

高效液相色谱法测定水中16种多环芳烃的方法比对

陆文灵*, 陈凤松, 沈柳君, 李亚, 邵波昌[#]

云南省生态环境厅驻文山州生态环境监测站, 云南 文山

收稿日期: 2023年9月5日; 录用日期: 2023年10月5日; 发布日期: 2023年10月16日

摘要

本文对高效液相色谱法测定水中16种多环芳烃的国家标准方法(GB/T 5750.8-2023)和环境标准方法(HJ 478-2009)在适用范围、样品采集、样品前处理、色谱条件、检出限、精密度和准确度进行了比对分析，并采集实际样品进行测试比对，探讨两种方法的优缺点，提出应用过程中的一些建议，为检测实验室在选择方法和分析过程中提供参考。

关键词

高效液相色谱, 多环芳烃, 方法比对

Comparison of High-Performance Liquid Chromatography Methods for the Determination of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water

Wenling Lu*, Fengsong Chen, Liujun Shen, Ya Li, Bochang Shao[#]

The Ecological and Environmental Monitoring Station of DEEY in Wenshan, Wenshan Yunnan

Received: Sep. 5th, 2023; accepted: Oct. 5th, 2023; published: Oct. 16th, 2023

Abstract

In this paper, the national standard method (GB/T 5750.8-2023) and the environmental standard method (HJ 478-2009) for the determination of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons in

*第一作者, 陆文灵, 男, 工程师, 主要从事生态环境监测有机物分析工作。

[#]通讯作者, 邵波昌, 女, 工程师, 主要从事生态环境监测工作。

water by high-performance liquid chromatography were compared and analyzed in the scope of application, sample collection, sample pretreatment, chromatographic conditions, detection limit, precision and accuracy. The actual samples were collected for test comparison, the advantages and disadvantages of the two methods were discussed, and some suggestions were put forward in the application process, providing reference for testing laboratories in selecting methods and analyzing processes.

Keywords

High Performance Liquid Chromatography, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Method Comparison

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是由两个或两个以上苯环稠合而成的一类芳香族化合物，通常为有机物在高温缺氧状态中裂解产生的活跃自由基及碎片微粒键合而成[1]。目前已知2-7环结构的多环芳烃就有几百种，某些结构的多环芳烃具有致突变性和致癌性[2] [3] [4]。煤和石油等有机高分子化合物在不完全燃烧时易产生多环芳烃，并广泛分布于自然界中，在一定条件下进入大气、水源、土壤等环境介质后很难降解，通过人体吸入或食物链作用，在生物体内累积[5] [6]。当其进入身体，将直接影响接触人的身体健康，甚至会导致癌症等恶性疾病的发生，因此研究多环芳烃的测定具有非常重要的意义[7]。

美国环保署已将萘、苊、苊烯、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、䓛、苯并[b]荧蒽、䓛、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16种PAHs确定为优先控制的环境污染物[8]。2001年原国家环保总局在《国家环境科技发展“十五”计划纲要》就指出多环芳烃等有毒有害化学品污染已对环境和人体健康构成明显威胁[9]。目前，对水中16种多环芳烃的检测方法越来越多，仅高效液相色谱法而言，2006年发布的《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.8-2006)[10]对水中多环芳烃的分析就采用高效液相色谱法，2009年环境保护部发布《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)[11](以下简称环境标准)对水中16种多环芳烃检测作了明确的规定。已报道的文献对高效液相色谱法测定水中16种多环芳烃也有一些，随着技术条件的成熟，2023年国家又重新修订发布《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.8-2023)(以下简称国家标准)[12]。对于国家标准和环境标准方法，部分检测机构不能正确理解和应用。在国家标准方法实施之前，为了更好区别国家标准和环境标准的不同，解决水中多环芳烃检测过程的疑惑，本文对高效液相色谱测定水中16种多环芳烃的国家标准和环境标准在适用范围、样品采集与保存、样品前处理、色谱条件、检出限、精密度和准确度等内容进行了比对分析，并采集实际样品进行测试比对。探讨两种方法的优缺点及方法应用过程的建议，为检测实验室在选择方法和样品分析过程中提供参考。

