1	10.5	10.4	10.3	9.99	10.1	0.31	3.143	1.0	4.0
苯并[a]芘	9.96	9.24	9.82	10.4	10.7	9.31	9.45	9.84	0.56	3.143	1.8	7.2
茚并[1,2,3-cd]芘	10.8	9.33	10.9	9.41	9.44	10.9	10.4	10.2	0.75	3.143	2.4	9.6
二苯并[a,h]蒽	9.99	10.6	11.0	9.60	9.64	10.2	9.45	10.1	0.57	3.143	1.8	7.2
苯并[g,h,i]芘	10.7	9.81	9.88	9.92	9.67	10.8	10.2	10.2	0.45	3.143	1.5	6.0

附表 1-3-27 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2018年5月23日~30日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	9.13	11.1	11.1	9.37	9.64	9.10	10.9	10	0.94	3.143	3.0	12.0
萘	9.62	9.52	10.2	11.0	9.76	11.1	8.55	9.97	0.89	3.143	2.9	11.6
芴	12.8	11.5	12.9	14.2	12.4	14.8	14.3	13.3	1.2	3.143	3.8	15.2
蒽	8.02	9.52	8.76	9.02	8.99	8.74	8.87	8.85	0.45	3.143	1.5	6.0
荧蒽	9.44	8.28	9.57	11	9.64	9.63	10.2	9.68	0.82	3.143	2.6	10.4
芘	9.92	11.9	9.08	9.95	9.84	9.44	9.71	9.97	0.90	3.143	2.9	11.6
苯并[a]蒽	8.45	8.23	9.45	9.99	8.8	9.45	10.2	9.23	0.75	3.143	2.4	9.6
蒾	8.74	8.51	9.62	9.56	8.75	8.27	10	9.06	0.65	3.143	2.1	8.4
苯并[b]荧蒽	7.96	9.75	8.42	8.95	8.42	8.47	9.09	8.72	0.59	3.143	1.9	7.6
苯并[k]荧蒽	8.09	7.82	7.13	7.4	6.89	7.72	7.73	7.54	0.42	3.143	1.4	5.6
苯并[a]芘	9.64	8.27	8.03	9.53	9.72	8.62	8.35	8.88	0.72	3.143	2.3	9.2
茚并[1,2,3-cd]芘	9.07	7.08	7.66	7.89	7.23	7.59	7.67	7.74	0.65	3.143	2.1	8.4
二苯并[a,h]蒽	9.34	8.16	8.08	8.64	9.28	8.54	9.25	8.76	0.54	3.143	1.7	6.8
苯并[g,h,i]芘	8.69	9.13	8.36	8.49	8.61	8.71	9.4	8.77	0.37	3.143	1.2	4.8

附表 1-3-28 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试日期：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	11.0	11.0	10.3	10.1	10.3	9.72	9.71	10.3	0.53	3.143	1.7	6.8
萘	11.7	11.5	10.6	10.4	10.8	10.2	9.94	10.7	0.65	3.143	2.1	8.4
芴	17.7	16.4	15.6	15.3	15.5	14.9	14.5	15.7	1.1	3.143	3.4	13.6
蒽	14.4	13.7	13.6	13.1	13.0	12.6	12.4	13.3	0.69	3.143	2.2	8.8
荧蒽	11.4	10.4	10.7	10.4	10.7	9.83	9.59	10.4	0.60	3.143	1.9	7.6
芘	10.8	9.87	10.1	9.85	10.4	9.36	9.07	9.91	0.59	3.143	1.9	7.6
苯并[a]蒽	14.0	14.0	14.4	14.2	14.9	13.9	13.4	14.1	0.46	3.143	1.5	6.0
蒾	9.57	9.85	10.7	10.8	13.7	10.7	9.90	10.7	1.4	3.143	4.4	17.6
苯并[b]荧蒽	8.64	8.72	8.76	8.05	7.95	7.02	6.74	7.98	0.82	3.143	2.6	10.4
苯并[k]荧蒽	8.69	7.93	9.34	9.01	12	9.08	8.52	9.22	1.3	3.143	4.1	16.4
苯并[a]芘	10.5	10.7	10.7	10.2	12.5	11.7	9.94	10.9	0.90	3.143	2.9	11.6
茚并[1,2,3-cd]芘	9.58	9.37	9.70	9.67	9.22	8.31	8.05	9.13	0.67	3.143	2.2	8.8
二苯并[a,h]蒽	8.54	8.34	9.40	9.05	8.65	7.10	6.79	8.27	0.97	3.143	3.1	12.4
苯并[g,h,i]芘	12.5	12.5	12.9	13.6	9.72	13.8	12.9	12.6	1.3	3.143	4.1	16.4

附表 1-3-29 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试日期：2018年9月23日~28日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	11.6	11.5	12.3	11.1	11.6	11.1	12.3	11.6	0.50	3.143	1.6	6.4
萘	10.9	10.7	11.1	10.5	11.1	10.5	11.3	10.9	0.31	3.143	1.0	4.0
芴	15.9	15.4	16.3	15.1	16.5	15.6	16.0	15.8	0.50	3.143	1.6	6.4
蒽	14.3	14.1	14.5	13.9	14.3	13.8	14.7	14.2	0.32	3.143	1.0	4.0
荧蒽	13.5	14	13.7	12.8	14.2	13.5	13.6	13.6	0.45	3.143	1.5	6.0
芘	12.1	12.6	12.8	12.0	13.1	12.6	13.0	12.6	0.42	3.143	1.4	5.6
苯并[a]蒽	11.3	11.6	11.6	10.5	11.7	11.4	11.7	11.4	0.42	3.143	1.4	5.6
蒾	8.84	9.01	8.83	8.28	9.10	8.70	9.10	8.84	0.29	3.143	0.9	3.6
苯并[b]荧蒽	7.75	8.03	7.98	7.37	8.32	7.79	7.98	7.89	0.30	3.143	1.0	4.0
苯并[k]荧蒽	8.78	9.34	8.98	8.49	9.25	9.67	8.95	9.07	0.39	3.143	1.3	5.2
苯并[a]芘	9.18	11.1	9.93	10.0	10.3	10.1	10.4	10.1	0.58	3.143	1.9	7.6
茚并[1,2,3-cd]芘	8.01	8.30	8.44	7.47	8.67	8.13	8.23	8.18	0.38	3.143	1.2	4.8
二苯并[a,h]蒽	7.92	7.76	7.71	7.02	7.88	7.18	7.48	7.56	0.35	3.143	1.2	4.8
苯并[g,h,i]芘	7.51	8.35	8.25	7.51	8.54	7.87	8.5	8.08	0.44	3.143	1.4	5.6

附表 1-3-30 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试日期：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
萘烯	9.50	9.81	9.73	9.62	9.42	9.48	9.86	9.63	0.17	3.143	0.6	2.4
萘	10.4	11.0	10.2	10.7	10.4	10.6	11.0	10.6	0.31	3.143	1.0	4.0
芴	15.2	15.7	15.5	15.9	14.5	15.4	15.8	15.4	0.48	3.143	1.6	6.4
蒽	10.3	10.4	10.2	10.1	9.90	10.0	9.90	10.1	0.20	3.143	0.7	2.8
荧蒽	11.4	11.6	11.7	11.7	10.9	10.9	11.2	11.3	0.35	3.143	1.2	4.8
芘	11.4	11.8	11.8	11.7	10.8	11.0	11.3	11.4	0.40	3.143	1.3	5.2
苯并[a]蒽	9.50	9.71	9.78	9.83	9.23	9.41	9.5	9.57	0.22	3.143	0.7	2.8
蒾	9.25	9.40	9.44	9.53	8.96	9.20	9.36	9.31	0.19	3.143	0.6	2.4
苯并[b]荧蒽	9.69	10.0	10.1	9.83	9.39	9.49	9.83	9.77	0.26	3.143	0.9	3.6
苯并[k]荧蒽	9.84	10.2	10.2	10.1	9.58	9.85	9.80	9.93	0.23	3.143	0.8	3.2
苯并[a]芘	9.01	9.52	9.20	9.40	8.97	9.12	9.27	9.21	0.20	3.143	0.7	2.8
茚并[1,2,3-cd]芘	8.50	8.81	8.92	8.59	7.91	8.51	8.72	8.57	0.33	3.143	1.1	4.4
二苯并[a,h]蒽	7.88	8.76	8.86	8.31	8.57	8.39	8.44	8.46	0.32	3.143	1.2	4.8
苯并[g,h,i]芘	8.59	8.75	9.36	8.63	8.57	8.77	8.99	8.81	0.28	3.143	0.9	3.6

附表 1-3-31 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2024年8月1日~20日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[a]芘	0.968	0.838	0.957	0.843	0.883	1.13	0.817	0.919	0.11	3.143	0.4	1.6

附表 1-3-32 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2024年8月1日~20日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[a]芘	0.757	0.628	0.774	0.725	0.841	0.736	0.769	0.747	0.064	3.143	0.3	1.2

附表 1-3-33 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2024年8月1日~20日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[a]芘	1.06	1.13	1.06	0.987	1.13	1.11	1.02	1.07	0.055	3.143	0.2	0.8

附表 1-3-34 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试日期：2024年8月1日~20日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[a]芘	0.913	1.18	1.16	1.01	0.923	1.15	0.928	1.04	0.12	3.143	0.4	1.6

附表 1-3-35 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试日期：2024年8月1日~20日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[a]芘	0.852	0.876	0.784	0.792	0.913	0.750	0.838	0.829	0.057	3.143	0.2	0.8

附表 1-3-36 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法，空白加标计算结果）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试日期：2024年8月1日~20日

化合物名称	实验室测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	SD (ng/L)	t 值	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
苯并[a]芘	0.768	0.834	0.894	0.759	0.790	0.742	0.950	0.820	0.077	3.143	0.3	1.2

#### 1.4 方法的精密度测试数据

附表 1-4-1 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月2日~11日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	27.2	21.7	21.0	24.0	23.8	26.8	24.1	2.5	11
萘烯	19.9	18.8	18.2	18.7	18.3	20.4	19.0	0.92	4.8
芴	18.5	17.3	16.7	17.3	16.8	19.0	17.6	0.92	5.2
芴	25.8	23.7	24.2	23.7	24.5	28.3	25.0	1.8	7.1
菲	45.4	42.7	42.7	42.0	43.0	47.7	43.9	2.2	5.0
蒽	19.2	17.9	17.8	17.9	17.6	19.6	18.3	0.83	4.6
荧蒽	22.4	20.1	20.1	19.4	19.9	22.9	20.8	1.5	7.1
芘	20.4	19.0	19.0	18.7	18.6	21.1	19.4	1.0	5.3
苯并[a]蒽	19.8	18.7	18.6	19.0	18.7	21.2	19.3	1.0	5.3
蒾	16.8	16.2	16.0	16.3	15.9	18.5	16.6	0.99	5.9
苯并[b]荧蒽	17.9	16.6	16.8	17.7	16.9	19.3	17.5	1.0	5.7
苯并[k]荧蒽	16.1	15.7	15.8	16.0	16.2	17.4	16.2	0.62	3.8
苯并[a]芘	18.5	16.9	17.4	17.0	16.6	18.9	17.6	0.94	5.4
茚并[1,2,3-cd]芘	17.9	14.3	14.2	16.9	15.7	18.2	16.2	1.7	11
二苯并[a,h]蒽	15.9	15.8	15.5	15.1	15.7	16.6	15.8	0.50	3.2
苯并[g,h,i]芘	16.2	16.8	17.8	17.9	16.9	16.2	17.0	0.74	4.4

附表 1-4-2 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月9日~18日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	30.5	31.7	30.4	29.3	29.5	29.6	30.2	0.9	3.0
萘烯	20.5	18.1	19.8	20.2	20.6	19.3	19.7	0.93	4.7
芴	20.6	18.2	19.6	20.5	20.5	19.1	19.8	0.96	4.9
芴	21.1	21.1	21.5	20.2	21.0	20.1	20.8	0.55	2.6
菲	27.9	29.1	28.0	29.0	27.6	28.1	28.3	0.62	2.2
蒽	21.2	19.4	19.7	18.6	19.4	20.1	19.7	0.87	4.4
荧蒽	20.0	16.6	18.6	20.5	20.5	20.3	19.4	1.6	8.0
芘	21.9	20.4	21.0	22.0	20.8	19.5	20.9	0.92	4.4
苯并[a]蒽	19.2	24.9	20.4	19.8	20.8	20.7	20.9	2.0	9.6
蒾	20.2	20.7	21.2	20.8	19.4	20.0	20.4	0.64	3.1
苯并[b]荧蒽	20.6	21.7	19.1	20.2	19.5	19.6	20.0	1.0	5.0
苯并[k]荧蒽	20.5	19.6	20.4	19.9	20.4	20.4	20.2	0.35	1.8
苯并[a]芘	20.5	19.3	19.9	20.4	19.4	20.6	20.0	0.58	2.9
茚并[1,2,3-cd]芘	20.5	18.9	21.3	20.9	20.6	20.8	20.5	0.82	4.0
二苯并[a,h]蒽	20.7	22.0	21.1	20.1	19.4	20.1	20.6	0.91	4.4
苯并[g,h,i]芘	19.8	21.2	20.9	20.9	20.5	20.2	20.6	0.53	2.6

附表 1-4-3 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位:辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间:2018年5月23日~30日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	27.8	25.6	29.4	24.1	27.4	23.7	26.3	2.2	8.5
蒽	17.9	17.6	17.7	17.4	16.7	18.2	17.6	0.52	2.9
芘	17.9	19.2	19.1	19.4	20.1	19.4	19.2	0.72	3.8
苊	22.9	22.3	23.4	22.7	23.4	22.3	22.9	0.5	2.2
菲	37.9	38.1	40.9	39.3	38.7	38.4	38.9	1.1	2.8
蒽	17.9	16.8	16.8	16.1	17.3	16.6	16.9	0.62	3.7
荧蒽	17.5	16.2	17.3	16.1	16.2	17.2	16.7	0.65	3.9
芘	15.5	17.8	17.9	17.4	18.1	17.8	17.4	1.0	5.6
苯并[a]蒽	19.4	16.6	17.3	16.8	17.8	16.3	17.3	1.2	6.6
䓛	16.7	16.8	17.1	17.0	17.9	16.2	17.0	0.56	3.3
苯并[b]荧蒽	19.6	15.4	17.4	16.1	16.0	16.7	16.9	1.5	8.8
苯并[k]荧蒽	16.9	15.9	15.3	15.5	16.0	16.3	16.0	0.6	3.5
苯并[a]芘	18.3	17.8	19.2	17.0	19.7	15.2	17.9	1.7	9.2
茚并[1,2,3-cd]芘	22.2	15.7	17.5	15.4	16.7	18.0	17.6	2.5	14
二苯并[a,h]蒽	18.1	14.7	17.9	18.9	16.1	18.3	17.3	1.6	9.2
苯并[g,h,i]芘	22.7	14.3	16.9	18.0	15.6	14.9	17.1	3.1	18

附表 1-4-4 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位:辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间:2018年5月30日~6月4日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	19.9	19.6	20.3	19.9	21.6	20.4	20.2	0.71	3.5
蒽	17.3	17.3	18.1	17.4	18.0	16.1	17.4	0.71	4.1
芘	17.3	17.4	17.5	17.3	18.2	17.4	17.5	0.33	1.9
苊	21.5	21.0	21.8	21.1	22.2	21.8	21.5	0.46	2.1
菲	32.2	31.0	33.4	31.7	34.3	34.0	32.8	1.3	4.1
蒽	17.2	17.1	17.5	17.1	17.7	17.2	17.3	0.22	1.3
荧蒽	15.8	15.9	15.8	15.6	16.6	16.2	16.0	0.38	2.4
芘	16.6	16.9	16.7	16.6	17.6	17.2	16.9	0.38	2.3
苯并[a]蒽	22.2	22.4	22.4	22.5	23.3	22.4	22.5	0.39	1.7
䓛	18.0	17.6	18.0	17.5	18.6	17.9	17.9	0.39	2.2
苯并[b]荧蒽	18.3	21.7	19.2	19.3	20.3	17.5	19.4	1.5	7.5
苯并[k]荧蒽	18.1	19.1	19.6	18.7	20.9	19.8	19.4	0.98	5.0
苯并[a]芘	19.4	18.9	16.4	19.5	21.1	19.8	19.2	1.5	8.0
茚并[1,2,3-cd]芘	18.0	19.1	18.2	18.8	19.0	17.4	18.4	0.64	3.5
二苯并[a,h]蒽	18.8	19.1	18.8	19.4	20.0	19.0	19.2	0.45	2.3
苯并[g,h,i]芘	18.7	17.9	18.4	19.3	19.0	18.7	18.7	0.47	2.5

附表 1-4-5 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 9 月 23 日~28 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	17.8	21.0	17.0	18.3	18.2	18.3	18.4	1.4	7.3
萘烯	20.7	19.8	19.9	19.2	20.2	19.1	19.8	0.60	3.1
萘	19.1	19.8	18.9	19.2	19.2	19.4	19.3	0.29	1.5
芴	18.6	21.4	18.8	18.5	20.7	19.0	19.5	1.2	6.3
菲	20.8	21.5	19.3	20.4	20.7	21.6	20.7	0.84	4.1
蒽	17.5	18.2	17.3	17.4	18.5	17.6	17.8	0.49	2.8
荧蒽	19.9	19.1	19.4	19.7	19.6	20.5	19.7	0.45	2.3
芘	18.4	18.7	19.1	18.6	18.5	19.2	18.8	0.32	1.7
苯并[a]蒽	20.3	20.6	20.2	20.3	20.3	20.5	20.4	0.17	0.82
蒎	16.3	16.5	16.1	16.2	16.2	16.5	16.3	0.15	0.93
苯并[b]荧蒽	15.8	16.0	15.4	15.8	15.8	15.6	15.7	0.22	1.4
苯并[k]荧蒽	16.5	14.5	15.2	15.9	16.5	16.1	15.8	0.77	4.9
苯并[a]芘	19.3	18.0	18.6	18.6	19.9	19.2	18.9	0.67	3.5
茚并[1,2,3-cd]芘	17.1	17.7	16.1	16.8	17.6	16.9	17.0	0.59	3.5
二苯并[a,h]蒽	16.0	16.7	15.1	16.8	15.6	15.2	15.9	0.74	4.6
苯并[g,h,i]芘	18.0	18.4	16.7	17.2	18.6	17.5	17.7	0.72	4.1

附表 1-4-6 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 10 月 29 日~11 月 8 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	122	122	119	122	121	119	121	1.4	1.1
萘烯	18.7	18.7	17.8	18.9	18.5	18.2	18.4	0.40	2.2
萘	18.1	18.3	17.5	18.4	18.1	17.9	18.1	0.32	1.8
芴	22.2	22.2	21.4	22.5	22	21.3	21.9	0.48	2.2
菲	40.3	39.5	39.5	39.1	39.9	38.1	39.4	0.76	1.9
蒽	18.0	17.6	17.6	17.7	17.9	17.7	17.7	0.17	1.0
荧蒽	17.6	17.6	17.1	17.6	17.7	17.3	17.5	0.24	1.4
芘	17.2	17.9	16.8	17.9	17.8	17.5	17.5	0.43	2.5
苯并[a]蒽	18.6	18.3	18.2	18.7	18.5	18.2	18.4	0.21	1.1
蒎	18.1	18.1	18.2	18.9	18.4	18.3	18.3	0.28	1.5
苯并[b]荧蒽	19.0	19.2	19.1	19.9	19.2	19.0	19.2	0.34	1.8
苯并[k]荧蒽	20.1	19.6	19.9	20.5	19.9	19.4	19.9	0.37	1.9
苯并[a]芘	18.2	17.9	18.2	18.7	18.2	18.0	18.2	0.26	1.4
茚并[1,2,3-cd]芘	17.3	16.2	17.1	17.6	16.9	16.7	16.9	0.48	2.9
二苯并[a,h]蒽	17.2	17.1	17.1	17.7	16.9	16.4	17.1	0.43	2.5
苯并[g,h,i]芘	16.3	17.7	17.2	16.3	17.3	17.1	17.0	0.57	3.3
备注	经 Dixon 检验法计算萘的测定结果为高端异常值, 故不参与后续计算。								

附表 1-4-7 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 5 月 2 日~11 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	156	153	165	173	157	163	161	7.3	4.5
萘烯	177	185	194	200	185	188	188	8.0	4.2
萘	144	149	155	162	148	151	151	6.2	4.1
芴	171	175	186	196	182	184	183	8.8	4.8
菲	179	187	190	196	186	188	188	5.5	3.0
蒽	177	190	192	194	184	186	187	6.2	3.3
荧蒽	196	204	197	199	187	187	195	6.7	3.5
芘	191	198	189	193	183	179	189	6.8	3.6
苯并[a]蒽	225	229	221	220	208	209	219	8.6	4.0
蒎	191	193	187	190	177	180	186	6.4	3.4
苯并[b]荧蒽	215	207	208	209	207	205	208	3.5	1.7
苯并[k]荧蒽	224	230	223	223	214	211	221	6.9	3.1
苯并[a]芘	227	225	220	218	211	214	219	6.2	2.8
茚并[1,2,3-cd]芘	219	216	217	209	215	215	215	3.3	1.6
二苯并[a,h]蒽	209	221	213	217	203	203	211	7.3	3.5
苯并[g,h,i]芘	225	219	218	214	203	205	214	8.6	4.0

附表 1-4-8 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 5 月 9 日~18 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	206	208	209	206	180	196	200	11	5.6
萘烯	195	199	196	197	174	190	192	9.4	4.9
萘	196	190	193	195	181	198	192	6.3	3.3
芴	197	199	204	200	199	205	201	2.8	1.4
菲	206	206	205	212	202	214	207	4.5	2.2
蒽	196	202	201	199	201	198	200	2.1	1.1
荧蒽	200	197	197	196	197	195	197	1.7	0.88
芘	198	187	197	195	199	194	195	4.5	2.3
苯并[a]蒽	206	192	204	203	190	202	199	6.6	3.3
蒎	198	195	201	197	204	199	199	3.1	1.5
苯并[b]荧蒽	206	206	205	198	190	202	201	6.0	3.0
苯并[k]荧蒽	202	197	203	204	204	199	201	2.9	1.5
苯并[a]芘	204	200	201	206	197	197	201	3.6	1.8
茚并[1,2,3-cd]芘	199	194	192	198	206	203	199	5.1	2.6
二苯并[a,h]蒽	181	183	178	203	203	198	191	12	6.1
苯并[g,h,i]芘	201	192	200	198	203	203	200	4.1	2.1

附表 1-4-9 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 5 月 23~30 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	179	180	179	186	186	185	183	3.5	1.9
萘烯	161	161	168	173	165	154	164	6.6	4.0
萘	166	167	167	175	171	170	169	3.3	1.9
芴	182	183	184	193	187	186	186	4.0	2.1
菲	199	198	198	209	202	197	200	4.5	2.2
蒽	177	178	178	186	179	177	179	3.6	2.0
荧蒽	180	181	180	187	181	182	182	2.7	1.5
芘	173	179	176	178	177	167	175	4.4	2.5
苯并[a]蒽	176	184	189	186	178	178	182	5.2	2.9
蒎	185	190	196	192	184	183	188	5.3	2.8
苯并[b]荧蒽	179	189	190	192	181	189	187	5.3	2.8
苯并[k]荧蒽	199	215	203	215	209	212	209	6.5	3.1
苯并[a]芘	173	186	185	189	180	168	180	8.2	4.5
茚并[1,2,3-cd]芘	150	164	162	170	156	170	162	7.9	4.9
二苯并[a,h]蒽	169	190	190	199	185	193	188	10	5.5
苯并[g,h,i]芘	143	158	171	184	170	173	167	14	8.5

附表 1-4-10 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 5 月 30~6 月 4 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	185	176	181	178	183	186	181	3.9	2.2
萘烯	179	162	162	171	167	160	167	7.1	4.3
萘	175	169	171	170	169	170	171	2.2	1.3
芴	177	171	175	171	172	172	173	2.4	1.4
菲	191	182	189	186	185	185	186	3.2	1.7
蒽	155	151	154	152	150	153	153	2.0	2.6
荧蒽	169	165	165	164	163	168	166	2.5	1.5
芘	166	163	163	160	160	166	163	2.6	1.6
苯并[a]蒽	162	163	162	160	160	164	162	1.6	1.0
蒎	179	180	177	174	176	181	178	2.6	1.5
苯并[b]荧蒽	207	210	187	207	215	221	208	12	5.6
苯并[k]荧蒽	207	211	192	212	212	213	208	8.2	4.0
苯并[a]芘	178	177	179	176	177	184	179	2.9	1.6
茚并[1,2,3-cd]芘	197	194	188	183	187	186	189	5.1	2.7
二苯并[a,h]蒽	202	202	199	185	187	188	194	8.2	4.2
苯并[g,h,i]芘	168	168	177	175	172	168	171	4.0	2.3

附表 1-4-11 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 9 月 23~28 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	179	182	186	180	186	187	183	3.4	1.9
萘烯	181	181	166	173	190	165	176	9.7	5.5
萘	187	190	194	188	192	190	190	2.5	1.3
芴	187	191	193	180	196	187	189	5.6	3.0
菲	182	183	190	182	187	186	185	3.2	1.7
蒽	189	193	202	182	203	198	194	8.1	4.2
荧蒽	229	245	217	203	255	225	229	19	8.3
芘	205	158	181	182	180	161	178	17	9.5
苯并[a]蒽	188	190	192	177	185	184	186	5.3	2.8
蒾	172	175	180	172	179	179	176	3.7	2.1
苯并[b]荧蒽	185	218	198	214	175	196	198	16	8.3
苯并[k]荧蒽	183	179	188	179	184	186	183	3.6	1.9
苯并[a]芘	178	186	186	178	187	184	183	4.1	2.2
茚并[1,2,3-cd]芘	161	157	174	169	184	178	171	10	6.0
二苯并[a,h]蒽	167	159	180	171	184	180	174	9.9	5.7
苯并[g,h,i]花	158	155	173	167	181	174	168	9.7	5.8

附表 1-4-12 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 10 月 29 日~11 月 8 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	283	284	280	284	281	280	282	1.9	0.67
萘烯	152	153	158	149	160	164	156	5.6	3.6
萘	191	194	190	193	190	183	190	4.0	2.1
芴	189	195	190	194	191	184	190	3.9	2.1
菲	198	201	197	200	198	191	197	3.5	1.8
蒽	180	182	180	182	180	172	180	3.7	2.1
荧蒽	186	189	185	187	190	181	186	3.0	1.6
芘	183	186	183	184	187	180	184	2.5	1.4
苯并[a]蒽	181	182	181	181	182	180	181	0.72	0.40
蒾	181	184	182	182	183	183	182	1.1	0.60
苯并[b]荧蒽	195	201	196	202	200	196	198	3.1	1.6
苯并[k]荧蒽	195	198	196	200	199	195	197	2.3	1.2
苯并[a]芘	189	189	190	189	191	188	189	1.3	0.68
茚并[1,2,3-cd]芘	175	179	178	181	177	170	177	3.6	2.1
二苯并[a,h]蒽	177	183	181	183	178	174	179	3.5	1.9
苯并[g,h,i]花	168	175	175	177	175	168	173	3.8	2.2
备注	经 Dixon 检验法计算萘的测定结果为高端异常值, 故不参与后续计算。								

附表 1-4-13 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 5 月 2 日~11 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	454	404	436	435	472	431	439	23	5.2
萘烯	448	403	425	433	478	432	436	25	5.8
萘	406	365	378	386	424	389	391	21	5.4
芴	436	392	409	417	453	407	419	20	4.8
菲	451	413	422	433	471	433	437	21	4.8
蒽	417	375	387	396	436	392	401	22	5.5
荧蒽	463	422	443	439	480	427	446	22	5.0
芘	427	392	410	407	447	396	413	21	5.0
苯并[a]蒽	479	450	472	454	509	435	466	26	5.6
蒎	453	425	441	432	486	423	443	24	5.3
苯并[b]荧蒽	459	426	444	443	516	432	453	33	7.2
苯并[k]荧蒽	428	401	417	428	488	420	431	30	7.0
苯并[a]芘	439	408	428	428	494	418	436	31	7.0
茚并[1,2,3-cd]芘	406	409	449	382	506	400	425	45	11
二苯并[a,h]蒽	416	375	409	400	477	364	407	40	9.7
苯并[g,h,i]芘	415	379	407	403	472	378	409	35	8.4

附表 1-4-14 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 5 月 9 日~18 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	477	514	503	507	507	504	502	13	2.6
萘烯	509	508	503	494	508	499	503	6.1	1.2
萘	503	506	498	503	497	494	500	4.5	0.9
芴	503	508	493	502	494	510	502	6.8	1.4
菲	500	504	511	500	498	490	501	6.9	1.4
蒽	495	500	498	505	503	495	499	4.1	0.82
荧蒽	491	505	494	507	509	512	503	8.4	1.7
芘	505	496	493	490	511	501	499	8.0	1.6
苯并[a]蒽	497	504	495	501	499	500	499	3.5	0.70
蒎	504	527	500	496	496	501	504	12	2.3
苯并[b]荧蒽	505	470	500	506	507	494	497	14	2.8
苯并[k]荧蒽	510	503	501	507	512	500	505	4.9	1.0
苯并[a]芘	494	508	498	499	502	511	502	6.5	1.3
茚并[1,2,3-cd]芘	502	492	507	501	513	493	501	8.0	1.6
二苯并[a,h]蒽	427	472	419	441	443	428	438	19	4.3
苯并[g,h,i]芘	493	500	505	500	500	507	501	5.0	1.0

附表 1-4-15 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位:辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间:2018年5月23~30日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	421	434	429	446	441	442	435	9.4	2.1
萘烯	428	434	427	445	434	439	434	6.9	1.6
萘	415	428	421	428	426	420	423	5.2	1.2
芴	454	462	457	463	467	475	463	7.5	1.6
菲	446	477	459	463	470	465	463	11	2.3
蒽	433	466	448	456	457	456	453	11	2.5
荧蒽	441	488	467	455	461	473	464	16	3.5
芘	409	424	415	412	417	433	418	8.7	2.1
苯并[a]蒽	456	476	465	460	462	487	468	12	2.5
蒾	453	457	454	449	452	471	456	7.7	1.7
苯并[b]荧蒽	471	498	485	486	514	526	496	20	4.1
苯并[k]荧蒽	513	556	540	525	554	573	544	22	4.0
苯并[a]芘	536	565	454	554	559	581	541	45	8.4
茚并[1,2,3-cd]芘	478	521	510	524	554	570	526	33	6.2
二苯并[a,h]蒽	444	476	459	494	508	508	482	26	5.5
苯并[g,h,i]芘	465	528	517	529	560	561	526	35	6.7

附表 1-4-16 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位:辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间:2018年5月30~6月4日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	422	418	428	431	430	441	429	8.0	1.9
萘烯	464	461	435	467	482	420	455	23	5.0
萘	415	413	420	425	420	433	421	7.2	1.7
芴	420	412	423	427	420	433	422	7.1	1.7
菲	423	423	431	433	431	446	431	8.4	2.0
蒽	485	449	507	488	487	483	483	18.8	3.9
荧蒽	409	403	410	402	408	423	409	7.5	1.8
芘	389	400	409	399	405	420	404	11	2.6
苯并[a]蒽	423	430	436	431	435	455	435	11	2.5
蒾	418	425	430	427	429	449	430	11	2.5
苯并[b]荧蒽	417	419	410	476	371	449	424	36	8.5
苯并[k]荧蒽	430	452	414	472	444	428	440	20	4.7
苯并[a]芘	464	465	460	466	474	497	471	14	2.9
茚并[1,2,3-cd]芘	454	455	408	471	423	490	450	30	6.7
二苯并[a,h]蒽	503	531	520	525	530	548	526	15	2.8
苯并[g,h,i]芘	425	411	404	411	415	429	416	9.4	2.3

附表 1-4-17 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 9 月 23~28 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	423	414	416	424	414	417	418	4.4	1.1
萘烯	470	453	471	489	472	485	473	13	2.7
萘	456	457	463	475	461	465	463	6.7	1.4
芴	484	464	474	494	472	488	480	11	2.3
菲	447	438	450	464	450	456	451	8.7	1.9
蒽	503	490	509	503	495	494	499	7.2	1.5
荧蒽	507	508	482	519	494	477	498	16	3.3
芘	438	428	493	394	380	389	420	42	10
苯并[a]蒽	491	482	474	472	447	459	471	16	3.3
蒎	423	418	428	445	423	429	428	9.4	2.2
苯并[b]荧蒽	488	500	528	529	483	466	499	25	5.1
苯并[k]荧蒽	495	510	487	509	507	515	504	11	2.1
苯并[a]芘	508	496	470	497	497	494	494	13	2.6
茚并[1,2,3-cd]芘	474	467	444	481	415	458	456	24	5.3
二苯并[a,h]蒽	518	511	478	551	438	504	500	38	7.7
苯并[g,h,i]芘	462	458	438	470	409	451	448	22	4.9

附表 1-4-18 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (液液萃取法)

验证单位: 黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 10 月 29 日~11 月 8 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	543	550	551	554	550	584	555	15	2.6
萘烯	383	411	399	395	385	427	400	17	4.1
萘	444	452	451	457	450	480	456	13	2.8
芴	434	445	447	454	444	476	450	14	3.2
菲	440	451	452	454	447	477	454	13	2.8
蒽	423	430	433	435	428	456	434	11	2.6
荧蒽	444	452	457	455	446	478	455	12	2.7
芘	432	443	446	444	435	469	445	13	2.9
苯并[a]蒽	435	437	439	429	428	459	438	11	2.5
蒎	425	439	441	428	429	458	437	12	2.8
苯并[b]荧蒽	473	480	478	466	475	504	480	13	2.7
苯并[k]荧蒽	469	479	481	468	468	502	478	13	2.8
苯并[a]芘	451	458	459	444	449	479	457	12	2.7
茚并[1,2,3-cd]芘	436	439	438	426	429	461	438	12	2.8
二苯并[a,h]蒽	431	446	448	434	439	470	445	14	3.2
苯并[g,h,i]芘	419	429	430	418	421	451	428	13	2.9

附表 1-4-19 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月2日~11日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{X}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	42.9	44.8	40.6	40.5	43.7	40.9	42.2	1.8	4.3
萘烯	18.5	19.4	18.2	18.7	18.7	18.7	18.7	0.38	2.0
萘	16.0	16.3	15.3	15.7	16.5	15.9	16.0	0.45	2.8
芴	21.3	21.8	20.6	21.1	21.4	20.8	21.2	0.43	2.0
菲	28.6	28.5	28.9	28.6	29	28.5	28.7	0.21	0.75
蒽	18.3	19.3	18.1	18.4	19.0	18.5	18.6	0.46	2.5
荧蒽	17.4	18.9	19.8	18.4	19.0	18.2	18.6	0.82	4.4
芘	17.4	18.9	19.5	18.2	18.8	18.0	18.5	0.73	4.0
苯并[a]蒽	18.7	19.2	19.7	18.6	19.3	18.9	19.1	0.42	2.2
蒎	15.1	15.5	15.7	15.1	15.9	15.6	15.5	0.31	2.0
苯并[b]荧蒽	16.2	16.7	16.4	16.2	16.4	16.0	16.3	0.26	1.6
苯并[k]荧蒽	15.4	15.9	16.2	15.3	15.8	15.2	15.6	0.38	2.4
苯并[a]芘	17.1	17.5	17.5	17.2	18.2	17.1	17.4	0.43	2.5
茚并[1,2,3-cd]芘	17.8	18.4	18.5	14.5	18.6	18.1	17.6	1.6	8.8
二苯并[a,h]蒽	17.4	15.8	15.6	15.3	16.5	15.3	16.0	0.82	5.1
苯并[g,h,i]芘	16.0	17.2	15.7	15.3	15.9	15.3	15.9	0.72	4.5

