



# 中华人民共和国国家环境保护标准



HJ 805—2016

## 土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

Soil and sediment—Determination of polycyclic aromatic hydrocarbon  
by gas chromatography—mass spectrometry method



2016-06-24 发布

2016-08-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

# 中华人民共和国环境保护部 公 告

2016 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，规范环境监测工作，现批准《土壤 电导率的测定 电极法》等六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、《土壤 电导率的测定 电极法》（HJ 802—2016）；
- 二、《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》（HJ 803—2016）；
- 三、《土壤 8 种有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 804—2016）；
- 四、《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 805—2016）；
- 五、《水质 丙烯腈和丙烯醛的测定 吹扫捕集/气相色谱法》（HJ 806—2016）；
- 六、《水质 钼和钛的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 807—2016）。

以上标准自 2016 年 8 月 1 日起实施，由中国环境出版社出版，标准内容可在环境保护部网站（[kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/](http://kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/)）查询。

特此公告。

环境保护部  
2016 年 6 月 24 日

目 次

前 言..... iv

1 适用范围.....1

2 规范性引用文件.....1

3 方法原理.....1

4 试剂和材料.....1

5 仪器和设备.....2

6 样品.....3

7 分析步骤.....5

8 结果计算与表示.....7

9 精密度和准确度.....8

10 质量保证和质量控制.....8

11 废物处理.....9

12 注意事项.....9

附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限 .....10

附录 B（资料性附录） 目标化合物的测定参考参数 .....11

附录 C（资料性附录） 方法的精密度和准确度 .....12

## 前 言

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，规范土壤和沉积物中多环芳烃的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中 16 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 和附录 C 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：河南省环境监测中心。

本标准验证单位：河南省环境科学研究院、新乡市环境监测站、郑州市环境监测站、开封市环境监测站、中国地质科学院水文地质环境地质研究所、河南省环境监测中心。

本标准环境保护部 2016 年 6 月 24 日批准。

本标准自 2016 年 8 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

## 土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

**警告：**实验中所用有机溶剂和标准物质为有毒有害物质，标准溶液配制及样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应按规定佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

### 1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中多环芳烃的气相色谱-质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中 16 种多环芳烃的测定，目标物包括：萘、蒽、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、苗、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]花和茚并[1,2,3,-c,d]芘。

当取样量为 20.0 g，浓缩后定容体积为 1.0 ml 时，采用全扫描方式测定，目标物的方法检出限为 0.08~0.17 mg/kg，测定下限为 0.32~0.68 mg/kg。详见附录 A。

### 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 783 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法

### 3 方法原理

土壤或沉积物中的多环芳烃采用适合的萃取方法（索氏提取、加压流体萃取等）提取，根据样品基体干扰情况选择合适的净化方法（铜粉脱硫、硅胶层析柱、硅酸镁小柱或凝胶渗透色谱）对提取液净化、浓缩、定容，经气相色谱分离、质谱检测。通过与标准物质质谱图、保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比较进行定性，内标法定量。

### 4 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。实验用水为新制备的超纯水或蒸馏水。

4.1 丙酮（C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O）：农残级。

4.2 正己烷（C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>）：农残级。

4.3 二氯甲烷（CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>）：农残级。

4.4 乙酸乙酯（C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>）：农残级。

4.5 戊烷（C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>）：农残级。

4.6 环己烷（C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>）：农残级。

4.7 丙酮-正己烷混合溶剂：1+1。

## HJ 805—2016

用正己烷(4.2)和丙酮(4.1)按1:1体积比混合。

### 4.8 二氯甲烷-戊烷混合溶剂: 2+3

用二氯甲烷(4.3)和戊烷(4.5)按2:3体积比混合。

### 4.9 二氯甲烷-正己烷混合溶剂: 1+9

用二氯甲烷(4.3)和正己烷(4.2)按1:9体积比混合。

### 4.10 凝胶渗透色谱流动相: 乙酸乙酯(4.4)-环己烷(4.6)混合溶剂(1+1), 或按仪器说明书配制其他溶剂体系。

### 4.11 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{ g/ml}$ , 优级纯。

### 4.12 硝酸溶液: 1+1 (V/V), 用硝酸(4.11)配制。

### 4.13 铜粉(Cu): 纯度为99.5%

使用前用硝酸溶液(4.12)去除铜粉表面的氧化物, 用实验用水冲洗除酸, 并用丙酮(4.1)清洗后, 用氮气吹干待用, 每次临用前处理, 保持铜粉表面光亮。

### 4.14 多环芳烃标准贮备液: $\rho=1\ 000\sim5\ 000\text{ mg/L}$ , 市售有证标准溶液。

### 4.15 多环芳烃标准中间液: $\rho=200\sim500\text{ }\mu\text{g/ml}$

用丙酮-正己烷混合溶剂(4.7)稀释多环芳烃标准贮备液(4.14)。

### 4.16 内标贮备液: $\rho=5\ 000\text{ mg/L}$

萘- $\text{d}_8$ 、苊- $\text{d}_{10}$ 、菲- $\text{d}_{10}$ 、蒽- $\text{d}_{12}$ 和芘- $\text{d}_{12}$ , 市售有证标准溶液。亦可选用其他性质相近的半挥发性有机物做内标。

