

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 478—2009

代替 GB 13198—91

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

Water quality—Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons
—Liquid-liquid extraction and solid-phase extraction followed by high
performance liquid chromatographic method

2009-09-27 发布

2009-11-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公告

2009年 第47号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，现批准《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》等十八项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《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)；
- 二、《环境空气 氮氧化物(一氧化氮和二氧化氮)的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 479—2009)；
- 三、《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》(HJ 480—2009)；
- 四、《环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸采样氟离子选择电极法》(HJ 481—2009)；
- 五、《环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》(HJ 482—2009)；
- 六、《环境空气 二氧化硫的测定 四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》(HJ 483—2009)；
- 七、《水质 氟化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484—2009)；
- 八、《水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法》(HJ 485—2009)；
- 九、《水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉分光光度法》(HJ 486—2009)；
- 十、《水质 氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法》(HJ 487—2009)；
- 十一、《水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法》(HJ 488—2009)；
- 十二、《水质 银的测定 3,5-Br₂-PADAP 分光光度法》(HJ 489—2009)；
- 十三、《水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法》(HJ 490—2009)；
- 十四、《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491—2009)；
- 十五、《空气质量 词汇》(HJ 492—2009)；
- 十六、《水质 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493—2009)；
- 十七、《水质 采样技术指导》(HJ 494—2009)；
- 十八、《水质 采样方案设计技术指导》(HJ 495—2009)。

以上标准自 2009 年 11 月 1 日起实施，由中国环境科学出版社出版，标准内容可在环境保护部网站 (bz.mep.gov.cn) 查询。

自以上标准实施之日起，由原国家环境保护局批准、发布的下述二十项国家环境保护标准废止，标准名称、编号如下：

- 一、《水质 六种特定多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(GB 13198—91)；
- 二、《空气质量 氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺比色法》(GB 8969—88)；
- 三、《环境空气 氮氧化物的测定 Saltzman 法》(GB/T 15436—1995)；
- 四、《环境空气 氟化物质量浓度的测定 滤膜·氟离子选择电极法》(GB/T 15434—1995)；
- 五、《环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸·氟离子选择电极法》(GB/T 15433—1995)；
- 六、《环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》(GB/T 15262—94)；
- 七、《空气质量 二氧化硫的测定 四氯汞盐-盐酸副玫瑰苯胺比色法》(GB 8970—88)；
- 八、《水质 氟化物的测定 第一部分 总氟化物的测定》(GB 7486—87)；

- 九、《水质 氰化物的测定 第二部分 氰化物的测定》(GB 7487—87);
- 十、《水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法》(GB 7474—87);
- 十一、《水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲啉分光光度法》(GB 7473—87);
- 十二、《水质 氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法》(GB 7482—87);
- 十三、《水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法》(GB 7483—87);
- 十四、《水质 银的测定 3,5-Br₂-PADAP 分光光度法》(GB 11909—89);
- 十五、《水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法》(GB 11908—89);
- 十六、《土壤质量 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17137—1997);
- 十七、《空气质量 词汇》(GB 6919—86);
- 十八、《水质采样 样品的保存和管理技术规定》(GB 12999—91);
- 十九、《水质 采样技术指导》(GB 12998—91);
- 二十、《水质 采样方案设计技术规定》(GB 12997—91)。

特此公告。

2009年9月27日

目 次

前 言	iv
1 适用范围	1
2 方法原理	1
3 试剂和材料	1
4 仪器和设备	2
5 样品	2
6 分析步骤	2
7 结果计算	5
8 精密度和准确度	5
9 质量控制和质量保证	5
附录 A (资料性附录) 方法的检出限和测定下限	6
附录 B (资料性附录) 方法的精密度和准确度	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中多环芳烃的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中十六种多环芳烃的液液萃取和固相萃取高效液相色谱法。

本标准适用于饮用水、地下水、地表水、海水、工业废水及生活污水中十六种多环芳烃的测定。

本标准是对《水质 六种特定多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(GB 13198—91)的修订。