2. 参数比对

国家标准测定的多环芳烃：萘、苊烯、苊、苊烯、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、䓛、苯并[b]荧蒽、䓛、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；环境标准测定的多环芳烃：萘、苊、苊烯、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、䓛、苯并[b]荧蒽、䓛、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；从测定的项目可以看出，国家标准和环境标准测定项目均为 16 种多环芳烃，有的名称不一样，经核实苊烯别名为二氢苊，因此两种方法所规定 16 种多环芳烃项目一样。两种方法在适用范围、样品采集、样品前处理、色谱条件、检出限、精密度和准确度有所不同。

2.1. 适用范围

国家标准规定了用于生活饮用水及其水源水；环境标准适用于饮用水、地下水、地表水、海水、工业废水及生活污水，其中液液萃取适用于饮用水、地下水、地表水、工业废水及生活污水，固相萃取适用于清洁水样。从适用范围来看，环境标准适用范围更广泛。

2.2. 样品采集和预处理

2.2.1. 国家标准的水样采集和保存

采集水样时，若含有余氯，先加抗坏血酸于采样瓶中(每升水样加 0.1 g 抗坏血酸，余氯含量高时可增加用量)。采 1~4 L 水样，加磷酸调节 pH < 2，密封；水样于 0℃~4℃ 避光保存，保存时间 7 天。

2.2.2. 环境标准的样品采集与保存

样品必须采集在预先洗净烘干的 1 L 或 2 L 具磨口塞的棕色玻璃细口瓶。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 硫代硫酸钠除氯。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。

2.2.3. 国家标准的样品预处理

取 500 mL 水样于广口玻璃瓶或聚四氟乙烯的瓶中，加入 10 mL 甲醇，摇匀。依次向苯乙烯二苯乙烯聚合物柱(填料 250 mg，容量 6 mL)加入 10 mL 二氯甲烷、6 mL 甲醇、6 mL 水活化。以 3~6 mL/min 速度上样，为降低瓶壁对目标物的吸附，上样结束后用 10 mL 50% 甲醇水溶液(pH < 2)润洗样品瓶，继续上样；用 6 mL 80% 甲醇水淋洗(流速 ≤ 3 mL/min)，淋洗结束后用洗耳球按压挤干固相萃取柱上液体(不宜负压抽干，否则会造成萘等部分目标物回收率偏低)；用 10 mL 二氯甲烷洗脱(流速 ≤ 1 mL/min)或分次浸泡洗脱(5 次 × 2 mL，浸泡 2 min)，洗脱液用 10 mL 玻璃试管收集；向洗脱液表面滴加 100 μL 吐温-20 的甲醇溶液后氮吹，小流量氮吹至近干，用 50% 乙腈水溶液 1.0 mL 复溶，在旋涡振荡仪震荡混匀，将浓缩的洗脱液通过滤膜(尼龙滤膜或亲水性滤膜)过滤后转移至进样瓶中，进样分析。

2.2.4. 环境标准的液液萃取

量取 1000 mL 水样，倒入 2000 mL 的分液漏斗中，加入 50 μL 十氟联苯，加入 30 g 氯化钠，再加入 50 mL 二氯甲烷，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。用浓缩装置浓缩至 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。饮用水和地下水的萃取液可不经过柱净化，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 硅胶柱作为净化柱，将其固定在液液萃取净化装置上。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。

2.2.5. 环境标准的固相萃取

将固相萃取 C18 柱安装在自动固相萃取仪上或手动固相萃取装置。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。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 氯化钠和 10 mL 甲醇，加入 50 μL 十氟联苯，混合均匀后以 5 mL/min 的流速流过已活化好的 C18 柱。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。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。先用 10 mL 二氯甲烷预洗干燥柱，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。

可以看出，两种方法的样品都要求低温避光保存，对预处理过程规定得很细致；国家标准预处理方式只有固相萃取，但用水量较少；环境标准有液液萃取和固相萃取，需加入十氟联苯作为替代物，液液萃取适用于各种水样，固相萃取只适用于清洁水样，但取样量较大。

2.3. 色谱条件

表 1 为两种方法所推荐色谱条件和参数，表 2 为流动相洗脱程序。从表 1 得，国家标准推荐使用 PAH-C18 色谱柱为多环芳烃专用柱，环境标准推荐的色谱柱填料为 ODS 属于 C18 反向柱，但规格和型号一致；从表 2 知，在洗脱程序方面国家标准只推荐 1 种，环境标准推荐 2 种，但从洗脱时间来看，国家标准 5 分钟后就开始进行梯度洗脱，使用时间更短。