### 4.17 内标中间液: $\rho=200\sim400\text{ }\mu\text{g/ml}$

用丙酮-正己烷混合溶剂(4.7)稀释内标贮备液(4.16)。

### 4.18 替代物贮备液: $\rho=2\ 000\sim4\ 000\text{ mg/L}$ , 市售有证标准溶液。

2-氟联苯和对三联苯- $\text{d}_{14}$ ; 亦可选用氘代多环芳烃做替代物。

### 4.19 替代物中间液: $\rho=500\text{ }\mu\text{g/ml}$

用丙酮-正己烷混合溶剂(4.7)稀释替代物贮备液(4.18)。

### 4.20 十氟三苯基膦(DFTPP): $\rho=50\text{ mg/L}$ , 市售标准溶液。亦可采购较高浓度DFTPP标准溶液, 用二氯甲烷(4.3)稀释成50 mg/L。

### 4.21 凝胶渗透色谱校准溶液: 含有玉米油(25 mg/ml)、邻苯二甲酸二(2-二乙基己基)酯(1 mg/ml)、甲氧滴滴涕(200 mg/L)、芘(20 mg/L)和硫(80 mg/L)的混合溶液。市售。

### 4.22 干燥剂: 优级纯无水硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )或粒状硅藻土。

置于马弗炉中400℃烘4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中密封, 于干燥器中保存。

### 4.23 硅胶吸附剂: 75 $\mu\text{m}$ (200目)~150 $\mu\text{m}$ (100目)

置于表面皿中, 以铝箔或锡纸轻覆, 130℃活化至少16 h, 取出放入干燥器中冷却、待用。临用前活化。

### 4.24 玻璃层析柱: 内径20 mm左右, 长10~20 cm, 具聚四氟乙烯活塞。

### 4.25 硅酸镁净化小柱: 填料为硅酸镁, 1 000 mg, 柱体积为6 ml。

### 4.26 石英砂: 150 $\mu\text{m}$ (100目)~830 $\mu\text{m}$ (20目)

置于马弗炉中400℃烘4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中密封保存。

### 4.27 玻璃棉或玻璃纤维滤膜: 使用前用二氯甲烷(4.3)浸洗, 待二氯甲烷(4.3)挥发干后, 贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

### 4.28 载气: 高纯氢气, 纯度为99.999%以上。

## 5 仪器和设备

### 5.1 气相色谱/质谱仪: 电子轰击(EI)电离源。

- 5.2 色谱柱：石英毛细管柱，长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ，固定相为 5%-苯基-甲基聚硅氧烷，或其他等效的毛细管色谱柱。
- 5.3 提取装置：索氏提取或加压流体萃取仪等性能相当的设备。
- 5.4 凝胶渗透色谱仪（GPC）：具 254 nm 固定波长紫外检测器，填充凝胶填料的净化柱。
- 5.5 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹仪或其他同等性能的设备。
- 5.6 真空冷冻干燥仪：空载真空度达 13 Pa 以下。
- 5.7 固相萃取装置。
- 5.8 一般实验室常用仪器和设备。

## 6 样品

### 6.1 样品的采集与保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存，沉积物样品按照 GB 17378.3 的相关要求采集和保存。样品应于洁净的磨口棕色玻璃瓶中保存。运输过程中应密封、避光、4℃ 以下冷藏。若不能及时分析，应于 4℃ 以下冷藏、避光、密封保存，保存时间为 10 d。

### 6.2 水分的测定

土壤样品干物质含量测定按照 HJ 613 执行，沉积物样品含水率测定按照 GB 17378.5 执行。

### 6.3 试样的制备

#### 6.3.1 样品准备

将所采土壤或沉积物样品置于搪瓷或玻璃托盘中，除去枝棒、叶片、石子等异物，充分混匀。称取 20 g（精确至 0.01 g）新鲜样品进行脱水，加入适量无水硫酸钠（4.22），搅拌均匀，研磨成细粒状。如果使用加压流体萃取，则用粒状硅藻土（4.22）代替无水硫酸钠（4.22）脱水研磨。

注 1：也可采用真空冷冻干燥仪（5.6）对样品进行脱水，将冷冻后的样品进行充分研磨、均化成 1 mm 左右的细小颗粒。

详细步骤按照 HJ 783 执行。

#### 6.3.2 提取

##### 6.3.2.1 提取方法可选择索氏提取、加压流体萃取等方法。

索氏提取：在制备好的土壤或沉积物样品中加入 80.0  $\mu\text{l}$  替代物中间液（4.19），将全部样品小心转入纸质套筒中，将纸质套筒置于索氏提取器回流管中，在圆底溶剂瓶中加入 100 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（4.7），提取 16~18 h，回流速度控制在每小时 4~6 次。收集提取液。

加压流体萃取按照 HJ 783 执行。

6.3.2.2 如果提取液（6.3.2.1）存在明显水分，需要过滤和脱水。在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜（4.27），加入约 5 g 无水硫酸钠（4.22），将提取液过滤至浓缩器皿中。再用少量丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）洗涤提取容器 3 次，洗涤液并入漏斗中过滤，最后再用少量丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）冲洗漏斗，全部收集至浓缩器皿中，待浓缩。

#### 6.3.3 浓缩

浓缩方法推荐使用以下两种方式。

##### 6.3.3.1 氮吹浓缩

开启氮气至溶剂表面有气流波动（避免形成气涡）为宜，用正己烷（4.2）多次洗涤氮吹过程中已露出的浓缩器管壁。若不需净化，直接浓缩至约 0.5 ml，加入适量内标中间液（4.17）使其内标浓度和

校准曲线中内标浓度保持一致，并用丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）定容至 1.0 ml，待测。

若需净化，直接将提取液（6.3.2）浓缩至约 2 ml。当选用凝胶渗透色谱法时，继续加入约 5 ml 凝胶渗透色谱流动相（4.10）进行溶剂转换，再浓缩至约 2 ml，待净化；当选用硅胶层析柱净化时，继续加入约 4 ml 环己烷（4.6）进行溶剂转换，再浓缩至约 2 ml，待净化；当选用硅酸镁净化小柱净化时，直接按照不需净化的相同步骤浓缩至约 2 ml，待净化。

#### 6.3.3.2 旋转蒸发浓缩

根据仪器说明书设定加热温度条件，若不需净化，将提取液浓缩至约 2 ml，用一次性滴管将浓缩液转移至具刻度浓缩器皿，并用少量丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）将旋转蒸发瓶底部冲洗 2 次，合并全部的浓缩液，再用氮吹浓缩至约 0.5 ml，加入适量内标中间液（4.17）使其内标浓度和校准曲线中内标浓度保持一致，并用丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）定容至 1.0 ml，待测。

若需净化，直接将提取液（6.3.2）浓缩至约 2 ml，并全量转移至具刻度浓缩器皿。当选用凝胶渗透色谱法时，继续加入约 5 ml 凝胶渗透色谱流动相（4.10）进行溶剂转换，再浓缩至约 2 ml，待净化；当选用硅胶层析柱净化时，继续加入约 4 ml 环己烷（4.6）进行溶剂转换，再浓缩至约 2 ml，待净化；当选用硅酸镁净化小柱净化时，直接按照不需净化的相同步骤浓缩至约 2 ml，待净化。