附表 1-4-20 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月9日~18日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{X}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	26.5	22.9	24.3	23.6	23.6	26.8	24.6	1.6	6.7
萘烯	21.1	20.6	20.4	19.1	19.1	20.2	20.1	0.80	4.0
萘	19.7	19.7	20.1	19.6	19.6	20.1	19.8	0.24	1.2
芴	20.7	20.7	20.4	19.9	19.9	20.5	20.3	0.37	1.8
菲	27.2	26.0	26.6	24.8	24.8	26.7	26.0	1.0	3.9
蒽	20.8	22.0	21.1	20.4	20.4	19.6	20.7	0.80	3.9
荧蒽	20.6	20.9	20.1	20.2	20.2	20.3	20.4	0.30	1.5
芘	21.9	21.4	21.8	19.6	19.6	19.8	20.7	1.1	5.4
苯并[a]蒽	19.4	19.9	19.9	20.8	20.8	20.9	20.3	0.63	3.1
蒎	20.0	19.7	19.5	20.2	20.2	19.3	19.8	0.40	2.0
苯并[b]荧蒽	19.7	20.5	20.7	19.2	19.2	20.4	19.9	0.66	3.3
苯并[k]荧蒽	19.8	19.3	19.4	19.6	19.6	20.8	19.7	0.53	2.7
苯并[a]芘	20.1	20.6	20.5	19.3	19.3	19.7	19.9	0.57	2.9
茚并[1,2,3-cd]芘	20.8	21.0	20.5	19.4	19.4	20.5	20.3	0.72	3.5
二苯并[a,h]蒽	20.3	19.3	20.5	19.5	19.5	19.3	19.7	0.54	2.7
苯并[g,h,i]芘	20.9	19.3	20.3	19.8	19.8	19.6	20.0	0.56	2.8

附表 1-4-21 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月23~30日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	30.3	26.3	27.4	23.6	25.5	24.9	26.4	2.3	8.8
萘烯	18.0	19.0	18.8	18.0	18.3	18.1	18.4	0.41	2.2
萘	19.3	21.0	19.7	18.4	18.8	17.1	19.0	1.3	6.9
芴	21.2	23.6	23.0	20.8	21.1	21.2	21.8	1.2	5.4
菲	39.6	40.9	42.2	39.0	39.6	40.4	40.3	1.2	2.9
蒽	17.4	18.3	18.4	17.2	17.3	18.2	17.8	0.58	3.2
荧蒽	18.9	20.6	20.7	18.2	18.2	20.1	19.5	1.2	5.9
芘	18.0	20.9	19.1	17.9	17.7	17.7	18.6	1.3	6.9
苯并[a]蒽	20.5	21.6	21.6	21.3	20.5	20.2	20.9	0.63	3.0
蒎	19.3	20.0	19.9	20.3	19.5	17.9	19.5	0.86	4.4
苯并[b]荧蒽	20.1	19.6	20.3	20.9	20.1	17.3	19.7	1.3	6.3
苯并[k]荧蒽	17.4	17.1	20.2	19.4	18.6	14.8	17.9	1.9	11
苯并[a]芘	18.2	18.8	18.3	18.4	17.9	16.9	18.1	0.66	3.7
茚并[1,2,3-cd]芘	23.3	21.5	22.7	23.3	23.1	20.0	22.3	1.3	5.9
二苯并[a,h]蒽	22.2	21.4	21.1	21.2	21.4	19.2	21.1	1.0	4.8
苯并[g,h,i]花	19.5	19.1	19.2	20.2	19.7	18.0	19.3	0.75	3.9

附表 1-4-22 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月30~6月4日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	46.7	44.4	43.6	44.4	44.6	42.6	44.4	1.4	3.1
萘烯	15.6	15.6	15.7	16.2	16.5	15.0	15.8	0.52	3.3
萘	16.3	16.4	16.4	17.4	17.8	15.7	16.7	0.80	4.8
芴	20.2	19.4	19.5	20.1	21.1	18.6	19.8	0.85	4.3
菲	25.8	25.5	25.1	25.0	27.1	24.0	25.4	1.0	4.0
蒽	17.3	16.4	16.9	17.2	19.4	16.4	17.3	1.0	5.9
荧蒽	17.1	16.6	17.1	17.5	18.7	16.2	17.2	0.80	4.7
芘	15.9	15.5	15.6	16.4	17.5	14.7	15.9	0.95	5.9
苯并[a]蒽	17.9	18.2	17.9	19.7	19.7	17.4	18.5	1.0	5.4
蒎	21.0	19.9	19.6	21.4	21.4	18.7	20.3	1.1	5.5
苯并[b]荧蒽	20.5	17.6	18.4	19.6	23.0	18.5	19.6	2.0	10
苯并[k]荧蒽	15.9	16.1	16.1	15.3	17.5	16.6	16.2	0.72	4.4
苯并[a]芘	14.9	16.7	16.1	13.6	17.0	15.1	15.6	1.3	8.3
茚并[1,2,3-cd]芘	17.0	19.0	18.7	20.4	20.1	18.1	18.9	1.3	6.6
二苯并[a,h]蒽	20.9	20.6	19.6	21.3	19.9	19.8	20.4	0.67	3.3
苯并[g,h,i]花	20.2	18.6	17.8	18.1	18.4	17.8	18.5	0.90	4.9

附表 1-4-23 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 9 月 23~28 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	26.1	28.1	25.2	24.9	26.7	26.3	26.2	1.1	4.4
萘烯	21.2	22.9	22.6	22.5	22.4	22.9	22.4	0.61	2.7
萘	16.5	17.5	17.1	17.9	17.7	17.7	17.4	0.52	3.0
芴	17.9	19.3	18.6	18.1	18.1	19.1	18.5	0.58	3.1
菲	20.8	22.3	21.7	21.6	20.9	21.6	21.5	0.56	2.6
蒽	19.7	20.3	21.8	20.5	20.2	20.5	20.5	0.71	3.5
荧蒽	21.3	21.2	22.0	21.2	20.6	21.4	21.3	0.45	2.1
芘	22.5	21.7	21.0	21.1	21.9	21.1	21.5	0.61	2.9
苯并[a]蒽	21.1	21.8	21.4	21.6	21.3	21.5	21.5	0.25	1.2
蒎	19.1	17.6	17.5	17.6	17.1	17.5	17.7	0.70	3.9
苯并[b]荧蒽	16.4	15.4	17.2	16.7	17.0	16.3	16.5	0.65	4.0
苯并[k]荧蒽	16.9	19.3	20.1	19.5	19.8	21.0	19.4	1.4	7.1
苯并[a]芘	16.4	17.9	19.7	18.9	18.9	18.8	18.5	1.1	6.1
茚并[1,2,3-cd]芘	16.7	15.5	18.0	16.7	17.0	17.4	16.9	0.85	5.0
二苯并[a,h]蒽	17.8	16.4	18.5	17.4	18.0	18.1	17.7	0.73	4.1
苯并[g,h,i]芘	14.7	13.9	15.3	14.5	14.8	15.0	14.7	0.47	3.2

附表 1-4-24 空白加标 (20.0 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 10 月 29 日~11 月 8 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	53.4	52.5	56.6	52.9	51.5	55.0	53.7	1.8	3.4
萘烯	18.7	18.2	20.3	17.9	17.6	18.7	18.6	0.97	5.2
萘	17.5	17.1	18.9	16.6	16.4	17.6	17.3	0.91	5.2
芴	20.4	19.4	21.6	19.3	18.5	20.2	19.9	1.1	5.4
菲	30.3	28.8	32.2	28.9	28.4	30.6	29.9	1.4	4.8
蒽	17.4	17.0	18.1	16.1	16.5	18.4	17.2	0.87	5.1
荧蒽	17.8	17.5	19.2	17.2	17.1	18.3	17.9	0.79	4.4
芘	17.4	17.4	18.8	17.3	16.8	18.3	17.7	0.74	4.2
苯并[a]蒽	17.6	17.6	18.9	17.6	17.2	18.3	17.9	0.62	3.5
蒎	17.5	17.6	18.7	17.6	17.2	18.3	17.8	0.56	3.1
苯并[b]荧蒽	18.2	18.6	19.6	18.7	18.0	19.1	18.7	0.57	3.1
苯并[k]荧蒽	18.8	18.8	20.3	18.8	18.6	19.8	19.2	0.67	3.5
苯并[a]芘	17.5	17.7	18.9	17.8	17.4	18.6	18.0	0.62	3.5
茚并[1,2,3-cd]芘	16.0	16.5	17.5	15.7	16.2	17.1	16.5	0.69	4.2
二苯并[a,h]蒽	16.2	16.6	17.7	16.3	16.1	17.2	16.7	0.65	3.9
苯并[g,h,i]芘	16.6	16.4	17.6	16.2	16.2	17.5	16.8	0.65	3.9

附表 1-4-25 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月2日~11日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	168	157	163	171	163	172	165	5.7	3.5
萘烯	192	182	200	198	196	205	196	7.8	4.0
萘	150	141	157	155	155	160	153	6.6	4.3
芴	179	170	190	188	187	193	184	8.5	4.6
菲	179	170	186	182	179	192	181	7.4	4.1
蒽	191	181	202	198	193	207	195	9.4	4.8
荧蒽	200	192	211	209	203	216	205	8.8	4.3
芘	193	185	202	201	193	207	197	7.7	3.9
苯并[a]蒽	213	208	222	224	218	227	219	7.2	3.3
蒾	174	169	181	185	180	188	179	6.9	3.9
苯并[b]荧蒽	189	188	200	211	197	203	198	8.8	4.5
苯并[k]荧蒽	207	205	210	218	210	215	211	4.8	2.3
苯并[a]芘	208	206	216	222	212	220	214	6.3	2.9
茚并[1,2,3-cd]芘	196	188.4	197	193	187	195	193	4.1	2.1
二苯并[a,h]蒽	177	167.4	177	175.2	171	177.7	174	4.2	2.4
苯并[g,h,i]芘	210	210	213	213	199	213	210	5.4	2.6

附表 1-4-26 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月9日~18日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	207	208	207	201	204	182	201	9.9	4.9
萘烯	197	201	203	204	199	234	206	14	6.7
萘	198	193	204	199	200	209	200	5.5	2.8
芴	200	208	199	205	206	264	214	25	12
菲	208	210	207	208	204	220	209	5.5	2.6
蒽	201	201	200	197	201	199	200	1.7	0.87
荧蒽	203	193	199	197	205	191	198	5.5	2.8
芘	194	194	197	206	197	202	198	4.7	2.4
苯并[a]蒽	201	202	201	204	200	191	200	4.4	2.2
蒾	202	195	200	199	200	195	199	3.0	1.5
苯并[b]荧蒽	205	198	201	201	206	229	207	11	5.4
苯并[k]荧蒽	199	205	199	205	203	204	203	3.0	1.5
苯并[a]芘	193	207	202	202	203	188	199	7.3	3.7
茚并[1,2,3-cd]芘	196	205	200	197	206	227	205	12	5.7
二苯并[a,h]蒽	200	199	205	198	193	189	197	5.9	3.0
苯并[g,h,i]芘	193	197	203	204	198	189	197	5.7	2.9

附表 1-4-27 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 5 月 23~30 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	160	160	161	165	157	165	161	3.1	2.0
萘烯	175	174	169	183	175	179	176	4.7	2.7
萘	163	166	160	172	166	172	166	5.0	3.0
芴	183	185	177	194	185	191	185	6.0	3.2
菲	194	203	191	205	195	207	199	6.6	3.3
蒽	174	182	172	188	178	188	180	7.0	3.9
荧蒽	189	199	187	194	190	203	194	6.2	3.2
芘	176	183	178	178	174	181	178	3.4	1.9
苯并[a]蒽	203	213	210	210	213	220	211	5.5	2.6
蒎	189	203	193	191	195	199	195	5.0	2.6
苯并[b]荧蒽	209	222	213	218	219	229	218	6.8	3.1
苯并[k]荧蒽	219	235	216	211	218	222	220	8.1	3.7
苯并[a]芘	180	191	187	195	193	199	191	6.7	3.5
茚并[1,2,3-cd]芘	185	193	184	151	171	169	175	15	8.5
二苯并[a,h]蒽	183	194	198	208	191	197	195	8.5	4.4
苯并[g,h,i]芘	181	172	178	150	166	169	169	11	6.5

附表 1-4-28 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 5 月 30~6 月 4 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	178	178	192	150	163	172	172	14	8.4
萘烯	175	172	187	167	168	173	174	7.1	4.1
萘	162	156	170	152	152	156	158	6.9	4.4
芴	158	153	167	151	149	154	155	6.5	4.2
菲	180	173	189	166	165	165	173	9.8	5.7
蒽	190	183	212	181	180	182	188	12.2	6.5
荧蒽	162	155	160	156	150	157	156	4.2	2.7
芘	162	154	161	154	151	155	156	4.1	2.6
苯并[a]蒽	233	223	235	221	214	221	225	8.2	3.7
蒎	189	181	191	179	174	179	182	6.6	3.6
苯并[b]荧蒽	203	198	178	174	172	178	184	13	7.1
苯并[k]荧蒽	178	172	178	177	166	166	173	5.6	3.2
苯并[a]芘	185	182	179	174	169	171	177	6.4	3.6
茚并[1,2,3-cd]芘	177	164	179	165	157	164	168	8.5	5.1
二苯并[a,h]蒽	191	179	197	181	174	182	184	8.7	4.7
苯并[g,h,i]芘	170	160	159	161	155	162	161	4.9	3.1

附表 1-4-29 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 9 月 23~28 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	179	166	166	173	163	170	169	5.8	3.4
蒽	232	215	214	216	208	223	218	8.3	3.8
茈	168	158	157	158	151	161	159	5.5	3.5
芴	180	165	164	172	162	172	170	6.8	4.0
菲	174	164	160	163	155	166	163	6.3	3.9
蒽	196	155	185	184	179	211	185	19	10
荧蒽	233	198	210	221	218	222	217	12	5.5
芘	215	183	193	207	204	208	202	12	5.7
苯并[a]蒽	197	179	188	186	187	199	189	7.5	4.0
蒽	160	158	167	156	157	162	160	4.1	2.6
苯并[b]荧蒽	173	173	176	169	172	173	173	2.2	1.3
苯并[k]荧蒽	182	207	179	174	174	187	184	12	6.7
苯并[a]芘	187	174	177	175	177	180	178	4.9	2.7
茚并[1,2,3-cd]芘	154	161	158	161	159	171	161	5.7	3.5
二苯并[a,h]蒽	175	177	171	170	171	173	173	2.7	1.6
苯并[g,h,i]芘	167	166	164	177	154	165	166	7.5	4.5

附表 1-4-30 空白加标 (200 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 10 月 29 日~11 月 8 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	199	202	213	209	206	190	203	8.1	4.0
蒽	164	164	174	169	168	157	166	5.7	3.5
茈	163	164	174	170	170	157	166	6.3	3.8
芴	168	170	178	175	174	162	171	5.7	3.4
菲	175	176	185	183	181	170	178	5.6	3.2
蒽	160	159	167	164	163	153	161	4.8	3.0
荧蒽	169	165	173	171	171	162	169	4.3	2.6
芘	167	166	172	170	171	161	168	4.3	2.6
苯并[a]蒽	174	164	172	168	175	168	170	4.2	2.4
蒽	178	164	172	169	175	168	171	5.0	2.9
苯并[b]荧蒽	186	179	190	186	191	181	185	4.7	2.5
苯并[k]荧蒽	188	179	187	181	187	181	184	4.0	2.2
苯并[a]芘	180	170	178	174	180	173	176	4.2	2.4
茚并[1,2,3-cd]芘	166	157	164	160	166	163	163	3.7	2.3
二苯并[a,h]蒽	168	161	167	161	170	165	165	3.7	2.3
苯并[g,h,i]芘	166	156	163	160	165	160	162	3.8	2.3

附表 1-4-31 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 5 月 2 日~11 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	374	377	377	389	375	393	381	8.1	2.1
萘烯	409	409	408	404	426	420	413	8.5	2.1
萘	361	358	362	356	377	371	364	8.3	2.3
芴	390	380	390	388	410	401	393	11	2.7
菲	408	398	387	387	404	408	398	9.8	2.4
蒽	395	386	378	380	397	399	389	9.1	2.3
荧蒽	416	409	398	399	417	416	409	9.0	2.2
芘	400	391	381	382	402	398	392	9.2	2.4
苯并[a]蒽	476	458	460	456	482	477	468	11	2.4
蒎	434	419	428	426	453	446	434	13	3.0
苯并[b]荧蒽	469	429	448	440	489	463	456	22	4.7
苯并[k]荧蒽	419	419	423	420	453	456	432	18	4.1
苯并[a]芘	449	433	438	440	475	469	451	17	3.9
茚并[1,2,3-cd]芘	510	485	498	483	502	500	496	10	2.1
二苯并[a,h]蒽	517	495	499	484	501	499	499	11	2.1
苯并[g,h,i]芘	463	452	448	444	458	459	454	7.4	1.6

附表 1-4-32 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 5 月 9 日~18 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	441	425	400	401	404	402	412	17	4.1
萘烯	495	510	496	492	499	506	500	6.9	1.4
萘	496	496	472	477	478	491	485	11	2.2
芴	505	507	507	496	506	507	504	4.5	0.88
菲	504	500	496	510	507	515	505	6.9	1.4
蒽	496	497	507	506	500	491	499	6.0	1.2
荧蒽	491	495	493	492	498	511	497	7.2	1.5
芘	499	496	487	490	491	500	494	5.1	1.0
苯并[a]蒽	504	504	502	500	498	502	502	2.3	0.45
蒎	500	495	498	502	501	494	498	3.3	0.66
苯并[b]荧蒽	504	495	505	482	491	506	497	9.5	1.9
苯并[k]荧蒽	502	498	503	497	503	491	499	4.8	0.97
苯并[a]芘	494	500	509	499	494	491	498	6.4	1.3
茚并[1,2,3-cd]芘	500	504	493	498	504	497	499	4.6	0.91
二苯并[a,h]蒽	498	495	498	496	497	492	496	2.2	0.45
苯并[g,h,i]芘	501	496	510	508	502	491	501	6.9	1.4

附表 1-4-33 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月23日~30日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	378	384	387	342	354	370	370	18	4.8
萘烯	436	418	428	387	397	400	411	19	4.7
萘	417	409	412	380	389	389	399	15	3.7
芴	461	453	452	422	429	413	439	20	4.5
菲	445	453	445	422	417	417	433	16	3.8
蒽	437	443	435	415	414	404	425	16	3.7
荧蒽	481	464	466	456	447	426	457	19	4.1
芘	446	428	428	407	405	437	425	16	3.8
苯并[a]蒽	536	532	519	506	524	506	521	13	2.5
蒎	477	481	463	452	472	464	468	11	2.3
苯并[b]荧蒽	468	484	459	460	473	463	468	9.4	2.0
苯并[k]荧蒽	532	539	512	515	514	506	520	13	2.5
苯并[a]芘	492	510	493	497	491	480	494	9.7	2.0
茚并[1,2,3-cd]芘	551	537	531	576	556	524	546	19	3.5
二苯并[a,h]蒽	556	562	507	529	535	528	536	20	3.8
苯并[g,h,i]芘	540	580	571	573	550	475	548	39	7.1

附表 1-4-34 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间: 2018年5月30日~6月4日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	372	412	431	393	399	433	407	24	5.8
萘烯	495	522	537	514	522	520	518	14	2.7
萘	362	384	405	387	374	409	387	18	4.6
芴	354	374	396	380	366	399	378	17	4.6
菲	381	401	417	399	405	401	401	12	2.9
蒽	482	501	524	499	508	502	503	14	2.8
荧蒽	517	528	557	518	515	517	525	16	3.1
芘	452	461	488	433	439	451	454	19	4.2
苯并[a]蒽	541	557	568	535	540	566	551	14	2.6
蒎	438	452	460	434	437	459	447	12	2.6
苯并[b]荧蒽	378	391	406	371	383	364	382	15	3.9
苯并[k]荧蒽	523	534	524	500	441	510	505	34	6.7
苯并[a]芘	478	497	491	469	483	514	489	16	3.2
茚并[1,2,3-cd]芘	564	582	601	558	571	538	569	21	3.8
二苯并[a,h]蒽	450	464	476	447	455	431	454	16	3.4
苯并[g,h,i]芘	408	424	442	409	418	398	416	16	3.7

附表 1-4-35 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 9 月 23 日~28 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	404	404	384	390	387	316	381	32.9	8.6
萘烯	507	505	504	483	490	489	497	10	2.0
萘	423	418	407	420	413	380	410	16	3.9
芴	412	418	407	403	399	377	402	14.2	3.5
菲	414	410	385	382	387	372	392	16.6	4.2
蒽	522	520	502	502	516	491	509	13	2.5
荧蒽	550	546	515	504	517	525	526	18	3.5
芘	462	462	458	457	450	456	458	4	1.0
苯并[a]蒽	520	520	501	488	491	509	505	14	2.8
蒎	420	409	393	392	391	404	401	12	2.9
苯并[b]荧蒽	455	447	435	447	441	456	447	8.2	1.8
苯并[k]荧蒽	475	461	468	501	470	485	477	14	3.0
苯并[a]芘	477	472	483	495	473	491	482	9.2	1.9
茚并[1,2,3-cd]芘	493	481	457	459	467	486	474	15	3.2
二苯并[a,h]蒽	434	427	426	434	419	420	427	6.5	1.5
苯并[g,h,i]芘	398	418	407	403	390	397	402	10	2.4

附表 1-4-36 空白加标 (500 ng/L) 测试数据 (固相萃取法)

验证单位: 黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间: 2018 年 10 月 29 日~11 月 8 日

化合物名称	测定结果 (ng/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
萘	430	445	443	394	446	430	431	20	4.6
萘烯	404	420	412	390	420	407	409	11	2.8
萘	405	417	411	386	416	402	406	11	2.8
芴	402	414	409	389	411	400	405	9.2	2.3
菲	400	409	397	394	408	394	400	6.7	1.7
蒽	393	404	387	385	401	387	393	7.9	2.0
荧蒽	417	413	391	407	416	398	407	11	2.6
芘	416	406	387	406	411	394	403	11	2.7
苯并[a]蒽	420	417	399	408	409	401	409	8.1	2.0
蒎	417	407	397	407	408	399	406	6.9	1.7
苯并[b]荧蒽	467	447	434	444	446	436	446	12	2.7
苯并[k]荧蒽	462	445	426	439	443	429	441	13	3.0
苯并[a]芘	439	430	418	420	421	418	424	8.6	2.0
茚并[1,2,3-cd]芘	519	493	465	504	491	506	496	19	3.7
二苯并[a,h]蒽	419	393	437	404	419	405	413	15	3.7
苯并[g,h,i]芘	496	481	464	477	488	466	479	12	2.6

## 1.5 方法的正确度测试数据

附表 1-5-1 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试时间：2018年5月2日~11日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	8.56	18.0	14.2	15.8	16.9	17.5	13.7	16.0	74.6
蒽烯	ND	9.22	8.12	8.29	9.00	8.94	8.61	8.70	87
蒽	ND	8.36	7.27	7.77	8.21	7.87	7.86	7.89	78.9
芴	7.42	15.1	14.5	14.5	15.0	15.0	16.0	15.0	75.8
菲	26.3	33.9	33.9	32.9	33.4	33.5	34.9	33.7	74.4
蒽	ND	8.62	7.51	7.71	8.43	8.24	7.99	8.08	80.8
荧蒽	ND	9.96	10.14	9.11	9.94	10.13	8.92	9.70	97
芘	ND	8.87	8.53	8.00	8.60	8.66	8.20	8.48	84.8
苯并[a]蒽	ND	10.8	10.5	10.4	10.5	10.3	10.2	10.5	104
蒽	ND	11.3	10.5	10.4	10.3	10.3	10.0	10.5	105
苯并[b]荧蒽	ND	9.48	8.96	9.11	8.56	8.57	9.55	9.04	90.4
苯并[k]荧蒽	ND	8.22	8.28	8.21	8.28	7.86	8.36	8.20	82.0
苯并[a]芘	ND	9.31	9.51	9.47	9.16	9.06	9.16	9.28	92.8
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	6.59	8.01	8.31	9.75	9.01	9.13	8.47	84.7
二苯并[a,h]蒽	ND	11.0	8.55	11.4	8.17	8.62	7.83	9.26	92.6
苯并[g,h,i]芘	ND	9.43	9.72	10.88	8.35	8.47	7.88	9.12	91.2
2-氟联苯	替代物 1	188	166	174	185	184	173	178	89.2
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	211	202	208	206	202	201	205	102

附表 1-5-2 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间：2018年5月9日~18日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	10.8	17.7	18.7	17.4	18.4	18.4	17.3	18.0	71.8
蒽烯	ND	8.86	8.13	8.55	8.93	8.93	8.54	8.66	86.6
蒽	ND	8.27	10.2	8.67	8.88	8.88	10.9	9.30	93.0
芴	ND	8.77	8.76	8.34	8.67	8.67	8.51	8.62	86.2
菲	7.76	14.9	17.0	15.1	15.5	15.5	15.1	15.5	77.4
蒽	ND	9.26	9.80	9.46	9.50	9.52	9.21	9.46	94.6
荧蒽	ND	9.82	10.7	10.4	10.0	10.0	10.5	10.2	102
芘	ND	10.5	10.3	10.1	9.79	9.79	9.85	10.1	101
苯并[a]蒽	ND	9.31	10.8	10.4	9.36	9.36	11.0	10.0	100
蒽	ND	9.20	9.28	10.2	10.1	10.1	9.44	9.72	97.2
苯并[b]荧蒽	ND	9.95	9.40	10.3	10.6	10.6	9.91	10.1	101
苯并[k]荧蒽	ND	9.93	10.2	10.6	10.1	10.1	10.3	10.2	102
苯并[a]芘	ND	9.08	10.4	10.8	9.42	9.42	10.58	9.95	99.5
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	10.5	10.4	10.9	10.0	10.0	9.45	10.2	102
二苯并[a,h]蒽	ND	9.61	10.3	10.7	10.3	10.3	9.25	10.1	101
苯并[g,h,i]芘	ND	9.13	9.71	10.7	9.66	9.66	9.81	9.78	97.8
2-氟联苯	替代物 1	173	178	155	176	176	175	172	86.1
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	192	194	205	184	203	193	195	97.6

附表 1-5-3 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间：2018年5月23日~30日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	13.6	22.0	19.2	19.4	21.9	20.2	20.7	20.6	69.6
蒽	ND	7.27	6.59	7.02	6.93	6.44	7.32	6.93	69.3
苊	ND	9.35	9.05	9.93	9.73	8.95	10.3	9.55	95.5
芴	5.5	13.7	15.2	14.4	14.9	14.0	14.9	14.5	89.9
菲	24.1	29.9	34.1	31.6	31.3	30.7	31.9	31.6	74.9
蒽	ND	8.33	8.74	9.04	8.58	8.70	8.88	8.71	87.1
荧蒽	ND	8.23	9.83	8.73	9.53	8.83	9.83	9.16	91.6
芘	ND	8.05	8.24	8.60	9.59	8.77	8.89	8.69	86.9
苯并[a]蒽	ND	8.60	8.03	9.00	8.62	8.62	8.51	8.56	85.6
蒽	ND	8.56	8.86	9.00	9.16	9.39	10.2	9.19	91.9
苯并[b]荧蒽	ND	9.18	8.66	8.75	9.16	8.69	11.1	9.25	92.5
苯并[k]荧蒽	ND	7.16	8.5	8.02	8.56	8.61	8.72	8.26	82.6
苯并[a]芘	ND	9.31	9.35	10.0	9.36	8.17	8.28	9.08	90.8
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	8.59	9.41	7.60	8.95	6.98	9.00	8.42	84.2
二苯并[a,h]蒽	ND	8.99	10.3	9.26	8.90	7.80	7.22	8.75	87.5
苯并[g,h,i]芘	ND	8.30	9.67	8.18	7.59	7.44	8.13	8.22	82.2
2-氟联苯	替代物 1	169	174	181	181	173	174	175	87.7
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	178	203	187	187	186	184	187	93.7

附表 1-5-4 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	7.79	14.3	14.2	14.1	15.4	15.4	16.1	14.9	71.0
蒽	ND	8.63	8.50	8.40	8.45	8.30	8.35	8.44	84.4
苊	ND	7.86	8.24	8.04	8.28	8.08	7.97	8.08	80.8
芴	5.32	11.9	11.9	12.5	12.6	12.6	12.9	12.4	70.7
菲	17.4	24.8	24.4	26.3	24.6	25.4	25.2	25.1	77.1
蒽	ND	7.32	6.88	7.87	6.54	6.78	6.55	6.99	69.9
荧蒽	ND	8.97	8.01	10.4	7.87	7.93	7.63	8.47	84.7
芘	ND	9.24	8.08	10.4	8.22	8.00	7.86	8.63	86.3
苯并[a]蒽	ND	8.30	7.02	9.09	6.81	6.76	6.51	7.42	74.2
蒽	ND	10.6	9.43	12.0	9.20	9.15	8.81	9.87	98.7
苯并[b]荧蒽	ND	8.19	8.01	13.5	9.27	8.70	9.28	9.49	94.9
苯并[k]荧蒽	ND	8.14	8.02	10.3	8.81	8.46	8.82	8.75	87.5
苯并[a]芘	ND	7.94	6.87	8.41	6.58	7.01	6.5	7.22	72.2
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	7.76	7.59	8.13	8.35	8.18	7.58	7.93	79.3
二苯并[a,h]蒽	ND	6.73	6.49	6.82	6.87	7.03	6.49	6.74	67.4
苯并[g,h,i]芘	ND	7.07	6.87	7.21	7.28	7.58	6.88	7.15	71.5
2-氟联苯	替代物 1	172	175	172	175	170	173	173	86.4
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	186	190	187	197	189	197	191	95.4

附表 1-5-5 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间：2018年9月23日~28日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	8.32	13.4	14.1	14.6	15.6	14.2	15.2	14.5	62.1
蒽	ND	7.54	7.98	7.31	7.99	9.15	9.08	8.17	81.7
苊	ND	9.30	9.30	9.30	9.30	9.00	9.70	9.32	93.2
芴	ND	9.21	9.80	9.70	9.96	11.4	11.4	10.2	102
菲	9.32	15.6	15.9	15.9	16.0	17.5	17.6	16.4	70.8
蒽	ND	9.48	8.90	9.26	9.71	9.00	9.21	9.26	92.6
荧蒽	ND	10.5	10.5	10.2	10.1	9.89	9.72	10.1	101
芘	ND	10.15	9.71	9.82	9.71	9.34	9.21	9.66	96.6
苯并[a]蒽	ND	9.06	8.99	9.08	8.95	9.21	9.22	9.09	90.9
蒽	ND	8.93	8.93	8.72	8.91	8.94	8.76	8.87	88.7
苯并[b]荧蒽	ND	9.95	9.60	9.40	9.01	8.51	8.69	9.19	91.9
苯并[k]荧蒽	ND	8.79	8.96	8.34	8.98	9.18	9.25	8.92	89.2
苯并[a]芘	ND	8.05	8.20	10.4	8.22	10.0	10.6	9.25	92.5
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	8.75	10.3	9.44	9.71	10.1	9.53	9.64	96.4
二苯并[a,h]蒽	ND	7.92	8.74	8.92	9.39	9.17	9.64	8.96	89.6
苯并[g,h,i]芘	ND	9.16	9.88	9.23	9.64	9.58	8.98	9.41	94.1
2-氟联苯	替代物 1	187	188	185	188	187	186	187	93.5
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	188	187	187	188	186	188	187	93.6

附表 1-5-6 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	—	—	—	—	—	—	—	—	—
蒽	ND	7.71	6.87	7.01	7.67	7.83	7.41	7.42	74.2
苊	ND	10.3	9.68	9.8	9.77	9.87	9.87	9.88	98.8
芴	7.48	15.4	14.8	14.6	14.4	15.0	14.6	14.8	73.0
菲	29.6	36.4	37.1	36.5	36.4	37.2	36.7	36.7	71.2
蒽	ND	9.76	10.5	9.62	9.61	9.81	9.64	9.82	98.2
荧蒽	ND	9.20	9.34	9.12	9.29	9.53	9.33	9.30	93.0
芘	ND	8.91	8.79	8.67	9.07	9.12	8.88	8.91	89.1
苯并[a]蒽	ND	8.95	9.04	8.91	9.30	9.30	9.15	9.11	91.1
蒽	ND	9.12	9.12	9.13	9.22	9.33	9.08	9.17	91.7
苯并[b]荧蒽	ND	9.40	9.50	9.45	9.59	9.91	9.51	9.56	95.6
苯并[k]荧蒽	ND	9.50	9.44	9.03	9.43	9.91	9.34	9.44	94.4
苯并[a]芘	ND	8.81	8.71	8.59	8.76	9.06	8.65	8.76	87.6
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	8.36	8.63	8.63	8.52	9.00	8.51	8.61	86.1
二苯并[a,h]蒽	ND	8.23	8.04	8.12	8.25	8.47	8.21	8.22	82.2
苯并[g,h,i]芘	ND	8.38	8.76	8.72	8.52	8.98	8.74	8.68	86.8
2-氟联苯	替代物 1	170	171	170	170	174	170	171	85.4
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	174	173	174	179	179	176	176	88.0