本标准首次发布于1991年，原标准起草单位为北京环境保护监测中心。本次为第一次修订。

主要修订内容如下：

- 增加了方法的测定组分；
- 增加了固相萃取方法；
- 修改了萃取溶剂体系及净化的方法；
- 修改了高效液相色谱法的流动相配比；
- 修改了高效液相色谱法的检测条件；
- 增加了质量保证和质量控制的规定。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局1991年8月31日批准、发布的国家环境保护标准《水质 六种特定多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(GB 13198—91)废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：沈阳市环境监测中心站。

本标准环境保护部2009年9月27日批准。

本标准自2009年11月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

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

警告：部分多环芳烃属于强致癌物，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣服；标准溶液的配制应在通风柜内进行；检测后的残渣残液应做妥善的安全处理。

1 适用范围

本标准规定了测定水中十六种多环芳烃的液液萃取和固相萃取高效液相色谱法。

本标准适用于饮用水、地下水、地表水、海水、工业废水及生活污水中十六种多环芳烃的测定。十六种多环芳烃（PAHs）包括：萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒾、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[ghi]芘。

液液萃取法适用于饮用水、地下水、地表水、工业废水及生活污水中多环芳烃的测定。当萃取样品体积为 1 L 时，方法的检出限为 0.002~0.016 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.008~0.064 $\mu\text{g/L}$ ，详见表 A.1。萃取样品体积为 2 L，浓缩样品至 0.1 ml，苯并[a]芘的检出限为 0.000 4 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.001 6 $\mu\text{g/L}$ 。

固相萃取法适用于清洁水样中多环芳烃的测定。当富集样品的体积为 10 L 时，方法的检出限为 0.000 4~0.001 6 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.001 6~0.006 4 $\mu\text{g/L}$ ，详见表 A.2。

2 方法原理

2.1 液液萃取法

用正己烷或二氯甲烷萃取水中多环芳烃（PAHs），萃取液经硅胶或弗罗里硅土柱净化，用二氯甲烷和正己烷的混合溶剂洗脱，洗脱液浓缩后，用具有荧光/紫外检测器的高效液相色谱仪分离检测。

2.2 固相萃取法

采用固相萃取技术富集水中多环芳烃（PAHs），用二氯甲烷洗脱，洗脱液浓缩后，用具有荧光/紫外检测器的高效液相色谱仪分离检测。

3 试剂和材料

本标准所用试剂除另有注明外，均应为符合国家标准分析纯化学试剂。除非另有说明，本标准中所涉及的水均为不含有机物的蒸馏水。

3.1 乙腈（ CH_3CN ）：液相色谱纯。

3.2 甲醇（ CH_3OH ）：液相色谱纯。

3.3 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）：液相色谱纯。

3.4 正己烷（ C_6H_{14} ）：液相色谱纯。

3.5 硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）。

3.6 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：在 400℃ 下烘烤 2 h，冷却后，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

3.7 氯化钠（ NaCl ）：在 400℃ 下烘烤 2 h，冷却后，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

3.8 标准溶液

3.8.1 多环芳烃标准贮备液：质量浓度为 200 mg/L 含十六种多环芳烃的乙腈溶液，包括萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、蒾、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[ghi]芘。贮备液于 4℃ 以下冷藏。

3.8.2 多环芳烃标准使用液：取 1.0 ml 多环芳烃标准贮备液（3.8.1）于 10 ml 容量瓶中，用乙腈（3.1）

稀释至刻度，该溶液中含多环芳烃 20.0 mg/L。在 4℃ 以下冷藏。

3.8.3 十氟联苯 (Decafluorobiphenyl): 纯度: 99%, 样品萃取前加入, 用于跟踪样品前处理的回收率。

3.8.4 十氟联苯标准贮备溶液: 称取十氟联苯 (3.8.3) 0.025 g, 准确到 1 mg, 于 25 ml 容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度, 该溶液中含十氟联苯 1 000 μg/ml。在 4℃ 以下冷藏。

3.8.5 十氟联苯标准使用溶液: 取 1.0 ml 十氟联苯标准贮备溶液 (3.8.4) 于 25 ml 容量瓶中, 用乙腈稀释至刻度, 该溶液中含十氟联苯 40 μg/ml。在 4℃ 以下冷藏。

