

中华人民共和国国家环境保护标准

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

Ambient air and stationary source emissions — Determination of gas and
particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons with gas
chromatography/mass spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2013-06-03 发布

2013-09-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	2
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	5
8 样品	8
9 分析步骤.....	10
10 结果计算与表示.....	12
11 精密度和准确度.....	13
12 质量控制和质量保证.....	13
13 废物的处理.....	15
附录 A（规范性附录）方法的检出限、测定下限和 DFTPP 关键离子及其丰度评价	16
附录 B（资料性附录）目标化合物、内标、替代物定性定量离子	18
附录 C（资料性附录）方法的精密度和准确度	19
附录 D（资料性附录）多环芳烃物理常数	21

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气和废气中多环芳烃的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气和废气中的十六种多环芳烃的气相色谱-质谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B、附录 C 和附录 D 为资料性附录。

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，环境保护部环境标准研究所。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、辽宁省环境监测实验中心、大连市环境监测中心、鞍山市环境监测中心站和辽宁省环境科学研究院。

本标准由环境保护部于 2013 年 6 月 3 日批准。

本标准自 2013 年 9 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

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

警告：本方法所用的溶剂和试剂均具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，应尽量避免与这些化学品的直接接触。样品前处理过程应在通风橱中进行，所用试剂及分析后的样品需回收并进行安全处理。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气和废气中十六种多环芳烃的气相色谱-质谱法。

本标准适用于环境空气、固定污染源排气和无组织排放空气中气相和颗粒物中十六种多环芳烃（PAHs）的测定。十六种多环芳烃包括萘、蒽、芘、苊、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、~~䓛~~、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。若通过验证本标准也适用于其他多环芳烃的测定。

当以 100L/min 采集环境空气 24h 时，采用全扫描方式测定，方法的检出限为 0.0004~0.0009 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限 0.0016~0.0036 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；当以 225L/min 采集环境空气 24h 时，采用全扫描方式测定，方法的检出限为 0.0002~0.0004 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限 0.0008~0.0016 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；当采集固定源废气 1 m^3 时，采用全扫描方式测定，方法的检出限为 0.05~0.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限 0.20~0.48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。详见附表 A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 48 烟尘采样器技术条件

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ/T 93 PM₁₀ 采样器技术要求及检测方法

HJ/T 365 危险废物焚烧（含医疗废物）处置设施二恶英排放监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 全程序空白 whole program blank

将密封保存的采样筒和玻璃纤维滤膜/筒带到采样现场，采样时暴露在采样现场但不经过采样，采样后随样品运回实验室，按与样品相同的操作步骤进行处理和测定，用于检查从样品采集到分析全过程是否受到污染。

3.2 运输空白 trip blank

将密封保存的采样筒和玻璃纤维滤膜/筒带到采样现场，采样时不开封，采样后随样品运回实验室，按与样品相同的操作步骤进行处理和测定，用于检查样品运输过程是否受到污染。

3.3 内标 Internal standards

样品中不含有的化合物，在样品分析之前加入已知量，用于目标化合物的定量分析。

3.4 替代物 surrogate standards

样品中不含有，但其物理化学性质与待测目标化合物相似的物质。一般在样品提取或采样前加入，通过回收率可以评价样品前处理或采样过程对分析结果的影响。

3.5 采样效率 sampling efficiency

指采样器捕集并保留多环芳烃的能力。将一定量的多环芳烃加到采样滤膜上，按与样品相同的操作条件抽空气，测定采样介质对多环芳烃的保留能力。

3.6 动态采样效率 dynamic retention efficiency

将一定量多环芳烃加到采样吸附柱表面，按与样品相同的操作条件抽空气，测定采样介质对多环芳烃的保留能力。

4 方法原理

气相和颗粒物中的多环芳烃分别收集于采样筒与玻璃（或石英）纤维滤膜/筒，采样筒和滤膜用10/90 (v/v) 乙醚/正己烷的混合溶剂提取，提取液经过浓缩、硅胶柱或氟罗里硅土柱等方式净化后，进行气相色谱-质谱联机（GC/MS）检测，根据保留时间、质谱图或特征离子进行定性，内标法定量。

5 干扰和消除

5.1 杂环类多环芳烃和烷基取代的多环芳烃与待测化合物在相同的保留时间出峰时，可以通过质谱检测辅助定性离子来加以区别；

5.2 样品采集、贮存和处理过程中受热、臭氧、氮氧化物、紫外光都会引起多环芳烃的降解，需要密闭、低温、避光保存。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和蒸馏水。

6.1 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 色谱纯。

6.2 正己烷(C_6H_{14}): 色谱纯。

6.3 乙醚($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$): 色谱纯。

6.4 丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$): 色谱纯。

6.5 无水硫酸钠(Na_2SO_4)

使用前在马福炉中于 450℃ 烘烤 2h，冷却后，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

6.6 十氟三苯基膦 (DFPTT): 5mg/L(二氯甲烷溶剂)，可直接购买市售有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制。

6.7 替代物

6.7.1 替代物 1

2-氟联苯 (2-fluorobiphenyl) 和对三联苯-d₁₄ (P-Terphenyl-d₁₄)，纯度：99%以上。亦可采用其他类似物或氘代多环芳烃。可直接购买市售有证标准溶液。

6.7.1.1 替代物 1 贮备溶液：ρ=2000μg/ml。

分别称取二氟联苯和对三联苯-d₁₄ (6.7.1) 约 0.1g，准确到 0.1mg，于 50ml 容量瓶中，用少量二氯甲烷溶解后，用正己烷稀释至刻度。

6.7.1.2 替代物 1 使用溶液：ρ=40μg/ml。

取 0.50ml 替代物 1 贮备溶液 (6.7.1.1) 于 25 ml 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度。

6.7.2 替代物 2

荧蒽-D₁₀、苯并 (a) 芘-D₁₂，纯度：99%以上。亦可采用其他氘代多环芳烃。可直接购买市售有证标准溶液。

6.7.2.1 替代物 2 贮备溶液：ρ=2000μg/ml。

分别称取荧蒽-D₁₀、苯并 (a) 芘-D₁₂ (6.7.2) 约 0.1g，准确到 0.1mg，于 50ml 容量瓶中，用少量二氯甲烷溶解后，用正己烷稀释至刻度。

6.7.2.2 替代物 2 使用溶液：ρ=40μg/ml。

取 0.50ml 替代物 2 贮备溶液 (6.7.2.1) 于 25 ml 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度。

