

附件 5

《环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相
色谱法（征求意见稿）》
编制说明

《环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法》标准编制组

二〇一七年十月

项目名称：环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法

项目统一编号：1205

承担单位：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

编制组主要成员：祝琳琳、曲健、李晶、韩艳玉、付丹丹、贾立峰

标准所技术管理负责人：顾闫悦

监测司项目管理负责人：张宗祥

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2 标准制修订的必要性分析	1
2.1 苯并[a]芘的环境危害	1
2.2 相关环保标准和环保工作的需要	3
2.3 现行环境监测分析方法标准实施情况和存在的问题	3
3 国内外相关分析方法研究	4
3.1 主要分析方法	4
3.2 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	5
3.3 国内相关分析方法研究	6
3.4 与本方法标准的关系	7
4 标准制修订的基本原则和技术路线	10
4.1 标准修订的基本原则	10
4.2 标准修订的技术路线	10
5 方法研究报告	12
5.1 方法研究目标	12
5.2 规范性引用文件	14
5.3 方法原理	14
5.4 试剂和材料	14
5.5 仪器和设备	15
5.6 样品	15
5.7 分析步骤	20
5.8 结果计算与表示	23
5.9 精密度和准确度	24
5.10 质量保证和质量控制	24
5.11 废物处理	25
5.12 方法主要指标实验室分析结果	25
6 方法验证	28
6.1 方法验证方案	28
6.2 方法验证过程	28
7 与开题报告的差异说明	29
8 标准实施建议	29
9 参考文献	29
附一 方法验证报告	31

《环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2006 年国家质检总局（国质检财函〔2006〕909 号）下达了《环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法》国家环保标准修订计划，修订《环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法》（GB/T 15439-1995），项目统一编号为 1205，项目承担单位为中国船舶重工集团公司第七一八研究所。

2015 年 3 月 13 日，环境保护部科技标准司在河北邯郸组织召开标准研讨会，与会专家建议“受标准编制单位仪器条件限制，建议将主编单位变更为沈阳市环境监测中心站，原标准编制单位作为合作单位参与标准后续研究工作”。中国船舶重工集团公司第七一八研究所向环境保护部科技标准司提出变更申请，并于 2015 年 7 月完成项目交接，标准编制单位变更为沈阳市环境监测中心站和中国船舶重工集团公司第七一八研究所。

1.2 工作过程

(1) 成立标准编制组

2015 年 8 月，沈阳市环境监测中心站接到修订《环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法》的任务以后，成立了标准编制组。

(2) 工作调研及资料查询

2015 年 8 月~12 月，根据国家环保标准制修订工作管理办法的相关规定，查阅了中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论文全文数据库，检索了国际标准化组织、美国 EPA 等标准分析方法，在此基础上初步确定了标准修订原则和技术路线。

(3) 实验室内方法研究，组织方法验证，汇总验证数据。

2016 年 1 月~2017 年 3 月，标准编制组进行实验，形成了标准分析方法草案，准备方法验证统一样品。2017 年 4 月，进行方法验证，汇总数据。

(4) 编写及完善标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

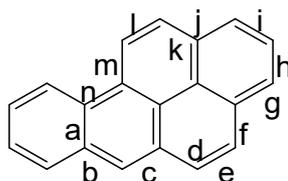
2017 年 5 月，完善方法文本，并编写方法编制说明，形成了《环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法》文本和编制说明的征求意见稿，并经过专家技术审核上报。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 苯并[a]芘的环境危害

2.1.1 苯并[a]芘的理化性质

苯并[a]芘（Benzo(a)pyrene、3,4-Benzopyrene，简称 BaP）是具有 5 环的多环芳烃类化合物（简称 PAHs），分子式为 $C_{20}H_{12}$ ，分子量为 252，熔点 179°C ，沸点 475°C 。苯并[a]芘为无色至淡黄色针状晶体（纯品），不溶于水，微溶于乙醇、甲醇，溶于苯、甲苯、二甲苯、氯仿、乙醚、丙酮等。结构式为：



2.1.2 苯并[a]芘的环境危害

BaP 被认为是高活性致癌物，但并非直接致癌物，必须经细胞微粒体中的混合功能氧化酶激活才具有致癌性。BaP 进入机体后，除少部分以原形随粪便排出外，一部分经肝、肺细胞微粒体中混合功能氧化酶激活而转化为数十种代谢产物。其中转化为羟基化合物或醌类者，是一种解毒反应；转化为环氧化物者，特别是转化成 7,8-环氧化物，则是一种活化反应，7,8-环氧化物再代谢产生 7,8-二氢二羟基-9,10-环氧化物，便可能是最终致癌物。最终致癌物有四种异构体，其中的(+)-BP-7 β ，8 α -二醇体-9 α ，10 α -环氧化物-苯并[a]芘，已证明致癌性最强，它与 DNA 以共价键结合，造成 DNA 损伤，如果 DNA 不能修复或修而不复，细胞就可能发生癌变。其他三种异构体也有致癌作用。