3.9 淋洗液: 二氯甲烷/正己烷 (1+1) 混合溶液 (体积分数)。

3.10 硅胶柱: 1 000 mg/6.0 ml。

3.11 弗罗里硅土柱: 1 000 mg/6.0 ml。

3.12 固相萃取柱: C₁₈, 1 000 mg/6.0 ml, 或固相萃取圆盘等具有同等萃取性能的物品。

3.13 玻璃棉或玻璃纤维滤纸: 在 400℃ 加热 1 h, 冷却后, 贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

3.14 氮气, 纯度 ≥ 99.999%, 用于样品的干燥浓缩。

4 仪器和设备

4.1 液相色谱仪 (HPLC): 具有可调波长紫外检测器或荧光检测器和梯度洗脱功能。

4.2 色谱柱: 填料为 5 μm ODS, 柱长 25 cm, 内径 4.6 mm 的反相色谱柱或其他性能相近的色谱柱。

4.3 采样瓶: 1 L 或 2 L 具磨口塞的棕色玻璃细口瓶。

4.4 分液漏斗: 2 000 ml, 玻璃活塞不涂润滑油。

4.5 浓缩装置: 旋转蒸发装置或 K-D 浓缩器、浓缩仪等性能相当的设备。

4.6 液液萃取净化装置

4.7 自动固相萃取仪或固相萃取装置

固相萃取装置由固相萃取柱、分液漏斗、抽滤瓶和泵组成。见图 1。

4.8 干燥柱: 长 250 mm, 内径 10 mm, 玻璃活塞不涂润滑油的玻璃柱。在柱的下端, 放入少量玻璃棉或玻璃纤维滤纸 (3.13), 加入 10 g 无水硫酸钠。

4.9 一般实验室常用仪器。

5 样品

5.1 样品的采集: 样品必须采集在预先洗净烘干的采样瓶 (4.3) 中, 采样前不能用水样预洗采样瓶, 以防止样品的沾染或吸附。采样瓶要完全注满, 不留气泡。若水中有残余氯存在, 要在每升水中加入 80 mg 硫代硫酸钠 (3.5) 除氯。

5.2 样品的保存: 样品采集后应避光于 4℃ 以下冷藏, 在 7 d 内萃取, 萃取后的样品应避光于 4℃ 以下冷藏, 在 40 d 内分析完毕。

6 分析步骤

6.1 样品预处理

6.1.1 液液萃取

6.1.1.1 萃取: 摇匀水样, 量取 1 000 ml 水样 (萃取所用水样体积根据水质情况可适当增减), 倒入 2 000 ml 的分液漏斗中, 加入 50 μl 十氟联苯 (3.8.5), 加入 30 g 氯化钠 (3.7), 再加入 50 ml 二氯甲

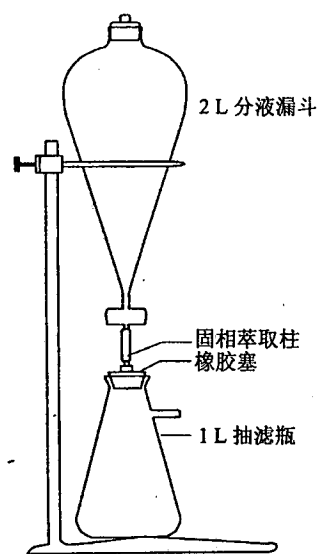


图 1 固相萃取装置 (萃取部分) 示意图

烷(3.3)或正己烷(3.4),振摇5 min,静置分层,收集有机相,放入250 ml接收瓶中,重复萃取两遍,合并有机相,加入无水硫酸钠至有流动的无水硫酸钠存在。放置30 min,脱水干燥。

6.1.1.2 浓缩:用浓缩装置(4.5)浓缩至1 ml,待净化。如萃取液为二氯甲烷,浓缩至1 ml,加入适量正己烷至5 ml,重复此浓缩过程3次,最后浓缩至1 ml,待净化。