#### 6.3.4 脱硫

浓缩后的提取液（6.3.3）颜色较深时，须进行脱硫。在制备好的硅胶层析柱或活化后的固相萃取柱上端加入约 2 g 铜粉（4.13），待净化（6.3.5.1 或 6.3.5.2），使提取液（6.3.3）浸润在柱上端的铜粉中进行脱硫。

若使用凝胶渗透色谱净化（6.3.5.3），可省略脱硫步骤。

#### 6.3.5 净化

本方法推荐使用硅胶层析柱、硅酸镁净化小柱和凝胶渗透色谱 3 种净化方式。

##### 6.3.5.1 硅胶层析柱净化

###### （1）硅胶层析柱制备

在玻璃层析柱（4.24）底部填入玻璃棉（4.27），依次加入约 1.5 cm 厚的无水硫酸钠（4.22）和 10 g 硅胶吸附剂（4.23），轻敲层析柱壁，使硅胶吸附剂（4.23）填充均匀。在硅胶吸附剂上端加入约 1.5 cm 厚的无水硫酸钠（4.22）。加入适量二氯甲烷（4.3）淋洗，轻敲层析柱壁，赶出气泡，使硅胶填实，保持填料充满二氯甲烷（4.3），关闭活塞，浸泡填料至少 10 min，放出二氯甲烷（4.3），继续慢慢加入正己烷（4.2）30~60 ml 淋洗，当上端无水硫酸钠层恰好暴露于空气之前，关闭活塞待用。

###### （2）净化

用 40 ml 戊烷（4.5）预淋洗制备好的硅胶层析柱，淋洗速度控制在 2 ml/min，在上端无水硫酸钠（4.22）或脱硫铜粉（4.13）层暴露于空气之前，关闭层析柱活塞，弃去淋洗液。将浓缩后的提取液（6.3.3）转至硅胶层析柱，用 2 ml 环己烷（4.6）分 3 次清洗浓缩器，全部移入层析柱（若须脱硫，应将此溶液浸没在铜粉中约 5 分钟），打开活塞，缓缓加入 25 ml 戊烷（4.5）洗脱，弃去此部分戊烷淋洗液。

另用 25 ml 二氯甲烷-戊烷混合溶剂（4.8）洗脱，并全部收集此洗脱液，待再次浓缩（6.3.6）。

##### 6.3.5.2 硅酸镁净化小柱

将硅酸镁净化小柱（4.25）固定在固相萃取装置（5.7）上，用 4 ml 二氯甲烷（4.3）淋洗净化小柱，加入 5 ml 正己烷（4.2）待柱充满后关闭流速控制阀浸润 5 min，缓慢打开控制阀，继续加入 5 ml 正己烷（4.2），在填料暴露于空气之前，关闭控制阀，弃去流出液。将浓缩后的提取液（6.3.3）转移至小柱中，用 2 ml 正己烷（4.2）分三次洗涤浓缩器皿，洗液全部转入小柱中（若须脱硫，应将此溶液浸没在铜粉中约 5 min）。缓慢打开控制阀，在填料或铜粉暴露于空气之前关闭控制阀，加入 5 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶剂（4.9）进行洗脱，缓慢打开控制阀待洗脱液浸满净化柱后关闭控制阀，浸润 2 min，缓缓打开控制阀，继续加入 5 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶剂（4.9），并收集全部洗脱液，待再次浓缩（6.3.6）。

### 6.3.5.3 凝胶渗透色谱净化

#### (1) 凝胶渗透色谱柱的校准

按照仪器说明书对凝胶渗透色谱 (GPC) 柱进行校准, GPC 校准液 (4.21) 得到的色谱峰应满足以下条件: 所有峰形均匀对称; 玉米油和邻苯二甲酸二 (2-二乙基己基) 酯的色谱峰之间分辨率大于 85%; 邻苯二甲酸二 (2-二乙基己基) 酯和甲氧滴滴涕的色谱峰之间分辨率大于 85%; 甲氧滴滴涕和芘的色谱峰之间分辨率大于 85%; 芘和硫的色谱峰不能饱和, 基线分离大于 90%。

多环芳烃的收集时间限定在玉米油出峰后至硫出峰前, 芘的色谱峰出现后, 立即停止收集。

#### (2) 净化

配制一个校准曲线中间点浓度的多环芳烃混合标准溶液, 按照校准时确定的收集时间, 将混合标准溶液全部通过净化柱, 根据多环芳烃混合标准溶液出峰时间, 再次调整收集时间。按照调整后的收集时间, 再次将该中间点浓度的混合标准溶液通过净化柱, 测定其回收率, 当目标物 (除萘烯外) 回收率均大于 90% 时, 即可按此条件净化样品, 否则需继续调整。

将浓缩后的提取液 (6.3.3), 用 GPC 的流动相 (4.10) 定容至 GPC 定量环需要的体积, 按照确定后的净化条件自动净化、收集流出液, 待再次浓缩 (6.3.6)。

### 6.3.6 浓缩、加内标

净化后的试液 (6.3.5) 再次按照氮吹浓缩或旋转蒸发浓缩 (6.3.3) 的步骤进行浓缩、加入适量内标中间液 (4.17), 并定容至 1.0 ml, 混匀后转移至 2 ml 样品瓶中, 待测。

### 6.4 空白试样的制备

用石英砂 (4.26) 代替实际样品, 按照与试样的制备 (6.3) 相同步骤制备空白试样。

## 7 分析步骤

### 7.1 仪器参考条件

#### 7.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度: 280℃, 不分流, 或分流进样 (样品浓度较高或仪器灵敏度足够时);

进样量: 1.0 μl, 柱流量: 1.0 ml/min (恒流);

柱温: 80℃保持 2 min; 以 20℃/min 速率升至 180℃, 保持 5 min; 再以 10℃/min 速率升至 290℃, 保持 5 min。

#### 7.1.2 质谱参考条件

电子轰击源 (EI);

离子源温度: 230℃;

离子化能量: 70 eV;

接口温度: 280℃;

四级杆温度: 150℃;

质量扫描范围: 45~450 u;

溶剂延迟时间: 5 min;

扫描模式: 全扫描 Scan 或选择离子模式 (SIM) 模式。

### 7.2 校准

#### 7.2.1 质谱性能检查

每次分析前, 应进行质谱自动调谐, 再将气相色谱和质谱仪设定至分析方法要求的仪器条件, 并处于待机状态, 通过气相色谱进样口直接注入 1.0 μl 十氟三苯基膦 (DFTPP) (4.20), 运行方法, 得到十