6.8 内标溶液

6.8.1 内标贮备溶液：ρ=2000μg/ml。

直接购买市售有证标准溶液，含蔡-d₈、芘-d₁₀、菲-d₁₀、蒽-d₁₂、芘-d₁₂。

6.8.2 内标使用溶液：ρ=400μg/ml。

将分析内标贮备溶液 (6.8.1) 用正己烷稀释为 400mg/L 备用。

6.9 标准溶液

6.9.1 多环芳烃类标准贮备液：ρ=2000μg/ml。

直接购买市售有证标准溶液，包括蔡、芘烯、芘、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、蒽、苯并 (a) 蒽、苯并 (b) 荧蒽、苯并 (k) 荧蒽、苯并 (a) 芘、二苯并 (a,h) 蒽、苯并 (ghi) 芘、茚并 (1,2,3-cd)

苊，4℃以下、密封、避光保存，或参考生产商推荐的保存条件。

6.9.2 多环芳烃标准中间液， $\rho=200\text{mg/L}$ 。

分别移取多环芳烃标准贮备液（6.9.1）和替代物 1 贮备液（6.7.1.1）1.00ml 于 10ml 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度，混匀。

6.9.3 多环芳烃标准使用液， $\rho=20\text{mg/L}$ 。

分别取多环芳烃标准中间液（6.9.2）1.00ml，用正己烷稀释至 10ml 容量瓶中，混匀。

注 1：所有溶液（6.7、6.8、6.9）均转移至顶盖具有聚四氟乙烯衬垫的螺口玻璃瓶内，密封、避光，4℃以下冷藏。

注 2：必要时，需将替代物 2 一并配入其中。

6.10 样品提取液：1+9（V/V）乙醚/正己烷混合溶液。

6.11 淋洗液

6.11.1 淋洗液 1：2+3（V/V）二氯甲烷/正己烷混合溶液。

6.11.2 淋洗液 2：1+1（V/V）二氯甲烷/正己烷混合溶液。

6.12 柱层析硅胶：试剂级，100-200 目，孔径 30 A° 或 60A°。使用前，放在浅盘中 130℃烘烤活化 16h，取出放在干燥器中冷却后，装入玻璃瓶中备用。必要时，活化前使用二氯甲烷浸洗。

6.13 硅胶固相柱或氟罗里硅土固相柱：1000mg/6ml，亦可根据杂质含量选择适宜容量的商业化硅胶或氟罗里硅土固相柱。

6.14 超细玻璃纤维滤膜或石英纤维滤膜

根据采样流量选择相应规格的滤膜。滤膜对 0.3 μm 标准粒子的截留效率不低于 99%，在气流速度为 0.45m/s 时，单张滤膜阻力不大于 3.5 KPa，在此气流速度下，抽取经高效过滤器净化的空气 5h，每平方厘米的失重不大于 0.012mg。使用前在马福炉中于 400℃加热 5h 以上，冷却，用铝箔包好，保存于滤膜盒，保证滤膜在采样前和采样后不受沾污，并在采样前处于平展不受折状态。

6.15 玻璃纤维滤筒（石英滤筒）

对 0.5 μm 标准粒子的截留效率不低于 99.9%，使用前在马福炉中于 600℃加热 6h 以上，冷却，密封保存，保证滤筒没有折痕。必要时依次用丙酮、二氯甲烷回流提取，溶剂挥干后封存备用。

6.16 XAD-2 树脂（苯乙烯-二乙烯基苯聚合物）。

使用前用二氯甲烷（6.1）回流提取 16 小时后，更换二氯甲烷继续回流提取 16 小时，再用乙醚/正己烷提取液（6.10）回流提取 16 小时，然后放置在通风橱中将溶剂挥干（亦可采用 50℃真空干燥 8h）。贮存于干净广口玻璃瓶中密封保存。

6.17 聚氨酯泡沫(PUF)

聚醚型，密度为 $22\sim 25\text{ mg/cm}^3$ ，切割成长 $10\text{mm}\sim 20\text{mm}$ 的圆柱形（直径根据玻璃采样筒的规格确定）。首次使用前用蒸馏水清洗，沥干水分，用丙酮（6.4）清洗三次，放入索氏提取器，依次用丙酮（6.4）回流提取 16h，乙醚/正己烷提取液（6.10）回流提取 16h，更换 2~3 次乙醚/正己烷提取液（6.10）回流，每次回流提取 16h。然后取出，将溶剂挥干或氮气吹干（亦可采用 50°C 真空干燥 8h）。用铝箔包好放于合适的容器内密封保存。必要时，用丙酮使 PUF 恢复原形，再挥干溶剂。也可购买市售经预处理的 PUF。

亦可使用快速溶剂萃取（ASE）、自动索氏提取等其他方式提取。

注 3：净化后，使用量 PUF、XAD-2 树脂和滤膜/筒空白中萘、菲小于 50ng，其他多环芳烃小于 10ng。

6.18 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6.19 玻璃棉

使用前用二氯甲烷浸洗，待挥去溶剂后密封保存。

7 仪器和设备

7.1 气相色谱质谱联机：气相色谱具有分流/不分流进样口，具有程序升温功能；质谱仪采用电子轰击电离源。

7.1.1 色谱柱：石英毛细管色谱柱， 30m （长） $\times 0.25\text{mm}$ （内径） $\times 0.25\mu\text{m}$ （膜厚），固定相为 5% 苯基甲基聚硅氧烷，或其它等效的色谱柱。

7.1.2 石墨垫：含 60% 聚酰亚胺和 40% 石墨，避免分析过程中对 PAHs 产生吸附。

7.1.3 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$

7.2 环境空气采样设备

采样装置由采样头、采样泵和流量计组成。

7.2.1 采样泵：具有自动累计流量，自动定时，断电再启功能。正常采样情况下，大流量采样器负载可以达到 225L/min 以上，中流量采样器负载可以达到 100L/min 以上。能够将环境空气抽吸到玻璃纤维滤膜（6.14）及其后面的吸附套筒内的吸附材料上，在连续 24h 期间至少能够采集到 144m^3 的空气样品。

7.2.2 采样头

采样头由滤膜夹和吸附剂套筒两部分组成，详见图 1。采样头配备不同的切割器可采集 TSP、 PM_{10} 或 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒物。