6.1.1.3 净化

饮用水和地下水的萃取液可不经柱净化,转换溶剂至0.5 ml直接进行HPLC分析。

地表水和其他萃取液的净化:用1 g硅胶柱(3.10)或弗罗里硅土柱(3.11)作为净化柱,将其固定在液液萃取净化装置(4.6)上。先用4 ml淋洗液冲洗净化柱,再用10 ml正己烷平衡净化柱(当2 ml正己烷流过净化柱后,关闭活塞,使正己烷在柱中停留5 min)。将浓缩后的样品溶液加到柱上,再用约3 ml正己烷分3次洗涤装样品的容器,将洗涤液一并加到柱上,弃去流出的溶剂。被测定的样品吸附于柱上,用10 ml二氯甲烷/正己烷(1+1)洗涤吸附有样品的净化柱,收集洗脱液于浓缩瓶中(当2 ml洗脱液流过净化柱后关闭活塞,让洗脱液在柱中停留5 min)。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。

注1:在萃取过程中出现乳化现象时,可采用搅动、离心、用玻璃棉过滤等方法破乳,也可采用冷冻的方法破乳。

注2:在样品分析时,若预处理过程中溶剂转换不完全(即有残存正己烷或二氯甲烷),会出现保留时间漂移、峰变宽或双峰的现象。

6.1.2 固相萃取

6.1.2.1 将固相萃取 C_{18} 柱(3.12)安装在自动固相萃取仪(4.7)上,或按图1连接好固相萃取装置。

6.1.2.2 活化柱子:先用10 ml二氯甲烷(3.3)预洗 C_{18} 柱,使溶剂流净。接着用10 ml甲醇(3.2)分两次活化 C_{18} 柱,再用10 ml水分两次活化 C_{18} 柱,在活化过程中,不要让柱子流干。

6.1.2.3 样品的富集:在1000 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(3.7)和10 ml甲醇,加入50 μ l十氟联苯(3.8.5),混合均匀后以5 ml/min的流速流过已活化好的 C_{18} 柱。

6.1.2.4 干燥:用10 ml水冲洗 C_{18} 柱后,真空抽滤10 min或用高纯氮气吹 C_{18} 柱10 min,使柱干燥。

6.1.2.5 洗脱:用5 ml二氯甲烷洗脱浸泡 C_{18} 柱,停留5 min后,再用5 ml二氯甲烷以2 ml/min的速度洗脱 C_{18} 柱,收集洗脱液。

6.1.2.6 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。

6.2 色谱条件

6.2.1 色谱条件 I

梯度洗脱程序:65%乙腈+35%水,保持27 min;以2.5%乙腈/min的增量至100%乙腈,保持至出峰完毕。

流动相流量:1.2 ml/min。

6.2.2 色谱条件 II

梯度洗脱程序:80%甲醇+20%水,保持20 min;以1.2%甲醇/min的增量至95%甲醇+5%水,保持至出峰完毕。

流动相流量:1.0 ml/min。

6.2.3 检测器

紫外检测器的波长:254 nm、220 nm和295 nm。

荧光检测器的波长:激发波长 λ_{ex} 为280 nm,发射波长 λ_{em} 为340 nm。20 min后 λ_{ex} 为300 nm, λ_{em} 为400 nm、430 nm和500 nm。

十六种多环芳烃在紫外检测器上对应的最大吸收波长及在荧光检测器特定的条件下最佳的激发和发射波长见表1。

表 1 用紫外和荧光检测器检测多环芳烃时对应的波长 单位: nm

序号	组分名称	最大紫外吸收波长	激发波长 λ_{ex}	发射波长 λ_{em}
1	萘	219	275	350
2	芴	228	—	—
3	芘	210	275	350
4	二氢芴	225	275	350
5	菲	251	275	350
6	蒽	251	260	420
7	荧蒽	232	270	440
8	芘	238	270	440
9	蒽	267	260	420
10	苯并[a]蒽	287	260	420
11	苯并[b]荧蒽	258	290	430
12	苯并[k]荧蒽	240	290	430
13	苯并[a]芘	295	290	430
14	二苯并[a,h]蒽	296	290	430
15	苯并[ghi]花	210	290	430
16	茚并[1,2,3-cd]芘	251	250	500