Table 1. Chromatographic parameters

表 1. 色谱参数

方法	GB/T 5750.8-2023	HJ 478-2009
色谱柱	PAH-C18 色谱柱(250 mm×4.6 mm×5 μm)	填料为 ODS (250 mm×4.6 mm×5 μm)
柱温	30℃	室温
流速	1.0 mL/min	1.2 mL/min
进样量	20 μL	10 μL
流动相	乙腈和纯水	乙腈和纯水、甲醇和纯水

Table 2. Gradient elution program

表 2. 梯度洗脱程序

时间/min	乙腈%	纯水%	GB/T 5750.8-2023	HJ 478-2009
			条件 1	条件 2
0	50	50		
5	50	50	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	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
20	100	0		
28	100	0		
32	50	50		
36	50	50		

2.4. 检测器

国家标准指出苊烯在荧光检测器没有响应，要求用紫外检测器和荧光检测器进行串联检测；环境标准里指出苊在荧光检测器没有响应与国家标准规定有出入，经使用单标准溶液进行实验验证及查阅土壤和沉积物多环芳烃的测定高效液相色谱法(HJ 784-2016) [13]等，确定苊在荧光检测器有响应，苊烯在荧光检测器没有响应，因此苊烯需要紫外检测器进行检测，环境标准推荐紫外检测器对16种多环芳烃进行检测，使用荧光检测器对15种多环芳烃(除苊烯外)进行检测。

2.5. 检出限

根据方法提供的检出限见表3。从表3可以看出，国家标准只规定了1种检出限，环境标准规定了4种检出限，环境标准固相萃取检出限较低。

Table 3. Detection limits

表3. 检出限

16种多环芳烃	GB/T 5750.8-2023		HJ 478-2009			
	检出限 μg/L		液液萃取检出限 μg/L	固相萃取检出限 μg/L	荧光检测器	紫外检测器
萘	0.020		0.011	0.012	0.001 5	0.001 6
苊烯(二氢苊)	0.008	-	0.005	-	0.000 8	
苊	0.008	0.006	0.008	0.000 5	0.000 9	
芴	0.016	0.004	0.013	0.001 1	0.000 5	
菲	0.020	0.012	0.012	0.000 8	0.000 7	
蒽	0.012	0.005	0.004	0.001 3	0.001 4	
荧蒽	0.016	0.002	0.005	0.001 1	0.001 0	
芘	0.012	0.003	0.016	0.000 7	0.001 3	
苯并[a]蒽	0.005	0.007	0.012	0.000 8	0.001 6	
䓛	0.008	0.008	0.005	0.001 0	0.000 6	
苯并[b]荧蒽	0.005	0.003	0.004	0.000 8	0.000 8	
苯并[k]荧蒽	0.004	0.004	0.004	0.001 3	0.001 4	
苯并[a]芘	0.002	0.004	0.004	0.000 4	0.000 4	
苯并[ghi]芘	0.008	0.004	0.005	0.000 8	0.001 1	
二苯并[a,h]蒽	0.008	0.003	0.003	0.000 4	0.000 5	
茚并[1,2,3-cd]芘	0.006	0.003	0.005	0.000 5	0.001 1	