滤膜夹包括滤膜固定架、滤膜、不锈钢筛网组成。滤膜固定架由金属材料制成，并能够通过一个不锈钢筛网支撑架固定玻璃纤维/石英滤膜。

吸附剂套筒外筒由聚四氟乙烯或不锈钢材料制成，内部装有玻璃采样筒，玻璃采样筒底部由玻

玻璃筛板或不锈钢筛网支持，玻璃采样筒内上下两层为厚度至少为 1cm 的 PUF (6.17)，中间装有高度为 5cm 左右的 XAD-2 大孔树脂 (6.16)。玻璃采样筒密封固定在滤膜架和抽气泵之间。采样时吸附剂套筒进气口与滤膜固定架连接，出气口与抽气泵端连接。采样后玻璃采样筒也可直接放入索氏提取器中回流提取。采样前、后将采样筒用铝箔纸包好，放于保存盒内，保证玻璃采样筒及其里面的吸附剂在采样前和采样后不受沾污。

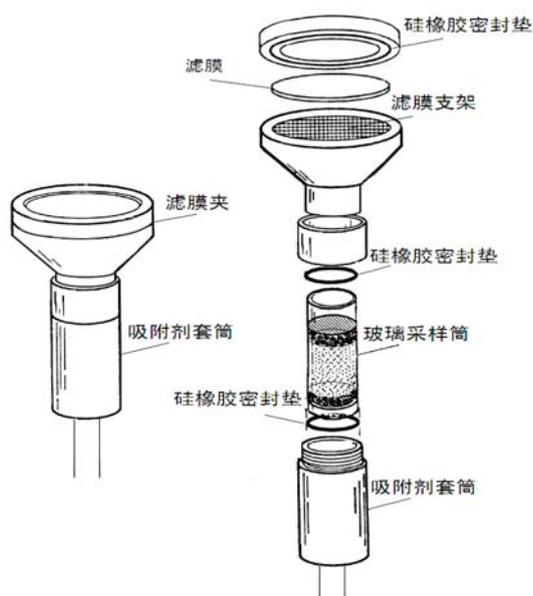


图 1 采样头示意图

7.2.3 流量计

可设定流量不低于 100 L/min，采样前用标准流量计对采样流量进行校准。

7.3 固定污染源排气采样设备

同时采集气相和颗粒物中多环芳烃时可选用 HJ/T 365 中推荐的仪器，其构成包括采样管、滤筒（或滤膜）、气相吸附单元、冷凝装置、流量计量和控制装置等部分，见图 2。

仅采集固定污染源排气颗粒物中的多环芳烃时，可以采用符合 HJ/T48 的烟尘采样器。

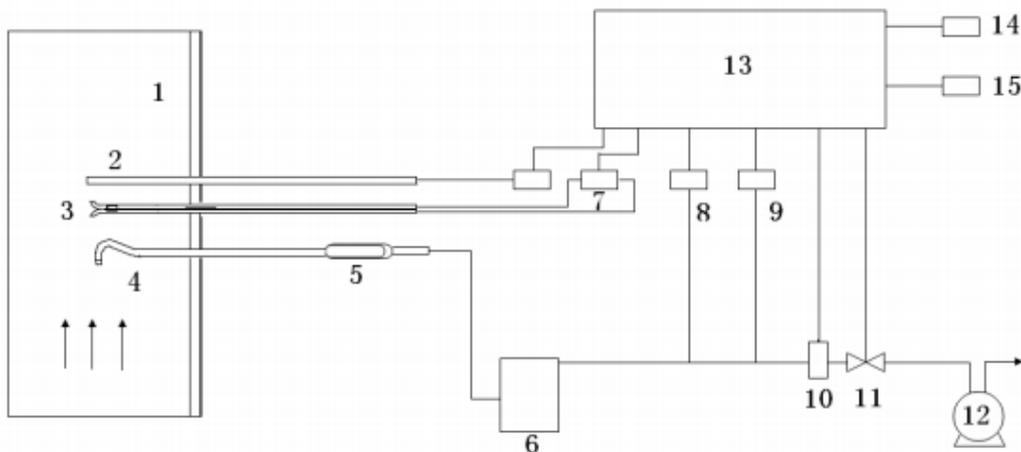


图2 废气采样装置示意图

1—烟道；2—热电偶或热电阻温度计；3—皮托管；4—采样管；5—滤筒（或滤膜）；6—带有冷凝装置的气相吸附单元；7—微压传感器；8—压力传感器；9—温度传感器；10—流量传感器；11—流量调节装置；12—采样泵；13—微处理系统；14—微型打印机或接口；15—显示器

7.3.1 滤筒（或滤膜）托架：滤筒（或滤膜）托架用硼硅酸盐玻璃或石英玻璃制成，尺寸要与滤筒（或滤膜）相匹配，应便于滤筒（或滤膜）的取放，接口处密封良好。

7.3.2 带有冷凝装置的气相吸附单元：冷凝装置用于分离、贮存废气中冷凝下来的水，贮存冷凝水容器的容积应不小于 1L。气相吸附单元是吸附柱，吸附柱一般是内径 30mm~50mm、长 70mm~200mm、可装填 20g~40g XAD-2和PUF。

7.3.3 流量计量和控制装置：用于指示和控制采样流量的装置，能够在线监测动压、静压、计前温度、计前压力、流量等参数。流量计应具有自动进行温度和压力校正的累积流量计，采样流量在采样前应使用标准流量计进行校准。

7.3.4 采样泵：泵的空载抽气流量应不少于 6L/min，当采样系统负载阻力为 20kPa 时，流量应不低于 30L/min。

7.4 索氏提取器：500 ml、1000ml、 2000 ml。亦可采用其他性能相当的提取装置。

7.5 恒温水浴：控制温度精度在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

7.6 旋转蒸发装置，也可使用 K-D 浓缩器、有机样品浓缩仪等性能相当的设备。

7.7 固相萃取净化装置。

7.8 玻璃层析柱：长 350mm，内径 20mm，底部具 PTFE 活塞的玻璃柱。

7.9 微量注射器：10 μl 、50 μl 、100 μl 、250 μl 。

7.10 气密注射器：500 μl 、1000 μl 。

7.11 容量瓶：A 级，5ml、10ml、25ml、50ml。

7.12 其他实验室常用仪器设备。

8 样品

8.1 样品采集

五环以上的多环芳烃主要存在于颗粒物，可用玻璃纤维（石英）滤膜/滤筒采集；二环、三环多环芳烃主要存在于气相，可以穿过玻璃纤维（石英）滤膜/滤筒，可用 XAD-2 树脂和聚氨酯泡沫（PUF）采集；四环多环芳烃在两相同时存在，必须同时用玻璃纤维（石英）滤膜/筒、树脂和聚氨酯泡沫采集样品。