注：“—”表示荧光检测器不适用于芴的测定。

6.3 标准曲线的绘制

6.3.1 标准系列的制备

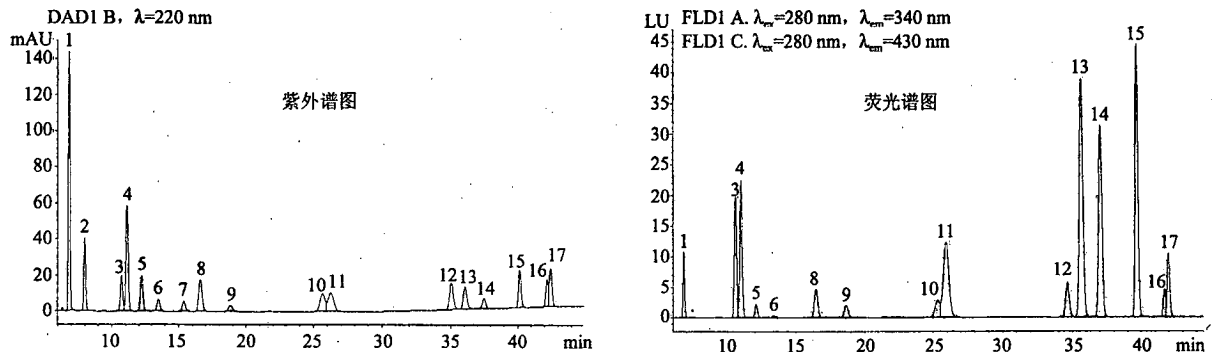
取一定量多环芳烃标准使用液(3.8.2)和十氟联苯标准使用液(3.8.5)于乙腈中,制备至少5个浓度点的标准系列,多环芳烃质量浓度分别为0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 $\mu\text{g/ml}$,贮存在棕色小瓶中,于冷暗处存放。

6.3.2 初始标准曲线

通过自动进样器或样品定量环分别移取5种浓度的标准使用液10 μl ,注入液相色谱,得到各不同浓度的多环芳烃的色谱图。以峰高或峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。标准曲线的相关系数 >0.999 ,否则重新绘制标准曲线。

6.3.3 标准样品的色谱图

不同填料的色谱柱,化合物出峰的顺序有所不同。图2为在本标准规定的色谱条件I下,两种不同检测器串联的十六种多环芳烃标准色谱图。



1—萘; 2—芴; 3—芘; 4—二氢芴; 5—菲; 6—蒽; 7—十氟联苯; 8—荧蒽; 9—芘; 10—蒽;
11—苯并[a]蒽; 12—苯并[b]荧蒽; 13—苯并[k]荧蒽; 14—苯并[a]芘; 15—二苯并[a,h]蒽;
16—苯并[ghi]花; 17—茚并[1,2,3-cd]芘

图 2 16 种多环芳烃标样的紫外谱图

6.3.4 连续校准

每个工作日应测定曲线中间点溶液，来检验标准曲线。

6.4 样品的测定

取 10 μl 待测样品注入高效液相色谱仪中。记录色谱峰的保留时间和峰高（或峰面积）。

6.5 空白试验

在分析样品的同时，应做空白试验，即用蒸馏水代替水样，按与样品测定相同步骤分析，检查分析过程中是否有污染。

7 结果计算

按式（1）计算样品中多环芳烃的质量浓度。

$$\rho_i = \frac{\rho_{xi} \times V_1}{V} \quad (1)$$

式中： ρ_i ——样品中组分 i 的质量浓度，μg/L；

ρ_{xi} ——从标准曲线中查得组分 i 的质量浓度，mg/L；

V_1 ——萃取液浓缩后的体积，μl；

V ——水样体积，ml。

8 精密度和准确度

5 个实验室测定质量浓度为分别为 0.05 mg/L 和 5.0 mg/L 多环芳烃标准样品时，相对误差小于 ±15.0%，其重复性和再现性结果见表 B.1。5 个实验室进行加标回收实验，液液萃取法加标量为 1.0~2.0 μg 时，平均加标回收率范围为 60.9%~110%。固相萃取法加标量为 1.0 μg 时，平均加标回收率范围为 71.1%~94.2%。参见附录 B。