2.6. 精密度和正确度

加标回收率范围和相对标准偏差是根据标准方法中不同实验室测定结果进行计算，数据见表4。从表4知，国家标准的加标回收更稳定，精密度更高。

Table 4. Precision and trueness
表 4. 精密度和正确度

16 种多环芳烃	GB/T 5750.8-2023		HJ 478-2009	
	加标回收率/%	RSD/%	加标回收率/%	RSD/%
萘	60.0~89.0	0.85~14	42.2~79.2	1.79~12.7
苊烯(二氢苊)	76.9~119	0.73~5.6	54.5~83.5	3.19~13.7
苊	65.6~95.6	0.43~7.5	61.8~79.8	5.13~13.5
芴	80.1~107	1.1~7.8	63.5~82.7	2.8~11.3
菲	77.8~115	0.37~7.0	66.1~89.1	2.0~19.6
蒽	76.5~113	0.14~6.7	66.6~107	3.15~20.0
荧蒽	80.5~101	0.32~6.9	65.1~97.1	1.80~10.7
芘	85.6~102	0.12~7.3	72.1~105	1.39~9.43
苯并[a]蒽	79.0~101	0.53~8.6	80.1~115	1.20~9.09
䓛	88.3~107	0.44~6.4	82.8~121	1.39~14.5
苯并[b]荧蒽	86.0~96.7	0.51~7.5	80.7~121	1.40~14.5
苯并[k]荧蒽	82.4~92.7	0.13~8.7	85.0~117	3.22~13.0
苯并[a]芘	74.8~89.3	0.84~8.8	54.0~120	2.21~13.0
二苯并[a,h]蒽苯	70.5~96.0	0.16~7.7	74.2~128	1.60~8.62
并[ghi]芘	70.9~93.8	0.26~6.7	79.1~119	1.62~9.26
茚并[1,2,3-cd]芘	74.2~94.6	0.30~7.3	74.7~122	2.00~12.5

2.7. 质量控制和质量保证

国家标准在质量控制和质量保证未单独提出明确规定，采用的是统一的质量控制标准；环境标准在空白试验和加标回收作出了明确规定，空白试验均要低于方法检出限，空白加标各组分的回收率在 60%~120%，替代物十氟联苯回收率在 50%~130%。

3. 实验比对

为了更好提供直观的参考，本文按照两种方法的要求对实样进行预处理后，在安捷伦 1260II 液相色谱仪分析测定。在色谱柱方面选择用了 C18 反向柱和 PAH 专用柱进行对比，PAH 专用柱比 C18 反向柱分离度更好。在梯度洗脱方面国家标准方法需延长洗脱时间目标物质才能全部洗脱出来，环境标准中的甲醇洗脱方式用时过长不建议使用，采用乙腈和水洗脱的方式虽部分目标物质受负峰影响但只需进行微调即可。

3.1. 色谱图

国家标准要求使用紫外和荧光检测器串联使用，紫外检测器主要用来测定苊烯(二氢苊)，荧光检测器测定其他 15 种多环芳烃。**图 1** 为紫外波长 228 nm 处谱图，**图 2** 为荧光谱图。从图可以看出紫外谱图分离度好，杂峰少，由于使用低浓度，响应值低；但荧光谱图响应值高，有杂峰，各组分保留时间稳定，不影响定性，适合低浓度饮用水检测。

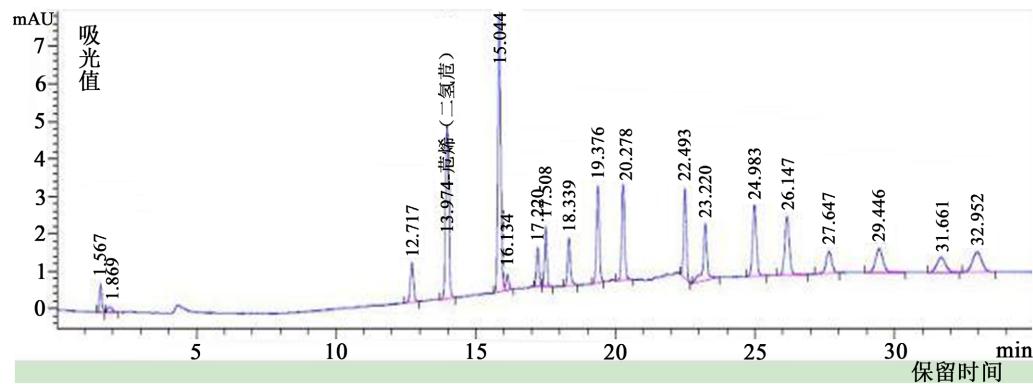


Figure 1. Acenaphthylene (Diacenaphthal Hydrogen) 0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ standard solution spectrum at UV wavelength 228 nm
图 1. 萘烯(二苊氢) 0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液紫外波长 228 nm 处谱图

