



中华人民共和国国家标准

GB/T ××××-××××

代替 GB 13198-1991

水质 多环芳烃类的测定

高效液相色谱法

Water quality-Determination of polycyclic aromatic
hydrocarbons-High performance liquid chromatography

(征求意见稿)

200×-××-××发布

200×-××-××实施

国家质量监督检验检疫总局

环 境 保 护 部

发布

目 次

前言.....	II
第一篇 液液萃取法.....	1
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.....	3
6 分析步骤.....	3
7 结果计算.....	6
8 准确度和精密度.....	6
9 质量控制和质量保证.....	7
第二篇 固相萃取法.....	7
10 适用范围.....	7
11 方法原理.....	7
12 试剂和材料.....	8
13 仪器和设备.....	8
14 样品.....	8
15 分析步骤.....	8
16 结果计算.....	9
17 准确度和精密度.....	9
18 质量控制和质量保证.....	9

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，规范国家环境污染物监测方法，制定本标准。

本标准规定了饮用水、地下水、地表水及焦化厂等工业污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测定法。

本标准的修订采用了《水质 十五种多环芳烃的测定 液液萃取高效液相色谱法》(ISO 17993-2002)的相关内容。

本标准首次发布于 1991 年，本次为第一次修订。本次修订的主要内容：

- 增加了方法的测定组分；
- 修改了提取溶剂体系及净化的方法；
- 修改了高效液相法的流动相配制；
- 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，《水质 六种特定多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(GB 13198-1991) 废止。

本标准为指导性标准。

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。

本标准自 2000 年 00 月 00 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 多环芳烃类的测定 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带防护器具，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。

第一篇 液液萃取法

1 适用范围

本标准规定了测定饮用水、地下水、湖库水、河水及焦化厂等工业污水中十六种多环芳烃（PAHs）萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、屈、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、茚并(1,2,3-c,d)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)芘的高效液相色谱（HPLC）法。

本标准适用于饮用水、地下水、湖库水、河水及焦化厂等工业污水中多环芳烃的测定。

当样品体积为 1L 时，方法的检出限为 5~31 ng/L。

2 方法原理

本方法用正己烷或二氯甲烷萃取水中多环芳烃（PAHs），萃取液经硅胶或佛罗里硅土柱净化，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。

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和分析纯化学试剂。本标准使用后的容器紫外灯可在 360nm 紫外线下检测环芳烃污染，如有应置于重铬酸钾-浓硫酸洗液中浸泡 4h。

3.1 高效液相色谱流动相为水和乙腈的混合溶液。

3.1.1 乙腈：液相色谱纯。

3.1.2 重蒸蒸馏水。在目标化合物检测限内未观察到干扰。除非另有说明，本标准中所涉及的水均指经过上述处理的蒸馏水。

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

3.3 配制标准样品和水样预处理使用的试剂和材料

3.3.1 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 液相色谱纯。如使用分析纯试剂, 同 3.1.1。

3.3.2 正己烷: 液相色谱纯。如使用分析纯试剂, 同 3.1.1。

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

3.3.4 氯化钠 (NaCl): 分析纯, 在 400°C 下烘烤 2h, 冷却后, 贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

3.3.5 硅胶柱或佛罗里硅土柱: 1000mg/6.0ml (水)。

3.3.6 淋洗液: 1+1 二氯甲烷/正己烷混合溶液 (V/V)。

3.3.7 标准溶液

3.3.7.1 多环芳烃标准储备液: 包括萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、屈、苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(ghi)芘、茚并(1,2,3-cd)芘, 浓度分别为 200mg/L。

3.3.7.2 多环芳烃标准使用液: 用乙腈(3.1.1)将多环芳烃标准储备液(3.3.7.1)稀释成浓度为 10.0mg/L 的标准使用液。

3.3.7.3 替代物: 二氟联苯 (Decafluorobiphenyl) 和对三联苯- d_{14} (P-Terphenyl- d_{14}), 纯度: 99%, 样品萃取前加入, 用于跟踪样品前处理的回收率。

3.3.7.4 替代物标准储备溶液: 分别称取二氟联苯和对三联苯- d_{14} (3.3.7.3) 0.025g, 准确到 1mg, 于 25ml 容量瓶中, 用正己烷溶解并稀释至刻度, 该溶液含替代物浓度为 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

3.3.7.5 替代物标准使用溶液: 取 1.0ml 替代物标准储备溶液 (3.3.7.4) 于 25 ml 容量瓶中, 用乙腈稀释至刻度, 该溶液中含替代物浓度为 40 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