BaP 不仅广泛存在于环境中，而且与其它多环芳烃的含量也有一定的相关性，所以，一般都把 BaP 作为大气致癌物的代表。日光照射下 BaP 在大气中的化学半衰期少于 1 天，没有日光照射时要数天，长期生活在含 BaP 的环境空气中，会造成慢性中毒，空气中的 BaP 是导致肺癌的最重要因素之一。

2.1.3 苯并[a]芘的主要来源

环境中 BaP 的来源包括自然源和人为源两个方面。自然源生成的量很少，主要是由森林和草原火灾、

火山爆发等过程产生的。环境中的BaP主要来自人为源。人为源包括有机物的不完全燃烧和某些工业过程，如各类工业锅炉、家庭生活用炉灶等；各种生产过程和使用煤焦油的工业过程；各种人为原因的露天焚烧，包括烧荒和失火；汽车、飞机等各种机动车辆及内燃机排出的废气；焚烧垃圾也会产生BaP。

2.1.4 苯并[a]芘的大气污染水平

由于BaP的来源比较广泛，BaP在世界各地大气中已达到普遍检出的程度，甚至在人迹罕至的南北极也出现了BaP的痕迹。早在1964年，Sakabe等^[1]就监测到日本东京空气中BaP的平均浓度为151 ng/m³。2000年2月~2001年1月意大利罗马空气中BaP平均浓度为1.1 ng/m³^[2]；2001年5月~2006年6月希腊雅典环境空气四个监测点位的BaP浓度均小于1 ng/m³。

我国是燃煤大国，在我国北方城市使用煤炉取暖的情况仍很普遍，而在煤炉排放的废气中，PAHs浓度可达1000μg/m³。因此，我国西部、中部及东北部城市环境空气中的BaP污染程度比西方发达国家甚至是亚洲其他国家严重，很多城市环境空气的BaP污染水平远远超过了《环境空气质量标准》（GB 3095—2012）日平均浓度限值（2.5 ng/m³）。南方城市环境空气中BaP浓度基本不超标。西安、兰州、徐州、天津等重工业城市环境空气中BaP浓度均高于国家环境空气质量标准。相比之下，珠江三角洲地区，特别是澳门特别行政区，香港特别行政区，中国台湾环境空气中BaP浓度都较低，均不超过10 ng/m³。

天津市大港区采暖期环境空气中BaP浓度为12.7 ng/m³~20.8 ng/m³，超标率100%，汉沽区非采暖期可吸入颗粒物中BaP浓度为10.00 ng/m³~13.50 ng/m³，超标率为66.7%，采暖期可吸入颗粒物中BaP浓度为11.40 ng/m³~20.50 ng/m³，超标率为100%^[3]。总的来看，我国西部、中部及东北部城市环境空气中的BaP污染较南方城市严重，BaP基本都超标。国内外各主要城市环境空气中BaP的浓度水平如表1和表2所示。

表1 国内各主要城市环境空气中BaP的浓度水平

城市	采样点	采样时间	浓度 (ng/m ³)	参考文献	城市	采样点	采样时间	浓度 (ng/m ³)	参考文献
北京	石景山古城区	2001.6.9~13	2.86	[4]	呼和浩特		1995年非采暖期	2.1~4.5	[4]
	首钢地区	2001.5.17~18	710				1995年采暖期	76.1~330	
		2001.5.29~30							
天坛	1997.11	35~93							
	1998.10	26~28							
天津	大港区	1994.11.24~26	13.63		杭州		1999.7	8.625	
	塘沽区	1996.12.9~13	30.22				1999.11	10.25	
	市区	1997.1.22~24	14.26				2003年冬季	19.19	
西安	市区	2004.12.9~16	11.32		柳州		2003年春季	2.22	
兰州		1996.3 1996.7	59.9		徐州		2001.11.1~17	13.26	
青岛	工业区	2005年春季	2.73	[7]	太原		1998.2.17~20	74.68	[5]
		2005年秋季	4.44		南海	冬春季节	3.62	[6]	
		2005年冬季	23.6			夏季	0.66		
	商业区	2005年春季	2.88		广州	冬春季节	7.07		
		2005年秋季	6.63			夏季	0.88		
		2005年冬季	8.18		珠海	冬春季节	2.05		
	文化区	2005年秋季	4.16		香港	冬春季节	1.53		
		2005年冬季	7.70		深圳	夏季	1.30		
	居住区	2005年春季	3.30		澳门	冬春季节	2.75		
		2005年秋季	7.04		上海	桃浦地区	2005.5.16~6.3		1.88
京津冀		2013年春季	13.01	[14]	东北三省		2008.4		4.5
		2013年夏季	0.97				2008.7	3.4	
		2013年秋季	8.96				2008.10	4.6	
		2013年冬季	26.26				2009.1	19.5	
重庆		2012.4	2.19~11.09	[16]	呼和浩特		2013.12	8.85~27.7	[13]
厦门		2008.3~2009.3	1.80~4.55	[17]					