附表 1-5-7 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试时间：2018年5月2日~11日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	10.8	17.3	19.5	20.6	20.8	17.4	17.4	18.9	80.6
萘烯	ND	8.00	8.04	8.57	8.93	9.04	9.12	8.62	86.2
萘	ND	8.59	8.53	8.98	9.20	9.11	9.19	8.93	89.3
芴	6.35	14.8	15.0	15.2	15.5	15.9	18.3	15.8	94.4
菲	24.3	32.6	33.1	32.7	33.6	34.2	33.0	33.2	88.9
蒽	ND	8.64	9.87	8.73	9.44	10.1	12.6	9.89	98.9
荧蒽	ND	10.2	12.5	11.0	12.0	11.5	9.84	11.2	112
芘	ND	8.05	9.12	7.90	8.00	8.13	9.35	8.43	84.3
苯并[a]蒽	ND	9.52	9.74	10.3	10.9	10.8	10.9	10.3	103
蒎	ND	8.66	8.60	8.86	8.88	8.46	9.45	8.82	88.2
苯并[b]荧蒽	ND	9.12	9.15	9.29	8.97	8.83	9.72	9.18	91.8
苯并[k]荧蒽	ND	8.67	8.81	8.86	8.63	8.57	8.53	8.68	86.8
苯并[a]芘	ND	7.42	7.88	7.77	9.12	8.18	7.78	8.03	80.3
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	8.21	8.00	7.98	8.06	7.87	8.43	8.09	80.9
二苯并[a,h]蒽	ND	8.56	8.27	7.80	7.99	7.70	7.85	8.03	80.3
苯并[g,h,i]芘	ND	8.13	7.75	7.61	7.44	7.43	7.39	7.62	76.2
2-氟联苯	替代物 1	175	175	173	177	177	179	176	88.1
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	178	177	185	185	181	185	182	90.9

附表 1-5-8 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间：2018年5月9日~18日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	9.68	17.2	16.8	16.8	16.2	16.5	16.3	16.6	69.6
萘烯	ND	9.02	8.86	8.91	9.30	8.62	8.70	8.90	89.0
萘	ND	9.26	9.14	9.06	9.22	9.06	9.19	9.15	91.5
芴	ND	9.27	9.14	9.38	9.15	9.18	9.38	9.25	92.5
菲	9.49	17.2	18.3	18.5	17.9	17.9	18.8	18.1	86.1
蒽	ND	9.14	9.27	10.5	9.34	9.04	9.70	9.49	94.9
荧蒽	ND	10.4	11.2	12.5	11.2	10.3	10.7	11.0	110
芘	ND	7.54	7.77	7.85	7.75	7.44	7.26	7.60	76.0
苯并[a]蒽	ND	10.2	10.1	10.6	10.5	10.1	10.0	10.3	103
蒎	ND	7.85	7.83	8.25	7.86	7.41	7.74	7.82	78.2
苯并[b]荧蒽	ND	8.25	8.56	8.08	8.36	8.14	7.82	8.20	82.0
苯并[k]荧蒽	ND	9.11	8.53	8.56	8.55	8.57	9.02	8.72	87.2
苯并[a]芘	ND	8.15	8.15	8.94	8.86	8.05	8.26	8.40	84.0
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	8.85	8.74	8.39	8.73	8.83	8.58	8.69	86.9
二苯并[a,h]蒽	ND	9.70	9.68	8.80	9.67	9.39	8.16	9.23	92.3
苯并[g,h,i]芘	ND	8.69	8.69	8.09	8.46	8.19	7.40	8.25	82.5
2-氟联苯	替代物 1	176	175	168	174	173	171	173	86.3
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	186	185	181	187	183	184	184	92.1

附表 1-5-9 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间：2018年5月23日~30日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	15.9	23.2	26.1	24.2	23.5	21.8	21.3	23.4	74.5
萘烯	ND	9.04	10.6	10.5	10.7	10.3	10.7	10.3	103
萘	ND	8.74	9.37	8.96	9.35	8.90	8.80	9.02	90.2
芴	6.38	14.4	15.0	14.7	14.9	14.4	14.6	14.7	82.7
菲	20.6	28.8	29.1	28.9	28.8	28.0	29.0	28.8	81.7
蒽	ND	10.3	9.80	9.97	10.1	9.96	10.3	10.1	101
荧蒽	ND	9.13	8.72	8.96	9.67	8.54	9.53	9.09	90.9
芘	ND	8.65	8.12	7.97	8.18	7.46	7.93	8.05	80.5
苯并[a]蒽	ND	9.75	10.4	10.6	10.5	10.2	10.6	10.3	103
蒽	ND	8.38	8.60	8.39	9.00	8.50	8.77	8.61	86.1
苯并[b]荧蒽	ND	9.46	10.4	9.20	9.73	9.11	9.49	9.56	95.6
苯并[k]荧蒽	ND	8.57	9.44	8.04	8.59	8.07	8.31	8.50	85.0
苯并[a]芘	ND	7.02	7.38	7.71	8.33	7.10	7.20	7.45	74.5
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	8.75	9.71	8.85	9.35	9.11	9.27	9.17	91.7
二苯并[a,h]蒽	ND	9.03	9.43	8.57	8.91	8.90	8.75	8.93	89.3
苯并[g,h,i]芘	ND	8.56	8.98	8.17	8.76	8.20	8.53	8.53	85.3
2-氟联苯	替代物 1	171	175	173	174	172	171	173	86.4
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	174	186	182	185	183	184	183	91.3

附表 1-5-10 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	6.89	13.7	14.3	13.1	14.8	13.0	12.9	13.7	67.6
萘烯	ND	10.4	10.7	10.4	9.94	10.0	9.88	10.2	102
萘	ND	8.92	8.93	9.11	9.43	9.14	9.21	9.12	91.2
芴	9.29	15.6	15.8	16.6	16.7	16.5	16.7	16.3	70.4
菲	19.9	26.4	26.2	27.2	27.5	27.1	27.9	27.0	71.3
蒽	ND	9.42	9.46	9.79	9.91	9.91	9.91	9.73	97.3
荧蒽	ND	11.2	10.8	10.9	11.4	10.6	10.1	10.8	108
芘	ND	8.72	8.51	8.65	8.72	8.96	8.90	8.74	87.4
苯并[a]蒽	ND	9.96	10.3	10.2	10.4	10.8	10.9	10.4	104
蒽	ND	8.69	8.14	8.37	8.31	8.50	8.71	8.45	84.5
苯并[b]荧蒽	ND	8.53	9.36	8.60	8.88	8.85	8.82	8.84	88.4
苯并[k]荧蒽	ND	9.50	10.3	9.63	9.82	9.74	9.38	9.73	97.3
苯并[a]芘	ND	8.13	8.17	8.30	9.59	8.52	9.27	8.66	86.6
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	9.40	10.2	9.63	9.88	9.60	10.1	9.79	97.9
二苯并[a,h]蒽	ND	9.61	10.2	10.1	10.1	9.84	10.1	10.0	100
苯并[g,h,i]芘	ND	9.09	9.35	9.39	9.40	8.93	9.45	9.27	92.7
2-氟联苯	替代物 1	169	170	171	169	177	169	171	85.4
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	180	181	183	187	183	180	182	91.1

附表 1-5-11 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间：2018年9月23日~28日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	8.96	14.8	16.0	15.9	15.6	15.5	15.2	15.5	65.2
蒽	ND	9.52	9.37	9.49	9.49	9.72	9.38	9.49	94.9
茈	ND	10.3	10.2	10.3	10.2	10.5	10.0	10.3	103
芴	ND	10.3	10.1	10.8	10.3	11.3	10.7	10.6	106
菲	8.88	15.2	14.6	16.1	15.4	16.5	16.0	15.6	67.6
蒽	ND	10.4	9.45	10.5	10.7	10.3	10.5	10.3	103
荧蒽	ND	10.5	10.0	10.9	10.4	10.3	10.7	10.4	104
芘	ND	8.28	7.76	8.30	7.87	7.93	7.77	7.98	79.8
苯并[a]蒽	ND	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.5	10.3	103
蒽	ND	9.01	8.89	8.57	8.28	8.27	8.84	8.64	86.4
苯并[b]荧蒽	ND	9.55	9.38	10.00	9.02	9.28	9.68	9.48	94.8
苯并[k]荧蒽	ND	9.07	9.50	9.75	8.68	9.56	10.0	9.43	94.3
苯并[a]芘	ND	10.3	10.8	10.2	10.3	9.54	10.8	10.3	103
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	9.01	9.21	9.93	9.19	8.96	9.39	9.28	92.8
二苯并[a,h]蒽	ND	9.57	9.69	9.88	9.31	9.42	9.90	9.63	96.3
苯并[g,h,i]芘	ND	8.70	9.12	7.97	8.54	8.66	7.98	8.49	84.9
2-氟联苯	替代物 1	180	179	183	177	184	180	180	90.2
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	175	165	166	164	169	168	168	83.9

附表 1-5-12 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	—	—	—	—	—	—	—	—	—
蒽	ND	10.1	9.96	10.0	9.81	10.1	10.2	10.0	100
茈	ND	10.4	10.8	10.6	10.6	10.6	10.8	10.6	106
芴	7.32	14.7	14.4	15.0	14.9	15.1	15.6	14.9	75.7
菲	24.7	31.4	31.6	32.2	33.1	33.3	34.4	32.7	79.5
蒽	ND	9.45	9.78	9.74	9.87	9.81	10.0	9.78	97.8
荧蒽	ND	11.1	11.2	10.9	11.0	11.3	11.4	11.2	112
芘	ND	8.67	8.61	8.86	8.64	8.71	8.91	8.73	87.3
苯并[a]蒽	ND	10.9	10.7	10.8	11.1	10.9	11.0	10.9	109
蒽	ND	9.46	8.93	8.82	9.21	9.07	8.90	9.07	90.7
苯并[b]荧蒽	ND	9.84	9.61	9.83	9.79	9.67	9.54	9.71	97.1
苯并[k]荧蒽	ND	9.38	8.99	10.61	10.18	8.64	9.46	9.54	95.4
苯并[a]芘	ND	10.3	10.4	10.6	11.0	11.0	10.3	10.6	106
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	9.66	9.44	10.12	9.97	9.36	9.91	9.74	97.4
二苯并[a,h]蒽	ND	9.46	9.90	10.25	8.26	9.54	9.73	9.52	95.2
苯并[g,h,i]芘	ND	9.38	9.48	9.43	9.10	8.83	8.91	9.19	91.9
2-氟联苯	替代物 1	173	169	173	171	167	173	171	85.6
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	186	185	186	185	180	184	184	92.2

附表 1-5-13 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试时间：2018年5月2日~11日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	7.68	82.7	99.2	105	91.0	95.2	93.7	94.4	86.7
蒽	ND	90.4	95.3	85.4	68.6	61.6	62.4	77.3	77.3
苊	ND	72.8	78.0	82.6	86.4	84.5	87.4	82.0	82.0
芴	8.63	93.6	98.9	116	88.3	81.7	83.5	93.6	85.0
菲	36.9	112	117	116	104	98.6	99.5	108	71.1
蒽	ND	86.6	91.4	81.5	89.3	84.6	90.1	87.3	87.3
荧蒽	ND	87.3	93.0	104	100	102	116	100	100
芘	ND	84.9	89.9	83.4	77.0	80.6	92.5	84.7	84.7
苯并[a]蒽	ND	91.3	96.9	95.3	102.6	99.3	104	98.3	98.3
蒽	ND	79.7	81.8	79.3	86.3	80.9	84.9	82.2	82.2
苯并[b]荧蒽	ND	77.6	80.9	82.4	94.2	96.4	80.8	85.4	85.4
苯并[k]荧蒽	ND	79.3	82.4	78.4	84.0	83.5	77.1	80.8	80.8
苯并[a]芘	ND	84.3	88.0	96.1	103	99.0	104	95.7	95.7
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	86.9	91.3	71.2	83.4	79.4	85.2	82.9	82.9
二苯并[a,h]蒽	ND	74.8	77.6	79.1	97.8	93.6	96.3	86.5	86.5
苯并[g,h,i]芘	ND	74.1	77.4	75.8	87.8	82.0	79.2	79.4	79.4
2-氟联苯	替代物 1	169	175	153	172	146	146	160	80.1
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	199	201	163	180	164	162	178	89.0

附表 1-5-14 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间：2018年5月9日~18日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	11.3	87.6	79.8	115	111	102	88.4	97.2	85.9
蒽	ND	93.3	88.9	91.9	88.5	89.9	94.3	91.1	91.1
苊	ND	88.9	82.1	89.8	87.1	87.5	95.8	88.5	88.5
芴	ND	96.4	90.8	95.5	92.4	90.6	99.4	94.2	94.2
菲	8.33	93.8	87.9	92.1	90.2	88.2	103	92.5	84.2
蒽	ND	93.5	86.7	92.1	90.3	88.8	99.0	91.7	91.7
荧蒽	ND	101	96.0	90.0	106	93.6	98.9	97.7	97.7
芘	ND	84.9	84.3	79.7	85.8	96.0	96.9	87.9	87.9
苯并[a]蒽	ND	109	102	115	111	113	92.6	107	107
蒽	ND	88.7	87.1	93.0	87.2	86.8	100	90.5	90.5
苯并[b]荧蒽	ND	87.1	81.1	93.7	97.9	82.8	93.8	89.4	89.4
苯并[k]荧蒽	ND	85.4	83.7	89.9	86.4	83.7	97.5	87.8	87.8
苯并[a]芘	ND	103	89.9	101	105	99.0	97.4	99.1	99.1
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	83.6	86.3	86.8	94.0	85.0	94.4	88.3	88.3
二苯并[a,h]蒽	ND	91.1	93.3	97.3	94.4	93.3	98.0	94.6	94.6
苯并[g,h,i]芘	ND	76.0	89.0	101	98.1	88.4	98.5	91.8	91.8
2-氟联苯	替代物 1	171	157	165	162	163	161	163	81.6
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	187	170	182	177	183	184	181	90.4

附表 1-5-15 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间：2018年5月23日~30日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	15.0	103	98.3	98.4	99.1	104	105	101	86.0
萘烯	ND	85.3	84.6	83.2	82.3	82.0	81.0	83.1	83.1
萘	ND	88.7	89.2	85.8	88.0	86.1	85.1	87.2	87.2
芴	7.21	99.5	97.4	93.7	97.5	95.8	96.4	96.7	89.5
菲	22.4	111	110	107	111	110	108	109	86.6
蒽	ND	86.0	87.5	84.5	86.0	84.4	82.6	85.2	85.2
荧蒽	ND	91.5	90.6	87.1	90.1	86.9	84.8	88.5	88.5
芘	ND	92.4	92.9	88.8	91.4	91.0	87.7	90.7	90.7
苯并[a]蒽	ND	87.5	88.6	86.8	87.6	85.8	83.8	86.7	86.7
蒎	ND	93.7	96.6	88.1	90.6	88.3	90.5	91.3	91.3
苯并[b]荧蒽	ND	92.1	95.0	92.5	94.3	93.6	94.2	93.6	93.6
苯并[k]荧蒽	ND	99.1	106	97.2	104	98.4	105	102	102
苯并[a]芘	ND	81.7	82.2	83.4	82.1	87.0	85.1	83.6	83.6
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	88.7	94.4	93.7	97.1	94.7	92.7	93.6	93.6
二苯并[a,h]蒽	ND	80.2	80	82.5	80.6	82.1	81.4	81.1	81.1
苯并[g,h,i]芘	ND	80.5	80.3	81.0	80.4	82.9	83.1	81.4	81.4
2-氟联苯	替代物 1	174	172	162	170	164	162	167	83.6
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	183	184	176	184	180	173	180	89.9

附表 1-5-16 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	8.26	96.8	93.7	98.3	97.9	103	104	98.9	90.6
萘烯	ND	74.9	73.6	73.6	63.9	65.8	78.3	71.7	71.7
萘	ND	86.1	84.5	83.7	82.3	83.6	85.9	84.3	84.3
芴	6.09	87.4	86.4	87.8	83.9	82.4	90.2	86.4	80.3
菲	15.9	100	100	102	97.2	99.1	102	100	84.1
蒽	ND	76.2	76.5	76.8	63.9	74.1	78.8	74.4	74.4
荧蒽	ND	80.9	101.7	81.0	76.0	74.6	79.5	82.3	82.3
芘	ND	85.4	86.2	87.9	81.6	79.7	84.8	84.3	84.3
苯并[a]蒽	ND	78.6	84.7	78.4	76.4	75.8	80.4	79.1	79.1
蒎	ND	88.6	83.5	84.8	86.0	83.1	89.0	85.8	85.8
苯并[b]荧蒽	ND	98.0	109.4	85.1	116.1	94.6	113.4	103	103
苯并[k]荧蒽	ND	109	110	84.2	86.5	93.0	84.8	94.6	94.6
苯并[a]芘	ND	107	116	119	112	113	106	112	112
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	85.5	107.2	97.3	88.0	103	76.1	92.8	92.8
二苯并[a,h]蒽	ND	113	108	118	104	110	82.4	106	106
苯并[g,h,i]芘	ND	100.8	111.5	109.4	105.3	112.4	93.7	106	106
2-氟联苯	替代物 1	158	152	150	155	149	157	154	76.8
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	195	182	188	200	198	199	193	96.7

附表 1-5-17 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间：2018年9月23日~28日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	9.36	98.9	98.6	88.4	91.7	90.7	88.2	92.8	83.4
蒽	ND	91.9	87.0	90.7	92.3	82.5	81.4	87.6	87.6
苊	ND	90.7	89.9	87.4	90.9	90.1	88.6	89.6	89.6
芴	ND	90.2	90.2	88.9	87.7	88.3	88.6	89.0	89.0
菲	8.65	89.6	89.9	88.8	89.8	88.1	87.2	88.9	80.3
蒽	ND	93.8	93.7	92.9	97.3	91.2	83.6	92.1	92.1
荧蒽	ND	114	114	111	115	111	107	112	112
芘	ND	102	101	98.1	102	98.5	95.0	99.4	99.4
苯并[a]蒽	ND	91.4	91.6	87.0	89.0	88.2	86.7	89.0	89.0
蒽	ND	88.5	89.1	84.0	86.3	87.2	83.9	86.5	86.5
苯并[b]荧蒽	ND	112	98.4	81.0	101	98.0	93.7	97.3	97.3
苯并[k]荧蒽	ND	82.7	81.5	77.4	80.1	80.9	76.7	79.9	79.9
苯并[a]芘	ND	88.0	89.1	85.7	85.9	87.5	84.7	86.8	86.8
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	92.4	93.1	90.8	93.1	92.2	92.2	92.3	92.3
二苯并[a,h]蒽	ND	93.0	93.0	91.9	93.4	92.6	93.4	92.9	92.9
苯并[g,h,i]芘	ND	74.9	83.7	76.0	83.6	92.1	90.2	83.4	83.4
2-氟联苯	替代物 1	188	189	183	187	184	182	186	92.8
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	194	196	194	199	195	193	195	97.6

附表 1-5-18 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	119	204	202	200	200	200	208	202	83.0
蒽	ND	79.9	78.3	77.8	75.7	75.3	84.4	78.6	78.6
苊	ND	94.1	92.2	91.9	88.8	89.4	89.6	91.0	91.0
芴	10.2	102	100	98.7	96.6	98.2	97.3	98.7	88.5
菲	28.3	117	114	113	113	113	113	114	85.7
蒽	ND	92.1	89.3	90.3	88.2	86.9	86.5	88.9	88.9
荧蒽	ND	93.2	90.1	89.8	90.3	89.2	92.7	90.9	90.9
芘	ND	91.5	88.4	88.2	88.9	87.2	91.4	89.3	89.3
苯并[a]蒽	ND	86.6	84.7	84.2	86.5	84.0	89.9	86.0	86.0
蒽	ND	89.1	87.1	86.9	86.9	86.2	87.7	87.3	87.3
苯并[b]荧蒽	ND	96.0	93.4	92.0	95.6	91.0	96.0	94.0	94.0
苯并[k]荧蒽	ND	96.9	93.4	93.2	96.9	93.4	97.4	95.2	95.2
苯并[a]芘	ND	90.6	87.7	87.4	90.5	86.8	91.3	89.1	89.1
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	85.7	82.9	80.8	83.4	82.7	82.6	83.0	83.0
二苯并[a,h]蒽	ND	84.5	81.8	81.8	83.2	81.9	82.5	82.6	82.6
苯并[g,h,i]芘	ND	83.6	81.7	83.7	82.1	83.8	82.4	82.9	82.9
2-氟联苯	替代物 1	174	175	171	166	170	167	170	85.2
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	184	187	183	184	186	191	186	92.9

附表 1-5-19 实际样品（工业废水）加标（1000 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试时间：2018年5月2日~11日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	195	1050	1021	1086	1069	1028	1057	1052	85.7
萘烯	ND	755	781	829	834	819	915	822	82.2
萘	ND	765	749	788	787	729	859	780	78.0
芴	71.3	943	876	918	937	974	1129	963	89.2
菲	387	1239	1244	1271	1321	1279	1507	1310	92.3
蒽	ND	867	820	855	873	912	949	879	87.9
荧蒽	ND	1041	956	1004	1028	1089	1208	1054	105
芘	112	1178	1033	1065	1168	1140	1309	1149	104
苯并[a]蒽	ND	1004	1022	1092	1087	1081	1158	1074	107
蒎	ND	802	826	887	889	895	969	878	87.8
苯并[b]荧蒽	ND	810	910	874	924	920	974	902	90.2
苯并[k]荧蒽	ND	770	897	825	860	878	919	858	85.8
苯并[a]芘	ND	995	1050	1084	1079	1095	1149	1075	108
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	890	1019	930	1080	960	859	956	95.6
二苯并[a,h]蒽	ND	974	1078	978	1135	1033	897	1016	102
苯并[g,h,i]芘	ND	1037	1042	931	1091	964	871	989	98.9
2-氟联苯	替代物 1	141	147	148	148	142	151	146	73.2
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	198	193	195	194	189	200	195	97.4

附表 1-5-20 实际样品（工业废水）加标（1000 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间：2018年5月9日~18日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	176	996	1015	1052	1061	1086	1087	1049	87.3
萘烯	ND	1002	956	980	952	910	927	955	95.5
萘	ND	840	838	861	841	802	814	833	83.3
芴	ND	1100	1113	1217	1103	1064	1158	1126	113
菲	208	1195	1268	1262	1214	1174	1291	1234	103
蒽	ND	915	911	937	917	878	858	903	90.3
荧蒽	ND	952	1072	1086	1039	1006	1037	1032	103
芘	102	902	1022	1036	989	956	987	967	86.5
苯并[a]蒽	ND	1185	1198	1199	1192	1130	1214	1186	119
蒎	ND	916	934	930	924	879	944	921	92.1
苯并[b]荧蒽	ND	916	913	935	940	878	795	896	89.6
苯并[k]荧蒽	ND	884	863	898	883	854	782	861	86.1
苯并[a]芘	ND	1052	1060	1105	1070	1035	1080	1067	107
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	902	1024	1061	822	873	934	936	93.6
二苯并[a,h]蒽	ND	957	987	969	871	938	999	953	95.3
苯并[g,h,i]芘	ND	931	978	935	829	888	821	897	89.7
2-氟联苯	替代物 1	184	158	184	184	162	162	172	86.2
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	209	190	189	213	182	193	196	98.0

附表 1-5-21 实际样品（工业废水）加标（1000 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间：2018年5月23日~30日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	257	1012	1011	949	990	1026	1236	1037	78.0
萘烯	ND	781	884	778	823	831	863	827	82.7
萘	ND	755	734	739	711	818	832	765	76.5
芴	26.7	750	910	856	915	1248	1144	970	94.3
菲	284	969	1117	1020	1092	1121	1394	1119	83.5
蒽	ND	884	836	813	792	813	872	835	83.5
荧蒽	ND	680	944	884	911	928	1063	902	90.2
芘	114	955	1016	1149	958	965	1045	1015	90.1
苯并[a]蒽	ND	906	921	790	892	910	986	901	90.1
蒽	ND	1034	1035	971	931	959	1050	997	99.7
苯并[b]荧蒽	ND	1002	909	833	893	910	994	923	92.3
苯并[k]荧蒽	ND	810	1026	842	1019	996	1041	956	95.6
苯并[a]芘	ND	948	874	830	811	843	913	870	87.0
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	779	762	729	756	825	913	794	79.4
二苯并[a,h]蒽	ND	863	820	836	872	938	1025	892	89.2
苯并[g,h,i]芘	ND	1121	904	990	933	1018	1098	1011	101
2-氟联苯	替代物 1	162	152	154	149	171	173	160	80.0
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	200	189	224	177	177	193	193	96.7

附表 1-5-22 实际样品（工业废水）加标（1000 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	160	1122	1079	1080	1152	1110	1145	1114	95.4
萘烯	ND	836	870	792	826	794	934	842	84.2
萘	ND	858	866	815	837	808	913	850	85.0
芴	27.1	893	905	898	915	894	952	910	88.3
菲	295	1228	1226	1193	1265	1233	1291	1239	94.4
蒽	ND	867	896	792	832	775	934	849	84.9
荧蒽	ND	906	878	844	911	925	1007	912	91.2
芘	127	962	918	896	958	966	1030	955	82.8
苯并[a]蒽	ND	1035	996	961	1001	969	1072	1006	101
蒽	ND	969	915	927	974	923	996	951	95.1
苯并[b]荧蒽	ND	991	920	1043	1058	1148	1199	1060	106
苯并[k]荧蒽	ND	965	900	932	990	939	842	928	92.8
苯并[a]芘	ND	849	1164	946	1001	1048	891	983	98.3
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	725	720	831	1031	836	755	816	81.6
二苯并[a,h]蒽	ND	802	777	837	1083	899	793	865	86.5
苯并[g,h,i]芘	ND	727	715	913	990	1050	821	869	86.9
2-氟联苯	替代物 1	158	152	150	155	149	157	154	76.8
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	195	182	188	200	198	199	193	96.7

附表 1-5-23 实际样品（工业废水）加标（1000 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间：2018年9月23日~28日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	167	923	920	889	921	937	948	923	75.6
蒽	ND	923	904	939	925	943	884	920	92.0
苊	ND	840	820	846	842	859	810	836	83.6
芴	12.9	1009	912	1001	1047	1056	1028	1009	99.6
菲	196	1166	1113	1129	1192	1195	1202	1166	97.0
蒽	ND	904	897	910	913	925	880	905	90.5
荧蒽	ND	983	974	1006	1092	1125	1066	1041	104
芘	108	898	904	929	942	834	915	904	79.6
苯并[a]蒽	ND	1151	1021	1091	1186	1227	1229	1151	115
蒽	ND	905	927	896	910	897	897	905	90.5
苯并[b]荧蒽	ND	803	672	741	860	848	893	803	80.3
苯并[k]荧蒽	ND	893	856	871	924	906	909	893	89.3
苯并[a]芘	ND	979	929	928	1017	1009	1014	979	97.9
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	832	707	763	905	884	897	831	83.1
二苯并[a,h]蒽	ND	740	664	662	781	781	810	740	74.0
苯并[g,h,i]芘	ND	888	810	839	950	922	919	888	88.8
2-氟联苯	替代物 1	168	169	165	168	168	168	168	83.8
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	159	164	159	157	158	158	159	79.6

附表 1-5-24 实际样品（工业废水）加标（1000 ng/L）测试数据（液液萃取法）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	540	1404	1476	1397	1413	1447	1416	1426	88.6
蒽	ND	843	843	863	844	872	862	855	85.5
苊	ND	855	767	807	794	799	795	803	80.3
芴	38.1	963	1036	955	999	1071	968	999	96.1
菲	319	1022	1095	1014	1058	1130	1027	1058	73.9
蒽	ND	802	826	807	814	828	815	815	81.5
荧蒽	ND	903	908	887	911	897	895	900	90.0
芘	96.3	874	862	847	863	856	854	859	76.3
苯并[a]蒽	ND	883	897	879	902	894	900	893	89.3
蒽	ND	908	911	897	912	911	907	908	90.8
苯并[b]荧蒽	ND	965	961	952	954	967	986	964	96.4
苯并[k]荧蒽	ND	970	973	972	950	996	976	973	97.3
苯并[a]芘	ND	912	911	901	913	919	927	914	91.4
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	904	892	867	877	892	912	891	89.1
二苯并[a,h]蒽	ND	873	882	854	856	876	886	871	87.1
苯并[g,h,i]芘	ND	917	912	922	929	941	957	930	93.0
2-氟联苯	替代物 1	147	144	146	144	149	147	146	73.0
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	185	184	182	187	189	189	186	92.9

附表 1-5-25 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试时间：2018年5月2日~11日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	21.8	28.7	27.4	27.9	28.1	28.1	28.1	28.0	62.3
萘烯	ND	10.9	10.6	9.19	9.28	9.11	9.45	9.75	97.5
萘	ND	9.64	9.01	7.9	7.95	8.54	9.15	8.7	87
芴	5.98	15.5	15.7	14.0	14.2	15.7	17.2	15.4	94.2
菲	11.0	20.3	19.4	17.8	17.4	18.3	18.2	18.5	75.6
蒽	ND	10.0	10.1	8.68	9.03	11.5	11.9	10.2	102
荧蒽	ND	11.0	11.9	10.4	10.4	9.78	9.94	10.6	106
芘	ND	10.9	10.4	9.23	10	11.6	11.2	10.5	105
苯并[a]蒽	ND	11.4	10.8	9.41	9.27	10.7	11.1	10.4	104
蒎	ND	8.07	7.67	6.36	6.13	8.14	8.24	7.44	74.4
苯并[b]荧蒽	ND	9.39	9.15	8.09	7.09	9.29	9.67	8.78	87.8
苯并[k]荧蒽	ND	9.22	8.81	7.53	6.95	8.55	8.97	8.34	83.4
苯并[a]芘	ND	10.2	9.57	8.21	8.95	10.1	9.84	9.48	94.8
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	9.32	9.81	9.79	9.18	10.7	10.2	9.82	98.2
二苯并[a,h]蒽	ND	9.25	9.45	9.63	9.55	8.24	8.79	9.15	91.5
苯并[g,h,i]花	ND	11.6	9.85	8.94	8.16	10.4	10.4	9.88	98.8
2-氟联苯	替代物 1	179	182	163	163	156	162	168	83.8
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	213	208	180	186	182	186	193	96.3

附表 1-5-26 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间：2018年5月9日~18日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	7.42	16.0	12.8	12.4	14.1	12.7	13.9	13.7	62.3
萘烯	ND	11.3	10.5	10.7	10.1	9.12	9.75	10.2	102
萘	ND	10.8	11.4	9.88	9.54	8.82	9.24	9.95	99.5
芴	ND	11.5	10.9	10.6	10.8	9.75	10.7	10.7	107
菲	7.45	16.4	14.4	14.3	15.3	13.7	15.2	14.9	74.2
蒽	ND	11.9	9.44	9.14	10.5	8.4	10.4	9.96	99.6
荧蒽	ND	10.7	8.77	8.70	10.7	9.62	10.9	9.90	99.0
芘	ND	11.5	9.66	9.57	11.4	10.2	11.0	10.6	106
苯并[a]蒽	ND	11.2	10.1	10.9	10.9	10	10.3	10.6	106
蒎	ND	9.16	8.21	8.49	8.37	8.19	8.64	8.51	85.1
苯并[b]荧蒽	ND	7.96	8.69	7.25	7.34	7.05	7.5	7.63	76.3
苯并[k]荧蒽	ND	8.03	8.39	7.49	7.08	7.14	7.25	7.56	75.6
苯并[a]芘	ND	9.88	10.1	11.9	8.95	10.8	11.6	10.5	105
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	8.91	9.64	8.57	8.68	8.3	9.01	8.85	88.5
二苯并[a,h]蒽	ND	7.45	7.37	7.03	7.04	6.67	7.46	7.17	71.7
苯并[g,h,i]花	ND	7.68	7.82	7.42	7.29	7.57	8.15	7.66	76.6
2-氟联苯	替代物 1	175	166	165	168	152	166	165	82.7
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	215	191	193	207	187	204	200	99.8

附表 1-5-27 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间：2018年5月23日~30日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	9.65	16.7	20.4	15.8	15.8	16.0	15.4	16.7	70.2
萘烯	ND	7.81	8.31	7.54	7.77	8.72	7.65	7.97	79.7
萘	ND	8.72	8.66	8.49	8.46	9.21	9.29	8.81	88.1
芴	ND	9.97	10.1	10.6	8.71	9.33	9.01	9.62	96.2
菲	23.9	31.6	33.0	30.3	29.8	30.3	30.6	30.9	70.2
蒽	ND	9.03	9.77	8.30	7.88	8.40	8.39	8.63	86.3
荧蒽	ND	11.0	11.5	9.50	8.11	9.65	9.53	9.87	98.7
芘	ND	9.78	10.1	9.22	9.39	9.70	8.78	9.49	94.9
苯并[a]蒽	ND	11.0	11.3	10.7	10.5	11.1	10.0	10.8	108
蒎	ND	10.4	11.0	9.88	10.0	10.2	9.66	10.2	102
苯并[b]荧蒽	ND	10.1	11.1	10.6	10.0	10.6	10.3	10.5	105
苯并[k]荧蒽	ND	9.30	9.79	8.50	9.54	9.81	8.49	9.24	92.4
苯并[a]芘	ND	9.10	9.54	8.24	8.91	8.25	9.01	8.84	88.4
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	10.1	11.1	10.4	9.12	9.32	8.99	9.85	98.50
二苯并[a,h]蒽	ND	8.90	8.34	8.28	7.69	7.84	7.31	8.06	80.60
苯并[g,h,i]芘	ND	9.12	10.0	9.54	9.14	9.33	8.69	9.31	93.1
2-氟联苯	替代物 1	162	163	173	169	178	163	168	84.1
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	211	205	205	203	204	196	204	102.0

附表 1-5-28 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	21.7	26.8	28.3	27.9	29.3	27.9	27.5	27.9	62.3
萘烯	ND	8.08	8.67	8.36	8.6	7.67	8.42	8.30	83.0
萘	ND	9.63	10.5	10.3	10.6	9.52	10.2	10.1	101
芴	4.57	11.2	12	11.6	12.4	11.1	11.5	11.6	70.3
菲	9.68	16.2	17.5	17.5	18.7	17.0	17.1	17.3	76.4
蒽	ND	7.83	8.71	8.59	9.61	7.74	8.38	8.48	84.8
荧蒽	ND	6.90	8.29	8.33	11.2	7.62	8.08	8.41	84.1
芘	ND	7.48	8.28	8.39	11.91	7.65	8.18	8.65	86.5
苯并[a]蒽	ND	11.3	12.9	13.0	11.2	11.9	13.5	12.3	123
蒎	ND	9.02	10.36	10.46	10.08	9.55	10.8	10.1	101
苯并[b]荧蒽	ND	9.06	9.99	9.76	9.87	8.95	8.8	9.40	94.0
苯并[k]荧蒽	ND	8.33	9.00	8.94	9.01	8.27	7.99	8.59	85.9
苯并[a]芘	ND	8.85	10.38	9.71	9.98	8.8	9.84	9.59	95.9
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	9.52	9.15	10.1	10.5	8.43	9.08	9.46	94.6
二苯并[a,h]蒽	ND	9.33	9.46	10.85	9.36	8.89	9.70	9.60	96.0
苯并[g,h,i]芘	ND	9.72	9.19	9.39	10.64	8.38	8.02	9.22	92.2
2-氟联苯	替代物 1	160	179	174	170	158	172	169	84.6
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	201	236	232	232	218	238	226	113