4 仪器和设备

4.1 液相色谱仪: 具有可调波长紫外检测器或荧光检测器。

4.2 推荐的色谱柱: ODS-C18, 25 cm \times 0.46 mm 反相色谱柱或其它性能相近的色谱柱。

4.3 采样瓶: 1L 或 2L 具磨口玻璃塞的棕色玻璃细口瓶。

4.4 分液漏斗: 2000ml, 玻璃活塞不涂润滑油。

4.5 碘量瓶: 250ml。

4.6 量筒: 1000ml。

4.7 浓缩瓶: 15ml, 250ml。

4.8 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。

4.9 固相萃取装置。

5 样品

5.1 样品的采集：采水器具应当在使用之前充分洗净，并在运输过程中避免污染。样品必须采集在预先洗净烘干的棕色玻璃容器中，采样前不能用水样预洗试样容器，以防止样品的沾染或吸附。样品瓶要完全注满，不留气泡。若水中有残余氯存在，要在每升水中加入 80mg 硫代硫酸钠（3.2）除氯。

5.2 样品的保存：采集的样品须避光于 4℃ 冰箱中保存，采样后应在 24h 内萃取，萃取后的样品在 40 天内分析完毕。样品采集后应尽快进行预处理，以减少样品在容器壁上的吸附，在采样、样品保存和预处理过程中，应避免接触塑料和其它有机物。

6 分析步骤

6.1 样品预处理

6.1.1 样品的萃取和浓缩

6.1.1.1 样品的萃取：摇匀水样，用 1000ml 量筒（4.6）量取 1000ml 水样（萃取所用水样体积视具体情况而定，可增减），倒入 2000ml 的分液漏斗中，加入适量替代物，加入 30g 氯化钠（3.3.4），加入 50ml 二氯甲烷或正己烷，振摇 5min，静置分层，收集有机相，放入 250ml 碘量瓶（4.5）中，水相再用二氯甲烷或正己烷重复萃取两遍，弃去水相，萃取液并入同一碘量瓶中，加无水硫酸钠至萃取液澄清，放置 30min，脱水干燥。

6.1.1.2 样品的浓缩：将干燥好的萃取液转移至 250ml 浓缩瓶中，用二氯甲烷或正己烷洗涤碘量瓶中的无水硫酸钠三次，每次 5~10ml，洗涤液也并入同一浓缩瓶中，用浓缩仪（4.8）浓缩至 1ml，如萃取液为二氯甲烷，更换溶剂为正己烷，待净化。

6.1.2 萃取液的净化

6.1.2.1 饮用水的萃取液可不经过柱净化，浓缩后直接进行 HPLC 分析。

6.1.2.2 地表水和工业污水萃取液的净化：选用 1g 硅胶柱或佛罗里硅土柱作为净化柱，先用 4 ml 淋洗液（3.3.6）冲洗净化柱，再用 10ml 正己烷（3.3.2）平衡净化柱（当 2ml 正己烷流过净化柱后，关闭活塞，让正己烷在柱中停留 5 分钟），弃去流出的溶剂。将浓缩后的样品溶液约 0.5 ml~1 ml 加入到已平衡过的净化柱上，被测定的样品吸附于柱上，用约 3ml 正己烷分 3 次洗涤装样品的容器，将洗涤液加入到柱上；用 10 ml 淋洗液洗涤吸附有样品的硅胶柱（当 2ml 淋洗液流过净化柱后关闭活塞，让淋洗液在柱中停留 5 分钟），以 1ml/min

的速度，收集淋洗液于浓缩瓶中。氮吹浓缩至 1 ml 以下，更换溶剂为乙腈，定容至 1.0 ml，装瓶待 HPLC 分析。

在萃取过程中出现乳化现象时，可经过无水硫酸钠漏斗过滤或采用离心法破乳。

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、丙酮或二氯甲烷），会出现保留时间漂移、峰变宽或双峰的现象。

6.2 仪器的调试

6.2.1 色谱条件

6.2.1.1 柱温：30℃。

6.2.1.2 流动相：A-乙腈； B-水，65A%(27min)~100A% (45min)

6.2.1.3 流动相流量：1.2ml/min

6.2.1.4 检测器

6.2.1.4.1 紫外检测器波长的选择：254nm、220nm 和 295nm

6.2.1.4.2 荧光检测器波长的选择：Ex: 280nm Em: 340nm, 20min 后 Ex: 300nm Em: 400nm、430 和 500nm。

6.2.2 校准

6.2.2.1 用外标法定量。

6.2.2.2 标准系列的配制：取一定量校准标准溶液（3.3.7.2）和标准替代物溶液（3.3.7.5）于乙腈中，制备至少 5 个浓度点的标准系列，浓度分别为 0.05，0.1，0.5，1.0，2.0 μ g/ml，贮存在棕色小瓶中于冷暗处存放。