氟三苯基膦质谱图，其质量碎片的离子丰度应全部符合表 1 中的要求。否则须清洗质谱仪离子源。

表 1 十氟三苯基膦（DFTPP）关键离子及离子丰度评价

| 质荷比/（m/z） | 相对丰度规范             | 质荷比/（m/z） | 相对丰度规范           |
|-----------|--------------------|-----------|------------------|
| 51        | 198 峰（基峰）的 30%~60% | 199       | 198 峰的 5%~9%     |
| 68        | 小于 69 峰的 2%        | 275       | 基峰的 10%~30%      |
| 70        | 小于 69 峰的 2%        | 365       | 大于基峰的 1%         |
| 127       | 基峰的 40%~60%        | 441       | 存在且小于 443 峰      |
| 197       | 小于 198 峰的 1%       | 442       | 基峰或大于 198 峰的 40% |
| 198       | 基峰，丰度 100%         | 443       | 442 峰的 17%~23%   |

7.2.2 校准曲线的绘制

取 5 个 5 ml 容量瓶，预先加入 2 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（4.7），分别移取适量的多环芳烃标准中间液（4.15）、替代物中间液（4.19）和内标中间液（4.17），用丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）定容，配制至少 5 个浓度点的标准系列，使得多环芳烃和替代物的质量浓度均分别为 2.0 μg/ml、5.0 μg/ml、10.0 μg/ml、20.0 μg/ml、40.0 μg/ml，内标质量浓度均为 20.0 μg/ml。也可根据仪器灵敏度或目标物浓度配制其他浓度水平的标准系列。

按照仪器参考条件（7.1），从低浓度到高浓度依次进样分析。以目标化合物浓度和内标化合物浓度比值为横坐标；以目标化合物定量离子响应值和内标化合物定量离子响应值的比值，与内标化合物质量浓度的乘积为纵坐标，绘制校准曲线。

7.2.3 标准样品的色谱图

图 1 为在本标准推荐的仪器参考条件下，目标物的总离子流色谱图。

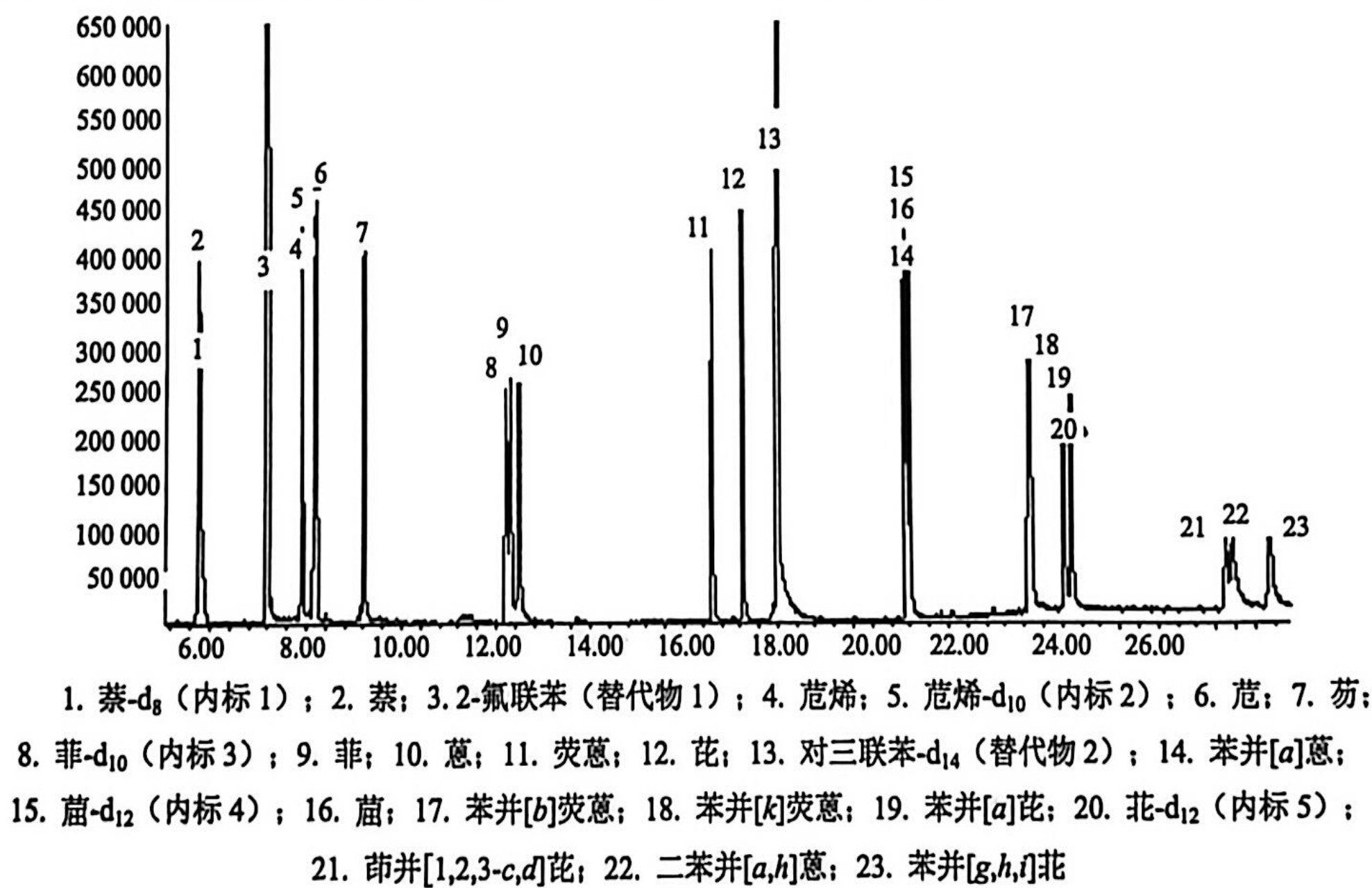


图 1 16 种多环芳烃的质谱总离子流谱图

7.3 试样的测定

将待测的试样（6.3.3 或 6.3.6）按照与绘制校准曲线（7.2.2）相同的仪器分析条件进行测定。

## 7.4 空白试验

将空白试样（6.4）按照与试样的测定（7.3）相同的仪器分析条件进行空白试样的测定。

## 8 结果计算与表示

### 8.1 定性分析

通过样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度等信息比较，对目标物进行定性。应多次分析标准溶液得到目标物的保留时间均值，以平均保留时间±3倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标物的保留时间应在其范围内。