附表 1-5-29 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间：2018年9月23日~28日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	11.9	21.8	18.7	22.2	17.3	16.8	17.2	19.0	71.2
萘烯	ND	8.49	8.19	9.05	7.98	7.94	7.99	8.27	82.7
萘	ND	9.82	9.18	10.0	9.09	9.02	8.34	9.25	92.5
芴	2.46	12.5	11	11.6	10.4	10.9	10.6	11.2	87.4
菲	6.32	17.2	14.2	15.5	13.0	12.1	12.3	14.1	77.5
蒽	ND	9.99	9.59	10.4	9.25	11.4	10.1	10.1	101
荧蒽	ND	10.4	9.84	10.1	9.40	9.54	10.35	9.94	99.4
芘	ND	12.2	11.1	11.6	11.0	11.1	10.7	11.3	113
苯并[a]蒽	ND	13.0	12.4	12.8	12.2	12.0	12.1	12.4	124
蒎	ND	9.66	8.50	9.18	9.06	9.02	8.92	9.06	90.6
苯并[b]荧蒽	ND	8.34	7.93	8.07	8.09	7.70	8.26	8.06	80.6
苯并[k]荧蒽	ND	8.76	8.51	8.34	8.13	8.60	8.52	8.48	84.8
苯并[a]芘	ND	10.2	9.31	9.34	9.05	9.47	9.17	9.42	94.2
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	8.54	8.12	7.64	7.52	7.21	7.38	7.74	77.4
二苯并[a,h]蒽	ND	8.25	7.69	7.61	7.54	7.45	8.16	7.78	77.8
苯并[g,h,i]芘	ND	7.56	7.27	7.32	7.10	7.06	7.60	7.32	73.2
2-氟联苯	替代物 1	166	163	169	164	166	166	166	82.8
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	162	156	160	158	157	157	158	79.1

附表 1-5-30 实际样品（地表水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	—	—	—	—	—	—	—	—	—
萘烯	ND	9.88	9.80	9.89	10.0	9.57	10.2	9.88	98.8
萘	ND	9.77	9.53	9.66	10.2	9.19	10.0	9.72	97.2
芴	3.66	12.7	12.4	12.1	13.6	12.1	12.7	12.6	89.4
菲	11.9	20.9	20.5	19.9	21.3	18.9	21.2	20.4	85.4
蒽	ND	8.91	9.59	9.31	8.79	8.57	8.76	8.99	89.9
荧蒽	ND	9.87	9.80	9.15	9.58	8.87	9.48	9.46	94.6
芘	ND	10.9	11.9	9.3	9.67	8.97	9.70	10.1	101
苯并[a]蒽	ND	8.46	8.85	8.34	8.19	8.21	8.45	8.42	84.2
蒎	ND	8.36	8.28	8.11	7.89	7.96	8.23	8.14	81.4
苯并[b]荧蒽	ND	8.91	9.28	9.23	9.00	9.13	9.26	9.14	91.4
苯并[k]荧蒽	ND	9.22	9.33	9.08	9.07	9.16	9.19	9.18	91.8
苯并[a]芘	ND	8.55	8.86	8.70	8.44	8.6	8.60	8.63	86.3
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	7.68	7.98	7.87	7.55	7.87	7.82	7.80	78.0
二苯并[a,h]蒽	ND	7.52	8.00	7.87	7.49	7.73	7.68	7.72	77.2
苯并[g,h,i]芘	ND	7.8	8.14	7.87	7.59	7.85	7.91	7.86	78.6
2-氟联苯	替代物 1	155	155	155	157	150	160	155	77.6
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	184	186	183	185	180	186	184	92.0

附表 1-5-31 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试时间：2018年5月2日~11日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	22.9	28.9	30.7	26.7	29.9	29.2	30.1	29.2	63.4
萘烯	ND	10.1	10.9	11.0	10.4	10.6	10.3	10.5	105
萘	ND	10.2	10.5	10.1	10.5	10.5	10.5	10.4	104
芴	4.56	13.1	13.0	12.5	14.2	13.1	13.3	13.2	86.4
菲	12.5	19.7	20.1	18.7	22.6	19.4	20.4	20.2	76.6
蒽	ND	9.75	10.1	9.54	10.1	10.2	10.1	9.96	99.6
荧蒽	ND	10.9	10.8	11.2	11.5	10.9	11.0	11.0	110
芘	ND	8.74	8.78	8.63	9.23	8.34	8.62	8.72	87.2
苯并[a]蒽	ND	10.8	10.5	10.8	10.7	10.8	10.8	10.7	107
蒎	ND	8.79	8.42	9.36	8.56	8.30	7.93	8.56	85.6
苯并[b]荧蒽	ND	9.03	8.21	8.99	7.96	8.22	7.94	8.39	83.9
苯并[k]荧蒽	ND	7.62	7.76	8.16	7.75	7.47	7.60	7.73	77.3
苯并[a]芘	ND	8.52	8.38	8.38	8.54	8.23	8.67	8.45	84.5
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	8.82	7.28	9.31	7.12	7.51	7.52	7.93	79.3
二苯并[a,h]蒽	ND	7.23	6.93	8.11	6.76	6.90	7.04	7.16	71.6
苯并[g,h,i]芘	ND	6.91	6.90	7.01	6.38	7.00	6.47	6.78	67.8
2-氟联苯	替代物 1	151	153	153	152	155	153	153	76.5
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	179	182	178	180	180	184	180	90.2

附表 1-5-32 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间：2018年5月9日~18日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	8.36	18.3	19.2	14.7	17.3	16.8	14.3	16.8	83.9
萘烯	ND	10.1	10.0	10.6	10.9	10.1	11.1	10.5	105
萘	ND	10.4	10.7	10.7	11.0	10.1	10.8	10.6	106
芴	ND	9.51	9.25	9.11	9.24	9.34	8.67	9.19	91.9
菲	10.2	18.1	20.0	18.2	18.1	18.3	16.9	18.3	80.7
蒽	ND	11.2	10.7	10.9	10.9	10.9	11.4	11.0	110
荧蒽	ND	11.8	11.6	11.7	11.5	12.5	11.0	11.7	117
芘	ND	9.41	8.99	9.06	8.92	9.39	8.67	9.07	90.7
苯并[a]蒽	ND	11.4	11.4	10.6	10.6	10.6	11.0	10.9	109
蒎	ND	9.02	8.63	8.48	8.65	8.75	8.52	8.67	86.7
苯并[b]荧蒽	ND	8.51	8.41	8.34	8.20	8.72	8.15	8.39	83.9
苯并[k]荧蒽	ND	8.10	7.53	7.42	7.78	8.02	7.58	7.74	77.4
苯并[a]芘	ND	8.93	8.71	8.78	8.87	9.37	8.92	8.93	89.3
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	7.97	7.96	8.02	8.20	8.22	7.37	7.96	79.6
二苯并[a,h]蒽	ND	6.46	6.79	6.71	6.88	6.72	6.89	6.74	67.4
苯并[g,h,i]芘	ND	6.72	6.72	6.46	6.55	7.11	6.69	6.71	67.1
2-氟联苯	替代物 1	161	156	161	161	165	161	161	80.4
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	193	188	193	190	197	183	191	95.4

附表 1-5-33 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间：2018年5月23日~30日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	8.85	15.2	16.6	20.4	14.2	18.2	19.9	17.4	85.1
萘烯	ND	8.24	7.61	8.64	8.38	8.41	9.80	8.51	85.1
萘	ND	10.6	10.3	10.8	10.4	10.0	10.3	10.4	104
芴	ND	8.95	8.76	10.6	9.01	9.93	12.1	9.88	98.8
菲	23.9	30.3	30.2	32.2	30.6	31.3	32.3	31.1	72.4
蒽	ND	10.8	10.4	12.0	10.3	11.3	10.5	10.9	109
荧蒽	ND	9.65	9.30	11.9	10.3	11.7	11.2	10.7	107
芘	ND	8.71	8.43	10.3	9.07	8.95	12.5	9.66	96.6
苯并[a]蒽	ND	10.9	10.6	10.7	10.3	10.8	10.7	10.7	107
蒾	ND	8.88	8.45	9.08	8.95	9.31	9.58	9.04	90.4
苯并[b]荧蒽	ND	8.23	8.08	8.40	8.09	8.52	8.66	8.33	83.3
苯并[k]荧蒽	ND	7.09	7.30	7.09	6.82	7.99	8.49	7.46	74.6
苯并[a]芘	ND	8.80	8.57	9.43	8.75	9.38	9.67	9.10	91.0
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	7.50	7.47	8.20	7.81	8.16	8.60	7.96	79.6
二苯并[a,h]蒽	ND	6.83	7.01	6.79	6.60	6.91	7.20	6.89	68.9
苯并[g,h,i]芘	ND	6.66	6.94	7.03	6.55	6.57	7.13	6.81	68.1
2-氟联苯	替代物 1	158	159	163	164	166	174	164	82.0
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	182	185	196	190	194	205	192	96.0

附表 1-5-34 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	20.8	26.3	30.8	25.4	29.8	30.2	30.5	28.8	80.2
萘烯	ND	10.2	10.7	11.2	10.5	11.4	10.3	10.7	107
萘	ND	8.80	8.49	8.74	9.29	8.88	9.80	9.00	90.0
芴	5.77	13.4	13.4	13.9	14.3	14.2	15.1	14	82.3
菲	10.9	18.3	18.8	18.4	18.8	19.7	20.5	19.1	81.9
蒽	ND	10.9	10.4	10.5	10.8	11.8	11.7	11.0	110
荧蒽	ND	11.8	11.5	11.6	12.2	12.5	12.6	12.0	120
芘	ND	8.87	8.92	9.28	9.14	9.92	9.91	9.34	93.4
苯并[a]蒽	ND	10.7	10.3	10.4	10.1	10.3	10.5	10.4	104
蒾	ND	9.05	8.94	9.17	9.27	9.42	9.78	9.27	92.7
苯并[b]荧蒽	ND	8.53	8.78	8.55	8.69	8.78	9.48	8.80	88.0
苯并[k]荧蒽	ND	7.87	8.02	7.71	8.19	7.79	8.71	8.05	80.5
苯并[a]芘	ND	9.28	9.15	9.46	9.86	9.53	9.98	9.54	95.4
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	7.87	8.43	8.27	8.87	8.39	9.40	8.54	85.4
二苯并[a,h]蒽	ND	6.76	6.85	6.99	7.32	6.98	7.71	7.10	71.0
苯并[g,h,i]芘	ND	7.03	7.04	6.77	7.24	7.08	7.13	7.05	70.5
2-氟联苯	替代物 1	160	159	167	171	169	182	168	84.1
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	191	187	197	196	202	208	197	98.4

附表 1-5-35 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间：2018年9月23日~28日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	10.9	18.1	20.9	16.6	17.3	16.7	17.8	17.9	70.1
蒽	ND	9.66	10.9	10.0	9.88	10.2	10.5	10.2	102
茚	ND	8.31	9.21	8.17	8.16	8.75	8.75	8.56	85.6
芴	2.33	11.3	12.0	11.1	11.1	11.7	12.0	11.5	91.7
菲	7.98	15.4	16.2	15.0	14.7	15.6	15.6	15.4	74.3
蒽	ND	10.9	11.8	10.6	11.3	11.3	11.6	11.2	112
荧蒽	ND	10.3	11.8	10.8	11.2	11.0	11.2	11.0	110
芘	ND	8.67	9.77	8.92	8.93	8.71	8.59	8.93	89.3
苯并[a]蒽	ND	11.1	12.1	11.2	11.1	11.6	11.0	11.3	113
蒽	ND	10.1	10.2	10.6	10.9	10.9	10.1	10.5	105
苯并[b]荧蒽	ND	7.44	8.45	7.92	7.59	7.95	7.80	7.86	78.6
苯并[k]荧蒽	ND	7.34	8.43	7.24	7.28	7.84	7.24	7.56	75.6
苯并[a]芘	ND	10.4	11.5	9.96	9.85	10.5	10.1	10.4	104
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	7.36	7.56	6.97	6.76	6.90	6.73	7.05	70.5
二苯并[a,h]蒽	ND	7.58	7.61	7.05	7.15	6.75	7.43	7.26	72.6
苯并[g,h,i]芘	ND	6.44	6.54	6.66	6.35	6.75	6.47	6.53	65.3
2-氟联苯	替代物 1	158	170	157	159	163	168	163	81.3
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	180	196	183	183	184	185	185	92.5

附表 1-5-36 实际样品（海水）加标（10.0 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	—	—	—	—	—	—	—	—	—
蒽	ND	11.4	10.6	9.61	9.49	9.18	9.61	9.97	99.7
茚	ND	8.88	8.39	7.71	7.69	7.30	7.88	7.97	79.7
芴	4.22	14.3	13.6	12.4	12.5	11.8	12.6	12.9	86.8
菲	10.8	19.6	19.6	18.3	18.1	17.8	18.7	18.7	78.6
蒽	ND	11.7	11.1	10.4	9.08	8.81	10.7	10.3	103
荧蒽	ND	11.6	11.5	11.0	10.2	9.83	10.3	10.7	107
芘	ND	9.26	8.80	8.36	8.14	7.89	8.22	8.44	84.4
苯并[a]蒽	ND	10.8	10.6	10.2	9.59	10.0	9.96	10.2	102
蒽	ND	10.3	10.7	10.5	10.6	10.7	10.5	10.6	106
苯并[b]荧蒽	ND	13.8	12.6	11.4	8.12	7.60	7.73	10.2	102
苯并[k]荧蒽	ND	8.73	11.9	10.5	7.43	7.80	7.68	9.00	90.0
苯并[a]芘	ND	10.4	10.8	10.4	9.86	9.89	9.67	10.2	102
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	7.75	12.36	9.72	6.88	7.12	7.41	8.54	85.4
二苯并[a,h]蒽	ND	7.40	10.8	8.76	6.74	6.57	6.98	7.88	78.8
苯并[g,h,i]芘	ND	6.87	9.70	7.53	6.90	6.48	6.66	7.36	73.6
2-氟联苯	替代物 1	168	160	148	148	144	144	152	76.0
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	189	177	180	174	170	168	176	88.2

附表 1-5-37 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试时间：2018年5月2日~11日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	28.4	94.8	102	104	90.0	101	89.0	96.7	68.3
蒽	ND	87.6	95.0	98.7	89.8	98.3	89.3	93.1	93.1
苊	ND	67.8	73.1	77.2	68.6	75.3	67.6	71.6	71.6
芴	6.98	87.8	92.9	96.4	85.2	94.7	85.6	90.4	83.4
菲	14.3	92.6	92.8	100	88.4	100	87.9	93.7	79.4
蒽	ND	92.2	95	97.2	89.3	97.2	90.4	93.6	93.6
荧蒽	ND	108	106	110	106	107	107	107	107
芘	ND	102	101	102	98.8	101	101	101	101
苯并[a]蒽	ND	105	105	105	108	107	107	106	106
蒽	ND	84.1	86.3	86.1	87.7	83.3	85.2	85.4	85.4
苯并[b]荧蒽	ND	89.7	90.8	93.2	95.0	92.2	92.0	92.2	92.2
苯并[k]荧蒽	ND	89.8	91.5	91.7	90.2	89.3	91.3	90.6	90.6
苯并[a]芘	ND	96.7	98.5	100	101	100	100	99.4	99.4
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	101	101	99.2	102	95.4	92.7	98.6	98.6
二苯并[a,h]蒽	ND	86.3	86.9	85.6	87.3	81.5	79.7	84.6	84.6
苯并[g,h,i]芘	ND	75.8	76.6	76.8	78.0	71.6	77.0	76.0	76.0
2-氟联苯	替代物 1	144	158	159	147	157	146	152	75.8
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	165	168	170	171	169	174	169	84.7

附表 1-5-38 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试时间：2018年5月9日~18日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	6.99	79.5	77.6	73.2	72.7	73.8	72.2	74.8	67.8
蒽	ND	93.5	93.0	88.6	93.3	95.0	77.3	90.1	90.1
苊	ND	94.5	96.7	89.5	99.3	90.3	84.2	92.4	92.4
芴	ND	85.6	109	102	98.2	105	96.9	99.5	99.5
菲	9.36	88.8	89.4	99.8	104	116	85.6	97.4	88.0
蒽	ND	96.7	94.3	85.5	85.1	88.8	79.7	88.3	88.3
荧蒽	ND	104	102	108	123	115	115	111	111
芘	ND	84.6	84.2	90.7	89.7	94.9	76.2	86.7	86.7
苯并[a]蒽	ND	107	120	121	120	125	116	118	118
蒽	ND	73.6	72.0	70.6	73.2	75.3	64.7	71.6	71.6
苯并[b]荧蒽	ND	91.1	97.2	83.4	100	99.4	86.8	93.0	93.0
苯并[k]荧蒽	ND	79.3	79.4	75.9	73.4	73.9	67.5	74.9	74.9
苯并[a]芘	ND	79.3	80.7	89.2	85.1	81.9	72.6	81.4	81.4
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	70.3	87.9	81.9	93	85.6	92.9	85.3	85.3
二苯并[a,h]蒽	ND	71.7	93.2	83.2	93.7	88.6	96.0	87.7	87.7
苯并[g,h,i]芘	ND	97.2	84.0	70.8	84.4	94.1	90.3	86.8	86.8
2-氟联苯	替代物 1	143	136	131	136	135	148	138	69.1
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	161	163	154	161	166	175	163	81.7

附表 1-5-39 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试时间：2018年5月23日~30日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	10.9	80.8	85.2	85.4	87.3	77.7	89.4	84.3	73.4
蒽	ND	96.0	84.0	85.6	87.8	80.2	89.9	87.3	87.3
苊	ND	77.7	79.5	78.7	81.5	74.9	83.2	79.2	79.2
芴	ND	83.4	87.6	85.8	86.9	78.8	87	84.9	84.9
菲	22.0	102	107	103	103	95.3	103	102	80.0
蒽	ND	85.0	88.9	86.1	87.8	80.8	88.2	86.1	86.1
荧蒽	ND	96.5	96.2	92.7	94.7	89.8	94.6	94.1	94.1
芘	ND	88.6	88.4	86.9	88.1	82.4	86.6	86.8	86.8
苯并[a]蒽	ND	101	103	99.3	103	96.9	104	101	101
蒽	ND	93.4	93.6	90.1	92.5	86.8	94.6	91.8	91.8
苯并[b]荧蒽	ND	107	102	103	108	100	111	105	105
苯并[k]荧蒽	ND	101	99.3	98.1	106	95.8	105	101	101
苯并[a]芘	ND	91.1	90.2	88.9	94.7	84.8	92.4	90.4	90.4
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	97.9	96.0	96.9	95.2	94.1	98.4	96.4	96.4
二苯并[a,h]蒽	ND	98.5	90.2	93.1	96.8	90.9	90.1	93.3	93.3
苯并[g,h,i]芘	ND	92.5	97.4	93.9	107	92.3	104	97.8	97.8
2-氟联苯	替代物 1	134	145	131	154	142	154	143	71.6
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	180	174	171	182	168	180	176	87.9

附表 1-5-40 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：辽宁省辽阳生态环境监测中心

测试时间：2018年5月30日~6月4日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	32.6	99.3	112	111	99.1	90.7	98.0	102	69.4
蒽	ND	70.5	79.5	79.0	72.4	66.4	72.3	72.3	72.3
苊	ND	76.5	84.9	82.8	77.8	69.7	76.3	76.9	76.9
芴	6.66	79.4	87.9	87	79.2	71.9	79.7	80.8	74.1
菲	9.33	83.3	98.9	98.3	85.9	79.0	86.4	88.6	79.3
蒽	ND	77.5	83.5	83.3	75.8	69.5	75.7	76.4	76.4
荧蒽	ND	79.4	83.4	85.1	80.8	75.7	81.7	83.9	83.9
芘	ND	82.5	86.7	88.0	84.8	79.2	85.7	87.4	87.4
苯并[a]蒽	ND	101	113	114	112	102	112	113	113
蒽	ND	81.9	91.9	92.1	91.2	82.7	90.9	91.4	91.4
苯并[b]荧蒽	ND	104	122	110	116	92.0	123	113	113
苯并[k]荧蒽	ND	64.5	76.8	69.0	72.6	67.6	77.3	81.3	81.3
苯并[a]芘	ND	74.4	81.6	83.2	83.8	74.1	89.3	84.1	84.1
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	83.6	85.7	93.9	92.5	82.8	90.8	91.2	91.2
二苯并[a,h]蒽	ND	68.6	83.7	77.2	76.0	67.7	74.8	75.3	75.3
苯并[g,h,i]芘	ND	71.5	79.3	77.3	70.0	76.6	75.7	75.1	75.1
2-氟联苯	替代物 1	139	155	152	143	129	142	144	71.8
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	173	187	190	192	175	192	185	92.4

附表 1-5-41 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：吉林省吉林生态环境监测中心

测试时间：2018年9月23日~28日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	10.9	90.1	95.5	103	88.6	92.2	96.2	94.3	83.4
蒽	ND	92.4	94.0	99.1	89.3	90.3	92.3	92.9	92.9
苊	ND	81.1	80.7	86.2	76.1	78.7	79.2	80.4	80.4
芴	3.39	88.9	91.9	99.2	86.7	89.4	95.1	91.9	88.5
菲	9.10	90.3	93.4	98.3	89.0	89.7	110	95.1	86.0
蒽	ND	95.0	95.3	101	92.3	92.5	97.4	95.6	95.6
荧蒽	ND	107	104	108	100	98.4	107	104	104
芘	ND	99.5	99.5	103	96.1	92.8	95.1	97.6	97.6
苯并[a]蒽	ND	110	114	115	109	109	116	112	112
蒽	ND	89.6	90.3	90.2	83.1	83.5	85.2	87	87.0
苯并[b]荧蒽	ND	81.8	82.3	82.8	78.3	79.0	79.7	80.6	80.6
苯并[k]荧蒽	ND	102.9	92.4	94.0	85.6	90.2	92.3	92.9	92.9
苯并[a]芘	ND	93.8	92.8	93.6	88.1	92.8	93.1	92.4	92.4
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	81.4	78.5	77.5	72.4	72.8	76.0	76.4	76.4
二苯并[a,h]蒽	ND	91.2	90.4	86.1	84.0	83.6	87.3	87.1	87.1
苯并[g,h,i]芘	ND	80.2	78.2	77.8	74.4	74.3	75.5	76.7	76.7
2-氟联苯	替代物 1	168	175	184	167	168	175	173	86.4
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	167	168	167	159	155	164	163	81.7

附表 1-5-42 实际样品（生活污水）加标（100 ng/L）测试数据（固相萃取法）

验证单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

测试时间：2018年10月29日~11月8日

化合物名称	样品浓度 $x_i$ (ng/L)	加标测定结果 $y_i$ (ng/L)						加标样品均值 $\bar{y}_i$ (ng/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6		
萘	47.9	129	131	122	123	116	120	123	75.1
蒽	ND	75.9	80.1	73.0	73.8	70.7	73.7	74.6	74.6
苊	ND	77.0	81.8	73.3	74.1	70.7	74.2	75.2	75.2
芴	4.88	88.9	89.2	82.4	82.8	79.9	81.1	84.1	79.2
菲	14.9	105	104	95.7	95.8	92.1	93.6	97.8	82.9
蒽	ND	83.3	82.7	77.7	76.7	75.7	76.5	78.8	78.8
荧蒽	ND	91.1	89.0	85.8	82.6	83.6	84.2	86.0	86.0
芘	ND	90.4	88.1	85.2	81.8	83	83.9	85.4	85.4
苯并[a]蒽	ND	88.1	85.7	84.8	80.1	81.6	83.6	84.0	84.0
蒽	ND	86.2	85.4	83.7	77.7	80.8	82.2	82.7	82.7
苯并[b]荧蒽	ND	91.2	88.9	86.2	82.9	84.8	85.3	86.6	86.6
苯并[k]荧蒽	ND	91.2	86.1	83.9	82.2	81.1	83.4	84.7	84.7
苯并[a]芘	ND	80.6	79	78.4	74.8	75.7	75.2	77.3	77.3
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	77.4	78.3	74.7	73.6	73.1	81.5	76.4	76.4
二苯并[a,h]蒽	ND	88.7	92.1	86.3	86.9	84.6	80.9	86.6	86.6
苯并[g,h,i]芘	ND	76.1	76.7	74.0	73.1	71.7	79.6	75.2	75.2
2-氟联苯	替代物 1	142	151	137	140	133	138	140	70.1
对三联苯-d <sub>14</sub>	替代物 2	191	185	185	176	181	182	183	91.6

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 2-1-1 方法检出限、测定下限汇总表（液液萃取法空白计算结果）

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法检出限	方法测定下限
		检出限	测定下限		
萘	1	3.0	12.0	11	44
	2	1.5	6.0		
	3	11	44		
	4	6.3	25.2		
	5	7.9	31.6		
	6	—	—		
芴	1	6.0	24.0	6.0	24.0
	2	—	—		
	3	1.5	6.0		
	4	5.1	20.4		
	5	3.5	14.0		
	6	6.0	24.0		
菲	1	16.4	65.6	19	76
	2	4.1	16.4		
	3	7.6	30.4		
	4	15.8	63.2		
	5	6.3	25.2		
	6	18.6	74.4		

附表 2-1-2 方法检出限、测定下限汇总表（液液萃取法空白加标 10.0ng/L 结果）

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法检出限	方法测定下限
		检出限	测定下限		
萘烯	1	1.4	5.6	2.4	9.6
	2	1.5	6.0		
	3	1.2	4.8		
	4	0.7	2.8		
	5	2.4	9.6		
	6	0.7	2.8		
芴	1	1.4	5.6	2.8	11.2
	2	1.6	6.4		
	3	2.8	11.2		
	4	0.8	3.2		
	5	1.2	4.8		
	6	0.5	2.0		
芴	1	2.2	8.8	4.8	19.2
	2	1.5	6.0		
	3	2.5	10.0		
	4	2.2	8.8		

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法 检出限	方法 测定下限
		检出限	测定下限		
	5	4.8	19.2		
	6	0.9	3.6		
蒽	1	1.7	6.8	2.4	9.6
	2	1.8	7.2		
	3	1.4	5.6		
	4	1.1	4.4		
	5	2.4	9.6		
	6	0.7	2.8		
荧蒽	1	2.1	8.4	2.8	11.2
	2	1.5	6.0		
	3	2.8	11.2		
	4	2.2	8.8		
	5	2.5	10.0		
	6	0.7	2.8		
芘	1	2.1	8.4	2.1	8.4
	2	1.5	6.0		
	3	1.9	7.6		
	4	1.1	4.4		
	5	2.1	8.4		
	6	0.7	2.8		
苯并[a]蒽	1	2.8	11.2	2.8	11.2
	2	1.5	6.0		
	3	2.6	10.4		
	4	0.8	3.2		
	5	1.4	5.6		
	6	0.6	2.4		
蒽	1	1.9	7.6	2.9	11.6
	2	1.1	4.4		
	3	2.9	11.6		
	4	0.8	3.2		
	5	1.4	5.6		
	6	0.9	3.6		
苯并[b]荧蒽	1	1.4	5.6	3.6	14.4
	2	1.6	6.4		
	3	2.7	10.8		
	4	3.6	14.4		
	5	1.7	6.8		
	6	1.0	4.0		
苯并[k]荧蒽	1	1.8	7.2	1.8	7.2
	2	0.6	2.4		
	3	1.5	6.0		
	4	1.8	7.2		
	5	1.3	5.2		
	6	1.1	4.4		
苯并[a]芘	1	2.5	10.0	2.5	10.0

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法 检出限	方法 测定下限
		检出限	测定下限		
	2	1.1	4.4		
	3	1.8	7.2		
	4	1.8	7.2		
	5	1.5	6.0		
	6	0.6	2.4		
茚并[1,2,3- <i>cd</i> ]芘	1	3.8	15.2	3.8	15.2
	2	0.8	3.2		
	3	1.7	6.8		
	4	3.6	14.4		
	5	2.0	8.0		
	6	1.2	4.8		
二苯并[ <i>a,h</i> ]蒽	1	3.8	15.2	3.8	15.2
	2	2.0	8.0		
	3	1.8	7.2		
	4	1.9	7.6		
	5	1.4	5.6		
	6	0.6	2.4		
苯并[ <i>g,h,i</i> ]芘	1	3.2	12.8	3.7	14.8
	2	1.8	7.2		
	3	2.2	8.8		
	4	3.7	14.8		
	5	1.7	6.8		
	6	1.1	4.4		

附表 2-1-3 方法检出限、测定下限汇总表（液液萃取法空白加标 1.0ng/L 计算结果）

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法检出限	方法测定下限
		检出限	测定下限		
苯并[ <i>a</i> ]芘	1	0.3	1.2	0.4	1.6
	2	0.2	0.8		
	3	0.3	1.2		
	4	0.4	1.6		
	5	0.3	1.2		
	6	0.2	1.6		

附表 2-1-4 方法检出限、测定下限汇总表（固相萃取法空白计算结果）

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法 检出限	方法 测定下限
		检出限	测定下限		
萘	1	19.5	78.0	20	80
	2	3.8	3.8		
	3	7.3	29.2		
	4	16.1	64.4		
	5	1.9	7.6		
	6	8.5	34.0		
芴	1	1.9	7.6	6.3	25.2
	2	—	—		
	3	6.3	25.2		
	4	1.5	6.0		
	5	0.5	2.0		
	6	0.7	2.8		
菲	1	3.5	14.0	12	48
	2	3.8	3.8		
	3	11.1	44.4		
	4	2.6	10.4		
	5	1.3	5.2		
	6	2.2	8.8		

附表2-1-5 方法检出限、测定下限汇总表（固相萃取法空白加标10.0ng/L结果）

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法 检出限	方法 测定下限
		检出限	测定下限		
萘烯	1	1.0	4.0	3.0	12.0
	2	1.2	4.8		
	3	3.0	12.0		
	4	1.7	6.8		
	5	1.6	6.4		
	6	0.6	2.4		
芴	1	1.1	4.4	2.9	11.6
	2	1.7	6.8		
	3	2.9	11.6		
	4	2.1	8.4		
	5	1.0	4.0		
	6	1.0	4.0		
芴	1	2.6	10.4	3.8	15.2
	2	1.9	7.6		
	3	3.8	15.2		
	4	3.4	13.6		
	5	1.6	6.4		
	6	1.6	6.4		
蒽	1	2.0	8.0	2.2	8.8
	2	0.6	2.4		

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法 检出限	方法 测定下限
		检出限	测定下限		
	3	1.5	6.0		
	4	2.2	8.8		
	5	1.0	4.0		
	6	0.7	2.8		
荧蒽	1	3.2	12.8	3.2	12.8
	2	1.5	6.0		
	3	2.6	10.4		
	4	1.9	7.6		
	5	1.5	6.0		
	6	1.2	4.8		
芘	1	3.2	12.8	3.2	12.8
	2	1.7	6.8		
	3	2.9	11.6		
	4	1.9	7.6		
	5	1.4	5.6		
	6	1.3	5.2		
苯并[a]蒽	1	1.1	4.4	2.4	9.6
	2	2.2	8.8		
	3	2.4	9.6		
	4	1.5	6.0		
	5	1.4	5.6		
	6	0.7	2.8		
蒽	1	1.8	7.2	4.4	17.6
	2	1.7	6.8		
	3	2.1	8.4		
	4	4.4	17.6		
	5	0.9	3.6		
	6	0.6	2.4		
苯并[b]荧蒽	1	1.9	7.6	2.6	10.4
	2	1.4	5.6		
	3	1.9	7.6		
	4	2.6	10.4		
	5	1.0	4.0		
	6	0.9	3.6		
苯并[k]荧蒽	1	1.6	6.4	4.1	16.4
	2	1.0	4.0		
	3	1.4	5.6		
	4	4.1	16.4		
	5	1.3	5.2		
	6	0.8	3.2		
苯并[a]芘	1	1.2	4.8	2.9	11.6
	2	1.8	7.2		
	3	2.3	9.2		
	4	2.9	11.6		
	5	1.9	7.6		

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法 检出限	方法 测定下限
		检出限	测定下限		
	6	0.7	2.8		
茚并[1,2,3- <i>cd</i> ]芘	1	2.3	9.2	2.4	9.6
	2	2.4	9.6		
	3	2.1	8.4		
	4	2.2	8.8		
	5	1.2	4.8		
	6	1.1	4.4		
二苯并[ <i>a,h</i> ]蒽	1	1.6	6.4	3.1	12.4
	2	1.8	7.2		
	3	1.7	6.8		
	4	3.1	12.4		
	5	1.2	4.8		
	6	1.2	4.8		
苯并[ <i>g,h,i</i> ]芘	1	2.0	8.0	4.1	16.4
	2	1.5	6.0		
	3	1.2	4.8		
	4	4.1	16.4		
	5	1.4	5.6		
	6	0.9	3.6		

附表 2-1-6 方法检出限、测定下限汇总表（固相萃取法空白加标 1.0ng/L 计算结果）

化合物名称	实验室编号	各实验室测定结果 (ng/L)		方法检出限	方法测定下限
		检出限	测定下限		
苯并[ <i>a</i> ]芘	1	0.4	1.6	0.4	1.6
	2	0.3	1.2		
	3	0.2	0.8		
	4	0.4	1.6		
	5	0.2	0.8		
	6	0.3	1.2		

附表2-1-7 方法检出限和测定下限最终结果（液液萃取法）（单位：ng/L）

序号	化合物名称	空白取样体积 1.0 L, 定容体积 1.0 ml		空白加标 10.0 ng/L, 取样体积 1.0 L, 定容体积 1.0 ml		空白加标 1.0 ng/L, 取样体积 2.0 L, 定容体积 0.2 ml	
		方法检出限	方法测定下限	方法检出限	方法测定下限	方法检出限	方法测定下限
1	萘	11	44	—	—	—	—
2	萘烯	—	—	2.4	9.6	—	—
3	萘	—	—	2.8	11.2	—	—
4	芴	6.0	24.0	4.8	19.2	—	—
5	菲	19	76	—	—	—	—
6	蒽	—	—	2.4	9.6	—	—
7	荧蒽	—	—	2.8	11.2	—	—
8	芘	—	—	2.1	8.4	—	—
9	苯并[a]蒽	—	—	2.8	11.2	—	—
10	蒾	—	—	2.9	11.6	—	—
11	苯并[b]荧蒽	—	—	3.6	14.4	—	—
12	苯并[k]荧蒽	—	—	1.8	7.2	—	—
13	苯并[a]芘	—	—	2.5	10.0	0.4	1.6
14	茚并[1,2,3-cd]芘	—	—	3.8	15.2	—	—
15	二苯并[a,h]蒽	—	—	3.8	15.2	—	—
16	苯并[g,h,i]花	—	—	3.7	14.8	—	—

附表 2-1-8 方法检出限和测定下限最终结果（固相萃取法）（单位：ng/L）

序号	化合物名称	空白取样体积 1.0 L, 定容体积 1.0 ml		空白加标 10.0 ng/L, 取样体积 1.0 L, 定容体积 1.0 ml		空白加标 1.0 ng/L, 取样体积 2.0 L, 定容体积 0.2 ml	
		方法检出限	方法测定下限	方法检出限	方法测定下限	方法检出限	方法测定下限
1	萘	20	80	—	—	—	—
2	萘烯	—	—	3.0	12.0	—	—
3	萘	—	—	2.9	11.6	—	—
4	芴	6.3	25.2	3.8	15.2	—	—
5	菲	12	48	—	—	—	—
6	蒽	—	—	2.2	8.8	—	—
7	荧蒽	—	—	3.2	12.8	—	—
8	芘	—	—	3.2	12.8	—	—
9	苯并[a]蒽	—	—	2.4	9.6	—	—