6.2.2.3 校准曲线：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 5~ 25 μ l，注入液相色谱，得到各不同浓度的多环芳烃的色谱图，计算不同浓度待测物的相应峰高（或峰面积），绘制校准曲线。

6.3 样品的测定

6.3.1 进样方式：以注射器人工进样或使用自动进样器。

6.3.2 进样量：5~25 μ l。

6.3.3 操作：用试样润湿微量注射器的针头和针筒，并洗涤三次。抽取样品，排出针筒中的气泡，迅速注入 HPLC 的柱头，进行 HPLC 分析。记录色谱峰的保留时间和峰高（或峰面积）。

6.4 空白试验

全程序空白：在分析样品的同时，每次均应作空白试验，即按样品的测定条件，分析纯水空白，检查分析过程中是否有污染。

6.5 色谱图的考察

6.5.1 标准色谱图，见图 1。

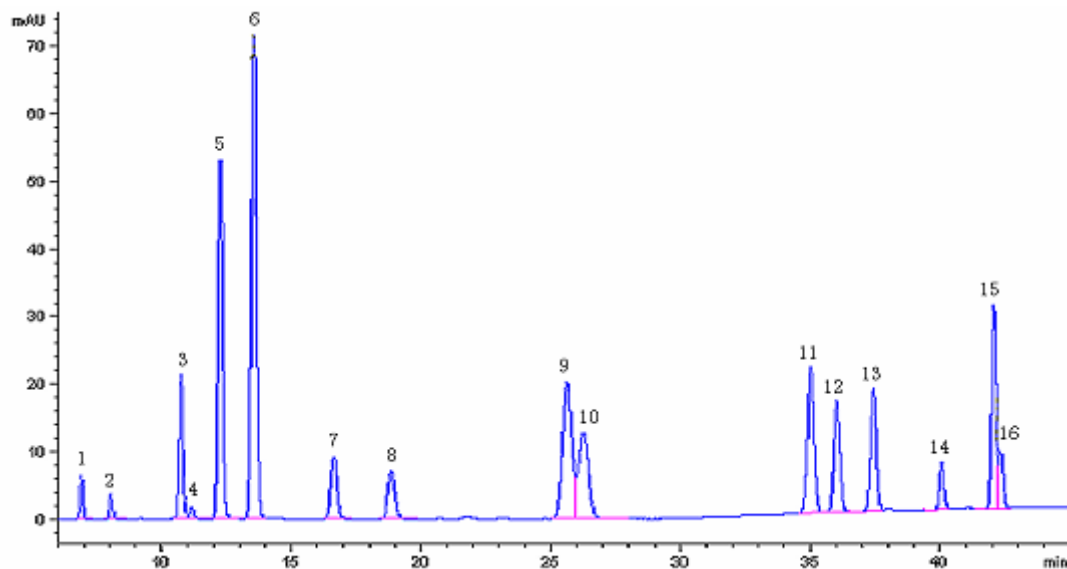


图 1 多环芳烃标准谱图

6.5.2 定性分析

6.5.2.1 各组分的出峰顺序为：1. 萘，2. 二氢萘，3. 芴，4. 芘，5. 菲，6. 蒽，7. 荧蒽，8. 芘，9. 屈，10. 苯并（a）蒽，11. 苯并（b）荧蒽，12. 苯并（k）荧蒽，13. 苯并（a）芘，14. 二苯并（a,h）蒽，15. 苯并（ghi）芘，16. 茚并（1,2,3-cd）芘。

6.5.2.2 鉴定的辅助方法：可用加标样使峰高叠加的方法；或用停泵扫描，测定各组分荧光或紫外谱图与对应标样谱图比对的办法来帮助鉴定化合物。

7 结果计算

用外标法按式（3）计算试样中的浓度。

$$p_i = \frac{A_i \times B_i \times V_t}{V_i \times V_s} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

