

附件 4

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□—201□
代替 GB/T 15439-1995

环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法

Ambient air—Determination of benzo[a]pyrene—High performance liquid
chromatography

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 方法原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品	2
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示	5
10 精密度和准确度	5
11 质量保证和质量控制	6
12 废物处理	6

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，规范环境空气和无组织排放废气中苯并[a]芘的测定方法，修订本标准。

本标准规定了测定环境空气和无组织排放废气中苯并[a]芘的高效液相色谱法。

本标准首次发布于 1995 年，原标准起草单位为北京市环境保护科学研究所、中国环境科学研究院。本次为第一次修订。本次修订的主要内容为：

- 修订了标准的适用范围和检出限；
- 增加了样品采集方法；
- 修订了样品保存方法；
- 增加了样品提取方式和提取溶剂种类；
- 增加了样品净化方法；
- 改变了检测器类型；
- 修改了梯度洗脱条件；
- 修改了定量方法；
- 增加了质量保证和质量控制条款。

自本标准实施之日起，《环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法》（GB/T 15439—1995）废止。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织修订。

本标准起草单位：沈阳市环境监测中心站、中国船舶重工集团公司第七一八研究所。

本标准验证单位：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、辽宁北方环境检测技术有限公司、国土资源部东北矿产资源监督检测中心、沈阳市环境保护局铁西分局环境监测站。

本标准由环境保护部于 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法

警告：本方法所用的溶剂和试剂均具有一定毒性，苯并[a]芘属于强致癌物，样品前处理过程应在通风橱中进行，并按规定要求佩戴防护用具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气和无组织排放废气颗粒物中苯并[a]芘的高效液相色谱法。

本标准适用于环境空气和无组织排放废气颗粒物（PM_{2.5}、PM₁₀或TSP等）中苯并[a]芘的测定。

用二氯甲烷提取，定容体积为1.0 ml时方法检出量为0.008 μg，方法测定量下限为0.032 μg；用5.0 ml乙腈提取时，方法检出量为0.040 μg，方法测定量下限为0.160 μg。

当采样体积为144 m³（标准状态下，中流量采样24 h），用二氯甲烷提取，定容体积为1.0 ml时，方法的检出限为0.06 ng/m³，测定下限为0.24 ng/m³；当采样体积为6 m³（标准状态下，中流量采样60 min），用二氯甲烷提取，定容体积为1.0 ml时，方法的检出限为1.3 ng/m³，测定下限为5.2 ng/m³。

当采样体积为1512 m³（标准状态下，大流量采样24 h），取十分之一滤膜，用5.0 ml乙腈提取时，方法的检出限为0.3 ng/m³，测定下限为1.2 ng/m³。

2 规范性引用文件

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

GB/T 15432 环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ 93 环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）采样器技术要求及检测方法

HJ 618 环境空气 PM₁₀和PM_{2.5}的测定 重量法

3 方法原理

用超细玻璃（或石英）纤维滤膜采集环境空气中的苯并[a]芘，用二氯甲烷或乙腈提取，提取液浓缩、净化后，采用高效液相色谱分离，荧光检测器检测，根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

采用硅胶固相萃取柱可去除或减少干扰，详见7.3.3。

5 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。

5.1 乙腈（CH₃CN）：色谱纯。

5.2 正己烷（C₆H₁₄）：色谱纯。

- 5.3 二氯甲烷 (CH₂Cl₂)：色谱纯。
- 5.4 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)：使用前于马弗炉 450℃加热 4 h，冷却，于磨口玻璃瓶中密封保存。
- 5.5 二氯甲烷-正己烷混合溶液：3+7，临用现配。
- 5.6 苯并[a]芘标准贮备液： $\rho=100 \mu\text{g/ml}$ ，溶剂为乙腈，直接购买市售有证标准溶液，参考标准溶液证书进行保存。
- 5.7 苯并[a]芘标准中间液： $\rho=10.0 \mu\text{g/ml}$ 。
准确移取 1.00 ml 苯并[a]芘标准贮备液 (5.6) 至 10 ml 容量瓶中，用乙腈 (5.1) 定容，混匀。4℃以下密封避光保存，保存期半年。
- 5.8 苯并[a]芘标准使用液： $\rho=2.0 \mu\text{g/ml}$ 。
准确移取 1.00 ml 苯并[a]芘标准中间液 (5.7) 至 5 ml 容量瓶中，用乙腈 (5.1) 定容，混匀。4℃以下密封避光保存，保存期 2 个月。
- 5.9 超细玻璃（或石英）纤维滤膜：根据采样头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%，使用前在马弗炉中于 400℃加热 5 h 以上，冷却后保存于滤膜盒中，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状态。