8.1.1 环境空气和无组织排放废气样品的采集

现场采样前要对采样器的流量进行校正，依次安装好滤膜夹、吸附剂套筒，连接于采样器，调节采样流量，开始采样。采样结束后打开采样头上的滤膜夹，用镊子轻轻取下滤膜，采样面向里对折，从吸附剂套筒中取出采样筒，与对折的滤膜一同用铝箔纸包好，放入原来的盒中密封。采样后进行流量校正。

8.1.2 固定源排气的样品采集

安装好滤筒（6.15）和带有冷凝装置的气相吸附单元（7.3.2），连接好仪器，采样管由采样孔插入烟道，使采样嘴置于测点上，正对气流，开动采样泵，调整采样嘴吸气速度与测点处气流速度相等（其相对误差控制在 10% 内），每隔 60min 对等速采样流量作必要的调整，若滤筒阻力增大至无法保持等速采样，更换新的滤筒后继续采样。达到所需采样量后，迅速抽出采样管，同时停止采样泵，记录起止时间或采样体积等参数。

只采集固定源排气的颗粒物时，按照固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法（GB/T 16157）进行采样。

8.2 样品的保存

样品采集后应避光于 4℃ 以下冷藏，7 日内提取完毕；或在 -15℃ 以下保存，30 日内完成提取。

8.3 试样的制备

8.3.1 样品提取

将滤膜或滤筒和玻璃采样筒直接放在索氏提取器中（如果玻璃采样筒内的树脂和 PUF 转移到索氏提取器中，用一定量乙醚/正己烷提取液（6.10）冲洗玻璃采样筒，冲洗液转移到提取器中），于树脂上添加 100μl 替代物 1 使用液（6.7.1.2），加入适量乙醚/正己烷提取液（6.10），以每小时回流不少于 4 次的速度提取 16h。回流提取完毕，冷却至室温，取出底瓶，清洗提取器及接口处，将清洗液一并转移入底瓶，再加入少许无水硫酸钠（6.5）至硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30min。固定源排气的冷凝水转移到分液漏斗中，用正己烷冲洗冷凝水收集瓶，一并转移到分液漏斗中，加入正己烷

萃取，萃取液与上述底瓶内提取液合并。

注 4：只要能达到本标准规定质量控制要求，亦可采用其他样品提取方式。自动索氏提取采用上述提取液（6.10）提取 40 个循环；快速溶剂萃取参考条件：温度 100℃，压力 1500~2000Psi，静态萃取时间 5min，淋洗体积 60%池体积，氮气吹扫 60s，静态萃取次数 2 次。

8.3.2 样品浓缩

提取液转移入浓缩瓶中，温度控制在 45℃ 以下浓缩至 5.0ml 以下，加入 5-10ml 正己烷，继续浓缩，将溶剂完全转为正己烷，浓缩至 1.0ml 以下。如不需净化，加入 10.0μl 内标，定容至 1.0ml，转移到样品瓶中待分析。制备的样品在 4℃ 以下冷藏保存，30 日内完成分析。

8.3.3 样品的净化

8.3.3.1 硅胶层析柱净化

玻璃层析柱（7.8）依次填入玻璃棉（6.18）、以二氯甲烷为溶剂湿法填充 10g 活化硅胶（6.12），最后填 1~2cm 高无水硫酸钠。柱子装好后用 20-40ml 二氯甲烷冲洗层析柱 2 次，确保液面保持在硫酸钠表面以上，不能流干，再用 40ml 正己烷冲洗层析柱，关闭活塞。把样品提取液转移入柱内，用 1~2ml 正己烷清洗提取液瓶，并转移到层析柱内，流出液弃去。用 25ml 正己烷洗脱层析柱，弃去流出液。用 30ml 二氯甲烷/正己烷淋洗液 1（6.11.1）洗脱层析柱，以 2-5ml/min 流速接收流出液于浓缩瓶中。流出液浓缩，溶剂换为正己烷，浓缩至 1.0ml 以下，加入 10.0μl 内标（6.8.2），定容至 1.0ml，转移到样品瓶中待分析。制备的样品在 4℃ 以下冷藏保存，30 日内完成分析。

8.3.3.2 硅胶或氟罗里硅土固相萃取柱净化

取 1g 硅胶或氟罗里硅土固相萃取柱（6.13），将其固定在固相萃取净化装置（7.7）上。依次用 4ml 二氯甲烷、10ml 正己烷冲洗柱床，待柱内充满正己烷后关闭流速控制阀浸润 5min，打开控制阀，弃去流出液。在溶剂流干之前，关闭控制阀。将浓缩后的样品提取溶液全部转移至柱内，打开控制阀，用约 2-3ml 的正己烷洗涤装样品的浓缩瓶两次，将洗涤液转移到固相柱，用 10 毫升二氯甲烷/正己烷淋洗液 2（6.11.2）洗脱固相柱，收集流出液于浓缩瓶中。待淋洗液流过硅胶柱后关闭流速控制阀，浸润 5min，再打开控制阀，继续接收流出液至完全流出。流出液浓缩至 1.0ml 以下，加入 10.0μl 内标，定容至 1.0ml，转移到样品瓶中待分析。制备的样品在 4℃ 以下冷藏保存，30 日内完成分析。

注 5：净化过程中柱内液体不能流干。

注 6：只要能达到本标准规定质量控制要求，亦可采用其他样品净化方式。

8.4 全程序空白和运输空白

每采集一批样品，至少保证一个运输空白和全程序空白。

9 分析步骤

9.1 仪器的参考条件

9.1.1 气相色谱的参考条件

进样口温度：250℃；进样方式：不分流进样，在时间 0.75min 分流，分流比 60:1。程序升温：70℃(2min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 320℃(5.5min)；载气：氦气 (7.1.3)，流量：1.0ml/min。进样量：1.0μl

9.1.2 质谱参考条件

离子源：EI 源；离子源温度：230℃；离子化能量：70eV；扫描方式：全扫描或选择离子扫描 (SIM)。扫描范围：m/z 35~500 amu；溶剂延迟：6.0min；电子倍增电压：与调谐电压一致；传输线温度：280℃。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