ρ_i ——试样中组分 i 的含量（ $\mu\text{g/L}$ ）；

A_i ——标样中组分 i 进样量对峰高（或峰面积）的比值（ng）；

B_i ——样品中组分 i 的峰高（或峰面积）；

V_t ——萃取液浓缩后的总体积（ μl ）；

V_i ——进样体积（ μl ）；

V_s ——水样体积 (ml)。

8 精密度和准确度

本方法的加标回收率在 61.4%~109.0%之间, 相对标准偏差在 4.5%~19.9%之间。

9 质量控制和质量保证

9.1 空白

9.1.1 试剂空白: 所有试剂空白测试结果应低于方法检出限。

9.1.2 全程序空白: 每分析一批 (20 个) 样品至少做两个全程序空白。

9.1.3 运输空白: 每采集一批样品, 至少采集一个运输空白。

9.1.4 现场空白: 每采集一批样品, 至少采集一个现场空白。

9.2 加标

9.2.1 空白加标: 各组分的回收率在 60~120%之间。

9.2.2 替代物回收率: 替代物的回收率在 60~120%之间。

第二篇 固相萃取法

10 适用范围

本标准规定了测定水中十六种多环芳烃的高效液相色谱 (HPLC) 法。

本标准适用于饮用水、地下水和清洁的海水中多环芳烃的测定。

当富集样品的体积为 1L 时, 方法的检出限为 8~34 ng/L。

11 方法原理

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 (必要时通过硅胶柱净化) 后, 更换溶剂为乙腈, 用具有荧光\紫外检测器检测的高效液相色谱分离检测。

12 试剂和材料

12.1 高效液相色谱流动相为水和乙腈的混合溶液。同第一篇。

12.2 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): 分析纯。同第一篇。

12.3 配制标准样品和水样预处理使用的试剂和材料

- 12.3.1 二氯甲烷、正己烷：同第一篇。
- 12.3.2 甲醇：液相色谱纯。
- 12.3.3 无水硫酸钠、氯化钠：同第一篇。
- 12.3.4 固相萃取柱：C18，1000mg/6.0ml。或固相萃取圆盘等具有同等萃取性能的物品。
- 12.3.5 玻璃毛或玻璃纤维滤纸：在 400℃加热 1 小时，冷却后，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。
- 12.3.6 标准溶液：同第一篇。

13 仪器和设备

- 13.1 液相色谱仪、色谱柱：同第一篇。
- 13.2 采样瓶、量筒：同第一篇。
- 13.3 浓缩瓶：15ml。
- 13.4 浓缩装置：同第一篇。

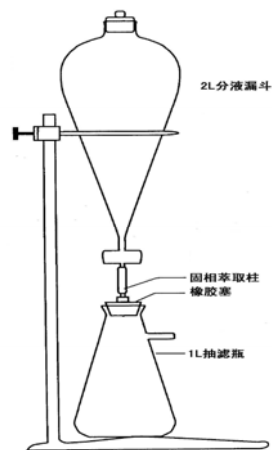


图 2 固相萃取装置(萃取部分)示意图

- 13.5 自动固相萃取仪或固相萃取装置

固相萃取装置是由固相萃取柱、分液漏斗、抽滤瓶、泵组成。图 2 为固相萃取装置(萃取部分)的示意图。

- 13.6 样品预处理层析柱：长 250mm，内径 10mm，玻璃活塞不涂润滑油的玻璃柱。

14 样品

样品的采集和保存：同第一篇。

15 分析步骤

15.1 样品预处理

15.1.1 按图 2 连接好固相萃取装置。

15.1.2 活化柱子：先用 10ml 二氯甲烷预洗 C18 小柱（12.3.4），使溶剂流净。接着用 10ml 甲醇（12.3.2）分两次活化 C18 小柱，再用 10ml 重蒸蒸馏水分两次活化 C18 小柱，在活化过程中，不要让柱子流干。

15.1.3 样品的富集：在 1000ml 水样中加入 5g 氯化钠（盐析作用可提高回收率）和 10ml 甲醇（有机改性剂），加入适量替代物，混合均匀后以 5ml/min 的流速流过已活化好的柱子。

15.1.4 淋洗：用 10ml 重蒸蒸馏水冲洗 C18 柱后，再将小柱进行干燥处理。即用高纯氮气吹

柱子 10 分钟，使柱子干燥。

15.1.5 洗脱：用 5ml 二氯甲烷洗提浸泡柱子，停留 5 min 后，再用 5ml 二氯甲烷以 2ml/min 的速度洗脱样品，收集洗脱液。用 2ml 二氯甲烷洗样品瓶，并入洗脱液。

15.1.6 过无水硫酸钠柱：在玻璃层析柱（13.6）的下端，放入少量玻璃毛或玻璃纤维滤纸（12.3.5），加入 10 g 无水硫酸钠，先用 10ml 二氯甲烷预洗柱，加入洗脱液后，再加 2ml 二氯甲烷洗柱，用浓缩瓶收集流出液。氮吹浓缩至 1 ml 以下，更换溶剂为乙腈，定容至 1.0 ml，移至样品瓶避光保存待 HPLC 分析。

注：若水样中含有大量悬浮物应经过滤后，方可用固相萃取柱富集。

15.2 仪器分析部分

同第一篇。

16 结果计算

同第一篇。

17 精密度和准确度

本方法的加标回收率在 70.1%~97.8%之间，方法的相对标准偏差在 3.6%~10.1%之间。

18 质量控制和质量保证

同第一篇。