目标物标准质谱图中相对丰度高于30%的所有离子应在样品质谱图中存在，样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子的相对丰度偏差要在±30%之内。一些特殊的离子如分子离子峰，即使其相对丰度低于30%，也应该作为判别化合物的依据。如果实际样品存在明显的背景干扰，比较时应扣除背景影响。

### 8.2 定量分析

在对目标物定性判断的基础上，根据定量离子的峰面积，采用内标法进行定量。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时，可使用辅助离子定量。定量离子、辅助离子参见附录B。

### 8.3 结果计算

#### 8.3.1 平均相对响应因子（ $\overline{RRF}$ ）的计算

标准系列第*i*点中目标化合物的相对响应因子（ $RRF_i$ ），按照式（1）计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中： $RRF_i$ ——标准系列中第*i*点目标化合物的相对响应因子；

$A_i$ ——标准系列中第*i*点目标化合物定量离子的响应值；

$A_{ISi}$ ——标准系列中第*i*点与目标化合物相对应内标定量离子的响应值；

$\rho_{ISi}$ ——标准系列中内标物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

$\rho_i$ ——标准系列中第*i*点目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ 。

校准曲线中目标化合物的平均相对响应因子 $\overline{RRF}$ ，按照式（2）计算。

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

式中： $\overline{RRF}$ ——校准曲线中目标化合物的平均相对响应因子；

$RRF_i$ ——标准系列中第*i*点目标化合物的相对响应因子；

$n$ ——标准系列点数。

#### 8.3.2 土壤样品的结果计算

土壤样品中的目标化合物含量 $w$ ，按照式（3）计算。

$$w = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m \times W_{dm}} \quad (3)$$

式中： $w$ ——样品中的目标物含量， $\text{mg/kg}$ ；

$A_x$ ——试样中目标化合物定量离子的峰面积；

## HJ 805—2016

$A_{IS}$ ——试样中内标化合物定量离子的峰面积；  
 $\rho_{IS}$ ——试样中内标的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；  
 $\overline{\text{RRF}}$ ——校准曲线中目标化合物的平均相对响应因子；  
 $V_x$ ——试样的定容体积， $\text{ml}$ ；  
 $M$ ——样品的称取量， $\text{g}$ ；  
 $W_{dm}$ ——样品干物质含量， $\%$ 。

### 8.3.3 沉积物样品的结果计算

沉积物样品中的目标化合物含量  $w$ ，按照式 (4) 计算。

$$w = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{\text{RRF}} \times m \times (1 - W)} \quad (4)$$

式中： $w$ ——样品中的目标物含量， $\text{mg/kg}$ ；

$A_x$ ——测试液中目标化合物定量离子的峰面积；

$A_{IS}$ ——测试液中内标化合物定量离子的峰面积；

$\rho_{IS}$ ——测试液中内标的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

$\overline{\text{RRF}}$ ——校准曲线的平均相对响应因子；

$V_x$ ——浓缩定容体积， $\text{ml}$ ；

$m$ ——样品量， $\text{g}$ ；

$W$ ——样品的含水率， $\%$ 。

### 8.4 结果表示

当测定结果小于  $1 \text{ mg/kg}$  时，小数位数的保留与方法检出限一致；当测定结果大于或等于  $1 \text{ mg/kg}$  时，结果最多保留三位有效数字。

## 9 精密度和准确度

### 9.1 精密度

6 家实验室分别对加标浓度为  $0.25 \text{ mg/kg}$ 、 $0.50 \text{ mg/kg}$  和  $1.00 \text{ mg/kg}$  的 16 种多环芳烃混合标准统一样品进行了测定。实验室内相对偏差分别为  $4.0\% \sim 23\%$ 、 $5.0\% \sim 32\%$  和  $4.0\% \sim 22\%$ ；实验室间相对偏差分别为  $11\% \sim 38\%$ 、 $9\% \sim 27\%$  和  $9\% \sim 32\%$ ；重复性限分别为  $0.04 \sim 0.08 \text{ mg/kg}$ 、 $0.12 \sim 0.24 \text{ mg/kg}$  和  $0.21 \sim 0.38 \text{ mg/kg}$ ；再现性限分别为  $0.05 \sim 0.24 \text{ mg/kg}$ 、 $0.19 \sim 0.38 \text{ mg/kg}$  和  $0.35 \sim 0.84 \text{ mg/kg}$ 。

### 9.2 准确度

6 家实验室分别对  $20 \text{ g}$  两种实际土壤样品和一种沉积物样品进行了加标回收率测定，加标浓度为  $1.00 \text{ mg/kg}$ 。加标回收率平均值范围分别为：土壤  $60\% \sim 104\%$ ，沉积物  $63\% \sim 107\%$ 。土壤和沉积物加标回收率最终值分别为： $60\% \pm 26\% \sim 104\% \pm 44\%$ 、 $63\% \pm 22\% \sim 107\% \pm 20\%$ 。

精密度和准确度数据详见附录 C。

## 10 质量保证和质量控制

### 10.1 空白试验

每批样品（不超过 20 个样品）须做一个空白试验，测定结果中目标物浓度不应超过方法检出限。

否则，应检查试剂空白、仪器系统以及前处理过程。

### 10.2 校准曲线

校准曲线中目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应小于或等于 20%。否则，说明进样口或色谱柱存在干扰，应进行必要的维护。

连续分析时，每 24 h 分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对标准偏差应小于或等于 20%。否则，须重新绘制校准曲线。

### 10.3 平行样品

每批样品（最多 20 个样品）应分析 1 对平行样，平行样测定结果相对偏差应小于 30%。

### 10.4 基体加标

每批样品（最多 20 个样品）应分析 1 对基体加标样品。土壤和沉积物加标样品回收率控制范围为 40%~150%。

### 10.5 替代物的回收率

实验室应建立替代物加标回收控制图，按同一批样品（20~30 个样品）进行统计，剔除离群值，计算替代物的平均回收率  $\bar{p}$  及相对标准偏差  $s$ ，实验室该方法替代物回收率应控制在  $\bar{p} \pm 3s$  内。