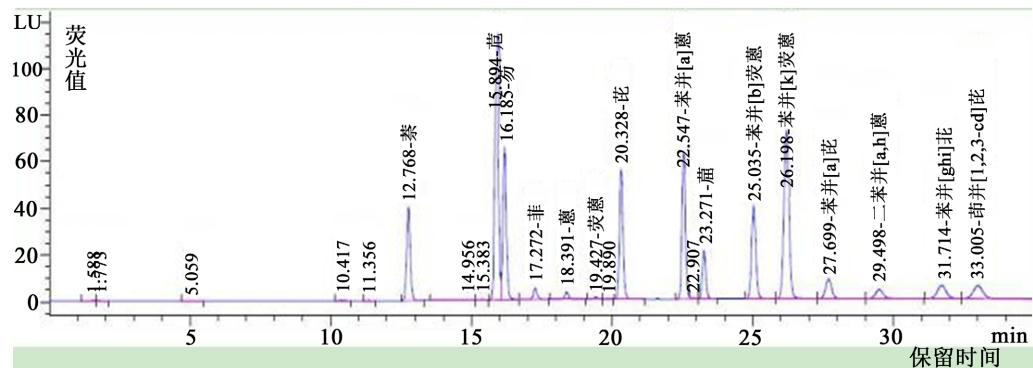


Figure 2. Fluorescence spectrum of 0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ standard solution of 15 PAHs
图 2. 15 种多环芳烃 0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液荧光谱图

图 3 为环境标准中 16 种多环芳烃 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和替代物十氟联苯 2.0 mg/L 标准溶液紫外波长 220 nm 处谱图, 图 4 为 1 L 水样分别加入 16 种多环芳烃标准溶液 1.0 μg 后, 浓缩至 0.5 mL 的色谱图。从图 3 和图 4 可以看出, 16 种多环芳烃分离度好, 响应值高, 实际样品有一定杂峰, 但各组份保留时间也稳定, 定性较好, 能满足检测要求。

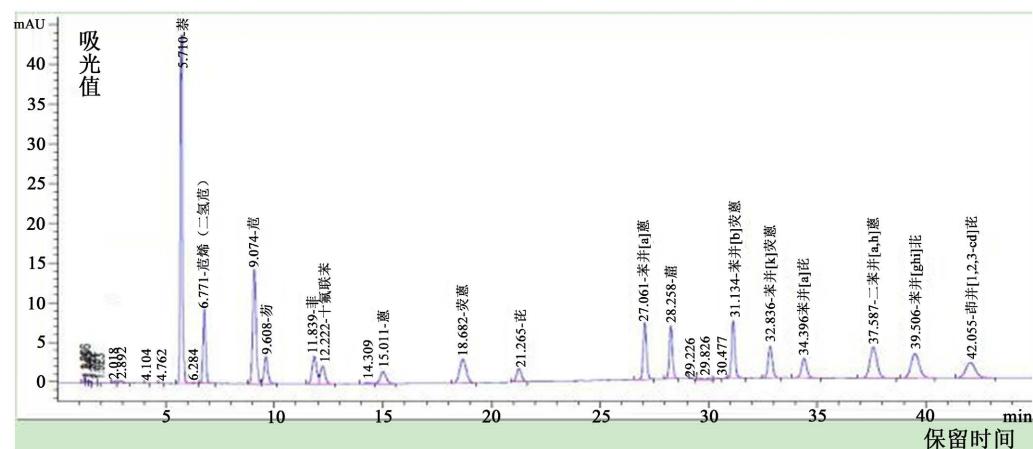


Figure 3. 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and decafluorobiphenyl 2.0 mg/L standard solution UV spectrum at 220 nm
图 3. 16 种多环芳烃 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和十氟联苯 2.0 mg/L 标准溶液紫外波长 220 nm 处谱图