6 仪器和设备

- 6.1 高效液相色谱仪 (HPLC)：具有荧光检测器和梯度洗脱功能。
- 6.2 色谱柱：4.6 mm×250 mm，填料为 5.0 μm 的 ODS-C18（以硅胶为基质键合的十八烷基硅烷）色谱柱或其他性能相近的色谱柱。
- 6.3 采样器：满足 HJ 93 或 GB/T 15432 对采样器的要求。大流量采样器工作点流量为 1.05 m³/min；中流量采样器工作点流量为 100 L/min；小流量采样器工作点流量为 16.67 L/min。
- 6.4 提取设备：超声波清洗器（工作频率 40 kHz 以上）、索氏提取器（容量 150 ml）和加压流体萃取仪等性能相当的提取设备。
- 6.5 浓缩设备：有机样品浓缩仪、K-D 浓缩仪或其他性能相当的设备。
- 6.6 固相萃取装置。
- 6.7 硅胶固相萃取柱：1000 mg/6 ml，亦可根据杂质含量选择适宜容量的商业化固相萃取柱。
- 6.8 有机相针式滤器：13 mm×0.45 μm 。
- 6.9 一般实验室常用仪器设备。

7 样品

7.1 样品的采集

环境空气样品采集符合 HJ 618 或 GB/T 15432 的要求；无组织排放废气样品采集符合 HJ/T 55 的要求。

7.2 样品的保存

样品采集后滤膜尘面向内对折，避免尘面接触无尘边缘，放入保存盒中，迅速送回实验室，于 4℃

以下避光保存，7 d 完成提取；或于-15℃以下避光保存，30 d 完成提取。制备的样品在 4℃ 以下避光保存，30 d 完成分析。

注：高温、臭氧、二氧化氮和紫外线等因素能够导致苯并[a]芘分解，在样品运输、保存和分析过程中应避免这些因素的影响。

7.3 试样的制备

7.3.1 样品提取

7.3.1.1 超声波提取

除去滤膜边缘无尘部分，将滤膜切成 n 等份，取 n 分之一滤膜切碎，放入具塞瓶内，加入适量二氯甲烷（5.3）超声提取 15 min，提取液通过无水硫酸钠干燥过滤，收集滤液于浓缩瓶中，重复提取三次，合并提取液。通常整张 9 cm 滤膜，每次需加入 35 ml 提取溶剂。

采用 5.0 ml 乙腈（5.1）超声提取 15min，提取液用有机相针式滤器（6.8）过滤，弃去 1 ml 初始液，滤液收集于样品瓶中待分析。

7.3.1.2 索氏提取

将滤膜放入索氏提取器（6.4）中，加入 100 ml 二氯甲烷（5.3），回流提取 16 h，每小时回流不少于 5 次。提取完毕，冷却至室温，取出底瓶，冲洗提取杯接口，清洗液一并转移至底瓶。提取液通过无水硫酸钠（5.4）干燥过滤，收集滤液于浓缩瓶中。

7.3.1.3 自动索式提取

将滤膜放入自动索氏提取器（6.4）中，加入 100 ml 二氯甲烷（5.3），回流提取至少 40 个循环。提取完毕，冷却至室温，取出底瓶，冲洗提取杯接口，清洗液一并转移至底瓶。提取液通过无水硫酸钠（5.4）干燥过滤，收集滤液于浓缩瓶中。