## 11 废物处理

试验中产生的所有废液和废物（包括检测后的残液）应置于密闭容器中保存，委托有资质的单位处理。

## 12 注意事项

质谱的选择离子检测通常较全扫描灵敏度高。由于选择离子检测方法提供的质谱信息较少，所选择的离子组通常情况下存在较多干扰，其定性的可信度比较低，检测结果存在一定风险；因此，本方法建议，仅当个别目标物（如苯并[a]芘、苯并[g,h,i]芘等）质谱全扫描检测方式的检出限不能满足需求时，并在确保试剂空白、仪器系统空白和空白实验样品对目标物选择离子干扰足够低时，方可采用选择离子检测方法进行定性、定量分析。

附 录 A  
(规范性附录)  
方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了方法目标物的检出限和测定下限。

表 A.1 方法检出限和测定下限 单位: mg/kg

| 序号 | 化合物            | 全扫描检测方法 |      |
|----|----------------|---------|------|
|    |                | 检出限     | 测定下限 |
| 1  | 萘              | 0.09    | 0.36 |
| 2  | 萘烯             | 0.09    | 0.36 |
| 3  | 芴              | 0.12    | 0.48 |
| 4  | 芴              | 0.08    | 0.32 |
| 5  | 菲              | 0.10    | 0.40 |
| 6  | 蒽              | 0.12    | 0.48 |
| 7  | 荧蒽             | 0.14    | 0.56 |
| 8  | 芘              | 0.13    | 0.52 |
| 9  | 苯并[a]蒽         | 0.12    | 0.48 |
| 10 | 蒽              | 0.14    | 0.56 |
| 11 | 苯并[b]荧蒽        | 0.17    | 0.68 |
| 12 | 苯并[k]荧蒽        | 0.11    | 0.44 |
| 13 | 苯并[a]芘         | 0.17    | 0.68 |
| 14 | 茚并[1,2,3-c,d]芘 | 0.13    | 0.52 |
| 15 | 二苯并[a,h]蒽      | 0.13    | 0.52 |
| 16 | 苯并[g,h,i]芘     | 0.12    | 0.48 |

注：前处理方式为 20 g 空白样品，提取方法加压流体萃取，浓缩为旋转蒸发和氮吹浓缩，净化为凝胶渗透色谱。

附 录 B  
(资料性附录)  
目标化合物的测定参考参数

表 B.1 给出了目标化合物、内标、替代物的化学文摘登记号 CAS、定量离子和辅助离子。

表 B.1 目标化合物的测定参考参数

| 编号 | 名称                             | CAS       | 定量离子 ( $m/z$ ) | 辅助离子 ( $m/z$ )  |
|----|--------------------------------|-----------|----------------|-----------------|
| 1  | 蔡-d <sub>8</sub> (内标 1)        |           | 136            | 108、154         |
| 2  | 蔡                              | 91-20-3   | 128            | 127、129         |
| 3  | 2-氟联苯 (替代物)                    | 321-60-8  | 172            | 171 170         |
| 4  | 茈烯                             | 208-96-8  | 152            | 151、153         |
| 5  | 茈烯-d <sub>10</sub> (内标 2)      |           | 162            | 167、160、163     |
| 6  | 茈                              | 83-32-9   | 154            | 153、152         |
| 7  | 芴                              | 86-73-7   | 166            | 165、167         |
| 8  | 菲-d <sub>10</sub> (内标 3)       |           | 188            | 189、160、94      |
| 9  | 菲                              | 85-01-8   | 178            | 179、176         |
| 10 | 蒽                              | 120-12-7  | 178            | 179、176         |
| 11 | 荧蒽                             | 206-44-0  | 202            | 200、203、101、100 |
| 12 | 芘                              | 129-00-0  | 202            | 200、203、101、100 |
| 13 | 4,4'-三联苯-d <sub>14</sub> (替代物) | 1718-51-0 | 244            | 245 243         |
| 14 | 苯并[a]蒽                         | 56-55-3   | 228            | 226、229、114、113 |
| 15 | 蒎-d <sub>12</sub> (内标 4)       |           | 240            | 236、238、241     |
| 16 | 蒎                              | 218-01-9  | 228            | 226、229、114、113 |
| 17 | 苯并[b]荧蒽                        | 205-99-2  | 252            | 253、250、251     |
| 18 | 苯并[k]荧蒽                        | 207-08-9  | 252            | 253、250、251     |
| 19 | 苯并[a]芘                         | 50-32-8   | 252            | 253、250、251     |
| 20 | 芘-d <sub>12</sub> (内标 5)       |           | 264            | 260、265、263     |
| 21 | 茚并[1,2,3-c,d]芘                 | 193-39-5  | 276            | 277、275、274     |
| 22 | 二苯并[a,h]蒽                      | 53-70-3   | 278            | 276、279、138     |
| 23 | 苯并[g,h,i]芘                     | 191-24-2  | 276            | 275、274、138     |