9.1.3 仪器的性能检查

在每天分析之前，GC/MS 系统必须进行仪器性能检查。进 1μL DFTPP 溶液 (6.6)，GC/MS 系统得到的 DFTPP 关键离子丰度应满足附表 A.2 的规定标准，否则需对质谱仪的一些参数进行调整或清洗离子源。

9.2 化合物的定性定量方法

9.2.1 定性分析

以全扫描或选择离子方式采集数据，以样品中相对保留时间 (RRT)、辅助定性离子和目标离子峰面积比 (Q) 与标准溶液中的变化范围来定性。样品中目标化合物的相对保留时间与校准曲线该化合物的相对保留时间的差值应在±0.03 内。。样品中目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比(Q_{样品})与标准曲线目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比(Q_{标准})相对偏差控制在±30% 以内。

按公式 (1) 计算相对保留时间 RRT

$$RRT = \frac{RT_c}{RT_{is}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：RT_c——目标化合物的保留时间，min

RT_{is}——内标物的保留时间，min

平均相对保留时间 (\overline{RRT})：标准系列中同一目标化合物的相对保留时间平均值

按公式 (2) 计算辅助定性离子和定量离子峰面积比 (Q)

$$Q = \frac{A_q}{A_t} \dots\dots\dots (2)$$

式中：A_t——定量离子峰面积

A_q——辅助定性离子峰面积

9.2.2 定量方法

按条件进行分析，得到多环芳烃的质量色谱图，根据定量离子的峰面积，采用内标法定量。多环

芳烃的标准谱图见图 3，定量离子、各目标化合物的内标见附表 C.1。

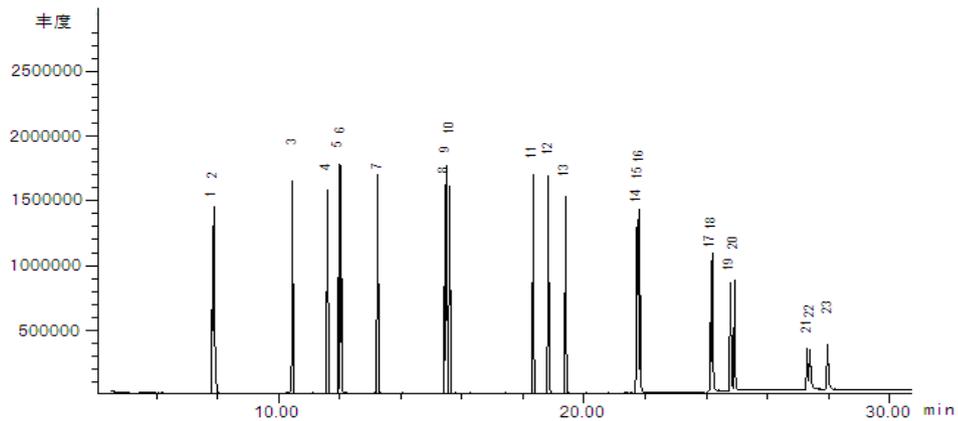


图 3 多环芳烃标准总离子流图

图中：1—萘-d₈；2—萘；3—2-氟联苯；4—萘烯；5—萘-d₁₀；6—萘；7—芴；8—菲-d₁₀；9—菲；10—蒽；11—荧蒽；12—芘；13—对三联苯-d₁₄；14—苯并(a)蒽；15— C_{12} -d₁₂；16— C_{12} ；17—苯并(b)荧蒽；18—苯并(k)荧蒽；19—苯并(a)芘；20—芘-d₁₂；21—茚并(1,2,3-c,d)芘；22—二苯并(a,h)蒽；23—苯并(g,h,i)芘

9.3 标准曲线的绘制

9.3.1 标准系列的配制

在 6 个 2ml 棕色样品瓶中，依次加入 980 μ l、950 μ l、900 μ l、800 μ l、600 μ l、500 μ l 正己烷，再依次加入 20 μ l、50 μ l、100 μ l、200 μ l、500 μ l 多环芳烃标准使用液（6.9.3），在每个瓶中准确加入 10 μ L 内标使用溶液（6.8.2），配制 PAHs 浓度分别为 0.4、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0mg/L 标准系列。

9.3.2 平均相对响应因子的计算方法

按（9.1）条件进行分析，得到不同浓度的多环芳烃标准溶液的质量色谱图，按公式（3）、（4）计算不同浓度的待测物定量离子的相对响应因子及平均相对响应因子，并计算相对标准偏差，如果各浓度化合物相对响应因子的相对标准偏差不大于 30%，利用平均相对响应因子进行结果计算。相对响应因子（ RRF_i ）按公式（3）计算：

$$RRF_i = \frac{A_s \rho_{is}}{A_{is} \rho_s} \dots \dots \dots (3)$$

平均相对响应因子（ \overline{RRF} ）按公式（4）计算：

$$\overline{RRF}_i = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \dots \dots \dots (4)$$

式中：

RRF_i ——相对响应因子

\overline{RRF}_i ——平均相对响应因子

A_s ——标准溶液中待测化合物的定量离子的峰面积

A_{is} ——内标化合物定量离子的峰面积

ρ_s ——标准溶液中多环芳烃的浓度 ($\mu\text{g/ml}$)

ρ_{is} ——内标化合物的浓度 ($\mu\text{g/ml}$)

9.3.3 标准曲线的建立

以 ($\frac{A_s \rho_{is}}{A_{is}}$) 为纵坐标, 多环芳烃标准溶液浓度 (ρ_s) 为横坐标, 用最小二乘法建立标准曲线,

标准曲线的相关系数 ≥ 0.990 。若标准曲线的相关系数小于 0.990, 也可采用非线性拟合曲线进行校准, 但是应至少采用 6 个浓度点。

9.3.4 标准曲线的核查

每个工作日应测定曲线中间点溶液, 来检验标准曲线。

9.4 样品的测定

标准曲线绘制完毕或曲线核查完成后, 将处理好的并放至室温的样品注入气相色谱-质谱仪, 按照仪器参考条件 (9.1) 进行样品测定。根据目标化合物和内标定量离子的峰面积计算样品中目标化合物的浓度。

当样品浓度超出标准曲线的线性范围时, 将样品稀释至校准曲线线性范围内, 适当补加内标量保持与标准曲线一致, 再进行测定。

9.5 空白试验

在分析样品的同时, 应作空白试验, 按与样品测定相同步骤分析, 检查分析过程中是否有污染。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度 (ρ) 按公式 (5) 计算。

$$\rho = \frac{\rho_i \times V \times DF}{V_s} \dots\dots\dots (5)$$

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times A_i}{RRF_i \times A_{is}} \dots\dots\dots (6)$$