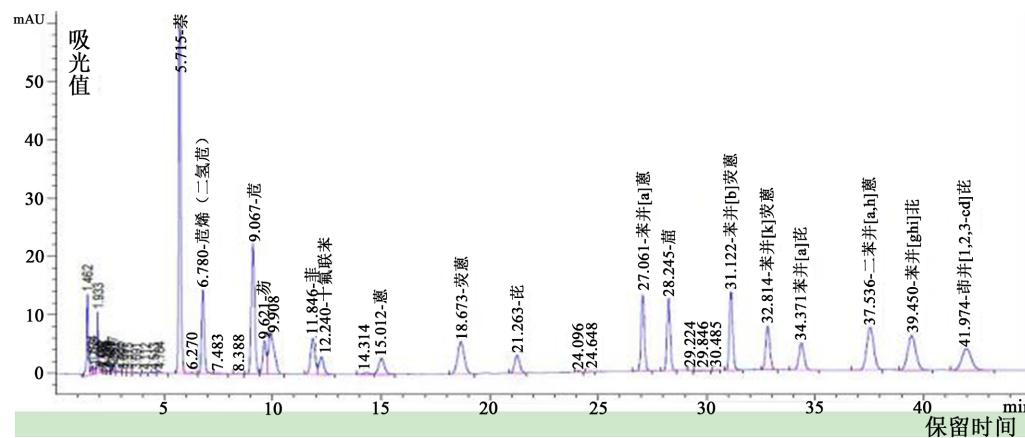


Figure 4. The UV chromatograms of 16 actual PAH samples spiked at 1.0 $\mu\text{g/L}$ and concentrated to 0.5 mL
图 4. 16 种多环芳烃实际样品加标 1.0 $\mu\text{g/L}$ 浓缩至 0.5 mL 的紫外色谱图

3.2. 校准曲线

用 16 种多环芳烃 200 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液(LGC, DRE-A50000533AL)按照国家标准方法要求准配制成为 0.000、0.020、0.050、0.100、0.150、0.200 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列, 按照环境标准方法要求配制成为 0.10、0.50、1.00、5.00、10.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准曲线系列, 分别进入预设定好条件的液相色谱仪进行测定, 结果见表 5。从表 5 得, 两种方法各组份线性良好, 国家标准使用低浓度系列, 符合饮用水检测实际; 而环境标准线性范围宽, 总体线性优于国家标准, 适用于各种浓度的水样分析。

Table 5. 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons calibration curve record table

表 5. 16 种多环芳烃校准曲线记录表

16 种多环芳烃	GB/T 5750.8-2023	HJ 478-2009
	校准曲线	校准曲线
萘	$y = 3638x + 0.2106, r = 1.0000$	$y = 90.3x - 0.531, r = 1.0000$
苊烯(二氢苊)	$y = 351x + 0.0757, r = 1.0000$	$y = 82.6x - 0.385, r = 1.0000$
苊	$y = 9649x + 18.07, r = 0.9996$	$y = 163x - 1.0365, r = 1.0000$
芴	$y = 5609x + 10.55, r = 0.9998$	$y = 41.5x + 0.4263, r = 0.9999$
菲	$y = 491x - 0.2689, r = 0.9999$	$y = 41.5x + 0.4263, r = 0.9999$
蒽	$y = 269x - 0.5399, r = 0.9990$	$y = 28.8x + 1.1556, r = 0.9996$
荧蒽	$y = 63.5x - 0.0139, r = 0.9999$	$y = 68.0x - 0.7327, r = 0.9999$
芘	$y = 4794x + 2.408, r = 0.9999$	$y = 29.8x - 0.1136, r = 0.9999$
䓛并[a]蒽	$y = 5354x + 2.912, r = 0.9999$	$y = 76.6x - 0.7528, r = 1.0000$
䓛	$y = 1799x - 0.2275, r = 0.9999$	$y = 70.6x - 1.1452, r = 0.9999$
䓛并[b]荧蒽	$y = 4165x + 0.3989, r = 1.0000$	$y = 76.5x - 0.9127, r = 0.9999$
䓛并[k]荧蒽	$y = 9070x + 7.436, r = 0.9999$	$y = 55.0x - 0.4722, r = 0.9999$
䓛并[a]芘	$y = 1256x - 0.3538, r = 1.0000$	$y = 41.1x - 0.4614, r = 0.9999$

Continued

二苯并[a,h]蒽	$y = 740x + 3.217, r = 0.9991$	$y = 90.3x - 0.5308, r = 1.0000$
苯并[ghi]芘	$y = 1287x + 2.463, r = 0.9998$	$y = 84.8x - 1.2447, r = 0.9999$
茚并[1,2,3-cd]芘	$y = 1452x + 4.752, r = 0.9994$	$y = 60.6x - 0.6518, r = 0.9999$