附 录 C  
(资料性附录)  
方法的精密度和准确度

表 C.1、表 C.2 给出了方法的精密度、准确度汇总数据。

表 C.1 方法的精密度汇总

| 化合物名称                             | 加标水平/<br>(mg/kg) | 实验室内相对标准<br>偏差/% | 实验室间相对标准<br>偏差/% | 重复性限 <i>r</i> /<br>(mg/kg) | 再现性限 <i>R</i> /<br>(mg/kg) |
|-----------------------------------|------------------|------------------|------------------|----------------------------|----------------------------|
| 萘                                 | 0.25             | 6.0~13           | 14               | 0.04                       | 0.06                       |
|                                   | 0.50             | 12~29            | 12               | 0.19                       | 0.21                       |
|                                   | 1.00             | 14~22            | 17               | 0.31                       | 0.39                       |
| 2-氟联苯<br>(替代物)                    | 0.25             | 9.0~19           | 38               | 0.10                       | 0.26                       |
|                                   | 0.50             | 7.0~29           | 25               | 0.22                       | 0.39                       |
|                                   | 1.00             | 5.0~21           | 15               | 0.28                       | 0.46                       |
| 茚                                 | 0.25             | 6.0~19           | 22               | 0.04                       | 0.09                       |
|                                   | 0.50             | 6.0~16           | 20               | 0.12                       | 0.20                       |
|                                   | 1.00             | 11~21            | 18               | 0.30                       | 0.40                       |
| 二氢茚                               | 0.25             | 6.0~15           | 15               | 0.05                       | 0.07                       |
|                                   | 0.50             | 10~32            | 12               | 0.17                       | 0.19                       |
|                                   | 1.00             | 7.0~10           | 16               | 0.25                       | 0.40                       |
| 芴                                 | 0.25             | 6.0~15           | 38               | 0.04                       | 0.18                       |
|                                   | 0.50             | 8.0~25           | 15               | 0.14                       | 0.21                       |
|                                   | 1.00             | 7.0~12           | 17               | 0.20                       | 0.43                       |
| 菲                                 | 0.25             | 7.0~16           | 37               | 0.07                       | 0.23                       |
|                                   | 0.50             | 11~25            | 23               | 0.23                       | 0.35                       |
|                                   | 1.00             | 7.0~12           | 19               | 0.22                       | 0.45                       |
| 蒽                                 | 0.25             | 7.0~17           | 30               | 0.06                       | 0.20                       |
|                                   | 0.50             | 10~28            | 23               | 0.23                       | 0.34                       |
|                                   | 1.00             | 8.0~16           | 22               | 0.27                       | 0.54                       |
| 荧蒽                                | 0.25             | 5.0~18           | 34               | 0.07                       | 0.23                       |
|                                   | 0.50             | 9.0~27           | 18               | 0.23                       | 0.28                       |
|                                   | 1.00             | 8.0~15           | 9                | 0.30                       | 0.33                       |
| 芘                                 | 0.25             | 4.0~17           | 29               | 0.06                       | 0.20                       |
|                                   | 0.50             | 9.0~28           | 11               | 0.16                       | 0.20                       |
|                                   | 1.00             | 7.0~19           | 12               | 0.29                       | 0.38                       |
| 4,4'-三联苯-d <sub>14</sub><br>(替代物) | 0.25             | 9.0~19           | 36               | 0.10                       | 0.26                       |
|                                   | 0.50             | 7.0~20           | 20               | 0.22                       | 0.39                       |
|                                   | 1.00             | 5.0~14           | 16               | 0.28                       | 0.46                       |
| 苯并[a]蒽                            | 0.25             | 6.0~18           | 20               | 0.08                       | 0.23                       |
|                                   | 0.50             | 8.0~18           | 9                | 0.16                       | 0.18                       |
|                                   | 1.00             | 9.0~14           | 15               | 0.32                       | 0.52                       |
| 蒎                                 | 0.25             | 10~17            | 25               | 0.09                       | 0.21                       |
|                                   | 0.50             | 8.0~15           | 25               | 0.14                       | 0.23                       |
|                                   | 1.00             | 5.0~12           | 15               | 0.23                       | 0.45                       |

续表

| 化合物名称                   | 加标水平/<br>(mg/kg) | 实验室内相对标准<br>偏差/% | 实验室间相对标准<br>偏差/% | 重复性限 $r$ /<br>(mg/kg) | 再现性限 $R$ /<br>(mg/kg) |
|-------------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|
| 苯并[ <i>b</i> ]荧蒽        | 0.25             | 6.0~16           | 15               | 0.07                  | 0.10                  |
|                         | 0.50             | 8.0~15           | 11               | 0.15                  | 0.19                  |
|                         | 1.00             | 14~18            | 14               | 0.38                  | 0.45                  |
| 苯并[ <i>k</i> ]荧蒽        | 0.25             | 9.0~23           | 35               | 0.08                  | 0.22                  |
|                         | 0.50             | 8.0~12           | 13               | 0.16                  | 0.22                  |
|                         | 1.00             | 8.0~10           | 32               | 0.25                  | 0.76                  |
| 苯并[ <i>a</i> ]芘         | 0.25             | 9.0~20           | 11               | 0.08                  | 0.10                  |
|                         | 0.50             | 13~19            | 27               | 0.13                  | 0.24                  |
|                         | 1.00             | 8.0~17           | 17               | 0.27                  | 0.37                  |
| 茚并[1,2,3- <i>c,d</i> ]芘 | 0.25             | 6.0~23           | 31               | 0.06                  | 0.15                  |
|                         | 0.50             | 7.0~15           | 21               | 0.15                  | 0.33                  |
|                         | 1.00             | 4.0~13           | 18               | 0.34                  | 0.51                  |
| 二苯并[ <i>a,h</i> ]蒽      | 0.25             | 5.0~17           | 35               | 0.08                  | 0.18                  |
|                         | 0.50             | 5.0~13           | 15               | 0.14                  | 0.26                  |
|                         | 1.00             | 7.0~12           | 14               | 0.28                  | 0.46                  |
| 苯并[ <i>g,h,i</i> ]花     | 0.25             | 6.0~19           | 23               | 0.07                  | 0.11                  |
|                         | 0.50             | 5.0~13           | 20               | 0.14                  | 0.25                  |
|                         | 1.00             | 7.0~12           | 18               | 0.26                  | 0.45                  |