公式中:

ρ ——样品中目标化合物的质量浓度, $\mu\text{g/m}^3$;

ρ_i ——从平均相对响应因子或标准曲线得到目标化合物的质量浓度, $\mu\text{g/ml}$;

A_i ——目标化合物的定量离子峰面积;

V ——样品的浓缩体积, ml;

V_s ——标准状况下的采样总体积, m^3 ;

DF ——稀释因子(目标化合物的浓度超出曲线, 进行稀释)。

10.2 结果表示

10.2.1 环境空气样品

当环境空气样品大于等于 $0.01\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, 结果保留三位有效数字; 小于 $0.01\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, 结果保留至小数点后四位。

10.2.2 固定源废气样品

当固定源废气样品大于等于 $1.00\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, 结果保留三位有效数字; 小于 $1.00\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, 结果保留至小数点二位。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

六个实验室对含多环芳烃含量为 $0.5\mu\text{g}$ 和 $5.0\mu\text{g}$ 的统一样品进行了测定: 实验室内相对标准偏差分别为: $0.4\%\sim 9.8\%$, $0.2\%\sim 7.1\%$; 实验室间相对标准偏差分别为: $3.6\%\sim 9.9\%$, $2.4\%\sim 10\%$; 重复性限为: $0.02\sim 0.2\mu\text{g}$, $0.16\sim 0.43\mu\text{g}$; 再现性限为: $0.06\sim 0.21\mu\text{g}$, $0.40\sim 1.61\mu\text{g}$ 。六个实验室重复测定含量为 $1.7\sim 6.1\mu\text{g}$ 的统一实际样品, 实验室内相对标准偏差范围为 $0.1\%\sim 13\%$, 实验室间相对标准偏差范围为 $4.9\%\sim 20\%$ 。重复性限范围为 $0.15\sim 0.64\mu\text{g}$; 再现性限范围为 $0.31\sim 1.39\mu\text{g}$ 。

精密度数据详见附表 C.1。

11.2 准确度

六个实验室用统一样品加标 $2\mu\text{g}$, 经过净化、浓缩、分析过程的加标回收率为 $56.6\%\sim 124\%$ 。准确度数据详见附表 C.2。

12 质量控制和质量保证

12.1 仪器的性能检查

进行分析前注入 DFTPP 进行质谱性能检查, 离子丰度满足附表 B.1 要求, 并且每日检查一次, 详见 9.1.3。

12.2 采样效率的评价及要求

实验室第一次使用本方法或如果环境空气采样时间超过体积 350m^3 , 采样前要测定采样效率 (E_s), 或利用动态保留效率 (E_r) 评价采样效率。采样效率和动态保留效率一般在 $75\%\sim 125\%$ (除了萘、

萘烯，效率更低)，至少应达到 50~150%。动态保留效率一般等于或低于采样效率。

12.2.1 采样效率 (E_s)

在与采样现场基本一致的温度、空气洁净的空间，将预计实际浓度 3-10 倍的多环芳烃标准溶液加到滤膜上，避光放置 1 小时，按与样品相同的操作条件抽空气，分别测定滤膜和吸附剂中多环芳烃的量，按公式 (7) 计算采样效率。

$$E_s = \frac{W}{W_0 - W_R} \times 100 \dots\dots\dots (7)$$

式中：W—吸附剂上测得的多环芳烃量， μg

W_0 —添加的多环芳烃量， μg

W_R —采样后保留在滤膜上的多环芳烃量， μg

12.2.2 动态保留效率(E_r)

动态保留效率测定方法与采样效率相似，只是将多环芳烃标准溶液加到吸附介质表面 PUF 上，避光放置 1 小时，按与样品相同的操作条件抽空气，测定吸附剂中多环芳烃的含量，按公式 (8) 计算动态效率。

$$E_r = \frac{W}{W_0} \times 100 \dots\dots\dots (8)$$

12.3 采样过程替代物

使用氘代多环芳烃 (6.7.2) 作为采样过程替代物。当采样体积超过 350m^3 ，采集样品前向滤膜表面逐滴均匀定量加入采样替代物 2 溶液 (6.7.2.2) (加入量以不超过曲线上限为宜)，避光放置 1 小时，启动采样泵开始采样。样品分析的同时测定采样过程回收率指示物的含量，采样过程回收率指示物的回收率为 50%~150%。

12.4 空白

12.4.1 采样筒空白检查：每批大约 20 个采样筒和玻璃纤维滤膜/筒测定一个空白，聚氨酯泡沫 PUF+XAD-2 树脂和玻璃纤维滤膜/筒空白中萘、菲<50ng，其他<10ng。

12.4.2 每次采样至少带一个全程序空白和运输空白，空白要求同 12.4.1。

12.4.3 每批样品至少带一个实验室空白，空白要求同 12.4.1。

12.5 标准曲线核查

每个工作日至少测定 1 次曲线中间浓度的标准溶液，按公式 (9) 计算目标化合物的测定结果

(RRF_c 或 ρ_i) 与标准曲线 ($\overline{RRF_i}$ 或 ρ_s) 间的相对偏差 (RD):

$$RD = \frac{RRF_c - \overline{RRF_i}}{\overline{RRF_i}} \times 100\% \dots\dots\dots (9)$$

如果 $RD \leq \pm 20\%$ ，则初始标准曲线仍能继续使用。如果 $RD > \pm 20\%$ ，重新配制曲线中间浓度进行测定或进行系统维护后再测定；否则，就要绘制新的标准曲线。

12.6 分析内标

标准曲线核查的内标与曲线中间点的内标比较，样品的内标与同批标准曲线核查的内标比较，保留时间变化不超过 10s，峰面积变化-50%~100%；

12.7 分析替代物的控制范围

经过提取、净化、浓缩、分析过程，2-氟联苯和对三联苯- d_{14} 回收率控制范围分别为 55~125% 和 70~130%。

12.8 空白加标

空白加标的回收率一般控制在 75%~125%（萘、蒽除外），但不得超出 50%~150%范围。

12.9 平行测定：10%的样品进行 GC/MS 重复分析，其相对偏差小于 25%。

13 废物的处理

实验室应遵守各级管理部门的废物管理法律规定，避免废物排放对周边环境的污染。含多环芳烃的废液统一收集，送交有资质单位进行处理。

附录A

(规范性附录)