9 质量控制和质量保证

9.1 空白测试

所有空白测试结果应低于方法检出限。

9.1.1 试剂空白：每批试剂均应分析试剂空白。

9.1.2 空白试验：每分析一批样品至少做一个空白试验。

9.2 加标回收率控制范围

9.2.1 空白加标：各组分的回收率在 60%~120%。

9.2.2 十氟联苯：回收率在 50%~130%。

9.3 连续校准（曲线中间点检查）

连续校准的质量浓度为曲线中间点。按式（2）计算 ρ_c 与校准点 ρ_i 的相对偏差（ D ）：

$$D = \frac{\rho_c - \rho_i}{\rho_i} \times 100\% \quad (2)$$

式中： D —— ρ_c 与校准点 ρ_i 的相对偏差，%；

ρ_i ——校准点的质量浓度（如 1.0 mg/ml）；

ρ_c ——测定的该校准点的质量浓度。

如果 $D \leq 10\%$ ，则初始标准曲线仍能继续使用；如果任何一个化合物的 $D > 10\%$ ，要查找原因，采取措施。如果采取措施后不能找到问题根源，应绘制新的标准曲线。

附 录 A
(资料性附录)
方法的检出限和测定下限

表 A.1 和表 A.2 分别给出了液液萃取法和固相萃取法的检出限和测定下限。

表 A.1 液液萃取法的检出限和测定下限

序号	组分名称	化学登记号	检出限/($\mu\text{g/L}$)		测定下限/($\mu\text{g/L}$)	
			荧光检测器	紫外检测器	荧光检测器	紫外检测器
1	萘	091-20-3	0.011	0.012	0.044	0.048
2	苊	208-96-8	—	0.005	—	0.020
3	芴	086-73-7	0.004	0.013	0.016	0.052
4	二氢苊	083-32-9	0.006	0.008	0.024	0.032
5	菲	085-01-8	0.012	0.012	0.048	0.048
6	蒽	120-12-7	0.005	0.004	0.020	0.016
7	荧蒽	206-44-0	0.002	0.005	0.008	0.020
8	芘	129-00-0	0.003	0.016	0.012	0.064
9	蒾	218-01-9	0.008	0.005	0.032	0.020
10	苯并[a]蒽	056-55-3	0.007	0.012	0.028	0.048
11	苯并[b]荧蒽	205-99-2	0.003	0.004	0.012	0.016
12	苯并[k]荧蒽	207-08-9	0.004	0.004	0.016	0.016
13	苯并[a]芘	050-32-8	0.004	0.004	0.016	0.016
14	二苯并[a,h]蒽	053-70-3	0.003	0.003	0.012	0.012
15	苯并[ghi]芘	191-24-2	0.004	0.005	0.016	0.020
16	茚并[1,2,3-cd]芘	193-39-5	0.003	0.005	0.012	0.020

注：“—”表示荧光检测器不适用于苊的测定。

表 A.2 固相萃取法的检出限和测定下限

组分名称	检出限/($\mu\text{g/L}$)		测定下限/($\mu\text{g/L}$)	
	荧光检测器	紫外检测器	荧光检测器	紫外检测器
萘	0.001 5	0.001 6	0.006	0.006 4
二氢苊	—	0.000 8	—	0.003 2
芴	0.001 1	0.000 5	0.004 4	0.002 0
苊	0.000 5	0.000 9	0.002	0.003 6
菲	0.000 8	0.000 7	0.003 2	0.002 8
蒽	0.001 3	0.001 4	0.005 2	0.005 6
荧蒽	0.001 1	0.001 0	0.004 4	0.004 0
芘	0.000 7	0.001 3	0.002 8	0.005 2
蒾	0.001 0	0.000 6	0.004 0	0.002 4
苯并[a]蒽	0.000 8	0.001 6	0.003 2	0.006 4
苯并[b]荧蒽	0.000 8	0.000 8	0.003 2	0.003 2
苯并[k]荧蒽	0.001 3	0.001 4	0.005 2	0.006 4
苯并[a]芘	0.000 4	0.000 4	0.001 6	0.001 6
二苯并[a,h]蒽	0.000 4	0.000 5	0.001 6	0.002 0
苯并[ghi]芘	0.000 8	0.001 1	0.003 2	0.004 4
茚并[1,2,3-cd]芘	0.000 5	0.001 1	0.002 0	0.004 4