3.3. 实际水样

采集实际样品分别平行测定 6 次, 结果见表 6。从表 6 得, 两种方法均有很好的回收率, 国家标准菲回收率低, 环境标准萘回收率低。

Table 6. Actual water sample measurement results table**表 6.** 实际水样测定结果表

16 种多环芳烃	GB/T 5750.8-2023			HJ 478-2009		
	本底值 $\mu\text{g/L}$	平均加标 $0.1 \mu\text{g/L}$	平均回收率%	本底值 $\mu\text{g/L}$	平均加标 $1.0 \mu\text{g/L}$	平均回收率%
萘	0	0.0737	73.7	0	0.661	66.1
苊烯(二氢苊)	0	0.0749	74.9	0	0.759	75.9
苊	0	0.0745	74.5	0	0.753	75.3
芴	0	0.0750	75.0	0	0.776	77.6
菲	0	0.0667	66.7	0	0.855	85.5
蒽	0	0.0746	74.6	0	0.841	84.1
荧蒽	0	0.0826	82.6	0	0.881	88.1
芘	0	0.0823	82.3	0	0.835	83.5
苯并[a]蒽	0	0.0828	82.8	0	0.907	90.7
䓛	0	0.0838	83.8	0	0.908	90.8
苯并[b]荧蒽	0	0.0832	83.2	0	0.943	94.3
苯并[k]荧蒽	0	0.0838	83.8	0	0.914	91.4
苯并[a]芘	0	0.0868	86.8	0	0.933	93.3
二苯并[a,h]蒽苯	0	0.0825	82.5	0	0.906	90.6
并[ghi]芘	0	0.0839	83.9	0	0.908	90.8
茚并[1,2,3-cd]芘	0	0.0852	85.2	0	0.920	92.0

4. 结论

从各项参数和实样测定结果来看, 两种方法均有很强适用性和针对性。国家标准方法(GB/T 5750.8-2023)在测定水中 16 种多环芳烃中具有样品使用量少, 分析速度快, 操作简单, 试剂和标准物质用量少, 加标回收稳定, 精密度高等优点, 但仅限于饮用水及其水源水。环境标准方法(HJ 478-2009)具有适用范围广, 线性范围宽, 预处理方法多, 可选多种检测方式, 固相萃取检出限较低, 可根据不同水样灵活应用, 但样品用量大, 试剂和标准物质用量多, 固相萃取的奈和替代物十氟联苯回收率不理想。

5. 建议

建议检测实验室要根据开展工作的实际情况对检测方法进行认证，如果是单纯检测饮用水中的多环芳烃只需认证国家标准即可，而社会检测机构面向市场多元化时，尽可能两种方法都进行认证，根据样品的种类来选择不同的分析方法。

参考文献

- [1] 康翠欣, 宋雅东, 朱静璇, 侯靖, 卢跃鹏, 曾慧君, 江小明. HPLC 和 GC-MS/MS 测定食用油中 4 种多环芳烃的方法比较[J]. 食品科技, 2018, 43(3): 294-299.
- [2] Witt, G. (1995) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediments of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 31, 237-247. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(95\)00174-L](https://doi.org/10.1016/0025-326X(95)00174-L)
- [3] 刘淑琴, 王鹏. 环境中的多环芳烃与致癌性[J]. 环境保护, 1995(9): 42-45.
- [4] 丁娜, 刘晓云, 安宝东, 等. 对水中十六种多环芳烃测定方法的研究[J]. 化工管理, 2020(21): 30-31.
- [5] 姜丞, 贾双琳, 龙纪群, 邓昭祥. 高效液相色谱法测定贵州铜仁地区优质矿泉水中 16 种多环芳烃[J]. 贵州地质, 2019, 36(4): 382-387.
- [6] 张永兵, 陈军, 张钧, 等. 固相萃取-高效液相色谱法快速测定土壤中多环芳烃[J]. 环境工程, 2013, 31(S1): 608-610.
- [7] 李贵洪, 郭峰, 饶竹, 谭红, 杨鸿波, 谢勋, 梁发明. 超高效液相色谱法同时分析地下水中的 16 种多环芳烃及 4 种衍生物[J]. 环境化学, 2017, 36(6): 1295-1303.
- [8] USEPA (U. S. Environmental Protection Agency) (2007) Drinking Water Standards and Health Advisories Table.
- [9] 关于印发国家环境科技发展“十五”计划纲要的通知[R]. 北京: 国家环境保护总局, 2001.
- [10] 卫生部, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 G/T 5750.8-2006 [S]. 北京: 中国国家标准出版社, 2007.
- [11] 环境保护部. 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 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [12] 国家市场监管总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 GB/T 5750.8-2023 [S]. 北京: 中国国家标准出版社, 2023.
- [13] 环境保护部. 土壤和沉积物多环芳烃的测定高效液相色谱法 HJ 784-2016 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.