方法的检出限、测定下限和DFTPP关键离子及其丰度评价

附表 A.1 是环境空气以 100L/min 中流量采集 24h 或以 225L/min 大流量采集 24h, 固定源废气以等速采样采集 1m³, 浓缩到 1.0ml, 采用全扫描方式测得的方法检出限和测定下限。附表 A.2 是 DFTPP 关键离子及离子丰度评价。

附表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	浓度结果 $\mu\text{g}/\text{ml}$		环境空气中流量采样 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		环境空气大流量采样 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		固定源废气 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
		检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	萘	0.12	0.48	0.0009	0.0036	0.0004	0.0016	0.12	0.48
2	萘烯	0.09	0.36	0.0007	0.0028	0.0003	0.0012	0.09	0.36
3	萘	0.09	0.36	0.0007	0.0028	0.0003	0.0012	0.09	0.36
4	芴	0.08	0.32	0.0006	0.0024	0.0003	0.0012	0.08	0.32
5	菲	0.06	0.24	0.0005	0.0020	0.0002	0.0008	0.06	0.24
6	蒽	0.05	0.20	0.0004	0.0016	0.0002	0.0008	0.05	0.20
7	荧蒽	0.05	0.20	0.0004	0.0016	0.0002	0.0008	0.05	0.20
8	芘	0.05	0.20	0.0004	0.0016	0.0002	0.0008	0.05	0.20
9	苯并(a)蒽	0.10	0.40	0.0007	0.0028	0.0004	0.0016	0.10	0.40
10	䓑	0.07	0.28	0.0005	0.0020	0.0003	0.0012	0.07	0.28
11	苯并(b)荧蒽	0.12	0.48	0.0009	0.0036	0.0004	0.0016	0.12	0.48
12	苯并(k)荧蒽	0.09	0.36	0.0007	0.0028	0.0003	0.0012	0.09	0.36
13	苯并(a)芘	0.12	0.48	0.0009	0.0036	0.0004	0.0016	0.12	0.48
14	茚并(1,2,3-c,d)芘	0.12	0.48	0.0009	0.0036	0.0004	0.0016	0.12	0.48
15	二苯并(a,h)蒽	0.09	0.36	0.0007	0.0028	0.0003	0.0012	0.09	0.36
16	苯并(g,h,i)花	0.08	0.32	0.0006	0.0024	0.0003	0.0012	0.08	0.32

附表 A.2 DFTPP 关键离子及离子丰度评价

质量离子 m/z	丰度评价	质量离子 m/z	丰度评价
51	强度为 198 碎片的 30-60%	199	强度为 198 碎片的 5-9%
68	强度小于 69 碎片的 2%	275	强度为 198 碎片的 10-30%
70	强度小于 69 碎片的 2%	365	强度大于 198 碎片的 1%
127	强度为 198 碎片的 40-60%	441	存在但不超过 443 碎片的强度
197	强度小于 198 碎片的 <1%	442	强度大于 198 碎片的 40%
198	基峰, 相对强度 100%	443	强度为 442 碎片的 17-23%

附录B

(资料性附录)

目标化合物、内标、替代物定性定量离子

附表 B.1 目标化合物、内标和替代物定性定量离子

序号	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-D ₈	136	68,137	内标 1	
2	萘	128	129, 127	目标化合物	内标 1
3	2-氟联苯	172	171, 173	替代物 1	内标 2
4	茚烯	152	151, 153	目标化合物	内标 2
5	茚-D ₁₀	164	162	内标 2	
6	茚	154	153, 152	目标化合物	内标 2
7	芴	166	165, 167	目标化合物	内标 3
8	菲-D ₁₀	188	94	内标 3	
9	菲	178	179, 176	目标化合物	内标 3
10	蒽	178	179, 176	目标化合物	内标 3
	荧蒽-D ₁₀	212	106,213	替代物 2	内标 3
11	荧蒽	202	101, 203	目标化合物	内标 3
12	芘	202	101, 203	目标化合物	内标 3
13	对三联苯-D ₁₄	244	122, 212	替代物 1	内标 4
14	苯并(a)蒽	228	114, 226, 229	目标化合物	内标 4
15	 -D ₁₂	240	241, 120	内标 4	
16		228	114, 226, 229	目标化合物	内标 4
17	苯并(b)荧蒽	252	126, 253	目标化合物	内标 5
18	苯并(k)荧蒽	252	126, 253	目标化合物	内标 5
19	苯并(a)芘	252	126, 253	目标化合物	内标 5
	苯并(a)芘-D ₁₂	212	106,213	替代物 2	内标 5
20	芘-D ₁₂	264	260, 265	内标 5	
21	茚并(1,2,3-c,d)芘	276	138, 227	目标化合物	内标 5
22	二苯并(a,h)蒽	278	139, 279	目标化合物	内标 5
23	苯并(g,h,i)芘	276	138, 277	目标化合物	内标 5