序号	化合物名称	空白取样体积 1.0 L, 定容体积 1.0 ml		空白加标 10.0 ng/L, 取样体积 1.0 L, 定容体积 1.0 ml		空白加标 1.0 ng/L, 取样体积 2.0 L, 定容体积 0.2 ml	
		方法检出限	方法测定下限	方法检出限	方法测定下限	方法检出限	方法测定下限
10	蒎	—	—	4.4	17.6	—	—
11	苯并[b]荧蒹	—	—	2.6	10.4	—	—
12	苯并[k]荧蒹	—	—	4.1	16.4	—	—
13	苯并[a]芘	—	—	2.9	11.6	0.4	1.6
14	茚并[1,2,3-cd]芘	—	—	2.4	9.6	—	—
15	二苯并[a,h]蒽	—	—	3.2	12.4	—	—
16	苯并[g,h,i]芘	—	—	4.1	16.4	—	—

结论：空白样品和空白加标样品，按照样品前处理所述方法进行提取、净化、浓缩和分析，计算七次（ $n=7$ ）平行测定的标准偏差（ $S$ ），按公式（1）计算方法检出量（ $MDL$ ），计算方法的检出限和测定下限。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)}\times S \quad (1)$$

式中： $t$ ——自由度为  $n-1$ ，置信度为 0.99 时的  $t$  分布（单侧），当  $n=7$  时， $t_{(n-1,0.99)}$  为 3.143。

液液萃取法：按照样品分析的全部步骤萘、苊、菲采用空白样品进行检出限的计算，结果分别为 11 ng/L、6.0 ng/L 和 19 ng/L，测定下限为 44 ng/L、24.0 ng/L 和 76 ng/L；除萘、菲外的 14 种多环芳烃类化合物采用空白加标 10.0 ng/L 的样品进行检出限的计算，结果为 1.8 ng/L~4.8 ng/L，测定下限为 7.2 ng/L~19.2 ng/L；苯并[a]芘采用空白加标 1.0 ng/L 的样品进行检出限的计算，结果为 0.4 ng/L，测定下限为 1.6 ng/L；

固相萃取法：按照样品分析的全部步骤萘、苊、菲采用空白样品进行检出限的计算，结果分别为 20 ng/L、6.3 ng/L 和 112 ng/L，测定下限为 80 ng/L、25.2 ng/L 和 48 ng/L；除萘、菲外的 14 种多环芳烃类化合物采用空白加标 10.0 ng/L 的样品进行检出限的计算，结果为 2.2 ng/L~4.4 ng/L，测定下限为 8.8 ng/L~17.6 ng/L；苯并[a]芘采用空白加标 1.0 ng/L 的样品进行检出限的计算，结果为 0.4 ng/L，测定下限为 1.6 ng/L。

## 2.2 方法精密度数据汇总

附表 2-2-1 方法精密度数据汇总表（空白加标液液萃取法）

化合物名称	萘 (ng/L)								
	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	24.1	2.5	11	161	7.3	4.5	439	23	5.2
2	30.2	0.9	3.0	200	11	5.6	502	13	2.6
3	26.3	2.2	8.5	183	3.5	1.9	435	9.4	2.1
4	20.2	0.71	3.5	181	3.9	2.2	429	8.0	1.9
5	18.4	1.4	7.3	183	3.4	1.9	418	4.4	1.1
6	—	—	—	—	—	—	555	15	2.6
$\bar{x}$	23.8			182			463		
$S'$	4.7			14			54		

RSD' (%)	20			7.6			12		
重复性限 $r$	4.8			18.3			37.8		
再现性限 $R$	13.9			42.2			155		
化合物名称	芫烯 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	19.0	0.92	4.8	188	8.0	4.2	436	25	5.8
2	19.7	0.93	4.7	192	9.4	4.9	503	6.1	1.2
3	17.6	0.52	2.9	164	6.6	4.0	434	6.9	1.6
4	17.4	0.71	4.1	167	7.1	4.3	455	23	5.0
5	19.8	0.60	3.1	176	9.7	5.5	473	13	2.7
6	18.4	0.40	2.2	156	5.6	3.6	400	17	4.1
$\bar{x}$	18.7			174			450		
$S'$	1.0			14.1			35.5		
RSD' (%)	5.5			8.1			7.9		
重复性限 $r$	2.0			22.0			46.8		
再现性限 $R$	3.4			44.4			108		
化合物名称	芫 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	17.6	0.92	5.2	151	6.2	4.1	391	21	5.4
2	19.8	0.96	4.9	192	6.3	3.3	500	4.5	0.89
3	19.2	0.72	3.8	169	3.3	1.9	423	5.2	1.2
4	17.5	0.33	1.9	171	2.2	1.3	421	7.2	1.7
5	19.3	0.29	1.5	190	2.5	1.3	463	6.7	1.4
6	18.1	0.32	1.8	190	4.0	2.1	456	13	2.8
$\bar{x}$	18.6			177			442		
$S'$	1.0			16.4			38.5		
RSD' (%)	5.2			9.2			8.7		
重复性限 $r$	1.8			12.3			31.2		
再现性限 $R$	3.2			47.2			111		
化合物名称	芫 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	25.0	1.8	7.1	183	8.8	4.8	419	20	4.8
2	20.8	0.55	2.6	201	2.8	1.4	502	6.8	1.4
3	22.9	0.5	2.2	186	4.0	2.1	463	7.5	1.6
4	21.5	0.46	2.1	173	2.4	1.4	422	7.1	1.7
5	19.5	1.2	6.3	189	5.6	3.0	480	11	2.3
6	21.9	0.48	2.2	190	3.9	2.1	450	14	3.2
$\bar{x}$	21.9			187			456		
$S'$	1.9			9.2			33		

RSD' (%)	8.6			4.9			7.1		
重复性限 $r$	2.7			14.2			33.7		
再现性限 $R$	5.8			28.8			96.2		
化合物名称	菲 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	43.9	2.2	5.0	188	5.5	3.0	437	21	4.8
2	28.3	0.62	2.2	207	4.5	2.2	501	6.9	1.4
3	38.9	1.1	2.8	200	4.5	2.2	463	11	2.3
4	32.8	1.3	4.1	186	3.2	1.7	431	8.4	2.0
5	20.7	0.84	4.1	185	3.2	1.7	451	8.7	1.9
6	39.4	0.76	1.9	197	3.5	1.8	454	13	2.8
$\bar{x}$	34.0			194			456		
$S'$	8.5			8.9			25		
RSD' (%)	25			4.6			5.4		
重复性限 $r$	3.5			11.6			34.8		
再现性限 $R$	24.0			27.1			76.5		
化合物名称	蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	18.3	0.83	4.6	187	6.2	3.3	401	22	5.5
2	19.7	0.87	4.4	200	2.1	1.1	499	4.1	0.82
3	16.9	0.62	3.7	179	3.6	2.0	453	11	2.5
4	17.3	0.22	1.3	153	2.0	2.6	483	18.8	3.9
5	17.8	0.49	2.8	194	8.1	4.2	499	7.2	1.5
6	17.7	0.17	1.0	180	3.7	2.1	434	11	2.6
$\bar{x}$	17.9			182			462		
$S'$	1.0			16.6			39.4		
RSD' (%)	5.5			9.1			8.5		
重复性限 $r$	1.7			13.4			39.0		
再现性限 $R$	3.1			48.0			116		
化合物名称	荧蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	20.8	1.5	7.1	195	6.7	3.5	446	22	5.0
2	19.4	1.6	8.0	197	1.7	0.88	503	8.4	1.7
3	16.7	0.65	3.9	182	2.7	1.5	464	16	3.5
4	16.0	0.38	2.4	166	2.5	1.5	409	7.5	1.8
5	19.7	0.45	2.3	229	19	8.3	498	16	3.3
6	17.5	0.24	1.4	186	3.0	1.6	455	12	2.7
$\bar{x}$	18.4			192			463		
$S'$	1.9			21.1			34.8		

RSD' (%)	10			11			7.5		
重复性限 $r$	2.7			23.7			41.1		
再现性限 $R$	5.8			62.9			104		
化合物名称	芘 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	19.4	1.0	5.3	189	6.8	3.6	413	21	5.0
2	20.9	0.92	4.4	195	4.5	2.3	499	8.0	1.6
3	17.4	1.0	5.6	175	4.4	2.5	418	8.7	2.1
4	16.9	0.38	2.3	163	2.6	1.6	404	11	2.6
5	18.8	0.32	1.7	178	17	9.5	420	42	10
6	17.5	0.43	2.5	184	2.5	1.4	445	13	2.9
$\bar{x}$	18.5			181			433		
$S'$	1.5			11.3			35.0		
RSD' (%)	8.2			6.2			8.1		
重复性限 $r$	2.1			22.3			58.8		
再现性限 $R$	4.6			37.6			112		
化合物名称	苯并[a]蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	19.3	1.0	5.3	219	8.6	4.0	466	26	5.6
2	20.9	2.0	9.6	199	6.6	3.3	499	3.5	0.70
3	17.3	1.2	6.6	182	5.2	2.9	468	12	2.5
4	22.5	0.39	1.7	162	1.6	1.0	435	11	2.5
5	20.4	0.17	0.82	186	5.3	2.8	471	16	3.3
6	18.4	0.21	1.1	181	0.72	0.40	438	11	2.5
$\bar{x}$	19.8			188			463		
$S'$	1.9			19.2			23.7		
RSD' (%)	9.4			10			5.1		
重复性限 $r$	2.9			15.1			41.4		
再现性限 $R$	5.9			55.6			76.3		
化合物名称	蒎 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	16.6	0.99	5.9	186	6.4	3.4	443	24	5.3
2	20.4	0.64	3.1	199	3.1	1.5	504	12	2.3
3	17.0	0.56	3.3	188	5.3	2.8	456	7.7	1.7
4	17.9	0.39	2.2	178	2.6	1.5	430	11	2.5
5	16.3	0.15	0.93	176	3.7	2.1	428	9.4	2.2
6	18.3	0.28	1.5	182	1.1	0.60	437	12	2.8
$\bar{x}$	17.8			185			450		
$S'$	1.5			8.3			28.5		

RSD' (%)	8.5			4.5			6.3		
重复性限 $r$	1.6			11.4			38.0		
再现性限 $R$	4.5			25.5			86.9		
化合物名称	苯并[b]荧蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	17.5	1.0	5.7	208	3.5	1.7	453	33	7.2
2	20.0	1.0	5.0	201	6.0	3.0	497	14	2.8
3	16.9	1.5	8.8	187	5.3	2.8	496	20	4.1
4	19.4	1.5	7.5	208	12	5.6	424	36	8.5
5	15.7	0.22	1.4	198	16	8.3	499	25	5.1
6	19.2	0.34	1.8	198	3.1	1.6	480	13	2.7
$\bar{x}$	18.1			200			475		
$S'$	1.7			7.8			30.4		
RSD' (%)	9.2			3.9			6.4		
重复性限 $r$	2.9			25.3			70.1		
再现性限 $R$	5.4			31.9			106		
化合物名称	苯并[k]荧蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	16.2	0.62	3.8	221	6.9	3.1	431	30	7.0
2	20.2	0.35	1.8	201	2.9	1.5	505	4.9	1.0
3	16.0	0.6	3.5	209	6.5	3.1	544	22	4.0
4	19.4	0.98	5.0	208	8.2	4.0	440	20	4.7
5	15.8	0.77	4.9	183	3.6	1.9	504	11	2.1
6	19.9	0.37	1.9	197	2.3	1.2	478	13	2.8
$\bar{x}$	17.9			203			484		
$S'$	2.1			12.8			43.0		
RSD' (%)	12			6.3			8.9		
重复性限 $r$	1.8			15.5			52.5		
再现性限 $R$	6.2			38.6			130		
化合物名称	苯并[a]芘 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	17.6	0.94	5.4	219	6.2	2.8	436	31	7.0
2	20.0	0.58	2.9	201	3.6	1.8	502	6.5	1.3
3	17.9	1.7	9.2	180	8.2	4.5	541	45	8.4
4	19.2	1.5	8.0	179	2.9	1.6	471	14	2.9
5	18.9	0.67	3.5	183	4.1	2.2	494	13	2.6
6	18.2	0.26	1.4	189	1.3	0.68	457	12	2.7
$\bar{x}$	18.6			192			484		
$S'$	0.9			15.6			37.1		

RSD' (%)	4.8			8.1			7.7		
重复性限 $r$	3.0			13.7			67.9		
再现性限 $R$	3.7			45.4			121		
化合物名称	茚并[1,2,3- <i>cd</i> ]芘 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	16.2	1.7	11	215	3.3	1.6	425	45	11
2	20.5	0.82	4.0	199	5.1	2.6	501	8.0	1.6
3	17.6	2.5	14	162	7.9	4.9	526	33	6.2
4	18.4	0.64	3.5	189	5.1	2.7	450	30	6.7
5	17.0	0.59	3.5	171	10	6.0	456	24	5.3
6	16.9	0.48	2.9	177	3.6	2.1	438	12	2.8
$\bar{x}$	17.8			186			466		
$S'$	1.5			19.6			39.1		
RSD' (%)	8.6			11			8.4		
重复性限 $r$	3.8			17.8			79.4		
再现性限 $R$	5.5			57.1			131		
化合物名称	二苯并[ <i>a,h</i> ]蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	15.8	0.50	3.2	211	7.3	3.5	407	40	9.7
2	20.6	0.91	4.4	191	12	6.1	438	19	4.3
3	17.3	1.6	9.2	188	10	5.5	482	26	5.5
4	19.2	0.45	2.3	194	8.2	4.2	526	15	2.8
5	15.9	0.74	4.6	174	9.9	5.7	500	38	7.7
6	17.1	0.43	2.5	179	3.5	1.9	445	14	3.2
$\bar{x}$	17.6			189			466		
$S'$	1.9			12.9			44.1		
RSD' (%)	11			6.8			9.5		
重复性限 $r$	2.4			24.8			76.6		
再现性限 $R$	5.8			42.7			142		
化合物名称	苯并[ <i>g,h,i</i> ]芘 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	17.0	0.74	4.4	214	8.6	4.0	409	35	8.4
2	20.6	0.53	2.6	200	4.1	2.1	501	5.0	1.0
3	17.1	3.1	18	167	14	8.5	526	35	6.7
4	18.7	0.47	2.5	171	4.0	2.3	416	9.4	2.3
5	17.7	0.72	4.1	168	9.7	5.8	448	22	4.9
6	17.0	0.57	3.3	173	3.8	2.2	428	13	2.9
$\bar{x}$	18.0			182			455		
$S'$	1.4			19.9			48.1		

RSD' (%)	7.9	11	11
重复性限 $r$	3.9	23.3	64.4
再现性限 $R$	5.3	59.5	147

附表 2-2-2 方法精密度数据汇总表 (实际样品加标液液萃取法)

化合物名称	萘 (ng/L)					
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	7.5	1.8	24	8.0	1.7	21
2	7.2	0.59	8.2	7.0	0.37	5.4
3	7.0	1.2	17	7.5	1.7	23
4	7.1	0.83	12	6.7	0.78	12
5	6.2	0.80	13	6.5	0.45	6.8
6	—	—	—	—	—	—
$\bar{x}$	7.0			7.1		
$S'$	0.48			0.6		
RSD' (%)	6.8			8.4		
重复性限 $r$	3.1			3.2		
再现性限 $R$	3.1			3.4		
实验室编号	生活污水加标 100 ng/L 结果			工业废水加标 1000 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	86.8	7.5	8.7	857	24.5	2.9
2	86.0	14	16	874	37.2	4.3
3	86.3	3.0	3.5	780	101	13
4	90.7	3.9	4.3	955	31.2	3.3
5	83.4	4.8	5.8	756	19.9	2.6
6	83.3	3.2	3.8	886	30.1	3.4
$\bar{x}$	86.1			851		
$S'$	2.7			72.8		
RSD' (%)	3.1			8.6		
重复性限 $r$	20.3			137		
再现性限 $R$	20.3			239		
化合物名称	萘烯 (ng/L)					
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	8.7	0.43	5.0	8.6	0.50	5.8
2	8.7	0.31	3.6	8.9	0.24	2.7
3	6.9	0.36	5.1	10.3	0.64	6.2
4	8.4	0.12	1.4	9.5	0.33	3.2
5	8.2	0.77	9.5	10.0	0.13	1.3
6	7.4	0.40	5.3	10.2	0.14	1.4
$\bar{x}$	8.1			9.6		
$S'$	0.7			0.71		

RSD' (%)	9.0			7.4		
重复性限 $r$	1.2			1.1		
再现性限 $R$	2.3			2.2		
实验室编号	生活污水加标 100 ng/L 结果			工业废水加标 1000 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	77.3	15	19	822	54.8	6.7
2	91.1	2.4	2.6	955	33.6	3.5
3	83.1	1.6	2.0	827	42.6	5.2
4	71.7	5.6	7.8	842	53.6	6.4
5	87.6	4.8	5.5	920	22.3	2.4
6	78.6	3.3	4.2	855	12.7	1.5
$\bar{x}$	81.6			870		
$S'$	7.1			54.4		
RSD' (%)	8.8			6.3		
重复性限 $r$	19.6			111		
再现性限 $R$	26.9			183		
化合物名称	茚 (ng/L)					
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	7.9	0.38	4.8	8.9	0.30	3.4
2	9.3	1.0	11	9.2	0.08	0.91
3	9.6	0.53	5.5	9.0	0.27	3.0
4	8.1	0.16	2.0	9.1	0.19	2.1
5	9.3	0.22	2.4	10.3	0.16	1.6
6	9.9	0.22	2.2	10.6	0.15	1.4
$\bar{x}$	9.0			9.5		
$S'$	0.82			0.73		
RSD' (%)	9.1			7.7		
重复性限 $r$	0.9			0.8		
再现性限 $R$	2.6			2.1		
实验室编号	生活污水加标 100 ng/L 结果			工业废水加标 1000 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	82.0	5.6	6.8	780	45.0	5.8
2	88.5	4.5	5.0	833	21.2	2.5
3	87.2	1.7	2.0	765	48.9	6.4
4	84.4	1.5	1.7	850	38.6	4.5
5	89.6	1.3	1.5	836	18.0	2.1
6	91.0	2.1	2.3	803	28.9	3.6
$\bar{x}$	87.1			811		
$S'$	3.4			34.0		
RSD' (%)	3.9			4.2		
重复性限 $r$	4.5			46.9		
再现性限 $R$	12.6			131		

化合物名称	芴 (ng/L)					
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	7.6	0.55	7.2	9.4	1.3	14
2	8.6	0.17	1.9	9.3	0.11	1.2
3	9.0	0.58	6.5	8.3	0.25	3.0
4	7.1	0.41	5.8	7.0	0.49	6.9
5	10.2	0.93	9.1	10.6	0.44	4.2
6	7.3	0.36	4.9	7.6	0.40	5.3
$\bar{x}$	8.3			8.7		
$S'$	1.2			1.3		
RSD' (%)	15			15		
重复性限 $r$	1.5			1.7		
再现性限 $R$	3.7			4.0		
实验室编号	生活污水加标 100 ng/L 结果			工业废水加标 1000 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	85.0	13	15	892	87.6	9.8
2	94.2	3.5	3.7	1126	53.9	4.8
3	89.5	1.9	2.2	944	187	20
4	80.3	2.8	3.5	882	22.4	2.5
5	89.0	1.0	1.1	996	51.9	5.2
6	88.6	2.0	2.2	961	46.4	4.8
$\bar{x}$	87.8			967		
$S'$	4.7			88.9		
RSD' (%)	5.3			9.2		
重复性限 $r$	15.7			258		
再现性限 $R$	19.5			343		
化合物名称	菲 (ng/L)					
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	7.5	0.67	9.1	8.9	0.60	6.8
2	7.8	0.77	9.9	8.6	0.56	6.5
3	7.5	1.4	19	8.2	0.39	4.8
4	7.7	0.69	8.9	7.2	0.65	9.1
5	7.1	0.89	13	6.8	0.69	10
6	7.1	0.35	5.0	8.0	1.1	14
$\bar{x}$	7.4			7.9		
$S'$	0.28			0.83		
RSD' (%)	3.8			10		
重复性限 $r$	2.4			2.0		
再现性限 $R$	2.4			3.0		
实验室编号	生活污水加标 100 ng/L 结果			工业废水加标 1000 ng/L 结果		

	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	71.0	8.2	12	923	101	11
2	84.2	5.6	6.7	1026	46.3	4.5
3	87.1	1.6	1.9	833	147	18
4	84.2	1.8	2.2	944	34.1	3.6
5	80.3	1.1	1.3	970	37.4	3.9
6	85.5	1.6	1.9	739	46.4	6.3
$\bar{x}$	82.0			906		
$S'$	5.9			104		
RSD' (%)	7.2			11		
重复性限 $r$	11.9			225		
再现性限 $R$	19.7			355		
化合物名称	葱 (ng/L)					
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	8.1	0.43	5.3	9.9	1.4	15
2	9.5	0.21	2.2	9.5	0.54	5.7
3	8.7	0.24	2.8	10.1	0.20	2.0
4	7.0	0.52	7.4	9.7	0.23	2.4
5	9.3	0.30	3.2	10.3	0.44	4.3
6	9.8	0.34	3.5	9.8	0.18	1.9
$\bar{x}$	8.7			9.9		
$S'$	1.0			0.28		
RSD' (%)	12			2.9		
重复性限 $r$	1.0			1.9		
再现性限 $R$	3.1			1.9		
实验室编号	生活污水加标 100 ng/L 结果			工业废水加标 1000 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	87.3	3.7	4.3	879	45.2	5.1
2	91.7	4.3	4.7	903	29.0	3.2
3	85.2	1.7	2.0	835	36.3	4.3
4	74.4	5.3	7.2	849	61.3	7.2
5	92.1	4.6	5.0	905	15.4	1.7
6	88.9	2.1	2.4	815	10.2	1.3
$\bar{x}$	86.6			864		
$S'$	6.5			36.9		
RSD' (%)	7.5			4.3		
重复性限 $r$	10.8			104		
再现性限 $R$	20.8			140		
化合物名称	荧葱 (ng/L)					
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	9.7	0.54	5.6	11.2	1.0	9.2

2	10.2	0.35	3.4	11.1	0.81	7.3
3	9.2	0.66	1.2	9.1	0.44	4.9
4	8.5	1.0	12	10.8	0.46	4.2
5	10.2	0.32	3.1	10.5	0.31	3.0
6	9.3	0.14	1.5	11.2	0.19	1.7
$\bar{x}$	9.5			10.6		
$S'$	0.67			0.80		
RSD' (%)	7.0			7.5		
重复性限 $r$	1.6			1.7		
再现性限 $R$	2.4			2.7		
实验室编号	生活污水加标 100 ng/L 结果			工业废水加标 1000 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	100	9.9	9.8	1054	87.1	8.3
2	97.6	5.7	5.8	1032	48.3	4.7
3	88.5	2.6	3.0	902	125	14
4	82.3	9.9	12.0	912	55	6.0
5	112	3.0	2.6	1041	62	6.0
6	90.9	1.7	1.8	900	8.9	1.0
$\bar{x}$	95.3			974		
$S'$	10			76.0		
RSD' (%)	11			7.8		
重复性限 $r$	17.9			206		
再现性限 $R$	33.5			284		
化合物名称	芘 (ng/L)					
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	8.5	0.32	3.8	8.4	0.64	7.5
2	10.1	0.30	3.0	7.6	0.23	3.0
3	8.7	0.54	6.3	8.1	0.39	4.8
4	8.6	1.0	12	8.7	0.16	1.9
5	9.7	0.34	3.5	8.0	0.24	3.1
6	8.9	0.17	1.9	8.7	0.12	1.4
$\bar{x}$	9.1			8.3		
$S'$	0.64			0.46		
RSD' (%)	7.0			5.5		
重复性限 $r$	1.5			1.0		
再现性限 $R$	2.2			1.5		
实验室编号	生活污水加标 100 ng/L 结果			工业废水加标 1000 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	84.7	5.8	6.8	1149	97.4	8.5
2	87.9	6.9	7.9	982	48.3	4.9
3	90.7	2.0	2.3	1015	75.1	7.4

4	84.3	3.0	3.6	955	46.2	4.8
5	99.4	2.8	2.8	904	37.8	4.2
6	89.3	1.8	2.0	859	9.2	1.1
$\bar{x}$	89.4			977		
$S'$	5.5			101		
RSD' (%)	6.2			10		
重复性限 $r$	11.7			166		
再现性限 $R$	18.8			320		
化合物名称	苯并[a]蒽 (ng/L)					
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	10.5	0.21	2.0	10.4	0.61	5.9
2	10.0	0.79	3.8	10.3	0.24	2.4
3	8.6	0.31	7.6	10.3	0.33	3.2
4	7.4	1.0	14	10.4	0.36	3.5
5	9.1	0.11	1.2	10.3	0.12	1.2
6	9.1	0.17	1.9	10.9	0.14	1.3
$\bar{x}$	9.1			10.4		
$S'$	1.1			0.24		
RSD' (%)	12			2.3		
重复性限 $r$	1.6			1.0		
再现性限 $R$	3.3			1.1		
实验室编号	生活污水加标 100 ng/L 结果			工业废水加标 1000 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	98.2	4.7	4.8	1074	55.1	5.1
2	107	8.4	7.8	1186	29.2	2.5
3	86.7	1.7	2.0	901	63.5	7.0
4	79.1	3.2	4.1	1006	41.8	4.2
5	89.0	2.1	2.4	1151	82.0	7.1
6	86.0	2.2	2.6	893	9.4	1.1
$\bar{x}$	91.0			1035		
$S'$	10			124		
RSD' (%)	11			12		
重复性限 $r$	12.3			147		
再现性限 $R$	30.2			372		
化合物名称	蒽 (ng/L)					
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	10.5	0.44	4.2	8.8	0.35	3.9
2	9.7	0.46	4.7	7.8	0.27	3.4
3	9.2	0.57	6.2	8.6	0.24	2.8
4	9.9	1.2	12	8.5	0.22	2.6
5	8.9	0.10	1.1	8.6	0.32	3.7

6	9.2	0.09	1.0	9.1	0.24	2.6
$\bar{x}$	9.5			8.6		
$S'$	0.58			0.42		
RSD' (%)	6.1			4.9		
重复性限 $r$	1.7			0.8		
再现性限 $R$	2.3			1.4		
实验室编号	生活污水加标 100 ng/L 结果			工业废水加标 1000 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	82.2	2.8	3.5	878	58.7	6.7
2	90.5	5.2	5.8	921	22.7	2.5
3	91.3	3.3	3.6	997	49.2	4.9
4	85.8	2.5	2.9	951	33.3	3.5
5	86.5	2.2	2.5	905	12.0	1.3
6	87.3	1.0	1.1	908	5.6	0.62
$\bar{x}$	87.3			927		
$S'$	3.3			41.7		
RSD' (%)	3.8			4.5		
重复性限 $r$	8.7			100		
再现性限 $R$	12.3			148		
化合物名称	苯并[b]荧蒽 (ng/L)					
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	9.0	0.43	4.7	9.2	0.31	3.4
2	10.1	0.47	4.6	8.2	0.25	3.1
3	9.3	0.93	10	9.6	0.47	4.9
4	9.5	2.0	21	8.8	0.29	3.3
5	9.2	0.55	6.0	9.5	0.34	3.6
6	9.6	0.18	1.9	9.7	0.13	1.3
$\bar{x}$	9.4			9.2		
$S'$	0.39			0.57		
RSD' (%)	4.1			6.2		
重复性限 $r$	2.7			0.9		
再现性限 $R$	2.7			1.8		
实验室编号	生活污水加标 100 ng/L 结果			工业废水加标 1000 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	85.4	7.9	9.2	902	55.3	6.1
2	89.4	6.8	7.6	896	54.2	6.0
3	93.6	1.1	1.2	924	64.3	7.0
4	103	12	12	1060	102	9.6
5	97.4	10	10	803	82.9	10
6	94.0	2.2	2.3	964	12.2	1.3
$\bar{x}$	93.8			925		

$S'$	6.1			84.9		
RSD' (%)	6.5			9.2		
重复性限 $r$	21.8			190		
再现性限 $R$	26.1			294		
化合物名称	苯并[k]荧蒽 (ng/L)					
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	8.2	0.18	2.1	8.7	0.13	1.5
2	10.2	0.23	2.2	8.7	0.27	3.1
3	8.3	0.59	7.2	8.5	0.52	6.1
4	8.8	0.82	9.4	9.7	0.32	3.3
5	8.9	0.33	3.7	9.4	0.48	5.1
6	9.4	0.28	3.0	9.5	0.73	7.7
$\bar{x}$	9.0			9.1		
$S'$	0.76			0.52		
RSD' (%)	8.5			5.8		
重复性限 $r$	1.3			1.3		
再现性限 $R$	2.4			1.9		
实验室编号	生活污水加标 100 ng/L 结果			工业废水加标 1000 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	80.8	2.9	3.6	858	53.8	6.3
2	87.8	5.3	6.0	861	41.7	4.8
3	102	3.8	3.7	956	102	11
4	94.6	12.0	13	928	52.0	5.6
5	79.9	2.4	3.0	893	25.5	2.8
6	95.2	2.1	2.2	973	14.7	1.5
$\bar{x}$	90.0			911		
$S'$	8.7			48.5		
RSD' (%)	9.6			5.3		
重复性限 $r$	16.3			156		
再现性限 $R$	28.5			197		
化合物名称	苯并[a]芘 (ng/L)					
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	9.3	0.18	2.0	8.0	0.59	7.3
2	10.0	0.73	7.3	8.4	0.39	4.7
3	9.1	0.71	7.8	7.5	0.49	6.6
4	7.2	0.78	11	8.7	0.62	7.1
5	9.2	1.2	13	10.3	0.47	4.5
6	8.8	0.16	1.9	10.6	0.33	3.1
$\bar{x}$	8.9			8.9		
$S'$	0.92			1.3		

RSD' (%)	10			14		
重复性限 $r$	2.0			1.4		
再现性限 $R$	3.2			3.8		
实验室编号	生活污水加标 100 ng/L 结果			工业废水加标 1000 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	95.7	8.0	8.4	1075	51.0	4.7
2	99.2	5.3	5.4	1067	24.2	2.3
3	83.6	2.1	2.5	870	52.5	6.0
4	112	5.0	4.5	983	114	12
5	86.8	1.7	1.9	979	41.6	4.3
6	89.1	2.0	2.2	914	8.7	0.95
$\bar{x}$	94.4			981		
$S'$	10			81.5		
RSD' (%)	11			8.3		
重复性限 $r$	13.0			165		
再现性限 $R$	31.5			273		
化合物名称	茚并[1,2,3- <i>cd</i> ]芘 (ng/L)					
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	8.5	1.1	13	8.1	0.20	2.5
2	10.2	0.50	3.9	8.7	0.17	2.0
3	8.4	0.94	11	9.2	0.35	3.8
4	7.9	0.33	4.2	9.8	0.31	3.2
5	9.6	0.55	5.7	9.3	0.35	3.8
6	8.6	0.22	4.5	9.7	0.31	3.1
$\bar{x}$	8.9			9.1		
$S'$	0.86			0.65		
RSD' (%)	9.7			7.1		
重复性限 $r$	1.9			0.8		
再现性限 $R$	3.0			2.0		
实验室编号	生活污水加标 100 ng/L 结果			工业废水加标 1000 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	82.9	6.9	8.4	956	82.2	8.6
2	88.4	4.7	5.3	936	91.1	9.7
3	93.6	2.8	3.0	794	66.4	8.4
4	92.9	12	13	816	117	14
5	92.3	0.8	0.87	831	80.8	9.7
6	83.0	1.6	1.9	891	16.6	1.9
$\bar{x}$	88.8			871		
$S'$	4.9			66.9		
RSD' (%)	5.5			7.7		
重复性限 $r$	16.9			228		
再现性限 $R$	20.6			280		

化合物名称	二苯并[a,h]蒽 (ng/L)					
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	9.3	1.5	17	8.0	0.33	4.1
2	10.1	0.54	5.3	9.2	0.63	6.8
3	8.7	1.1	13	8.9	0.29	3.3
4	6.7	0.22	3.2	10.0	0.22	2.2
5	9.0	0.60	6.7	9.6	0.24	2.5
6	8.2	0.15	1.8	9.5	0.68	7.1
$\bar{x}$	8.7			9.2		
$S'$	1.1			0.69		
RSD' (%)	13			7.4		
重复性限 $r$	2.4			1.2		
再现性限 $R$	3.8			2.2		
实验室编号	生活污水加标 100 ng/L 结果			工业废水加标 1000 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	86.5	10	12	1016	84.5	8.3
2	94.6	2.6	2.8	954	45.8	4.8
3	81.1	1.0	1.3	892	76.6	8.6
4	106	12	12	865	115	13
5	92.9	0.57	0.61	740	63.4	8.6
6	82.6	1.1	1.3	871	13.3	1.5
$\bar{x}$	90.6			890		
$S'$	9.2			93.2		
RSD' (%)	10			10		
重复性限 $r$	18.9			206		
再现性限 $R$	31.0			322		
化合物名称	苯并[g,h,i]花 (ng/L)					
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	9.1	1.1	12	7.6	0.28	3.7
2	9.8	0.51	5.2	8.3	0.49	5.9
3	8.2	0.79	9.6	8.5	0.31	3.7
4	7.1	0.27	3.8	9.3	0.21	2.3
5	9.4	0.34	3.6	8.5	0.45	5.3
6	8.7	0.21	2.4	9.2	0.28	3.1
$\bar{x}$	8.7			8.6		
$S'$	0.95			0.61		
RSD' (%)	11			7.1		
重复性限 $r$	1.7			1.0		
再现性限 $R$	3.1			1.9		
实验室编号	生活污水加标 100 ng/L 结果			工业废水加标 1000 ng/L 结果		

	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	79.4	4.9	6.2	989	81.8	8.3
2	91.8	9.4	10	897	62.7	7.0
3	81.4	1.3	1.6	1011	86.8	8.6
4	106	7.2	6.8	869	138	16
5	83.4	7.1	8.5	888	53.8	6.1
6	82.9	0.9	1.1	930	16.8	1.8
$\bar{x}$	87.4			931		
$S'$	9.8			57.5		
RSD' (%)	11			6.2		
重复性限 $r$	16.8			230		
再现性限 $R$	31.6			265		