注：“—”表示荧光检测器不适用于苊的测定。

附 录 B
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 B.1~表 B.3 中给出了方法的精密度和准确度。

表 B.1 不同实验室测定的精密度 (再现性)

组分名称	总平均值/ (mg/L)	测定 次数	重复性 标准差 S_r	重复性 r	再现性 标准差 S_R	再现性 R	相对误差/ %
萘	0.047	6	0.001 2	0.003	0.006	0.02	-5.15
	5.02	6	0.03	0.09	0.09	0.3	0.23
苈	0.052	6	0.003	0.007	0.007	0.02	6.44
	5.07	6	0.23	0.65	0.26	0.7	1.16
芴	0.053	6	0.003	0.007	0.006	0.02	5.02
	5.05	6	0.11	0.32	0.14	0.4	0.92
二氢苈	0.051	6	0.002	0.007	0.007	0.02	2.89
	5.01	6	0.12	0.33	0.16	0.4	0.03
菲	0.052	6	0.001	0.003	0.010	0.03	4.22
	4.99	6	0.04	0.11	0.10	0.3	-0.21
蒽	0.050	6	0.002	0.006	0.010	0.03	0.55
	5.08	6	0.06	0.17	0.16	0.5	1.96
荧蒽	0.056	6	0.004	0.010	0.006	0.02	9.80
	5.01	6	0.05	0.13	0.09	0.2	0.60
芘	0.053	6	0.004	0.010	0.005	0.01	5.05
	5.03	6	0.04	0.11	0.07	0.2	0.51
蒾	0.055	6	0.003	0.008	0.008	0.02	9.33
	5.02	6	0.04	0.10	0.07	0.2	0.26
苯并[a]蒽	0.055	6	0.003	0.008	0.005	0.02	8.44
	4.99	6	0.04	0.12	0.06	0.2	-0.27
苯并[b]荧蒽	0.055	6	0.004	0.010	0.008	0.02	7.77
	5.00	6	0.03	0.10	0.07	0.2	-0.37
苯并[k]荧蒽	0.054	6	0.003	0.008	0.007	0.02	8.12
	4.97	6	0.09	0.25	0.16	0.4	-1.03
苯并[a]芘	0.054	6	0.003	0.008	0.007	0.02	5.98
	4.97	6	0.09	0.24	0.11	0.3	-0.38
二苯并[a,h]蒽	0.058	6	0.002	0.007	0.005	0.02	14.8
	5.00	6	0.04	0.12	0.08	0.2	-0.35
苯并[ghi]芘	0.054	6	0.003	0.008	0.005	0.01	6.14
	4.95	6	0.07	0.19	0.08	0.2	-0.72
茚并[1,2,3-cd]芘	0.056	6	0.003	0.009	0.007	0.02	11.9
	5.00	6	0.05	0.15	0.10	0.3	0.06

表 B.2 不同实验室测定饮用水的准确度 (固相萃取法)