注：上述数据为 20 g 空白样品，经加压流体萃取，氮吹浓缩，凝胶渗透色谱净化，旋转蒸发和氮吹浓缩前处理步骤后，气相色谱-质谱分析获得。

表 C.2 方法的准确度汇总

| 化合物名称                             | 样品类型 | 加标浓度/<br>(mg/kg) | 回收率平均值<br>范围/% | 回收率均值/% | $S_{\bar{p}}/\%$ | $(\bar{p} \pm 2S_{\bar{p}}) / \%$ |
|-----------------------------------|------|------------------|----------------|---------|------------------|-----------------------------------|
| 萘                                 | 砂质土  | 1.00             | 44~78          | 62      | 13               | 62±26                             |
|                                   | 耕作土  | 1.00             | 44~77          | 60      | 13               | 60±26                             |
|                                   | 沉积物  | 1.00             | 53~81          | 63      | 11               | 63±22                             |
| 2-氟联苯<br>(替代物)                    | 砂质土  | 1.00             | 63~85          | 72      | 9                | 72±18                             |
|                                   | 耕作土  | 1.00             | 72~114         | 93      | 20               | 93±40                             |
|                                   | 沉积物  | 1.00             | 68~91          | 79      | 20               | 79±20                             |
| 茚                                 | 砂质土  | 1.00             | 53~81          | 64      | 13               | 64±26                             |
|                                   | 耕作土  | 1.00             | 44~78          | 72      | 11               | 72±22                             |
|                                   | 沉积物  | 1.00             | 48~87          | 65      | 15               | 65±30                             |
| 二氢茚                               | 砂质土  | 1.00             | 48~80          | 65      | 14               | 65±28                             |
|                                   | 耕作土  | 1.00             | 60~85          | 72      | 12               | 72±24                             |
|                                   | 沉积物  | 1.00             | 53~86          | 70      | 9                | 70±18                             |
| 芴                                 | 砂质土  | 1.00             | 48~80          | 79      | 21               | 79±42                             |
|                                   | 耕作土  | 1.00             | 66~92          | 79      | 15               | 79±30                             |
|                                   | 沉积物  | 1.00             | 74~87          | 79      | 8                | 79±16                             |
| 菲                                 | 砂质土  | 1.00             | 55~124         | 91      | 24               | 91±48                             |
|                                   | 耕作土  | 1.00             | 62~96          | 100     | 14               | 100±28                            |
|                                   | 沉积物  | 1.00             | 84~122         | 85      | 13               | 85±26                             |
| 蒽                                 | 砂质土  | 1.00             | 67~107         | 81      | 15               | 81±30                             |
|                                   | 耕作土  | 1.00             | 88~96          | 91      | 4                | 91±8                              |
|                                   | 沉积物  | 1.00             | 71~100         | 86      | 10               | 86±20                             |
| 荧蒽                                | 砂质土  | 1.00             | 73~101         | 89      | 24               | 89±48                             |
|                                   | 耕作土  | 1.00             | 76~96          | 102     | 14               | 102±28                            |
|                                   | 沉积物  | 1.00             | 58~121         | 84      | 11               | 84±22                             |
| 芘                                 | 砂质土  | 1.00             | 56~117         | 88      | 22               | 88±44                             |
|                                   | 耕作土  | 1.00             | 75~111         | 102     | 14               | 102±28                            |
|                                   | 沉积物  | 1.00             | 73~101         | 82      | 12               | 82±24                             |
| 4,4'-三联苯 d <sub>14</sub><br>(替代物) | 砂质土  | 1.00             | 77~93          | 85      | 8                | 85±16                             |
|                                   | 耕作土  | 1.00             | 67~85          | 76      | 7                | 76±14                             |
|                                   | 沉积物  | 1.00             | 65~120         | 107     | 10               | 107±20                            |
| 苯并[a]蒽                            | 砂质土  | 1.00             | 59~125         | 92      | 22               | 92±44                             |
|                                   | 耕作土  | 1.00             | 76~116         | 103     | 15               | 103±30                            |
|                                   | 沉积物  | 1.00             | 78~105         | 85      | 10               | 85±20                             |
| 蒎                                 | 砂质土  | 1.00             | 57~118         | 88      | 24               | 88±48                             |
|                                   | 耕作土  | 1.00             | 75~111         | 101     | 13               | 101±26                            |
|                                   | 沉积物  | 1.00             | 79~113         | 80      | 15               | 80±30                             |
| 苯并[b]荧蒽                           | 砂质土  | 1.00             | 59~125         | 85      | 25               | 85±50                             |
|                                   | 耕作土  | 1.00             | 76~116         | 104     | 22               | 104±44                            |
|                                   | 沉积物  | 1.00             | 78~105         | 86      | 14               | 86±28                             |
| 苯并[k]荧蒽                           | 砂质土  | 1.00             | 72~105         | 92      | 26               | 92±52                             |
|                                   | 耕作土  | 1.00             | 71~109         | 97      | 15               | 97±30                             |
|                                   | 沉积物  | 1.00             | 55~123         | 87      | 12               | 87±24                             |
| 苯并[a]芘                            | 砂质土  | 1.00             | 42~81          | 61      | 13               | 61±26                             |
|                                   | 耕作土  | 1.00             | 56~99          | 80      | 15               | 80±30                             |
|                                   | 沉积物  | 1.00             | 60~97          | 74      | 15               | 74±30                             |

续表

| 化合物<br>名称                                                            | 样品类型 | 加标浓度/<br>(mg/kg) | 回收率平均值<br>范围/% | 回收率均值/% | $S_{\bar{p}}/\%$ | $(\bar{p} \pm 2S_{\bar{p}}) / \%$ |
|----------------------------------------------------------------------|------|------------------|----------------|---------|------------------|-----------------------------------|
| 茚并[1,2,3-c,d]芘                                                       | 砂质土  | 1.00             | 52~143         | 93      | 33               | 93±66                             |
|                                                                      | 耕作土  | 1.00             | 69~132         | 98      | 21               | 98±42                             |
|                                                                      | 沉积物  | 1.00             | 68~102         | 77      | 18               | 77±36                             |
| 二苯并[a,h]蒽                                                            | 砂质土  | 1.00             | 51~122         | 94      | 27               | 94±54                             |
|                                                                      | 耕作土  | 1.00             | 67~128         | 97      | 21               | 97±42                             |
|                                                                      | 沉积物  | 1.00             | 70~125         | 87      | 15               | 87±30                             |
| 苯并[g,h,i]芘                                                           | 砂质土  | 1.00             | 49~133         | 93      | 33               | 93±66                             |
|                                                                      | 耕作土  | 1.00             | 64~118         | 93      | 19               | 93±38                             |
|                                                                      | 沉积物  | 1.00             | 67~117         | 85      | 14               | 85±28                             |
| 注：上述数据为 20 g 实际样品，经加压流体萃取，氮吹浓缩，凝胶渗透色谱净化，旋转蒸发和氮吹浓缩前处理步骤后，气相色谱-质谱分析获得。 |      |                  |                |         |                  |                                   |

中华人民共和国国家环境保护标准  
土壤和沉积物 多环芳烃的测定  
气相色谱-质谱法  
HJ 805—2016

\*

中国环境出版社出版发行  
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)  
网址: <http://www.cesp.com.cn>  
电话: 010-67113412  
010-67125803  
北京市联华印刷厂印刷  
版权所有 违者必究

\*

2016 年 9 月第 1 版 开本 880×1230 1/16  
2016 年 9 月第 1 次印刷 印张 1.5  
字数 50 千字  
统一书号: 135111·482  
定价: 25.00 元

\*