附录C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

附表 C. 1 给出方法重复性、再现性的精密度结果。附表 C. 2 给出方法加标回收率的准确度结果，加标回收率的测定不包括采样过程。

附表 C. 1 方法的精密度结果

序号	化合物名称	样品类型	平均含量 (μg)	重复性限 r (μg)	再现性限 R (μg)	实验室间相对标准 偏差 (%)	实验室内相对标准 偏差 (%)
1.	萘	实际样品	6.06	0.64	1.39	7.4	0.1~6.9
		标样	0.48	0.04	0.06	3.6	1.1~4.7
		标样	5.03	0.27	0.42	2.5	0.6~3.1
2.	蒽烯	实际样品	1.72	0.31	0.85	17	0.5~10
		标样	0.43	0.20	0.21	7.3	1.1~5.0
		标样	5.46	0.26	0.95	6.0	0.6~3.1
3.	蒽	实际样品	1.72	0.28	0.39	6.6	2.9~8.4
		标样	0.48	0.04	0.11	7.6	0.8~4.6
		标样	5.03	0.22	0.46	2.9	0.6~2.5
4.	芴	实际样品	2.54	0.44	0.85	11	2.5~10
		标样	0.43	0.03	0.12	9.7	0.8~3.1
		标样	5.35	0.17	0.89	5.9	0.3~1.9
5.	菲	实际样品	2.59	0.53	0.71	7.2	1.7~12
		标样	0.48	0.03	0.10	7.3	0.9~3.6
		标样	5.07	0.30	0.44	2.4	0.4~3.4
6.	蒽	实际样品	1.92	0.32	1.12	20	1.4~10
		标样	0.41	0.03	0.12	9.9	1.8~3.6
		标样	5.38	0.22	0.71	4.5	0.6~2.2
7.	荧蒽	实际样品	2.06	0.28	0.50	7.5	0.8~8.4
		标样	0.39	0.02	0.09	8.1	0.4~2.4
		标样	5.60	0.23	1.49	9.4	1.0~3.3
8.	芘	实际样品	1.99	0.15	0.31	4.9	0.4~4.3
		标样	0.40	0.02	0.10	8.7	1.2~2.9
		标样	5.54	0.29	1.61	10	0.6~2.8
9.	苯并(a)蒽	实际样品	2.04	0.40	0.72	11	2.7~13
		标样	0.44	0.06	0.08	5.0	0.6~2.6
		标样	4.97	0.23	1.09	7.7	2.1~7.1
10.	䓑	实际样品	1.94	0.17	0.47	7.3	0.8~5.7
		标样	0.47	0.03	0.09	6.4	0.8~1.6
		标样	5.02	0.16	0.40	2.7	1.1~3.3
11.	苯并(b)荧蒽	实际样品	2.24	0.28	0.67	9.8	1.9~5.9
		标样	0.39	0.05	0.07	4.8	3.0~9.8
		标样	5.29	0.39	1.41	9.2	0.7~4.9
12.	苯并(k)荧蒽	实际样品	2.02	0.18	0.55	9.3	0.4~4.4

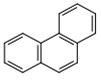
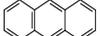
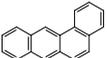
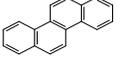
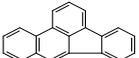
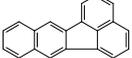
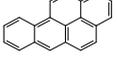
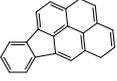
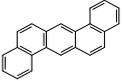
序号	化合物名称	样品类型	平均含量 (μg)	重复性限 r (μg)	再现性限 R (μg)	实验室间相对标准 偏差 (%)	实验室内相对标准 偏差 (%)
		标样	0.40	0.04	0.09	7.5	2.5~4.3
		标样	5.32	0.43	0.96	5.8	0.2~4.3
13.	苯并(a)芘	实际样品	2.19	0.44	0.57	6.7	0.6~12
		标样	0.39	0.04	0.10	8.2	1.8~6.7
		标样	5.29	0.28	1.22	8.1	0.8~2.5
14.	茚并(1,2,3-c,d)芘	实际样品	2.13	0.25	0.40	5.4	0.3~7.7
		标样	0.40	0.04	0.07	5.1	1.5~5.1
		标样	5.43	0.31	0.57	3.2	1.2~2.5
15.	二苯并(a,h)蒽	实际样品	2.12	0.29	0.44	5.9	0.2~9.4
		标样	0.40	0.05	0.11	9.2	1.8~6.7
		标样	5.43	0.38	0.53	2.6	1.9~3.4
16.	苯并(g,h,i)花	实际样品	2.00	0.23	0.35	5.1	1.8~6.0
		标样	0.42	0.04	0.07	5.6	1.4~4.7
		标样	5.36	0.30	0.45	2.4	0.9~2.9

附表 C. 2 方法的准确度

序号	化合物名称	实际样品加标量 (μg)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	萘	2.00	56.6~90.1	71.5±23.2
2	蒽烯	2.00	70.9~92.8	81.1±20.4
3	蒽	2.00	66.4~92.5	77.4±14.6
4	芴	2.00	79.8~105	89.0±12.6
5	菲	2.00	65.4~95.7	82.7±18.0
6	蒽	2.00	74.0~97.3	84.2±13.8
7	荧蒽	2.00	91.6~119	97.7±15.8
8	芘	2.00	92.5~108	96.7±9.4
9	苯并(a)蒽	2.00	75.0~116	102±23
10		2.00	85.1~108	96.4±13.8
11	苯并(b)荧蒽	2.00	94.7~122	111±19
12	苯并(k)荧蒽	2.00	81.5~110	100±19
13	苯并(a)芘	2.00	97.2~122	109±17
14	茚并(1,2,3-c,d)芘	2.00	95.7~115	106±13
15	二苯并(a,h)蒽	2.00	97.7~117	106±14
16	苯并(g,h,i)花	2.00	92.6~111	99.7±11.6

附录D
(资料性附录)
多环芳烃物理常数

附表 D.1 多环芳烃物理常数一览表

序号	化合物名称	英文名称	化学登记号	分子式	分子量	熔点℃	沸点℃	蒸汽压 kPa(25℃)	结构式
1	萘	Naphthalene	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128.18	80.2	218	1.1×10 ⁻²	
2	茈烯	Acenaphthylene	208-96-8	C ₁₂ H ₈	152.20	92-93	265-280	3.9×10 ⁻³	
3	茈	Acenaphthene	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	154.20	90-96	278-279	2.1×10 ⁻³	
4	芴	Fluorene	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	166.23	116-118	293-295	8.7×10 ⁻⁵	
5	菲	Phenanthrene	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	178.24	96-101	339-340	2.3×10 ⁻⁶	
6	蒽	Anthracene	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	178.24	216-219	340	3.6×10 ⁻⁶	
7	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	202.26	107-111	375-393	6.5×10 ⁻⁷	
8	芘	Pyrene	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	202.26	150-156	360-404	3.1×10 ⁻⁶	
9	苯并(a)蒽	Benzo[a]anthracene	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	228.30	157-167	435	1.5×10 ⁻⁸	
10		Chrysene	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	228.30	252-256	441-448	5.7×10 ⁻¹⁰	
11	苯并(b)荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252.32	167-168	481	6.7×10 ⁻⁸	
12	苯并(k)荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252.32	198-217	480-471	2.1×10 ⁻⁸	
13	苯并(a)芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252.32	177-179	493-496	7.3×10 ⁻¹⁰	
14	茚并(1,2,3-c,d)芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	276.34	162-163	-	10 ⁻¹¹	
15	二苯并(a,h)蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	C ₂₂ H ₁₂	278.35	266-270	524	1.3×10 ⁻¹¹	

序号	化合物名称	英文名称	化学登记号	分子式	分子量	熔点℃	沸点℃	蒸汽压 kPa(25℃)	结构式
16	苯并(g,h,i)芘	Benzo[g,h,i]perylene	191-24-2	C ₂₂ H ₁₄	276.34	275-278	525	1.3×10 ⁻¹¹	