组分名称	加标量/ μg	平均回收量/ μg	平均加标回收率/%	加标回收率范围/%*
萘	1.0	0.711	71.1	71.1 \pm 4.7
芴	1.0	0.711	71.1	71.1 \pm 8.7
芘	1.0	0.745	74.5	74.5 \pm 7.8
二氢芴	1.0	0.740	74.0	74.0 \pm 7.8
菲	1.0	0.776	77.6	77.6 \pm 11.5
蒽	1.0	0.866	86.6	86.6 \pm 20.0
荧蒽	1.0	0.863	86.3	86.3 \pm 10.8
芘	1.0	0.863	86.3	86.3 \pm 14.2
蒾	1.0	0.927	92.7	92.7 \pm 9.9
苯并[a]蒽	1.0	0.903	90.3	90.3 \pm 10.2
苯并[b]荧蒽	1.0	0.891	89.1	89.1 \pm 8.4
苯并[k]荧蒽	1.0	0.911	91.1	91.1 \pm 6.1
苯并[a]芘	1.0	0.858	85.8	85.8 \pm 31.8
二苯并[a,h]蒽	1.0	0.942	94.2	94.2 \pm 20.0
苯并[ghi]花	1.0	0.889	88.9	88.9 \pm 9.8
茚并[1,2,3-cd]芘	1.0	0.910	91.0	91.0 \pm 16.3

表 B.3 不同实验室液液萃取法测定的准确度

组分名称	样品类型	加标量/ μg	平均回收量/ μg	平均加标回收率/%	加标回收率范围/%*
萘	地表水	1.0	0.609	60.9	60.9 \pm 11.1
	废水	2.0	1.22	61.2	61.2 \pm 18.0
芴	地表水	1.0	0.696	69.6	69.6 \pm 5.3
	废水	2.0	1.41	70.3	70.3 \pm 8.5
芘	地表水	1.0	0.732	73.2	73.2 \pm 9.5
	废水	2.0	1.42	71.2	71.2 \pm 7.7
二氢芴	地表水	1.0	0.693	69.3	69.3 \pm 6.8
	废水	2.0	1.38	69.0	69.0 \pm 14.5
菲	地表水	1.0	0.778	77.8	77.8 \pm 4.6
	废水	2.0	1.47	73.7	73.7 \pm 8.3
蒽	地表水	1.0	0.898	89.8	89.8 \pm 16.6
	废水	2.0	1.71	85.6	85.6 \pm 16.5
荧蒽	地表水	1.0	0.872	87.2	87.2 \pm 9.2
	废水	2.0	1.64	82.0	82.0 \pm 16.9
芘	地表水	1.0	0.936	93.6	93.6 \pm 11.3
	废水	2.0	1.74	87.0	87.0 \pm 7.6
蒾	地表水	1.0	1.01	101	101 \pm 6.7
	废水	2.0	2.08	104	104 \pm 17.0
苯并[a]蒽	地表水	1.0	1.01	101	101 \pm 6.1
	废水	2.0	2.04	102	102 \pm 12.6
苯并[b]荧蒽	地表水	1.0	1.03	103	103 \pm 6.2
	废水	2.0	2.14	107	107 \pm 14.1
苯并[k]荧蒽	地表水	1.0	1.03	103	103 \pm 8.0
	废水	2.0	2.08	104	104 \pm 12.8
苯并[a]芘	地表水	1.0	1.00	100	100 \pm 19.6
	废水	2.0	2.12	106	106 \pm 11.7

续表

组分名称	样品类型	加标量/ μg	平均回收量/ μg	平均加标回收率/%	加标回收率范围/%
二苯并[a,h]蒽	地表水	1.0	1.02	102	102 \pm 8.3
	废水	2.0	2.18	109	109 \pm 17.0
苯并[ghi]花	地表水	1.0	1.03	103	103 \pm 5.2
	废水	2.0	2.20	110	110 \pm 9.2
茚并[1,2,3-cd]芘	地表水	1.0	1.02	102	102 \pm 13.1
	废水	2.0	2.15	107	107 \pm 15.4

* 注：源自 5 家实验室对统一实际样品 6 次重复测定的结果。

中华人民共和国国家环境保护标准
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

*

中国环境科学出版社出版发行
(100062 北京崇文区广渠门内大街16号)

网址: <http://www.cesp.com.cn>

电话: 010-67112738

北京市联华印刷厂印刷

版权所有 违者必究

*

2009年11月第1版 开本 880×1230 1/16

2009年11月第1次印刷 印张 1

字数 40千字

统一书号: 135111·010

定价: 15.00元