7.3.1.4 加压流体萃取

将滤膜放入加压流体萃取池中，设定萃取温度 100℃，压力 1500 Psi~2000 Psi，静态萃取 5 min，二氯甲烷（5.3）淋洗体积为 60%池体积，氮气吹扫 60 s，静态萃取至少 2 次。萃取液通过无水硫酸钠（5.4）干燥过滤，收集滤液于浓缩瓶中。

7.3.2 样品浓缩

样品提取液在浓缩设备（6.5）中于 45℃ 以下浓缩，将溶剂完全转换为正己烷（5.2），浓缩至 1 ml，待净化；如果不需进一步净化，则可将溶剂转换为乙腈（5.1），定容至 1.0 ml，转移至样品瓶中待分析。

7.3.3 样品净化

将硅胶固相萃取柱（6.7）固定于固相萃取净化装置（6.6）。依次用 4 ml 二氯甲烷（5.3）、10 ml 正己烷（5.2）冲洗柱床，待柱内充满正己烷后关闭流速控制阀，浸润 5 min 后打开控制阀，当液面稍高于柱床时，将浓缩后的样品提取液转移至柱内，用 1.0 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶液（5.5）洗涤样品瓶 2 次，将洗涤液一并转移至柱内。用 10.0 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶液（5.5）洗脱，接收洗脱液，

待洗脱液流过净化柱后关闭流速控制阀，浸润 5 min，再打开控制阀，接收洗脱液至完全流出。

洗脱液按（7.3.2）浓缩并将溶剂转换为乙腈（5.1），定容至 1.0 ml，转移至样品瓶中待分析。

7.4 空白试样的制备

取同批空白滤膜按照与试样制备相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

柱箱温度：35℃；进样量：10 μl；荧光检测器的激发波长（ λ_{ex} ）/发射波长（ λ_{em} ）：305nm/430nm。

梯度洗脱程序：流动相 A：乙腈；流动相 B：水。

表 1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相流速 (ml/min)	A%	B%
0	1.2	65	35
27	1.2	65	35
41	1.2	100	0
45	1.2	65	35

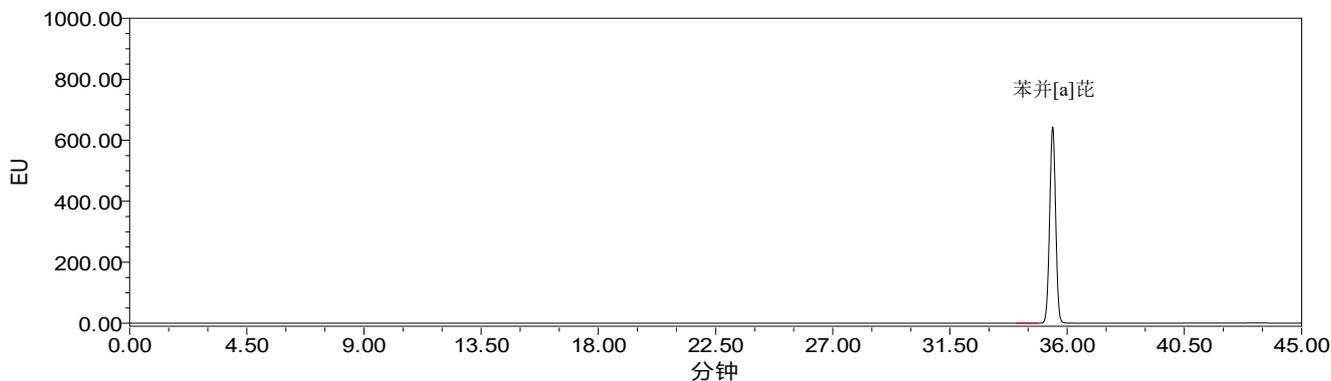


图 1 苯并[a]芘标准色谱图

8.2 标准曲线的绘制

分别移取适量苯并[a]芘标准使用液（5.8），用乙腈（5.1）稀释，制备标准系列，质量浓度分别为 0.025 μg/ml、0.050 μg/ml、0.100 μg/ml、0.500 μg/ml、1.00 μg/ml、2.00 μg/ml。