附表2-2-3 方法精密度数据汇总表（空白加标固相萃取法）

化合物名称	萘 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	42.2	1.8	4.3	165	5.7	3.5	381	8.1	2.1
2	24.6	1.6	6.7	201	9.9	4.9	412	17	4.1
3	26.4	2.3	8.8	161	3.1	2.0	370	18	4.8
4	44.4	1.4	3.1	172	14	8.4	407	24	5.8
5	26.2	1.1	4.4	169	5.8	3.4	381	33	8.6
6	53.7	1.8	3.4	203	8.1	4.0	431	20	4.6
$\bar{x}$	36.3			179			397		
$S'$	12			19			23		
RSD' (%)	34			10			5.9		
重复性限 $r$	4.8			23.8			60.0		
再现性限 $R$	34.3			56.4			85.2		
化合物名称	萘烯 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	18.7	0.38	2.0	196	7.8	4.0	413	8.5	2.1
2	20.1	0.80	4.0	206	14	6.7	500	6.9	1.4
3	18.4	0.41	2.2	176	4.7	2.7	411	19	4.7
4	15.8	0.52	3.3	174	7.1	4.1	518	14	2.7
5	22.4	0.61	2.7	218	8.3	3.8	497	10	2.0
6	18.6	0.97	5.2	166	5.7	3.5	409	11	2.8
$\bar{x}$	19.0			189			458		
$S'$	2.2			20.5			51.9		
RSD' (%)	11			11			11		
重复性限 $r$	1.8			23.6			34.7		
再现性限 $R$	6.3			61.3			149		

化合物名称	茚 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	16.0	0.45	2.8	153	6.6	4.3	364	8.3	2.3
2	19.8	0.24	1.2	200	5.5	2.8	485	11	2.2
3	19.0	1.3	6.9	166	5.0	3.0	399	15	3.7
4	16.7	0.80	4.8	158	6.9	4.4	387	18	4.6
5	17.4	0.52	3.0	159	5.5	3.5	410	16	3.9
6	17.3	0.91	5.2	166	6.3	3.8	406	11	2.8
$\bar{x}$	17.7			167			409		
$S'$	1.4			16.9			41.0		
RSD' (%)	8.1			10			10		
重复性限 $r$	2.2			16.8			38.1		
再现性限 $R$	4.5			49.8			120		
化合物名称	芴 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	21.2	0.43	2.0	184	8.5	4.6	393	11	2.7
2	20.3	0.37	1.8	214	25	12	504	4.5	0.88
3	21.8	1.2	5.4	185	6.0	3.2	439	20	4.5
4	19.8	0.85	4.3	155	6.5	4.2	378	17	4.6
5	18.5	0.58	3.1	170	6.8	4.0	402	14	3.5
6	19.9	1.1	5.4	171	5.7	3.4	405	9.2	2.3
$\bar{x}$	20.3			180			420		
$S'$	1.2			20			46		
RSD' (%)	5.7			11			11		
重复性限 $r$	2.3			33.4			38.1		
再现性限 $R$	3.9			63.8			133		
化合物名称	菲 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	28.7	0.21	0.75	181	7.4	4.1	398	9.8	2.4
2	26.0	1.0	3.9	209	5.5	2.6	505	6.9	1.4
3	40.3	1.2	2.9	199	6.6	3.3	433	16	3.8
4	25.4	1.0	4.0	173	9.8	5.7	401	12	2.9
5	21.5	0.56	2.6	163	6.3	3.9	392	17	4.2
6	29.9	1.4	4.8	178	5.6	3.2	400	6.7	1.7
$\bar{x}$	28.6			184			422		
$S'$	6.4			17			43		
RSD' (%)	22			9.3			10		
重复性限 $r$	2.7			20.0			33.9		
再现性限 $R$	18.1			51.1			125		

化合物名称	葱 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	18.6	0.46	2.5	195	9.4	4.8	389	9.1	2.3
2	20.7	0.80	3.9	200	1.7	0.87	499	6.0	1.2
3	17.8	0.58	3.2	180	7.0	3.9	425	16	3.7
4	17.3	1.0	5.9	188	12.2	6.5	503	14	2.8
5	20.5	0.71	3.5	185	19	10	509	13	2.5
6	17.2	0.87	5.1	161	4.8	3.0	393	7.9	2.0
$\bar{x}$	18.7			185			453		
$S'$	1.6			13.7			57.0		
RSD' (%)	8.4			7.4			13		
重复性限 $r$	2.1			29.4			31.8		
再现性限 $R$	4.8			46.8			162		
化合物名称	蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	18.6	0.82	4.4	205	8.8	4.3	409	9.0	2.2
2	20.4	0.30	1.5	198	5.5	2.8	497	7.2	1.5
3	19.5	1.2	5.9	194	6.2	3.2	457	19	4.1
4	17.2	0.80	4.7	156	4.2	2.7	525	16	3.1
5	21.3	0.45	2.1	217	12	5.5	526	18	3.5
6	17.9	0.79	4.4	169	4.3	2.6	407	11	2.6
$\bar{x}$	19.1			190			470		
$S'$	1.5			22.9			54.3		
RSD' (%)	8.1			12			12		
重复性限 $r$	2.2			20.5			39.3		
再现性限 $R$	4.7			66.9			156		
化合物名称	茈 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	18.5	0.73	4.0	197	7.7	3.9	392	9.2	2.4
2	20.7	1.1	5.4	198	4.7	2.4	494	5.1	1.0
3	18.6	1.3	6.9	178	3.4	1.9	425	16	3.8
4	15.9	0.95	5.9	156	4.1	2.6	454	19	4.2
5	21.5	0.61	2.9	202	12	5.7	458	4	1.0
6	17.7	0.74	4.2	168	4.3	2.6	403	11	2.7
$\bar{x}$	18.8			183			438		
$S'$	2.0			18.8			38.2		
RSD' (%)	11			10			8.7		
重复性限 $r$	2.6			18.4			34.0		
再现性限 $R$	6.2			55.2			111		

化合物名称	苯并[a]蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	19.1	0.42	2.2	219	7.2	3.3	468	11	2.4
2	20.3	0.63	3.1	200	4.4	2.2	502	2.3	0.45
3	20.9	0.63	3.0	211	5.5	2.6	521	13	2.5
4	18.5	1.0	5.4	225	8.2	3.7	551	14	2.6
5	21.5	0.25	1.2	189	7.5	4.0	505	14	2.8
6	17.9	0.62	3.5	170	4.2	2.4	409	8.1	2.0
$\bar{x}$	19.7			202			493		
$S'$	1.4			20.5			49.1		
RSD' (%)	7.2			10			10		
重复性限 $r$	1.8			17.8			31.6		
再现性限 $R$	4.3			59.6			140		
化合物名称	蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	15.5	0.31	2.0	179	6.9	3.9	434	13	3.0
2	19.8	0.40	2.0	199	3.0	1.5	498	3.3	0.66
3	19.5	0.86	4.4	195	5.0	2.6	468	11	2.3
4	20.3	1.1	5.5	182	6.6	3.6	447	12	2.6
5	17.7	0.70	3.9	160	4.1	2.6	401	12	2.9
6	17.8	0.56	3.1	171	5.0	2.9	406	6.9	1.7
$\bar{x}$	18.4			181			442		
$S'$	1.8			14.6			37.1		
RSD' (%)	9.7			8.1			8.4		
重复性限	2.0			14.8			28.4		
再现性限 $R$	5.3			43.1			107		
化合物名称	苯并[b]荧蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	16.3	0.26	1.6	198	8.8	4.5	456	22	4.7
2	19.9	0.66	3.3	207	11	5.4	497	9.5	1.9
3	19.7	1.3	6.3	218	6.8	3.1	468	9.4	2.0
4	19.6	2.0	10	184	13	7.1	382	15	3.9
5	16.5	0.65	4.0	173	2.2	1.3	447	8.2	1.8
6	18.7	0.57	3.1	185	4.7	2.5	446	12	2.7
$\bar{x}$	18.5			194			449		
$S'$	1.6			16.8			38.0		
RSD' (%)	8.9			8.6			8.5		
重复性限 $r$	2.9			24.1			37.4		
再现性限 $R$	5.3			51.8			112		

化合物名称	苯并[k]荧蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	15.6	0.38	2.4	211	4.8	2.3	432	18	4.1
2	19.7	0.53	2.7	203	3.0	1.5	499	4.8	0.97
3	17.9	1.9	11	220	8.1	3.7	520	13	2.5
4	16.2	0.72	4.4	173	5.6	3.2	505	34	6.7
5	19.4	1.4	7.1	184	12	6.7	477	14	3.0
6	19.2	0.67	3.5	184	4.0	2.2	441	13	3.0
$\bar{x}$	18.0			196			479		
$S'$	1.7			18.3			35.8		
RSD' (%)	9.7			9.3			7.5		
重复性限 $r$	3.0			19.7			51.4		
再现性限 $R$	5.6			54.2			111		
化合物名称	苯并[a]芘 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	17.4	0.43	2.5	214	6.3	2.9	451	17	3.9
2	19.9	0.57	2.9	199	7.3	3.7	498	6.4	1.3
3	18.1	0.66	3.7	191	6.7	3.5	494	9.7	2.0
4	15.6	1.3	8.3	177	6.4	3.6	489	16	3.2
5	18.5	1.1	6.1	178	4.9	2.7	482	9.2	1.9
6	18.0	0.62	3.5	176	4.2	2.4	424	8.6	2.0
$\bar{x}$	17.9			189			473		
$S'$	1.4			15.3			29.3		
RSD' (%)	7.9			8.1			6.2		
重复性限 $r$	2.4			16.9			33.3		
再现性限 $R$	4.5			45.4			87.4		
化合物名称	茚并[1,2,3-cd]芘 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	17.6	1.6	8.8	193	4.1	2.1	496	10	2.1
2	20.3	0.72	3.5	205	12	5.7	499	4.6	0.91
3	22.3	1.3	5.9	175	15	8.5	546	19	3.5
4	18.9	1.3	6.6	168	8.5	5.1	569	21	3.8
5	16.9	0.85	5.0	161	5.7	3.5	474	15	3.2
6	16.5	0.69	4.2	163	3.7	2.3	496	19	3.7
$\bar{x}$	18.7			178			513		
$S'$	2.2			17.7			36.1		
RSD' (%)	12			10			7.0		
重复性限 $r$	3.1			25.5			44.5		
再现性限 $R$	6.9			54.9			109		

化合物名称	二苯并[a,h]蒽 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	16.0	0.82	5.1	174	4.2	2.4	499	11	2.1
2	19.7	0.54	2.7	197	5.9	3.0	496	2.2	0.45
3	21.1	1.0	4.8	195	8.5	4.4	536	20	3.8
4	20.4	0.67	3.3	184	8.7	4.7	454	16	3.4
5	17.7	0.73	4.1	173	2.7	1.6	427	6.5	1.5
6	16.7	0.65	3.9	165	3.7	2.3	413	15	3.7
$\bar{x}$	18.6			181			471		
$S'$	2.1			12.9			47.5		
RSD' (%)	11			7.1			10		
重复性限 $r$	2.1			17.0			36.8		
再现性限 $R$	6.2			39.3			137		
化合物名称	苯并[g,h,i]芘 (ng/L)								
实验室编号	空白加标 20.0 ng/L 结果			空白加标 200 ng/L 结果			空白加标 500 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	15.9	0.72	4.5	210	5.4	2.6	454	7.4	1.6
2	20.0	0.56	2.8	197	5.7	2.9	501	6.9	1.4
3	19.3	0.75	3.9	169	11	6.5	548	39	7.1
4	18.5	0.90	4.9	161	4.9	3.1	416	16	3.7
5	14.7	0.47	3.2	166	7.5	4.5	402	10	2.4
6	16.8	0.65	3.9	162	3.8	2.3	479	12	2.6
$\bar{x}$	17.5			177			467		
$S'$	2.1			20.8			54.4		
RSD' (%)	12			12			12		
重复性限 $r$	1.9			19.1			52.5		
再现性限 $R$	6.1			60.8			160		

附表2-2-4 方法精密度数据汇总表（实际样品加标固相萃取法）

化合物名称	萘 (ng/L)								
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果			生活污水加标 100 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	6.3	0.42	6.7	6.4	1.4	22	68.4	6.4	9.4
2	6.2	1.3	22	8.4	1.9	23	67.8	3.0	4.4
3	7.0	1.9	27	8.6	2.5	29	73.4	4.3	5.9
4	6.3	0.83	13	8.0	2.4	29	69.1	8.2	12
5	7.1	2.4	34	7.0	1.6	23	83.4	5.2	6.2
6	—	—	—	—	—	—	75.6	5.6	7.4
$\bar{x}$	6.6			7.0			72.9		
$S'$	0.45			1.0			6.0		
RSD' (%)	6.9			12			8.2		

重复性限 $r$	4.3			5.6			16.0		
再现性限 $R$	4.3			5.8			22.2		
化合物名称	萘烯 (ng/L)								
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果			生活污水加标 100 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	9.8	0.78	8.0	10.6	0.35	3.3	93.1	4.8	5.2
2	10.2	0.76	7.5	10.5	0.47	4.5	90.1	6.6	7.4
3	8.0	0.45	5.7	8.5	0.72	8.5	87.3	5.4	6.2
4	8.3	0.37	4.5	10.7	0.49	4.5	73.4	5.1	6.9
5	8.3	0.43	5.2	10.2	0.45	4.4	92.9	3.5	3.7
6	9.9	0.21	2.1	10.0	0.84	8.4	74.5	3.2	4.3
$\bar{x}$	9.1			10.1			85.2		
$S'$	1.0			0.81			9.0		
RSD' (%)	11			8.0			11		
重复性限 $r$	1.5			1.6			13.8		
再现性限 $R$	3.1			2.7			28.1		
化合物名称	萘 (ng/L)								
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果			生活污水加标 100 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	8.7	0.69	8.0	10.4	0.18	1.8	71.6	4.2	5.8
2	9.9	0.98	9.8	10.6	0.32	3.0	92.4	5.5	5.9
3	8.8	0.36	4.1	10.4	0.28	2.7	79.3	2.9	3.7
4	10.1	0.45	4.4	9.0	0.47	5.2	78.0	5.4	6.9
5	9.2	0.60	6.5	8.6	0.42	4.9	80.3	3.4	4.2
6	9.7	0.36	3.7	8.0	0.57	7.1	75.2	3.8	5.1
$\bar{x}$	9.4			9.5			79.5		
$S'$	0.60			1.1			7.1		
RSD' (%)	6.4			12			8.9		
重复性限 $r$	0.8			1.2			8.1		
再现性限 $R$	2.3			3.3			22.7		
化合物名称	芴 (ng/L)								
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果			生活污水加标 100 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	9.4	1.17	12	8.6	0.56	6.5	83.5	4.8	5.8
2	10.7	0.57	5.3	9.2	0.29	3.1	99.5	8.1	8.1
3	9.6	0.72	7.5	9.9	1.3	13	84.9	3.3	3.9
4	7.1	0.49	7.0	8.3	0.64	7.7	74.2	5.9	7.9
5	8.7	0.77	8.9	9.2	0.42	4.6	88.5	4.6	5.2
6	8.9	0.56	6.2	8.6	0.91	11	79.2	4.0	5.1
$\bar{x}$	9.1			9.0			84.9		
$S'$	1.2			0.57			8.7		
RSD' (%)	13			6.4			10		

重复性限 $r$	2.1			2.1			15.0		
再现性限 $R$	3.9			2.5			27.8		
化合物名称	菲 (ng/L)								
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果			生活污水加标 100 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	7.6	1.1	14	7.7	1.3	17	79.3	5.3	6.7
2	7.4	1.0	13	8.1	1.0	12	87.9	12	13
3	7.0	1.2	17	7.3	0.94	13	80.2	3.8	4.8
4	7.7	0.82	11	8.2	0.85	10	79.3	8.2	10
5	7.7	2.0	26	7.4	0.52	7.0	86.0	8.1	9.4
6	8.6	0.92	11	7.9	0.77	9.7	82.8	5.5	6.6
$\bar{x}$	7.7			7.7			82.6		
$S'$	0.50			0.36			3.7		
RSD' (%)	6.5			4.7			4.4		
重复性限 $r$	3.4			2.6			21.0		
再现性限 $R$	3.4			2.6			21.8		
化合物名称	蒽 (ng/L)								
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果			生活污水加标 100 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	10.2	1.3	13	10.0	0.26	2.6	93.6	3.4	3.7
2	10.0	1.2	12	11.0	0.25	2.3	88.4	6.3	7.1
3	8.6	0.67	7.8	10.9	0.66	6.0	86.1	3.0	3.5
4	8.5	0.68	8.0	11.0	0.60	5.4	77.6	5.3	6.8
5	10.1	0.74	7.4	11.3	0.44	3.9	95.6	3.3	3.4
6	9.0	0.38	4.3	10.3	1.1	11	78.8	3.3	4.2
$\bar{x}$	9.4			10.7			86.7		
$S'$	0.79			0.49			7.4		
RSD' (%)	8.4			4.6			8.6		
重复性限 $r$	2.5			1.8			12.0		
再现性限 $R$	3.2			2.1			23.5		
化合物名称	荧蒽 (ng/L)								
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果			生活污水加标 100 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	10.6	0.78	7.4	11.1	0.26	2.3	107.3	1.5	1.4
2	9.9	1.0	10	11.7	0.49	4.2	111.2	7.9	7.1
3	9.9	1.2	12	10.7	1.1	10	94.1	2.5	2.7
4	8.4	1.5	18	12.0	0.47	3.9	81.0	3.3	4.0
5	9.9	0.42	4.2	11.1	0.50	4.5	104.1	4.0	3.9
6	9.5	0.39	4.1	10.7	0.73	6.8	86.1	3.3	3.9
$\bar{x}$	9.7			11.2			97.3		
$S'$	0.72			0.54			12		
RSD' (%)	7.5			4.8			13		

重复性限 $r$	2.7			1.8			12.0		
再现性限 $R$	3.2			2.2			35.8		
化合物名称	芘 (ng/L)								
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果			生活污水加标 100 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	10.6	0.86	8.2	8.7	0.29	3.3	101	1.2	1.2
2	10.6	0.86	8.2	9.1	0.29	3.1	86.7	6.5	7.5
3	9.5	0.47	4.9	9.7	1.5	16	86.8	2.3	2.7
4	8.6	1.6	19	9.3	0.47	5.0	84.5	3.2	3.8
5	11.3	0.53	4.7	8.9	0.43	4.8	97.7	3.7	3.8
6	10.1	1.1	11	8.4	0.50	5.9	85.4	3.3	3.8
$\bar{x}$	10.1			9.0			90.3		
$S'$	0.93			0.43			7.1		
RSD' (%)	9.2			4.8			7.8		
重复性限 $r$	2.8			2.0			10.5		
再现性限 $R$	3.6			2.2			22.0		
化合物名称	苯并[a]蒽 (ng/L)								
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果			生活污水加标 100 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	10.4	0.89	8.5	10.7	0.12	1.1	106	1.3	1.3
2	10.6	0.50	4.7	10.9	0.39	3.6	118	6.2	5.2
3	10.8	0.47	4.4	10.7	0.21	1.9	101	2.7	2.7
4	12.3	1.0	7.8	10.4	0.20	2.0	109	5.9	5.4
5	12.4	0.40	3.2	11.4	0.42	3.7	112	3.2	2.8
6	8.4	0.24	2.9	10.2	0.44	4.4	84.0	2.9	3.4
$\bar{x}$	10.8			10.7			105		
$S'$	1.5			0.41			12		
RSD' (%)	14			3.8			11		
重复性限 $r$	1.8			0.9			11.4		
再现性限 $R$	4.4			1.4			34.7		
化合物名称	蒽 (ng/L)								
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果			生活污水加标 100 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	7.4	0.94	13	8.6	0.49	5.7	85.5	1.6	1.9
2	8.5	0.36	4.2	8.7	0.19	2.2	71.6	3.7	5.2
3	10.2	0.47	4.6	9.0	0.39	4.3	91.8	2.9	3.2
4	10.0	0.65	6.5	9.3	0.30	3.2	88.5	4.8	5.4
5	9.1	0.38	4.2	10.5	0.38	3.7	87.0	3.4	3.9
6	8.1	0.19	2.3	10.6	0.15	1.4	82.7	3.1	3.8
$\bar{x}$	8.9			9.4			84.5		
$S'$	1.1			0.88			7.0		
RSD' (%)	12			9.3			8.3		

重复性限	1.6			0.9			9.5		
再现性限 $R$	3.4			2.6			21.5		
化合物名称	苯并[b]荧蒽 (ng/L)								
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果			生活污水加标 100 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	8.8	1.0	11	8.4	0.49	5.9	92.2	1.8	2.0
2	7.6	0.60	7.9	8.4	0.21	2.5	93.0	7.0	7.5
3	10.5	0.40	3.9	8.3	0.24	2.8	105.2	4.2	4.0
4	9.4	0.52	5.6	8.8	0.35	4.0	111.2	12	11
5	8.1	0.23	2.9	7.9	0.35	4.5	80.7	1.9	2.3
6	9.1	0.15	1.7	10.2	2.7	27	86.6	3.0	3.5
$\bar{x}$	8.9			8.7			94.8		
$S'$	1.0			0.81			11		
RSD' (%)	11			9.4			12		
重复性限 $r$	1.6			3.2			17.0		
再现性限 $R$	3.1			3.7			35.6		
化合物名称	苯并[k]荧蒽 (ng/L)								
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果			生活污水加标 100 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	8.3	0.90	11	7.7	0.24	3.1	90.6	1.0	1.1
2	7.6	0.53	7.0	7.7	0.28	3.6	74.9	4.4	5.9
3	9.2	0.61	6.6	7.5	0.64	8.6	101	4.0	3.9
4	8.6	0.45	5.2	8.0	0.37	4.6	71.3	5.2	7.2
5	8.5	0.22	2.6	7.6	0.48	6.4	92.9	5.7	6.1
6	9.2	0.10	1.1	9.0	1.8	20	84.7	3.6	4.3
$\bar{x}$	8.6			7.9			85.9		
$S'$	0.61			0.57			11		
RSD' (%)	7.2			7.1			13		
重复性限 $r$	1.5			2.3			11.9		
再现性限 $R$	2.2			2.7			33.3		
化合物名称	苯并[a]芘 (ng/L)								
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果			生活污水加标 100 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	9.5	0.77	8.1	8.5	0.15	1.8	99.4	1.5	1.5
2	10.5	1.1	11	8.9	0.23	2.6	81.5	5.6	6.9
3	8.8	0.51	5.8	9.1	0.45	4.9	90.4	3.4	3.7
4	9.6	0.64	6.6	9.5	0.32	3.4	81.1	5.9	7.3
5	9.4	0.41	4.3	10.4	0.60	5.8	92.4	2.1	2.3
6	8.6	0.14	1.7	10.2	0.43	4.2	77.3	2.4	3.1
$\bar{x}$	9.4			9.4			87.0		
$S'$	0.67			0.75			8.4		
RSD' (%)	7.1			7.9			9.7		

重复性限 $r$	1.9			1.1			10.8		
再现性限 $R$	2.5			2.3			25.5		
化合物名称	茚并[1,2,3- <i>cd</i> ]芘 (ng/L)								
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果			生活污水加标 100 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	9.8	0.56	5.7	7.9	0.91	11	98.6	3.7	3.8
2	8.9	0.46	5.2	8.0	0.31	3.9	85.3	8.5	10
3	9.8	0.83	8.5	8.0	0.44	5.6	96.4	1.6	1.7
4	9.5	0.75	7.9	8.5	0.53	6.2	88.2	4.8	5.4
5	7.7	0.50	6.5	7.0	0.34	4.8	76.4	3.5	4.5
6	7.8	0.15	2.0	8.5	2.1	25	76.4	3.2	4.2
$\bar{x}$	8.9			8.0			86.9		
$S'$	1.0			0.55			9.5		
RSD' (%)	11			6.8			11		
重复性限 $r$	1.6			2.8			13.2		
再现性限 $R$	3.1			3.0			29.2		
化合物名称	二苯并[ <i>a,h</i> ]蒽 (ng/L)								
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果			生活污水加标 100 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	9.2	0.54	5.9	7.2	0.49	6.8	84.6	3.2	3.7
2	7.2	0.31	4.4	6.7	0.16	2.3	87.7	9.1	10
3	8.1	0.56	7.0	6.9	0.20	3.0	93.3	3.6	3.9
4	9.6	0.67	7.0	7.1	0.35	5.0	74.7	5.9	7.9
5	7.8	0.34	4.3	7.3	0.34	4.6	87.1	3.2	3.7
6	7.7	0.20	2.6	7.9	1.63	21	86.6	3.8	4.4
$\bar{x}$	8.2			7.2			85.7		
$S'$	0.93			0.39			6.1		
RSD' (%)	11			5.5			7.1		
重复性限 $r$	1.3			2.1			14.7		
再现性限 $R$	2.9			2.2			21.7		
化合物名称	苯并[ <i>g,h,i</i> ]芘 (ng/L)								
实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L 结果			海水加标 10.0 ng/L 结果			生活污水加标 100 ng/L 结果		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	9.9	1.2	12	6.8	0.28	4.1	76.0	2.3	3.0
2	7.7	0.31	4.0	6.7	0.22	3.3	86.8	9.4	11
3	9.3	0.44	4.8	6.8	0.25	3.7	97.9	6.3	6.4
4	9.2	0.94	10	7.0	0.16	2.2	75.1	3.6	4.8
5	7.3	0.23	3.1	6.5	0.15	2.3	76.7	2.4	3.1
6	7.9	0.18	2.3	7.4	1.2	16	75.2	2.8	3.8
$\bar{x}$	8.5			6.9			81.3		
$S'$	1.1			0.29			9.3		
RSD' (%)	12			4.2			11		

重复性限 $r$	1.9	1.5	14.4
再现性限 $R$	3.4	1.6	29.1

附表 2-2-5 方法精密度结果表（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	1000	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	22.0	44.4
		500	450	1.2~5.8	7.9	46.8	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	19.6	26.9
	工业废水	1000	870	1.5~6.7	6.3	111	183
蒽	空白	20.0	18.6	1.5~5.2	5.2	1.8	3.2
		200	177	1.3~4.1	9.2	12.3	47.2
		500	442	0.89~5.4	8.7	31.2	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	12.6
	工业废水	1000	811	2.1~6.4	4.2	46.9	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	14.2	28.8
		500	456	1.4~4.8	7.1	33.7	96.2
	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	15.7	19.5
	工业废水	1000	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
	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	1000	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	13.4	48.0
		500	462	0.82~5.5	8.5	39.0	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	10.8	20.8
	工业废水	1000	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	23.7	62.9
		500	463	1.7~5.0	7.5	41.1	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	17.9	33.5
	工业废水	1000	974	1.0~14	7.8	206	284
蒽	空白	20.0	18.5	1.7~5.6	8.2	2.1	4.6
		200	181	1.4~9.5	6.2	22.3	37.6
		500	433	1.6~10	8.1	58.8	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	11.7	18.8
	工业废水	1000	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	15.1	55.6
		500	463	0.70~5.6	5.1	41.4	76.3
	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	12.3	30.2
	工业废水	1000	1035	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	11.4	25.5
		500	450	1.7~5.3	6.3	38.0	86.9
	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	12.3
	工业废水	1000	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	25.3	31.9
		500	475	2.7~8.5	6.4	70.1	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	21.8	26.1
	工业废水	1000	925	1.3~10	9.2	190	294
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	15.5	38.6
		500	484	1.0~7.0	8.9	52.5	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	16.3	28.5
	工业废水	1000	911	1.5~11	5.3	156	197
苯并[a]蒾	空白	20.0	18.6	1.4~9.2	4.8	3.0	3.7
		200	192	0.68~4.5	8.1	13.7	45.4

		500	484	1.3~8.4	7.7	67.9	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	13.0	31.5
	工业废水	1000	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	17.8	57.1
		500	466	1.6~11	8.4	79.4	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	16.9	20.6
	工业废水	1000	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	24.8	42.7
		500	466	2.8~9.7	9.5	76.6	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	18.9	31.0
	工业废水	1000	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	23.3	59.5
		500	455	1.0~8.4	11	64.4	147
	地表水	10.0	8.7	2.4~12	11	1.7	3.1
苯并[g,h,i]芘	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	16.8	31.6
	工业废水	1000	931	1.8~16	6.2	230	265

2-2-6 方法精密度结果表（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
萘烯	空白	20.0	19.0	2.0~5.2	11	1.8	6.3
		200	189	2.7~6.7	11	23.6	61.3
		500	458	1.4~4.7	11	34.7	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	13.8	28.1
芘	空白	20.0	17.7	1.2~6.9	8.1	2.2	4.5
		200	167	2.8~4.4	10	16.8	49.8
		500	409	2.2~4.6	10	38.1	120
	地表水	10.0	9.4	4.1~9.8	6.4	0.8	2.3

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)
	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	22.7
芴	空白	20.0	20.3	1.8~5.4	5.7	2.3	3.9
		200	180	3.2~12	11	33.4	63.8
		500	420	0.88~4.6	11	38.1	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	15.0	27.8
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	29.4	46.8
		500	453	1.2~3.7	13	31.8	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	12.0	23.5
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	20.5	66.9
		500	470	1.5~4.1	12	39.3	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	12.0	35.8
芘	空白	20.0	18.8	2.9~6.9	11	2.6	6.2
		200	183	1.9~5.7	10	18.4	55.2
		500	438	1.0~4.2	8.7	34.0	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	10.5	22.0
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	17.8	59.6
		500	493	0.45~2.8	10	31.6	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	11.4	34.7
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	14.8	43.1
		500	442	0.66~3.0	8.4	28.4	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	21.5
苯并[b]荧蒽	空白	20.0	18.5	1.6~10	8.9	2.9	5.3

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)
		200	194	1.3~7.1	8.6	24.1	51.8
		500	449	1.8~4.7	8.5	37.4	112
		10.0	8.9	1.7~11	11	1.6	3.1
	地表水	10.0	8.7	2.5~27	9.4	3.2	3.7
	生活污水	100	94.8	2.0~11	12	17.0	35.6
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	19.7	54.2
		500	479	1.0~6.7	7.5	51.4	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	11.9	33.3
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	16.9	45.4
		500	473	1.3~3.9	6.2	33.3	87.4
	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	10.8	25.5
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	25.5	54.7
		500	513	0.91~3.8	7.0	44.5	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	13.2	29.2
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	17.0	39.3
		500	471	0.45~3.8	10	36.8	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	14.7	21.7
苯并[g,h,i]花	空白	20.0	17.5	2.8~4.9	12	1.9	6.1
		200	177	2.3~6.5	12	19.1	60.8
		500	467	1.4~7.1	12	52.5	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	14.4	29.1

#### 结论:

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、11.4 ng/L~25.3 ng/L 和 31.2 ng/L~79.4 ng/L, 再现性限分别为 3.1 ng/L~24 ng/L、25.5 ng/L~62.9 ng/L 和 76 ng/L~155ng/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、

14.8 ng/L~33.4 ng/L 和 28.4 ng/L~60 ng/L, 再现性限分别为 3.9 ng/L~34ng/L、39.3 ng/L~66.9 ng/L 和 85 ng/L~162 ng/L。

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 1000 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~21.8 ng/L、46.9 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、12.3 ng/L~33.5 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、21.5 ng/L~35.8 ng/L。

## 2.3 方法正确度数据汇总

附表 2-3-1 方法正确度数据汇总表（液液萃取法）

化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
萘	1	8.56	16.0	74.6	10.8	18.9	80.6	7.68	94.4	86.7	195	1052	85.7
	2	10.8	18.0	71.8	9.68	16.6	69.6	11.3	97.2	85.9	176	1049	87.3
	3	13.6	20.6	69.6	15.9	23.4	74.5	15.0	101	86.0	257	1037	78.0
	4	7.79	14.9	71.0	6.89	13.7	67.6	8.26	98.9	90.6	160	1114	95.4
	5	8.32	14.5	62.1	8.96	15.5	65.2	9.36	92.8	83.4	167	923	75.6
	6	—	—	—	—	—	—	119	202	83.0	540	1426	88.6
	$\bar{P}$ (%)	69.8			71.5			85.9			85.1		
	$S_P$ (%)	4.7			6.1			2.7			7.3		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
萘烯	1	ND	8.70	87.0	ND	8.62	86.2	ND	77.3	77.3	ND	822	82.2
	2	ND	8.66	86.6	ND	8.90	89.0	ND	91.1	91.1	ND	955	95.5
	3	ND	6.93	69.3	ND	10.3	103	ND	83.1	83.1	ND	827	82.7
	4	ND	8.44	84.4	ND	10.2	102	ND	71.7	71.7	ND	842	84.2
	5	ND	8.17	81.7	ND	9.49	94.9	ND	87.6	87.6	ND	920	92.0
	6	ND	7.42	74.2	ND	10.0	100	ND	78.6	78.6	ND	855	85.5
	$\bar{P}$ (%)	80.5			95.9			81.6			87.0		
	$S_P$ (%)	7.2			7.0			7.1			5.5		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)

蒾	1	ND	7.89	78.9	ND	8.93	89.3	ND	82.0	82.0	ND	780	78.0	
	2	ND	9.30	93.0	ND	9.15	91.5	ND	88.5	88.5	ND	833	83.3	
	3	ND	9.55	95.5	ND	9.02	90.2	ND	87.2	87.2	ND	765	76.5	
	4	ND	8.08	80.8	ND	9.12	91.2	ND	84.3	84.3	ND	850	85.0	
	5	ND	9.32	93.2	ND	10.3	103	ND	89.6	89.6	ND	836	83.6	
	6	ND	9.88	98.8	ND	10.6	106	ND	91.0	91.0	ND	803	80.3	
	$\bar{P}$ (%)	90.0			95.2			87.1			81.1			
	$S_P$ (%)	8.2			7.3			3.4			3.4			
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L			
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	
		1	7.42	15.0	75.8	6.35	15.8	94.4	8.63	93.6	85.0	71.3	963	89.2
		2	ND	8.62	86.2	ND	9.25	92.5	ND	94.2	94.2	ND	1126	113
		3	5.50	14.5	89.9	6.38	14.7	82.7	7.21	96.7	89.5	26.7	970	94.3
		4	5.32	12.4	70.7	9.29	16.3	70.4	6.09	86.4	80.3	27.1	910	88.3
		5	ND	10.2	102	ND	10.6	106	ND	89.0	89.0	12.9	1009	99.6
		6	7.48	14.8	73.0	7.32	14.9	75.7	10.2	98.7	88.5	38.1	999	96.1
		$\bar{P}$ (%)	82.9			87.0			87.8			96.8		
$S_P$ (%)	12.0			13.2			4.7			9.0				
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L			
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	
		1	26.3	33.7	74.4	24.3	33.2	88.9	36.9	108	71.1	387	1310	92.3
		2	7.76	15.5	77.4	9.49	18.1	86.1	8.33	92.5	84.2	208	1234	103
		3	24.1	31.6	74.9	20.6	28.8	81.7	22.4	109	86.6	284	1119	83.5
		4	17.4	25.1	77.1	19.9	27.0	71.3	15.9	100	84.1	295	1239	94.4
		5	9.32	16.4	70.8	8.88	15.6	67.6	8.65	88.9	80.3	196	1166	97.0

	6	29.6	36.7	71.2	24.7	32.7	79.5	28.3	114	85.7	319	1058	73.9
	$\bar{P}$ (%)	74.3			79.2			82.0			90.7		
	$S_P$ (%)	2.8			8.3			5.8			10.4		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
蒽	1	ND	8.08	80.8	ND	9.89	98.9	ND	87.3	87.3	ND	879	87.9
	2	ND	9.46	94.6	ND	9.49	94.9	ND	91.7	91.7	ND	903	90.3
	3	ND	8.71	87.1	ND	10.1	101	ND	85.2	85.2	ND	835	83.5
	4	ND	6.99	69.9	ND	9.73	97.3	ND	74.4	74.4	ND	849	84.9
	5	ND	9.26	92.6	ND	10.3	103	ND	92.1	92.1	ND	905	90.5
	6	ND	9.82	98.2	ND	9.78	97.8	ND	88.9	88.9	ND	815	81.5
	$\bar{P}$ (%)	87.2			98.8			86.6			86.4		
	$S_P$ (%)	10.4			2.9			6.5			3.7		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
荧蒽	1	ND	9.70	97.0	ND	11.2	112	ND	100	100	ND	1054	105
	2	ND	10.2	102	ND	11.0	110	ND	97.7	97.7	ND	1032	103
	3	ND	9.16	91.6	ND	9.09	90.9	ND	88.5	88.5	ND	902	90.2
	4	ND	8.47	84.7	ND	10.8	108	ND	82.3	82.3	ND	912	91.2
	5	ND	10.1	101	ND	10.4	104	ND	112	112	ND	1041	104
	6	ND	9.30	93.0	ND	11.2	112	ND	90.9	90.9	ND	900	90.0
	$\bar{P}$ (%)	94.9			106			95.2			97.2		
	$S_P$ (%)	6.5			8.0			10.4			7.5		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		

		样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
芘	1	ND	8.48	84.8	ND	8.43	84.3	ND	84.7	84.7	112	1149	104
	2	ND	10.1	101	ND	7.60	76.0	ND	87.9	87.9	102	967	86.5
	3	ND	8.69	86.9	ND	8.05	80.5	ND	90.7	90.7	114	1015	90.1
	4	ND	8.63	86.3	ND	8.74	87.4	ND	84.3	84.3	127	955	82.8
	5	ND	9.66	96.6	ND	7.98	79.8	ND	99.4	99.4	108	904	79.6
	6	ND	8.91	89.1	ND	8.73	87.3	ND	89.3	89.3	96.3	859	76.3
	$\bar{P}$ (%)	90.8			82.6			89.4			86.5		
	$S_P$ (%)	6.5			4.6			5.5			9.8		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
苯并[a]蒽	1	ND	10.5	105	ND	10.3	103	ND	98.3	98.3	ND	1074	107
	2	ND	10.0	100	ND	10.3	103	ND	107	107	ND	1186	119
	3	ND	8.56	85.6	ND	10.3	103	ND	86.7	86.7	ND	901	90.1
	4	ND	7.42	74.2	ND	10.4	104	ND	79.1	79.1	ND	1006	101
	5	ND	9.09	90.9	ND	10.3	103	ND	89.0	89.0	ND	1151	115
	6	ND	9.11	91.1	ND	10.9	109	ND	86.0	86.0	ND	893	89.3
	$\bar{P}$ (%)	91.0			105			91.0			104		
	$S_P$ (%)	10.6			2.4			10.0			12.4		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
蒽	1	ND	10.5	105	ND	8.82	88.2	ND	82.2	82.2	ND	878	87.8
	2	ND	9.72	97.2	ND	7.82	78.2	ND	90.5	90.5	ND	921	92.1
	3	ND	9.19	91.9	ND	8.61	86.1	ND	91.3	91.3	ND	997	99.7

	4	ND	9.87	98.7	ND	8.45	84.5	ND	85.8	85.8	ND	951	95.1
	5	ND	8.87	88.7	ND	8.64	86.4	ND	86.5	86.5	ND	905	90.5
	6	ND	9.17	91.7	ND	9.07	90.7	ND	87.3	87.3	ND	908	90.8
	$\bar{P}$ (%)	95.5			85.7			87.3			92.7		
	$S_P$ (%)	6.0			4.2			3.3			4.2		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
苯并[b]荧蒽	1	ND	9.04	90.4	ND	9.18	91.8	ND	85.4	85.4	ND	902	90.2
	2	ND	10.1	101	ND	8.20	82.0	ND	89.4	89.4	ND	896	89.6
	3	ND	9.25	92.5	ND	9.56	95.6	ND	93.6	93.6	ND	923	92.3
	4	ND	9.49	94.9	ND	8.84	88.4	ND	103	103	ND	1060	106
	5	ND	9.19	91.9	ND	9.48	94.8	ND	97.3	97.3	ND	803	80.3
	6	ND	9.56	95.6	ND	9.71	97.1	ND	94.0	94.0	ND	964	96.4
	$\bar{P}$ (%)	94.4			91.6			93.8			92.5		
	$S_P$ (%)	3.8			5.6			6.1			8.5		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
苯并[k]荧蒽	1	ND	8.20	82.0	ND	8.68	86.8	ND	80.8	80.8	ND	858	85.8
	2	ND	10.2	102	ND	8.72	87.2	ND	87.8	87.8	ND	861	86.1
	3	ND	8.26	82.6	ND	8.50	85.0	ND	102	102	ND	956	95.6
	4	ND	8.75	87.5	ND	9.73	97.3	ND	94.6	94.6	ND	928	92.8
	5	ND	8.92	89.2	ND	9.43	94.3	ND	79.9	79.9	ND	893	89.3
	6	ND	9.44	94.4	ND	9.54	95.4	ND	95.2	95.2	ND	973	97.3
	$\bar{P}$ (%)	89.6			91.0			90.1			91.2		

	$S_P$ (%)	7.6			5.3			8.8			4.9		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
苯并[a]芘	1	ND	9.28	92.8	ND	8.03	80.3	ND	95.7	95.7	ND	1075	108
	2	ND	9.95	99.5	ND	8.40	84.0	ND	99.1	99.1	ND	1067	107
	3	ND	9.08	90.8	ND	7.45	74.5	ND	83.6	83.6	ND	870	87.0
	4	ND	7.22	72.2	ND	8.66	86.6	ND	112	112	ND	983	98.3
	5	ND	9.25	92.5	ND	10.3	103	ND	86.8	86.8	ND	979	97.9
	6	ND	8.76	87.6	ND	10.6	106	ND	89.1	89.1	ND	914	91.4
	$\bar{P}$ (%)	89.2			89.1			94.4			98.3		
$S_P$ (%)	9.2			12.7			10.4			8.3			
化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
茚并[1,2,3-cd]芘	1	ND	8.47	84.7	ND	8.09	80.9	ND	82.9	82.9	ND	956	95.6
	2	ND	10.2	102	ND	8.69	86.9	ND	88.3	88.3	ND	936	93.6
	3	ND	8.42	84.2	ND	9.17	91.7	ND	93.6	93.6	ND	794	79.4
	4	ND	7.93	79.3	ND	9.79	97.9	ND	92.8	92.8	ND	816	81.6
	5	ND	9.64	96.4	ND	9.28	92.8	ND	92.3	92.3	ND	831	83.1
	6	ND	8.61	86.1	ND	9.74	97.4	ND	83.0	83.0	ND	891	89.1
	$\bar{P}$ (%)	88.8			91.3			88.8			87.1		
$S_P$ (%)	8.6			6.5			4.9			6.7			
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
二苯并[a,h]	1	ND	9.26	92.6	ND	8.03	80.3	ND	86.5	86.5	ND	1016	102

葱	2	ND	10.1	101	ND	9.23	92.3	ND	94.6	94.6	ND	953	95.3
	3	ND	8.75	87.5	ND	8.93	89.3	ND	81.1	81.1	ND	892	89.2
	4	ND	6.74	67.4	ND	10.0	100	ND	106	106	ND	865	86.5
	5	ND	8.96	89.6	ND	9.63	96.3	ND	92.9	92.9	ND	740	74.0
	6	ND	8.22	82.2	ND	9.52	95.2	ND	82.6	82.6	ND	871	87.1
	$\bar{P}$ (%)	86.7			92.2			90.6			89.0		
	$S_P$ (%)	11.3			6.9			9.3			9.4		
化合物名称	实验室编号	地表加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L			工业废水加标 1000 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
苯并[g,h,i]蒽	1	ND	9.12	91.2	ND	7.62	76.2	ND	79.4	79.4	ND	989	98.9
	2	ND	9.78	97.8	ND	8.25	82.5	ND	91.8	91.8	ND	897	89.7
	3	ND	8.22	82.2	ND	8.53	85.3	ND	81.4	81.4	ND	1011	101
	4	ND	7.15	71.5	ND	9.27	92.7	ND	106	106	ND	869	86.9
	5	ND	9.41	94.1	ND	8.49	84.9	ND	83.4	83.4	ND	888	88.8
	6	ND	8.68	86.8	ND	9.19	91.9	ND	82.9	82.9	ND	930	93.0
	$\bar{P}$ (%)	87.3			85.6			87.5			93.1		
	$S_P$ (%)	9.5			6.1			10.0			5.7		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 200 ng/L			海水加标 200 ng/L			生活污水加标 200 ng/L			工业废水加标 200 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
2-氟联苯(替代物1)	1	ND	178	89.2	ND	176	88.1	ND	160	80.1	ND	146	73.2
	2	ND	172	86.1	ND	173	86.3	ND	163	81.6	ND	172	86.2
	3	ND	175	87.7	ND	173	86.4	ND	167	83.6	ND	160	80.0
	4	ND	173	86.4	ND	171	85.4	ND	168	84.2	ND	154	76.8
	5	ND	187	93.5	ND	180	90.2	ND	186	92.8	ND	168	83.8
	6	ND	171	85.4	ND	171	85.6	ND	170	85.2	ND	146	73.0

	$\bar{P}$ (%)	88.0			87.0			84.6			78.8		
	$S_P$ (%)	3.0			1.8			4.4			5.5		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 200 ng/L			海水加标 200 ng/L			生活污水加标 200 ng/L			工业废水加标 200 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
对三联苯 - $d_{14}$ (替代物 2)	1	ND	205	102	ND	182	90.9	ND	178	89.0	ND	195	97.4
	2	ND	195	97.6	ND	184	92.1	ND	181	90.4	ND	196	98.0
	3	ND	187	93.7	ND	183	91.3	ND	180	89.9	ND	193	96.7
	4	ND	191	95.4	ND	182	91.1	ND	177	88.3	ND	193	96.7
	5	ND	187	93.6	ND	168	83.9	ND	195	97.6	ND	159	79.6
	6	ND	176	88.0	ND	184	92.2	ND	186	92.9	ND	186	92.9
	$\bar{P}$ (%)	95.1			90.3			91.4			93.6		
	$S_P$ (%)	4.8			3.2			3.4			7.0		

附表 2-3-2 方法正确度数据汇总表（固相萃取法）

化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
萘	1	21.8	28.0	62.3	22.9	29.2	63.4	28.4	96.7	68.3
	2	7.42	13.7	62.3	8.36	16.8	83.9	6.99	74.8	67.8
	3	9.65	16.7	70.2	8.85	17.4	85.1	10.9	84.3	73.4
	4	20.9	27.9	70.3	20.8	28.8	80.2	30.6	102	69.4
	5	11.9	19.0	71.2	10.9	17.9	70.1	10.9	94.3	83.4
	6	—	—	—	—	—	—	47.9	123	75.1
	$\bar{P}$ (%)	67.3			75.6			72.9		
	$S_P$ (%)	4.5			9.4			5.9		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
萘烯	1	ND	9.75	97.5	ND	10.5	105	ND	93.1	93.1
	2	ND	10.2	102	ND	10.5	105	ND	90.1	90.1
	3	ND	7.97	79.7	ND	8.51	85.1	ND	87.3	87.3
	4	ND	8.30	83.0	ND	10.7	107	ND	72.3	72.3
	5	ND	8.27	82.7	ND	10.2	102	ND	92.9	92.9
	6	ND	9.88	98.8	ND	9.97	99.7	ND	74.6	74.6
	$\bar{P}$ (%)	90.6			101			85.1		
	$S_P$ (%)	9.8			8.0			9.3		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
芴	1	ND	8.70	87.0	ND	10.4	104	ND	71.6	71.6
	2	ND	9.95	99.5	ND	10.6	106	ND	92.4	92.4
	3	ND	8.81	88.1	ND	10.4	104	ND	79.2	79.2
	4	ND	10.1	101	ND	9.00	90.0	ND	76.9	76.9
	5	ND	9.25	92.5	ND	8.56	85.6	ND	80.4	80.4
	6	ND	9.72	97.2	ND	7.97	79.7	ND	75.2	75.2
	$\bar{P}$ (%)	94.2			94.9			79.3		
	$S_P$ (%)	5.9			11.2			9.1		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
芴	1	5.98	15.4	94.2	4.56	13.2	86.4	6.98	90.4	83.4

	2	ND	10.7	107	ND	9.19	91.9	ND	99.5	99.5
	3	ND	9.62	96.2	ND	9.88	98.8	ND	84.9	84.9
	4	4.57	11.6	70.3	5.77	14.0	82.3	6.66	80.8	74.1
	5	2.46	11.2	87.4	2.33	11.5	91.7	3.39	91.9	88.5
	6	3.66	12.6	89.4	4.22	12.9	86.8	4.88	84.1	79.2
	$\bar{P}$ (%)	90.8			89.7			84.9		
	$S_P$ (%)	12.1			5.8			8.7		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
菲	1	11.0	18.5	75.6	12.5	20.2	76.6	14.3	93.7	79.4
	2	7.45	14.9	74.2	10.2	18.3	80.7	9.36	97.4	88.0
	3	23.9	30.9	70.2	23.9	31.1	72.4	22.0	102	80.0
	4	9.68	17.3	76.4	10.9	19.1	81.9	9.33	88.6	79.3
	5	11.9	19.0	71.2	7.98	15.4	74.3	9.10	95.1	86.0
	6	11.9	20.4	85.4	10.8	18.7	78.6	14.9	97.7	82.9
	$\bar{P}$ (%)	76.6			77.4			82.6		
	$S_P$ (%)	5.0			3.7			3.7		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
蒽	1	ND	10.2	102	ND	9.96	99.6	ND	93.6	93.6
	2	ND	9.96	99.6	ND	11.0	110	ND	88.3	88.3
	3	ND	8.63	86.3	ND	10.9	109	ND	86.1	86.1
	4	ND	8.48	84.8	ND	11.0	110	ND	76.4	76.4
	5	ND	10.1	101	ND	11.2	112	ND	95.6	95.6
	6	ND	8.99	89.9	ND	10.3	103	ND	78.8	78.8
	$\bar{P}$ (%)	93.9			107			86.5		
	$S_P$ (%)	7.8			4.8			7.7		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
荧蒽	1	ND	10.6	106	ND	11.0	110	ND	107	107
	2	ND	9.90	99.0	ND	11.7	117	ND	111	111
	3	ND	9.87	98.7	ND	10.7	107	ND	94.1	94.1
	4	ND	8.41	84.1	ND	12.0	120	ND	83.9	83.9
	5	ND	9.94	99.4	ND	11.0	110	ND	104	104
	6	ND	9.46	94.6	ND	10.7	107	ND	86.0	86.0

	$\bar{P}$ (%)	97.0			112			97.7		
	$S_P$ (%)	7.3			5.4			11.3		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
蒽	1	ND	10.5	105	ND	8.72	87.2	ND	101	101
	2	ND	10.6	106	ND	9.07	90.7	ND	86.7	86.7
	3	ND	9.49	94.9	ND	9.66	96.6	ND	86.8	86.8
	4	ND	8.65	86.5	ND	9.34	93.4	ND	87.4	87.4
	5	ND	11.3	113	ND	8.93	89.3	ND	97.6	97.6
	6	ND	10.1	101	ND	8.44	84.4	ND	85.4	85.4
	$\bar{P}$ (%)	101			90.3			90.8		
	$S_P$ (%)	9.3			4.4			6.7		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
苯并[a]蒽	1	ND	10.4	104	ND	10.7	107	ND	ND	106
	2	ND	10.6	106	ND	10.9	109	ND	ND	118
	3	ND	10.8	108	ND	10.7	107	ND	ND	101
	4	ND	12.3	123	ND	10.4	104	ND	ND	113
	5	ND	12.4	124	ND	11.3	113	ND	ND	112
	6	ND	8.42	89.0	ND	10.2	102	ND	ND	84.0
	$\bar{P}$ (%)	107			107			106		
	$S_P$ (%)	10.4			3.8			12.1		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
蒎	1	ND	7.44	74.4	ND	8.56	85.6	ND	85.4	85.4
	2	ND	8.51	85.1	ND	8.67	86.7	ND	71.6	71.6
	3	ND	10.2	102	ND	9.04	90.4	ND	91.8	91.8
	4	ND	10.1	101	ND	9.27	92.7	ND	91.4	91.4
	5	ND	9.06	90.6	ND	10.5	105	ND	87.0	87.0
	6	ND	8.14	81.4	ND	10.6	106	ND	82.7	82.7
	$\bar{P}$ (%)	89.1			94.4			85.0		
	$S_P$ (%)	11.0			9.0			7.4		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)

苯并 [b]荧蒹	1	ND	8.78	87.8	ND	8.39	83.9	ND	92.2	92.2
	2	ND	7.63	76.3	ND	8.39	83.9	ND	93.0	93.0
	3	ND	10.5	105	ND	8.33	83.3	ND	105	105
	4	ND	9.40	94.0	ND	8.80	88.0	ND	113	113
	5	ND	8.06	80.6	ND	7.86	78.6	ND	80.6	80.6
	6	ND	9.14	91.4	ND	10.2	102	ND	86.6	86.6
	$\bar{P}$ (%)	89.2			86.6			95.1		
	$S_P$ (%)	10.2			8.1			11.9		
化合物 名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
苯并 [k]荧蒹	1	ND	8.34	83.4	ND	7.73	77.3	ND	90.6	90.6
	2	ND	7.56	75.6	ND	7.74	77.4	ND	74.9	74.9
	3	ND	9.24	92.4	ND	7.46	74.6	ND	101	101
	4	ND	8.59	85.9	ND	8.05	80.5	ND	81.3	81.3
	5	ND	8.48	84.8	ND	7.56	75.6	ND	92.9	92.9
	6	ND	9.18	91.8	ND	9.00	90.0	ND	84.7	84.7
	$\bar{P}$ (%)	85.7			79.2			87.6		
	$S_P$ (%)	6.2			5.6			9.2		
化合物 名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
苯并 [a]芘	1	ND	9.48	94.8	ND	8.45	84.5	ND	99.4	99.4
	2	ND	10.5	105	ND	8.93	89.3	ND	81.4	81.4
	3	ND	8.84	88.4	ND	9.10	91.0	ND	90.4	90.4
	4	ND	9.59	95.9	ND	9.54	95.4	ND	84.1	84.1
	5	ND	9.42	94.2	ND	10.4	104	ND	92.4	92.4
	6	ND	8.63	86.3	ND	10.2	102	ND	77.3	77.3
	$\bar{P}$ (%)	94.1			94.4			87.5		
	$S_P$ (%)	6.6			7.6			8.1		
化合物 名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品 浓度	加标 浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
茚并 [1,2,3- <i>cd</i> ]芘	1	ND	9.82	98.2	ND	7.93	79.3	ND	98.6	98.6
	2	ND	8.85	88.5	ND	7.96	79.6	ND	85.3	85.3
	3	ND	9.85	98.5	ND	7.96	79.6	ND	96.4	96.4
	4	ND	9.46	94.6	ND	8.54	85.4	ND	91.2	91.2
	5	ND	7.74	77.4	ND	7.05	70.5	ND	76.4	76.4

	6	ND	7.80	78.0	ND	8.54	85.4	ND	76.4	76.4
	$\bar{P}$ (%)	89.2			80.0			87.4		
	$S_P$ (%)	9.6			5.5			9.1		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
二苯并[a,h]蒽	1	ND	9.15	91.5	91.5	7.16	71.6	ND	84.6	84.6
	2	ND	7.17	71.7	71.7	6.74	67.4	ND	87.7	87.7
	3	ND	8.06	80.6	80.6	6.89	68.9	ND	93.3	93.3
	4	ND	9.60	96.0	96.0	7.10	71.0	ND	75.3	75.3
	5	ND	7.78	77.8	77.8	7.26	72.6	ND	87.1	87.1
	6	ND	7.72	77.2	77.2	7.88	78.8	ND	86.6	86.6
	$\bar{P}$ (%)	82.5			71.7			85.8		
	$S_P$ (%)	9.3			4.0			5.9		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 10.0 ng/L			海水加标 10.0 ng/L			生活污水加标 100 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
苯并[g,h,i]芘	1	ND	9.88	98.8	ND	6.78	67.8	ND	76.0	76.0
	2	ND	7.66	76.6	ND	6.71	67.1	ND	86.8	86.8
	3	ND	9.31	93.1	ND	6.81	68.1	ND	97.8	97.8
	4	ND	9.22	92.2	ND	7.05	70.5	ND	75.1	75.1
	5	ND	7.32	73.2	ND	6.53	65.3	ND	76.7	76.7
	6	ND	7.86	78.6	ND	7.36	73.6	ND	75.2	75.2
	$\bar{P}$ (%)	85.4			68.7			81.3		
	$S_P$ (%)	10.6			2.9			9.2		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 200 ng/L			海水加标 200 ng/L			生活污水加标 200 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)
2-氟联苯 (替代物1)	1	ND	168	83.8	ND	153	76.5	ND	152	75.8
	2	ND	165	82.7	ND	161	80.4	ND	138	69.1
	3	ND	168	84.1	ND	164	82.0	ND	143	71.6
	4	ND	169	84.6	ND	168	84.1	ND	144	71.8
	5	ND	166	82.8	ND	163	81.3	ND	173	86.4
	6	ND	155	77.6	ND	152	76.0	ND	140	70.1
	$\bar{P}$ (%)	82.6			80.1			74.1		
	$S_P$ (%)	2.5			3.2			6.4		
化合物名称	实验室编号	地表水加标 200 ng/L			海水加标 200 ng/L			生活污水加标 200 ng/L		
		样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)	样品浓度	加标浓度	平均回收率 $P_i$ (%)

对三联苯 -d <sub>14</sub> (替代物2)	1	ND	193	96.3	ND	180	90.2	ND	169	84.7
	2	ND	200	99.8	ND	191	95.4	ND	163	81.7
	3	ND	204	102	ND	192	96.0	ND	176	87.9
	4	ND	226	113	ND	197	98.4	ND	185	92.4
	5	ND	158	79.1	ND	185	92.5	ND	163	81.7
	6	ND	184	92.0	ND	176	88.2	ND	183	91.6
	$\bar{P}$ (%)	97.0			93.5			86.7		
	$S_P$ (%)	11.3			3.8			4.7		

附表 2-3-3 正确度验证最终结果 (液液萃取法)

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标量 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
萘	地表水	7.79~13.6	10	62.1~74.6	69.8 ± 9.4
	海水	6.89~15.9	10	65.2~80.6	71.5 ± 12.3
	生活污水	7.68~119	100	83.0~90.6	85.9 ± 5.5
	工业废水	160~540	1000	76.5~95.4	85.1 ± 14.5
萘烯	地表水	ND	10	69.3~87.0	80.5 ± 14.5
	海水	ND	10	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	1000	82.2~95.5	87.0 ± 10.9
萘	地表水	ND	10	78.9~98.8	90.0 ± 16.4
	海水	ND	10	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	1000	76.5~85.0	81.1 ± 6.8
芴	地表水	ND~7.48	10	73.0~102	82.9 ± 24.0
	海水	ND~9.27	10	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	1000	88.3~113	96.8 ± 18.0
菲	地表水	7.76~29.6	10	70.8~77.4	74.3 ± 5.6
	海水	8.88~24.7	10	67.6~88.9	79.2 ± 16.6
	生活污水	8.33~36.9	100	71.1~86.6	82.0 ± 11.5
	工业废水	196~387	1000	73.9~103	90.7 ± 20.8
蒽	地表水	ND	10	69.9~98.2	87.2 ± 20.9
	海水	ND	10	94.9~103	98.8 ± 5.7
	生活污水	ND	100	74.4~92.1	86.6 ± 13
	工业废水	ND	1000	81.5~90.5	86.4 ± 7.4
荧蒽	地表水	ND	10	84.7~102	94.9 ± 13.0
	海水	ND	10	90.9~112	106 ± 16.1
	生活污水	ND	100	82.3~112	95.2 ± 20.8

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标量(ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
芘	工业废水	ND	1000	90.0~105	97.2±14.9
	地表水	ND	10	84.8~101	90.8±13.0
	海水	ND	10	76.0~87.4	82.6±9.1
	生活污水	ND	100	84.7~99.4	89.4±11.0
	工业废水	96.3~127	1000	76.3~104	86.5±19.7
苯并[a]蒽	地表水	ND	10	74.2~105	91.0±21.7
	海水	ND	10	103~109	104±4.8
	生活污水	ND	100	79.1~98.3	91.0±20.0
	工业废水	ND	1000	89.3~119	104±24.9
蒽	地表水	ND	10	88.7~105	95.5±11.9
	海水	ND	10	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	1000	87.8~99.7	92.7±8.4
苯并[b]荧蒽	地表水	ND	10	90.4~101	94.4±7.5
	海水	ND	10	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	1000	80.3~106	92.5±17.0
苯并[k]荧蒽	地表水	ND	10	82.0~102	89.6±15.2
	海水	ND	10	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	1000	85.8~97.3	91.2±9.7
苯并[a]芘	地表水	ND	10	72.2~99.5	89.2±18.4
	海水	ND	10	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	1000	87.0~108	98.3±16.6
茚并[1,2,3-cd]芘	地表水	ND	10	79.3~102	88.8±17.1
	海水	ND	10	80.9~100	91.3±13.0
	生活污水	ND	100	82.9~93.6	88.8±9.8
	工业废水	ND	1000	79.4~95.6	87.1±13.4
二苯并[a,h]蒽	地表水	ND	10	67.4~101	86.7±22.6
	海水	ND	10	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	1000	74.0~102	89.0±18.8
苯并[g,h,i]芘	地表水	ND	10	71.5~97.8	87.3±18.9
	海水	ND	10	76.2~92.8	85.6±12.3
	生活污水	ND	100	79.4~106	87.5±20.0
	工业废水	ND	1000	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

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标量(ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
	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- <i>d</i> <sub>14</sub> (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

附表 2-3-4 正确度验证最终结果（固相萃取法）

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标量(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	7.42~21.8	10	62.3~71.2	67.3±9.1
	海水	8.36~22.9	10	63.4~85.1	76.5±18.8
	生活污水	6.99~47.9	100	67.8~83.4	72.9±11.8
萘烯	地表水	ND	10	79.7~102	90.6±19.7
	海水	ND	10	85.1~107	101±16.1
	生活污水	ND	100	72.3~93.1	85.1±18.5
萘	地表水	ND	10	87.0~101	94.2±11.8
	海水	ND	10	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~5.98	10	70.3~107	90.8±24.3
	海水	ND~5.77	10	82.3~98.8	89.7±11.5
	生活污水	ND~6.98	100	74.1~99.5	84.9±17.4
菲	地表水	7.45~23.9	10	70.2~85.4	76.6±10
	海水	7.98~23.9	10	72.4~81.9	77.4±7.4
	生活污水	9.10~22.0	100	79.3~88.0	82.6±7.4
蒽	地表水	ND	10	84.8~102	93.9±15.6
	海水	ND	10	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	84.1~106	97.0±14.6
	海水	ND	10	107~120	112±10.8
	生活污水	ND	100	83.9~111	97.7±22.7
芘	地表水	ND	10	86.5~113	101±18.6
	海水	ND	10	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	89.0~124	109±26.2
	海水	ND	10	102~113	107±7.7
	生活污水	ND	100	84.0~118	106±24.3
蒽	地表水	ND	10	74.4~102	89.1±21.9

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (ng/L)	加标量(ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
	海水	ND	10	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	76.3~105	89.2±20.4
	海水	ND	10	78.6~102	86.6±16.2
	生活污水	ND	100	80.6~113	95.1±23.9
	地表水	ND	10	75.6~91.8	85.7±12.3
苯并[k]荧蒽	海水	ND	10	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	86.3~105	94.1±13.1
	海水	ND	10	84.5~104	94.3±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	77.4~98.5	89.2±19.2
	海水	ND	10	70.5~85.4	79.9±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	71.7~96.0	82.5±18.6
	海水	ND	10	67.4~78.8	71.7±7.9
	生活污水	ND	100	75.3~93.3	85.8±11.8
苯并[g,h,i]芘	地表水	ND	10	73.2~98.8	85.4±21.1
	海水	ND	10	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 <sub>14</sub> (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

结论：6个实验室对地表水、海水、生活污水和工业废水实际水体和基体加标进行分析测定，加标量依次为10.0 ng/L、10.0 ng/L、100 ng/L和1000 ng/L。液液萃取法：地表水加标回收率范围为62.1%~105%；海水加标回收率范围为65.2%~112%；生活污水加标回收率范围为：71.7%~112%；工业废水加标回收率范围为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%。固相萃取法：地表水加标回收率范围为62.3%~124%；海水加标回收率范围为63.4%~120%；生活污水加标回收率范围为：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%。

### 3 方法验证结论

6家实验室参加了方法验证工作，所得数据具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预

期要求。

### (1) 方法检出限和测定下限:

液液萃取法: 萘、芴、菲采用空白样品取样量 1.0 L 进行检出限的计算, 结果分别为 11 ng/L、6.0 ng/L 和 19 ng/L, 测定下限为 44 ng/L、24.0 ng/L 和 76 ng/L; 除萘、菲外的 14 种多环芳烃类化合物采用空白加标 10.0 ng/L 取样量 1.0 L 的样品进行检出限的计算, 结果为 1.8 ng/L~4.8 ng/L, 测定下限为 7.2 ng/L~19.2 ng/L; 苯并[a]芘采用空白加标 1.0 ng/L 取样量 2.0 L, 浓缩至 0.2 ml 的样品进行检出限的计算, 结果为 0.4 ng/L, 测定下限为 1.6 ng/L。

固相萃取法: 萘、芴、菲采用空白样品取样量 1.0 L 进行检出限的计算, 结果分别为 20 ng/L、6.3 ng/L 和 12 ng/L, 测定下限为 80 ng/L、25.2 ng/L 和 48 ng/L; 除萘、菲外的 14 种多环芳烃类化合物采用空白加标 10.0 ng/L 取样量 1.0 L 的样品进行检出限的计算, 结果为 2.2 ng/L~4.4 ng/L, 测定下限为 8.8 ng/L~17.6 ng/L。苯并[a]芘采用空白加标 1.0 ng/L 取样量 2.0 L, 浓缩至 0.2 ml 的样品进行检出限的计算, 结果为 0.4 ng/L, 测定下限为 1.6 ng/L。

### (2) 方法精密度

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、11.4 ng/L~25.3 ng/L 和 31.2 ng/L~79.4 ng/L, 再现性限分别为 3.1 ng/L~24 ng/L、25.5 ng/L~62.9 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、14.8 ng/L~33.4 ng/L 和 28.4 ng/L~60 ng/L, 再现性限分别为 3.9 ng/L~34 ng/L、39.3 ng/L~66.9 ng/L 和 85 ng/L~162 ng/L。

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 1000 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~21.8 ng/L、46.9 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、12.3 ng/L~33.5 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、21.5 ng/L~35.8 ng/L。

### (3) 方法正确度

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样品进行加标分析测定, 加标浓度依次为 10.0 ng/L、10.0 ng/L、100 ng/L 和 1000 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%。

6 家实验室利用固相萃取法对地表水和生活污水实际样品进行加标分析测定, 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  $67.3\% \pm 9.1\% \sim 109\% \pm 26.2\%$ 、 $68.7\% \pm 5.8\% \sim 112\% \pm 10.8\%$  和  $72.9\% \pm 11.8\% \sim 106\% \pm 24.3\%$ 。

## 附件二

### 国家生态环境标准征求意见情况汇总处理表

标准名称		水质 16种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法					
标准主编单位		辽宁省沈阳生态环境监测中心					
序号	标准条款编号	意见内容	提出单位	处理意见及理由	修改前内容	修改后内容	备注
<b>一、国务院有关部门的意见</b>							
1	1	建议“1 适用范围”中明确取样量为2000 ml，定容体积为0.5 ml时的进样体积。	中华人民共和国水利部办公厅	采纳。1 适应范围中不再给出进样体积，修改为在8.1.1气相色谱参考条件中统一给出。	1 适用范围 当取样量为1000 ml，定容体积为1.0 ml，进样体积为2.0 μl，液液萃取法检出限为1.8 ng/L~22 ng/L，测定下限为7.2 ng/L~88 ng/L;	8.1.1气相色谱参考条件 进样量：2.0 μl;	
2	2	建议“2 规范性引用文件”按照顺序进行排列(代码按照字母顺序，标准编号从小到大排列)，引出语参照GB/T 1.1-2020的规定。		部分采纳。根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 8.7.3 引用文件按GB、GB/T、HJ、其他标准的次序，编号由小到大的顺序排列。	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 442 近岸海域环境监测技术规范 HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范 HJ/T 164 地下水环境监测技术规范	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	8.1.1	“8.1.1气相色谱参考条件”中，进样方式为不分流进样，又同时规定0.75 min时分流比为60:1，建议进一步核实统一。	采纳。进行核实，进样方式确实为不分流进样，进样0.75分钟后已经基本进样完全，变为分流进样。			
4	8.4	建议“8.4空白试验”图1中横坐标从溶剂延迟时间(6 min)起进行记录并完全显示。	原则采纳。文本图1中已显示出所有目标化合物、内标及替代物峰、峰序及出峰时间。			
5	11.3	“11.3内标”中，“保留时间变化不超过10 s”的规定缺乏依据，建议进一步复核。	采纳。此要求参考了美国EPA 8270E的相关要求并综合了近期发布的气相色谱-质谱的相关标准以及综合了大量实验室数据，并于编制说明5.11.3中进行了说明。	“样品内标、连续校准的内标与曲线中间点的内标比较，保留时间变化不超过10 s”	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；”	
6	11.4、11.7	建议将“11.4替代物的回收率”中“……回收率控制范围分别为……”修改为“……回收率控制范围应控制在……”；将“11.7基体加标”中“……基体加标的回收率一般控制在……”修改为“……基体加标回收率应控制在……”。	采纳。参考近两年发布标准进行修改。	11.4经过提取、净化、浓缩、分析过程，2-氟联苯和对三联苯- $d_{10}$ 的回收率控制范围分别为50%~100%和60%~135%。 11.7每20个样品或每批样品(≤20个)至少测定1个基体加标样品，基体加标的回收率一般控制在50%~145%范围。	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- $d_{10}$ 的回收率应在50%~100%和60%~130%之间。 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。	
7		地表水、海水和地下水的相关质量标准中规定苯并[a]芘的限值分别为2.8 ng/L、2.5 ng/L及2 ng/L，虽然本标准规定的液液萃取和固相萃取检出限已满足相关要求，但是实际回收率验证试验选取浓度远高于该3项标准限值。为保证标准有较好适用性，建议增加更低浓度水样的回收验证试验。	采纳。于编制说明5.12.3部分补充了地表水、地下水加标2 ng/L的验证实验数据，回收率满足方法要求。			
8	附录	建议将“附录A(规范性附录)”、“附录B(资料性附录)”及“附录C(资料性附录)”按GB/T 1.1-2020修改为“附录A(规范性)”、“附录B(资料性)”及“附录C(资料性)”。	未采纳。按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》HJ 168-2020要求，附录的表述需为“资料性附录”、“规范性附录”。			