将标准系列溶液依次注入高效液相色谱仪，按照仪器参考条件（8.1）分离检测，得到各不同浓度的苯并[a]芘的色谱图。以浓度为横坐标，以其对应的峰高（或峰面积）为纵坐标，绘制标准曲线。

苯并[a]芘标准色谱图见图 1。

8.3 试样的测定

按照与标准曲线绘制相同的仪器条件进行试样的测定，记录色谱峰的保留时间和峰高（或峰面积）。

8.4 空白试验

按照与试样测定相同的仪器条件进行空白试样（7.4）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

依据保留时间定性，必要时，可用不同发射波长下的荧光强度比辅助定性。

9.2 定量分析

根据化合物的峰高（或峰面积），采用外标法定量。

9.3 结果计算

按公式（1）计算样品中目标化合物的质量浓度（ ρ ）。

$$\rho = \frac{\rho_i \times V \times 1000}{1/n \times V_s} \quad (1)$$

式中：

- ρ ——样品中目标化合物的质量浓度， ng/m^3 ；
- ρ_i ——由校准曲线得到试样中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；
- V ——试样浓缩定容体积， ml ；
- $1/n$ ——分析用滤膜在整张滤膜中所占的比例；
- V_s ——标准状况下（101.325 kPa，273 K）的采样体积， m^3 。

9.4 结果表示

当环境空气样品中苯并[a]芘的浓度大于等于 $1.00 \text{ ng}/\text{m}^3$ 时，结果保留三位有效数字；小于 $1.00 \text{ ng}/\text{m}^3$ 时，结果保留至小数点后二位。

无组织排放废气样品中苯并[a]芘的浓度大于等于 $10.0 \text{ ng}/\text{m}^3$ 时，结果保留三位有效数字；小于 $10.0 \text{ ng}/\text{m}^3$ 时，结果保留至小数点后一位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6家实验室分别对空白加标量为 $0.050 \mu\text{g}$ 、 $0.400 \mu\text{g}$ 和 $1.80 \mu\text{g}$ 的样品（相当于环境空气样品浓度 $0.35 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、 $2.78 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、 $12.5 \text{ ng}/\text{m}^3$ ）进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为 $2.5\% \sim 8.9\%$ 、 $2.4\% \sim 6.7\%$ 和 $1.7\% \sim 5.1\%$ ，实验室间相对标准偏差为 12% 、 3.3% 和 4.2% ；重复性限为 $0.05 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、 $0.26 \text{ ng}/\text{m}^3$ 和 $1.23 \text{ ng}/\text{m}^3$ ，再现性限为 $0.12 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、 $0.34 \text{ ng}/\text{m}^3$ 和 $1.76 \text{ ng}/\text{m}^3$ 。

10.2 准确度

6家实验室分别对环境空气样品进行加标回收率测定，加标量为 $0.300 \mu\text{g}$ 和 $0.800 \mu\text{g}$ 的苯并[a]芘（相当于环境空气样品浓度 $2.08 \text{ ng}/\text{m}^3$ 和 $5.56 \text{ ng}/\text{m}^3$ ），加标回收率范围分别为 $87.0\% \sim 111\%$ 和 $86.2\% \sim 110\%$ ；

加标回收率最终值为 97.5%±18.0%和 97.1%±17.8%。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白

每批样品至少带 1 个实验室空白，目标化合物的测定值不得高于方法检出限。

11.2 校准

11.2.1 初始标准曲线

标准曲线的相关系数 ≥ 0.999 ，否则，重新绘制标准曲线。

11.2.2 连续校准

样品测定期间每日至少测定 1 次曲线中间点浓度的标准溶液，目标化合物的测定值和标准值的相对偏差应在 $\pm 15\%$ 以内，否则，绘制新的标准曲线。

11.3 空白加标回收率

空白加标回收率控制范围为 80%~120%。

11.4 平行样

实验室等分样的相对偏差应在 15%以内。

12 废物处理

实验室产生的废物应分类存放，集中保管，委托有资质单位进行处置。