二、地方有关部门、科研机构、高等院校、有关企业及其他单位的意见						
9	7.3.2.4	在“7.3.2.4”中，建议具体说明洗脱溶剂的使用顺序和次数，如5 ml丙酮（5.3）、10 ml二氯甲烷（5.2）、10 ml二氯甲烷（5.2）洗脱等。	北京市生态环境局	采纳。	7.3.2.4 固相萃取膜依次用5 ml丙酮（5.3）、10 ml二氯甲烷（5.2）分2次洗脱，每次静置浸润2 min。	7.3.2.3 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，
10	9.3	在“9.3”中，考虑到多环芳烃质量浓度结果计算中扣除了空白试样中的萘、苊和菲的质量浓度均值，建议补充说明只扣除这三种目标物的质量浓度，而不扣除所有目标物浓度的原因。	北京市生态环境局	原则采纳。参考国内外相关分析方法，对空白中可能存在的萘、苊、菲加以控制，但不扣除。		
11	7.3.1.3	7.3.1.3净化若水样比较干净时，建议可忽略净化步骤，可在该条款后面增加相关注释。		采纳。文本7.3.1.2浓缩中已经给出“如不需净化，”可直接定容分析。		
12	11.5	11.5 空白加标“实验室空白加标的回收率应控制在50%~135%范围。”质控中已经有基体加标了，建议说明空白加标的必要性，进一步明确加标比例等使用条件。	广东省生态环境厅	采纳。文本“11.6 样品加标”中将空白加标作为当复杂样品由于基质干扰加标达不到要求时的补充要求，利用空白加标来验证此时的实验室正确度情况。	11.5 空白加标：实验室空白加标的回收率应控制在50%~135%范围。	11.6 样品加标 每20个样品或每批样品（≤20个）至少测定1个基体加标样品，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、苊和菲回收率应在45%~155%之间，其他13种多环芳烃回收率应在55%~130%之间。
13	附录A	附录A“表A.1 方法检出限和测定下限”中“注”：“—”表示此条件不适用于相关化合物的测定。该注释不合理，其他低环多环芳烃使用此方法也可以分析。按该注释解释，若萃取2 L定容至0.5 ml条件不适用于低环多环芳烃的话，当需分析16种多环芳烃时，高环多环芳烃要同时满足检出限要求，一个样品要液液萃取两次，大大增加了工作量，严重影响了实际工作效率，		原则采纳。已将相关部分删除。		

		也与7.3.1.1中“萃取所用水样体积根据水质情况可适当增减”相矛盾，建议修改或明确。					
14	7.3.1.1	标准正文7.3.1.1萃取，建议增加说明“对于有盐基质海水，无需额外添加氯化钠”。	国家海洋环境监测中心	采纳。			7.3.1.3后 注3：对于海水样品，液液萃取时无需添加氯化钠。
15		编制说明3.3国内相关分析方法研究，海水中多环芳烃的测定已有国家标准，建议补充《海水中16种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(GB/T 26411-2010)相关内容。	国家海洋环境监测中心	采纳。			编制说明3.3国内相关分析方法研究：《海水中16种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(GB/T 26411-2010) 发布于2010年，采用固相萃取气相色谱质谱分析海水中的16种多环芳烃。
16		关于《水质 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法征求意见稿》中“萘烯”的命名方法：按中国化学会《有机化合物命名原则2017》，标准中的“萘烯”应该命名为“萘”，目前发布的有关多环芳烃的方法标准，除了HJ 478-2009是按中国化学会的命名原则命名，HJ 646-2013、HJ 647-2013、HJ 748-2016、HJ 805-2016、HJ 892-2017、HJ 950-2018有关多环芳烃的监测方法均未按《有机化合物命名原则 1980》《有机化合物命名原则 2017》命名，不知什么原因。	浙江省杭州生态环境监测中心	原则采纳。2013年及以后的所有关于多环芳烃的标准均将CAS: 208-96-8命名为“萘烯”而非按照中国化学会《有机化合物命名原则 2017》将其命名为“萘”可能是因为两个苯环之间存在一个双键的原因，且使用者也大多接受了这一命名。本标准沿用了大多数标准的命名“萘烯”。			
17	1	关于“1 适用范围”，建议写明检出限是用选择离子扫描方式还是全扫描方式。		原则采纳。修改为在文本8.1.2 质谱参考条件部分统一给出。	当取样量为1000 ml，定容体积为1.0 ml，液液萃取法检出限为1.8 ng/L ~ 22 ng/L，测定下限为7.2 ng/L ~ 88 ng/L；		
18	7.3.1.3	关于“7.3.1.3 注1”建议将适用的多环芳烃列出，或指出参见附录。	河南省生态环境厅	采纳。将此部分由“注1”转为正文中，文本7.3.1.1和文本7.3.2.1部分进行了修改，明确了仅测定地表水、地下水、海水中苯并[a]芘时使用此方法。。	注1：测定苯并[a]芘等高沸点多环芳烃时，可通过萃取2000 ml海水样，浓缩定容至0.5 ml降低检出限。	7.3.1.1“当测定地表水、地下水、海水中苯并[a]芘，需量取2000 ml混匀后样品至3 L分液漏斗中，…”	
19	7.3.2.2	关于“7.3.2.2 注”，在“固相萃取柱”后面建议增加（6.5），明		采纳。同时将固相萃取柱部分由“注”转为正文7.3.2.2和7.3.2.3中。	注：固相萃取柱依次用10 ml二氯甲烷（5.2）、10 ml甲醇（5.4）		

		确柱子类型。			和10 ml水活化,	
20	8.3	关于“8.3试样测定”，“适当补加内标量与标准曲线一致”，建议列附录或公式详细进行说明，如何进行补加操作。		原则采纳。文本中重新进行叙述。	当样品浓度超出标准曲线范围时，将试样稀释至标准曲线线性范围内，适当补加内标量与标准曲线一致，再进行测定。	8.3试样测定：当试样浓度超出标准曲线范围时，将试样稀释至标准曲线线性范围内，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曲线点中内标浓度相一致，再进行测定。
21	7.3.1.3	7.3.1.3 注1，建议将适用的多环芳烃列出，或指出参见附录。		采纳。将此部分由“注1”转为正文中，文本7.3.1.1和文本7.3.2.1部分进行了修改，明确了仅测定地表水、地下水、海水中苯并[a]芘时使用此方法。	注1：测定苯并[a]芘等高沸点多环芳烃时，可通过萃取2000 ml水样，浓缩定容至0.5 ml降低检出限。	7.3.1.1当测定地表水、地下水、海水中苯并[a]芘，需量取2000 ml混匀后样品至3 L分液漏斗中，...
22	7.3.2.2	7.3.2.2 注“固相萃取柱”后面建议增加（6.5），明确柱子类型。		采纳。同时将固相萃取柱部分由“注”转为正文7.3.2.2和7.3.2.3中。	注：固相萃取柱依次用10 ml二氯甲烷（5.2）、10 ml甲醇（5.4）和10 ml水活化，	
23	8.3	8.3“适当补加内标量与标准曲线一致”，建议列附录或公式详细进行说明，如何进行补加操作。	河南省生态环境监测中心	原则采纳。文本中重新进行叙述。	当样品浓度超出标准曲线范围时，将试样稀释至标准曲线线性范围内，适当补加内标量与标准曲线一致，再进行测定。	8.3试样测定：当试样浓度超出标准曲线范围时，将试样稀释至标准曲线线性范围内，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曲线点中内标浓度相一致，再进行测定。
24	1	1 适用范围，检出限最好写明是用选择离子扫描方式还是全扫描方式。		原则采纳。修改为在文本8.1.2 质谱参考条件部分统一给出。	当取样量为1000 ml，定容体积为1.0 ml，液液萃取法检出限为1.8 ng/L ~ 22 ng/L，测定下限为7.2 ng/L ~ 88 ng/L；	
25	7.3.2.4	建议将《水质 多环芳烃的测定气相色谱-质谱法》（征求意见稿）第5页“7.3.2.4洗脱、浓缩”中“固相萃取膜依次5 ml丙酮（5.3）、20 ml二氯甲烷（5.2）分2次洗脱”修改为“固相萃取膜依次用5 ml丙酮（5.3）、20 ml二氯甲烷（5.2）分2次洗脱”。	云南省生态环境厅	原则采纳。文本中进行了重新表述。	固相萃取膜依次5 ml丙酮（5.3）、20 ml二氯甲烷（5.2）分2次洗脱，	文本7.3.2.3：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，...
26	11.3	建议将《水质 多环芳烃的测定气相色谱-质谱法》（征求意见稿）第10页“11.3内标”中“峰面积变化-50%~100%”修改为“峰		采纳。峰面积变化-50%~100%。和EPA 8270E所述峰面积比值在50%~200%之间是相同意思。	样品内标、连续校准的内标与标准曲线中间点的内标比较，保留时间变化不超过10 s，峰面积变化-50%~100%。	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

		面积变化-50%~200%”。理由是存在基体干扰等原因。				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50%~200%之间。
27	11.1	《征求意见稿》“11.1空白”建议增加空白若有检出,样品结果的计算方式。理由:不同的分析人员对空白数据的处理方式不一致,会导致不同实验室间数据不具有可比性。		原则采纳。参考国内外相关标准对空白的处理规定,文本“9.3 结果计算”中不再对萘、茚和菲的空白进行扣除,文本“11.1 空白”部分对空白进行了重新要求。		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,萘、茚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。
28		编制说明“5.7.3.2固相萃取法(1)固相萃取膜②洗脱溶剂的选择”建议增加丙酮将固相萃取膜上可能残留的水分洗脱下来的处理方式。理由:洗脱下残留的水可能会影响后续氮吹以及仪器进样。		原则采纳。文本7.3.2.3中给出洗脱液均需经过干燥柱后再进行浓缩。		
29		编制说明“5.7.3.2固相萃取法(1)固相萃取膜⑤甲醇用量的确定”中,建议增加甲醇统一用量为10 mL的相关依据,理由:甲醇作为基体改进剂,最终用量不存在显著差别。在干燥时间、流速优化中,无显著差别均未予以规定。	浙江省生态环境厅	采纳。甲醇作为基体改进剂,最终用量不存在显著差别。所以最终参考HJ 478-2009中柱法的甲醇用量,将柱法与膜法的甲醇用量统一为10 ml/L。编制说明5.7.3.2⑤中给出详细说明。		
30		编制说明“5.7.3.2固相萃取法(3)悬浮物对固相萃取法的影响”中建议增加工业废水悬浮物超过柱容量不予以验证后相对应的处理方法。理由:工业废水存在的悬浮物在测定过程中会对结果造成较大的影响。		原则采纳。方法适用范围已经给出固相萃取不用于工业废水分析,同时悬浮物高的样品的处理方式在标准文本7.3.2.1中也已经给出说明。		7.3.2.1: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1000 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。
31	7.1	标准文本中7.1 样品采集条款中提及“若水中有残余氯存在,每1000 ml中加入80 mg 硫代硫酸钠”。建议:增加样品采集时对水中是否有残余氯的判定方法。	江苏省环境监测中心	原则采纳。样品中是否有残余氯主要根据样品来源和现场情况进行判断,该部分在编制说明5.7.1中进行说明。同时于文本12 注意事项中进一步进行说明。”		文本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,也可在现场采用试纸或便携设备进行测试,80 mg 硫代硫酸钠可去除约

						90mg余氯。	
32	9.3	标准文本9.3公式(5)式中：“ $\rho$ ——空白试样中萘、芴和菲的质量浓度均值， $\mu\text{g/L}$ ；”文字描述容易产生歧义，建议改为“ $\rho_0$ ——空白试样中目标化合物的质量浓度均值， $\mu\text{g/L}$ ”。	江苏省南京环境监测中心	原则采纳。参考国内外相关标准对空白的处理规定，编制组决定在结果计算中不再扣除萘、芴、菲的空白值，所以公式部分不再涉及 $\rho_0$ 的相关问题。			
33	7.3.1.3	标准文本7.3.1.3净化中建议增加GPC净化。		原则采纳。参考国内外相关方法均采用硅胶柱或氟罗里硅土柱净化方法，且此方法操作简单，对仪器设备要求低，所以文本中主要介绍了此种净化方法，但不限制其他方法使用，文本7.3.1.3后添加“注1：其他净化方法经验证效果优于或等效时也可使用”。		新增：“注1：其他净化方法经验证效果优于或等效时也可使用”。	
34	7.3	标准文本7.3试样的制备的条件建议为参考条件。固相膜萃取一般不控制流速，控制浸泡时间也可以达到较好的回收率。		原则采纳。固相萃取流速给出的范围为25 ml/min ~ 100 ml/min，较为宽泛。			
35		标准文本标准谱图中建议给出全扫描的总离子流图。	上海市浦东新区环境监测站	原则采纳。方法要求采用选择离子扫描方式进行样品分析，因此给出选择离子扫描(SIM)离子流图，编制说明中补充了全扫描总离子流图供参考。			
36	7.3.1	标准文本7.3.1液液萃取中未描述取样2 L时液液萃取如何操作。		采纳。文本7.3.1.1进行了补充。			
37		萃取体积2 L，浓缩体积0.5 mL时1-10号目标化合物不适用，回收率偏低的具体范围如何？是否进行了浓缩的条件实验？建议优化浓缩条件或改为4 L水样固相萃取浓缩至1 mL后进行分析。		原则采纳。萃取2 L定容至0.5 ml (空白加标2.5 ng/L)是为了降低检出限，以满足地表水、地下水、海水对于苯并[a]芘的控制要求。但是此方法苯并[a]芘的测定下限仍旧不能够满足相关质量标准中控制限值的要求，故文本中删除了萃取2 L定容至0.5 ml得到的检出限，也不再对其进行条件实验。同时给出了一组苯并[a]芘萃取2 L浓缩定容至0.2 ml (空白加标1.0 ng/L)得到的检出限及测定下限。			

38	7.3.2.1	标准正文的第4页“7.3.2.1水样的预处理”中,考虑到方法的上样体积太大,即使是使用固相萃取膜,颗粒物也能堵塞膜,建议增加颗粒物去除步骤;	上海市生态环境局	原则采纳。颗粒物中会含有目标化合物,不应该去除,一旦颗粒物堵塞膜/柱,需过滤后再使用固相萃取法进行前处理,文本7.3.2.1 样品的预处理中进行说明。		7.3.2.1: 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1000 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。	
39	8.1.2	标准正文的第5页“8.1.2质谱参考条件”中提到的“选择离子扫描(SIM)或全扫描”,但方法使用的是选择离子扫描,两者调谐方式不同,建议重新明确相关内容表述。		采纳。明确为选择离子扫描。	8.1.2质谱参考条件:“选择离子扫描(SIM)或全扫描”	8.1.2质谱参考条件:“选择离子扫描(SIM)”	
40	11.3	标准正文的第9页“11.3内标”中提到的“峰面积变化-50%~100%”,根据EPA 8270D,内标峰面积的变化范围应为50%~200%,建议重新明确相关内容表述。		采纳。峰面积变化-50%~100%。和EPA 8270E所述峰面积比值在50%~200%之间是相同意思。文本参考EPA 8270E重新进行表述。	样品内标、连续校准的内标与曲线中间点的内标比较,保留时间变化不超过10 s,峰面积变化-50%~100%。	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50%~200%之间。	
41	5.13.2	编制说明的第50页“5.13.2空白加标结果”和第54页“5.13.3实际样品加标回收率”中,都有100 ml水样预处理,浓缩到10 ml再进样分析的描述。考虑到废水基体复杂建议标准正文中增加相应内容允许减少上样量。		采纳。文本7.3.1.1和7.3.2.1中均已给出“所用水样体积根据水质情况可适当增减”。			
42		在编制说明中未提及色谱柱的选择,使用固定相为5%苯基 95%二甲基聚硅氧烷30 m(长)×0.25 mm(内径)×0.25 μm(膜厚)毛细管色谱柱来分析16种多环芳烃时,菲和葱的定量离子和辅助定性离子完全相同,另外两种组分	山东省生态环境监测中心	采纳。色谱柱的选择以及峰序参照标准ISO 28540、英国BS EN 16691、《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 646-2013)和《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 805-2016)均是菲在前葱在后。放大离	编制说明: 5.6.2色谱柱: 低流失石英毛细管色谱柱, 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,或其他等效的低流失色谱柱。	编制说明: 5.6.3色谱柱: 低流失石英毛细管色谱柱, 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,或其他等效的低流失色谱柱。色谱柱的选择以及峰序参照标准ISO 28540、英国BS	

		的SIM峰未完全分离(标准文本图1), 如何判断菲和葱的出峰顺序? 请在编制说明中注明上述情况会不会影响菲和葱的准确定量?		子流图菲和葱的峰能够完全分离不影响定量。		EN 16691《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 646-2013)和《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 805-2016)。	
43	7.3.1.2	关于“7.3.1.2 浓缩”部分浓缩过程中未提及氮吹流量大小和温度对低环多环芳烃回收率的影响。请在标准文本中增加相关的注意事项。		原则采纳。标准文本6.7浓缩装置: 氮吹浓缩仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的设备。不同类型的浓缩装置由于浓缩原理不同对于氮气、温度、真空度等的要求也有所不同, 浓缩过程需根据实验室自身仪器条件进行调整。			
44	6	“7.1 样品采集”有涉及采样瓶; “7.3 试样的制备”有涉及接收瓶、浓缩管和样品瓶。应在“6 仪器和设备”中列出, 便于引用。采样瓶和样品瓶容易搞混, HJ 168-2010第7.12.2条: 应说明仪器和设备的功能、主要性能指标和特殊要求。		采纳。		文本新增: 6.1 采样瓶: 1 L或2 L具塞磨口棕色玻璃瓶	
45	6.4	6.4 净化柱: 1000 mg硅胶或氟罗里硅土商用固相萃取柱。是否有必要强调商用, 自制具有同等效力的净化柱是否可用?	淮河流域局监测与研究中心	采纳。	6.4 净化柱: 1000 mg硅胶或氟罗里硅土商用固相萃取柱。	6.5净化柱: 1000 mg/6 ml硅胶或氟罗里硅土固相萃取柱。	
46	8.3	8.3 试样测定第二段: 当样品浓度超出标准曲线范围时, 将样品稀释至标准曲线线性范围内, 适当补加内标与标准曲线一致, 再进行测定。当样品浓度超出标准曲线范围时, 应减少取样量重新进行前处理, 再上机测定。		采纳。可以减少取样量重新前处理。文本7.3.1.1和7.3.2.1中均已给出“所用水样体积根据水质情况可适当增减”。			
47	7.3.2.1	7.3.2.1 水样的预处理中应增加颗粒物去除步骤, 方法的上样体积太大, 即使是使用固相萃取膜, 颗粒物也能堵塞膜;	上海市环境监测中心	原则采纳。颗粒物中会含有目标化合物, 不应该去除, 一旦颗粒物堵塞膜/柱, 需过滤后再使用固相萃取法进行前处理, 文本7.3.2.1 样品的预处理中进行		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1000 ml (富集所用样品体积根据水质情况可适当增	

				说明。		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。	
48	8.1.2	8.1.2 质谱参考条件提及了使用全扫描,方法全文使用的是选择离子扫描,如果使用全扫描就可以DFTPP调谐,请编制单位核对;		原则采纳。8.1.2 质谱参考条件部分删除了全扫描部分内容,明确了采用选择离子扫描,进行数据采集。	8.1.2 传输线温度:280 °C;离子源温度:300 °C;离子源电子能量:70 eV;扫描方式:选择离子扫描(SIM)或全扫描;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。	8.1.2 传输线温度:280 °C;离子源温度:300 °C;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。	
49	11.3	11.3 请编制单位重新核实内标峰面积变化范围。EPA 8270D:内标峰面积的变化范围应为50%~200%;		采纳。峰面积变化-50%~100%。和EPA 8270E所述峰面积比值在50%~200%之间是相同意思。文本参照EPA 8270E重新进行了表述。	样品内标、连续校准的内标与曲线中间点的内标比较,保留时间变化不超过10 s,峰面积变化-50%~100%。	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50%~200%之间。	
50		P50页空白加标和P54页实际样品加标,都有100 ml水样预处理,浓缩到10 ml再进样分析的描述。若此步骤是针对基质复杂的废水,标准文本中也应该有相应内容允许实验人员对废水减少进样量。		采纳。文本7.3.1.1和7.3.2.1中均已给出“所用水样体积根据水质情况可适当增减”。样品定量方法采用内标法定量,减少进样量不适用。			
51	1	“1 适用范围”部分,建议增加取样量1000 ml,定容体积为0.2 ml时的检出限。由于水质多环芳烃采用内标法定量,因此定容体积不需要特别精确,浓缩至0.2 ml左右,即可将检出降低5倍左右。最后进样体积不建议设为2.0 μl,对于30 m的毛细管柱,进样量2.0 μl会影响色谱峰型。	生态环境部华南环境科学研究所	原则采纳。文本“适用范围”部分增加了取样量2000ml,定容体积0.2 ml时的检出限。同时文本7.3.1.1中给出了萃取2000 ml样品,浓缩定容至0.2 ml以降低检出限的详细说明;现在的色谱技术,进样2.0 μl不影响峰型。			

52	7.2	“7.2 样品保存”部分，要求测定萘在4 d内完成萃取，实际工作中存在较大困难，建议统一放宽至7 d。		采纳。通过样品保存时间实验（编制说明表5）验证，样品保存时间统一为7d。			
53	7.3.1.1	“7.3.1.1 萃取”部分，不建议使用正己烷作为萃取溶剂，理由如下：第一，正己烷对多环芳烃的萃取效果不如二氯甲烷；第二，正己烷密度比水小，液液萃取完成分层后，会在水样的上方，不利于将正己烷从分液漏斗中取出。		原则采纳。从编制说明“表6 不同萃取溶剂的萃取效率”可以得出正己烷和二氯甲烷对于多环芳烃的萃取效率相当，而且国外标准中两种溶剂均有使用，选择正己烷作为萃取溶剂编制说明“5.7.3.1 液液萃取法”已给出详细解释。			
54	3	“方法原理”部分，建议明确检测结果是否需要修正的相关内容。因为《编制说明》中部分化合物的回收率较低，目标物前处理过程有添加替代物但仅用于指示回收率而未用于数据校正。另外氘代同位素的内标可作为替代物很好的去校正检测结果，但文本中未采用替代物校正检测检测结果，请给出原因。		原则采纳。参考EPA、ISO以及国内土壤、气的多环芳烃相关标准，氘代同位素均用于内标，替代物也是单纯用于监控分析过程的回收率，均不做回收率校正。文本“9.3结果计算”已给出的计算公式已经明确不进行修正。			
55	7.3.1.2	“7.3.1.2 浓缩”部分，建议增加何种情况下不需要净化的描述，如萃取浓缩液颜色较淡、较为澄清等等。		原则采纳。文本中“4.干扰和消除”中已经明确存在干扰时进行净化。		“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。	
56	8.1.1	“8.1.1 气相色谱参考条件”部分，分流比设为60:1，对于部分旧的气质联用仪，分流比过高，对于标曲最低点10.0 µg/L的浓度，仪器的灵敏度可能不够。建议适当减小分流比，可以一定程度上降低方法的检出限。		采纳。本方法为不分流进样，进样0.75分钟后已经基本进样完全，此时变为分流进样不影响仪器的灵敏度。			
57	9.1	“9.1 定性分析”部分要求“试样中目标化合物的相对保留时间与标准曲线中间点该化合物相对保留时间的差值控制在 ±0.03 以内”，请给出此要求的依据。		采纳。参照8270E进行修改。	“试样中目标化合物的相对保留时间与标准曲线中间点该化合物的保留时间与连续校准目标化合物相对保留时间的差值控制在±0.03以内”	9.1 定性分析：“试样中目标化合物的保留时间与连续校准目标化合物保留时间相比变化（ $\Delta RT$ ）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±5 s（ $\Delta RT_{IS} \pm 5 s$ ）以	

						内。”	
58	9.3	“9.3 结果计算”部分，公式(5)中，是否所有情况下都要扣除空白试样中萘、茚和菲的质量浓度均值？若空白值小于检出限，是否可以不扣除？		原则采纳。参考国外相关标准对空白的处理规定，编制组决定在结果计算中不再扣除萘、茚、菲的空白值。			
59	11.5	“11.5 空白加标”部分，实验室空白加标作为质控手段，在何种情况下使用，使用的频次是多少？		采纳。将空白加标作为当复杂样品由于基质干扰加标达不到要求时的补充要求，利用空白加标来验证此时的实验室系统运行情况。	实验室空白加标的回收率应控制在50%~135%范围。	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、茚和菲回收率应在45%~155%之间，其他13种多环芳烃回收率应在55%~130%之间。	
60	1	“1 适用范围”中当取样量为2000 ml，定容体积为0.5 ml时，建议增加进样体积为2.0 μl。		原则采纳。1 适应范围中不再给出进样体积，在8.1.1气相色谱参考条件中统一给出。	1 适用范围 当取样量为1000 ml，定容体积为1.0 ml，进样体积为2.0 μl，液液萃取法检出限为1.8 ng/L~22 ng/L，测定下限为7.2 ng/L~88 ng/L；	8.1.1气相色谱参考条件 进样量：2.0 μl；	
61	8.3	“8.3 试样测定”中当样品浓度超出标准曲线范围时，将样品稀释至标准曲线线性范围内，适当补加内标量与标准曲线一致，再进行测定。建议明确样品浓度是否为样品浓缩液浓度；建议明确样品稀释是对样品稀释还是对样品浓缩液进行稀释。	天津市生态环境局	采纳。文本中重新进行叙述。	当样品浓度超出标准曲线范围时，将样品稀释至标准曲线线性范围内，适当补加内标量与标准曲线一致，再进行测定。	8.3 试样测定：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曲线点中内标浓度一致，再进行测定。	
62	7.3.1.1	关于“7.3.1.1 萃取”，建议重新选择萃取溶剂：一是二氯甲烷易挥发，萃取液浓缩过程中导致部分低环多环芳烃回收率低，且二氯甲烷有毒性；二是在液液萃取过程中使用正己烷，不便于分离有	生态环境部环境发展中心	未采纳。二氯甲烷和正己烷做为较为经典的液液萃取溶剂长期广泛用于各类有机项目的提取过程中。EPA和ISO关于多环芳烃的液液萃取方法均采用二氯甲烷和正己烷作为萃取溶剂，我国已发布的HJ 478-2009采用50 ml正己烷			

		机项，且出现乳化现象时更不便于操作。		或二氯甲烷萃取3次。			
63	7.3.2.4	关于“7.3.2.4洗脱、浓缩”，涉及的固相萃取柱建议删除：一是未进行验证实验；二是采用固相萃取柱需过滤水质，但真空抽滤水质1000或2000 ml较难实现，尤其是水质杂质较多时。		原则采纳。6个验证单位中有2个验证单位进行了固相萃取柱的验证实验。文本7.3.2.1中已对悬浮物问题进行的具体要求。			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1000 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。
64	8.3	关于“8.3试样测定”提到“将样品稀释到标准曲线线性范围内”，建议进一步明确是试样稀释还是样品稀释。		采纳。文本中重新进行了叙述。	当样品浓度超出标准曲线范围时，将样品稀释至标准曲线线性范围内，适当补加内标量与标准曲线一致，再进行测定。	8.3试样测定：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曲线点中内标浓度一致，再进行测定。	
65	9.3	关于“9.3定量方法”提到减空白试样中萘、苊和菲的质量浓度均值，建议进一步明确16种多环芳烃都需减还是仅萘苊菲减。		原则采纳。参考国外相关标准对空白的处理规定，编制组决定在结果计算中不再扣除萘、苊、菲的空白值。			
66		编制说明“5.7.3.1液液萃取法”中建议重新选择萃取溶剂，原因同上述“7.3.1.1萃取”。		未采纳。二氯甲烷和正己烷做为较为经典的液液萃取溶剂长期广泛使用于各类有机项目的提取过程中。EPA和ISO关于多环芳烃的液液萃取方法均采用二氯甲烷和正己烷作为萃取溶剂，我国已发布的HJ 478-2009采用50 ml正己烷或二氯甲烷萃取3次。			
<b>三、生态环境部有关业务司局的意见</b>							
		无意见					
<b>四、通过生态环境部政府网站留言、寄送信函等方式提出的意见</b>							
		无意见					

五、征求意见单位名单及返回意见情况

序号	发送征求意见稿单位名称	是否复函	是否提出书面意见			备注
1	中华人民共和国水利部办公厅	是	是			
2	北京市生态环境局	是	是			
3	天津市生态环境局	是	是			
4	上海市生态环境局	是	是			
5	河北省生态环境厅	否	否			
6	山西省生态环境厅	否	否			
7	辽宁省生态环境厅	否	否			
8	吉林省生态环境厅	是	否			
9	黑龙江省生态环境厅	否	否			
10	内蒙古自治区生态环境厅	是	否			
11	江苏省生态环境厅	否	否			
12	浙江省生态环境厅	是	是			
13	安徽省生态环境厅	否	否			
14	福建省生态环境厅	否	否			
15	江西省生态环境厅	是	否			
16	山东省生态环境厅	否	否			
17	河南省生态环境厅	是	是			
18	湖北省生态环境厅	否	否			

19	湖南省生态环境厅	是	否			
20	广东省生态环境厅	是	是			
21	广西壮族自治区生态环境厅	是	否			
22	海南省生态环境厅	否	否			
23	重庆市生态环境局	否	否			
24	四川省生态环境厅	否	否			
25	贵州省生态环境厅	否	否			
26	云南省生态环境厅	是	是			
27	西藏自治区生态环境厅	是	否			
28	陕西省生态环境厅	否	否			
29	甘肃省生态环境厅	否	否			
30	青海省生态环境厅	是	否			
31	宁夏回族自治区生态环境厅	是	否			
32	新疆维吾尔自治区生态环境厅	是	否			
33	新疆生产建设兵团生态环境局	否	否			
34	北京市生态环境监测中心	否	否			
35	天津市生态环境监测中心	否	否			
36	四川省生态环境监测总站	是	否			
37	黑龙江省生态环境监测中心	否	否			
38	云南省生态环境监测中心	否	否			

39	青海省环境监测中心站	否	否			
40	内蒙古自治区环境监测中心	否	否			
41	辽宁省生态环境监测中心	否	否			
42	河北省生态环境监测中心	否	否			
43	山西省生态环境监测中心	否	否			
44	吉林省生态环境监测中心	否	否			
45	上海市环境监测中心	是	是			
46	江苏省环境监测中心	是	是			
47	浙江省生态环境监测中心	否	否			
48	安徽省生态环境监测中心站	否	否			
49	福建省环境监测中心站	否	否			
50	江西省环境监测中心站	否	否			
51	山东省生态环境监测中心	是	是			
52	河南省生态环境监测中心	是	是			
53	湖北省生态环境监测中心站	否	否			
54	湖南省生态环境监测中心	否	否			
55	广西壮族自治区环境监测中心站	否	否			
56	广东省生态环境监测中心	否	否			
57	海南省生态环境监测中心	否	否			
58	重庆市生态环境监测中心	否	否			

59	贵州省环境监测中心站	否	否			
60	西藏自治区生态环境监测中心	否	否			
61	陕西省环境监测中心站	是	否			
62	甘肃省环境监测中心站	否	否			
63	宁夏回族自治区生态环境监测中心	否	否			
64	新疆维吾尔自治区生态环境监测总站	否	否			
65	新疆生产建设兵团环境监测中心站	否	否			
66	生态环境部淮河流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	是	是			
67	生态环境部海河流域北海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	否	否			
68	生态环境部太湖流域东海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	否	否			
69	生态环境部松江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	否	否			
70	生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	否	否			
71	生态环境部珠江流域南海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	否	否			
72	生态环境部黄河流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	否	否			
73	河北省石家庄生态环境监测中心	否	否			
74	山西省太原生态环境监测中心	否	否			
75	呼和浩特市环境监测中心站	否	否			
76	吉林省长春生态环境监测中心	否	否			
77	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心	否	否			

78	江苏省南京环境监测中心	是	是			
79	浙江省杭州生态环境监测中心	是	是			
80	合肥市环境监测中心站	否	否			
81	福州市环境监测中心站	否	否			
82	南昌市环境监测中心站	否	否			
83	山东省济南生态环境监测中心	否	否			
84	河南省郑州生态环境监测中心	否	否			
85	武汉市环境监测中心站	否	否			
86	长沙市环境监测中心站	否	否			
87	广州市环境监测中心站	否	否			
88	南宁市环境监测中心站	否	否			
89	海口市环境监测中心站	否	否			
90	成都市环境监测中心站	否	否			
91	贵阳市环境监测中心站	否	否			
92	昆明市环境监测中心站	否	否			
93	拉萨市环境监测中心站	否	否			
94	西安市环境监测中心站	否	否			
95	兰州市环境监测中心站	否	否			
96	西宁市环境监测中心站	否	否			
97	银川市环境监测中心站	否	否			

98	乌鲁木齐市环境监测中心站	否	否			
99	辽宁省大连生态环境监测中心	否	否			
100	山东省青岛生态环境监测中心	否	否			
101	宁波市环境监测中心	否	否			
102	福建省厦门环境监测中心站	否	否			
103	深圳市环境监测中心站	否	否			
104	东营市生态环境监测中心	否	否			
105	广西北海生态环境监测中心	否	否			
106	江苏省常州环境监测中心	否	否			
107	江苏省南通环境监测中心	否	否			
108	江苏省苏州环境监测中心	否	否			
109	山东省泰安生态环境监测中心	否	否			
110	上海市金山区环境监测站	否	否			
111	上海市浦东新区环境监测站	是	是			
112	中国科学院生态环境研究中心	否	否			
113	中国环境科学研究院	是	否			
114	中国环境监测总站	是	否			
115	生态环境部环境发展中心	是	是			
116	生态环境部南京环境科学研究所	是	否			
117	生态环境部华南环境科学研究所	是	是			

118	国家环境分析测试中心	否	否			
119	国家海洋环境监测中心	是	是			
120	河北环境工程学院	否	否			
121	广东环境保护工程职业学院	否	否			
122	辽宁北方环境检测技术有限公司	否	否			
123	法规与标准司	否	否			
124	水生态环境司	否	否			
125	海洋生态环境司	是	否			
126	生态环境执法局	否	否			
六、附加说明						
收到回复意见数目：66条；采纳及原则采纳62条，占93.9%；部分采纳1条，占1.5%；未采纳3条，占4.5%。						