表2 其他国家或地区环境空气中BaP的浓度水平^[4]

城市	采样点	采样时间	浓度	城市	采样点	采样时间	浓度
----	-----	------	----	----	-----	------	----

			(ng/m ³)				(ng/m ³)
美国	芝加哥	1990 年夏	25	英国	伯明翰城区	1992.2.1~8	0.73
		1990 年秋	8			1992.7.27~8.23	0.23
		1991 年夏	3		伯明翰城郊	1992 年夏季	0.06
		1995 年夏秋	1.6			1985 年	1.31
	休斯顿	1991 年夏	0.2	伦敦	1992 年	0.60	
	波士顿	1991 年	0.4		Villeroy	1993 年	0.16~0.26
	新泽西	1982 年~1983 年	0.64	St.Anicet	0.12~2.48		
德国	慕尼黑	1996 年~1998 年	0.445	Mingan	0.011~0.017		

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

我国《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)规定苯并[a]芘的年平均浓度限值为 0.001 μg/m³, 24 小时平均浓度限值为 0.0025 μg/m³, 标准中将苯并[a]芘定义为可吸入颗粒物中的苯并[a]芘。

《室内空气质量标准》(GB/T 18883—2002)规定苯并[a]芘的日平均值限值为 1.0 ng/m³, 标准中将苯并[a]芘定义为可吸入颗粒物中的苯并[a]芘。

《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)中炉顶及企业边界大气污染物浓度限值中苯并[a]芘的限值分别为 2.5 μg/m³、0.01 μg/m³。

《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)现有污染源苯并[a]芘最高允许排放浓度为 0.5 μg/m³, 无组织排放周界外浓度最高点小于 0.01 μg/m³; 新建污染源最高允许排放浓度为 0.3 μg/m³, 无组织排放周界外浓度最高点小于 0.008 μg/m³。

《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570—2015)企业边界任何 1 小时大气中苯并[a]芘浓度限值为 0.000008 mg/m³。

《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)企业边界任何 1 小时大气中苯并[a]芘浓度限值为 0.000008 mg/m³。

国内外环境空气中苯并[a]芘标准限值见表 3。

表 3 国内外相关环境空气 BaP 的标准限值

空气类型	国家	标准限值	单位	说明	颁布时间
车间空气	原苏联	0.15	μg/m ³	最高容许浓度	1977
	瑞典	0.005	mg/m ³	时间加权平均值(经皮肤吸收)	1982
	瑞典	0.03	μg/m ³	短期接触限值	1982
	美国	0.2	mg/m ³	时间加权平均值	1982
无组织排放	中国	0.01	μg/m ³	现有污染源	1996
	中国	0.008	μg/m ³	新建污染源	1996
	中国	2.5、0.01	μg/m ³	炼焦炉顶及企业边界	2012
	中国	0.000008	mg/m ³	企业边界	2015
	中国	0.000008	mg/m ³	企业边界	2015
环境空气	原苏联	0.001	μg/m ³	最高容许浓度(日均值)	1977
	德国	10	ng/m ³	最高容许浓度(年均值)	1994
	中国	0.0025	μg/m ³	环境空气质量标准(日均值)	2012
	中国	0.005	μg/m ³	居民区最高容许浓度(日均值)	2000
室内空气	中国	1.0	ng/m ³	室内空气质量标准(日均值)	2003

2.3 现行环境监测分析方法标准实施情况和存在的问题

原标准首次发布于 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, 作为《环境空气质量标准》(GB 3095)的配套方法用于可吸入颗粒物中苯并[a]芘的测定。

原标准存在的主要问题包括:

(1) 原标准规定只测定可吸入颗粒物中的苯并[a]芘, 适用范围受限; 无组织排放要求测定 TSP 中的苯并[a]芘, 缺少相关配套方法;

(2) 原标准要求使用大流量采样器采集环境空气中可吸入颗粒物, 限制了其他采样方式, 尤其是经常使用的中流量采样器;

(3) 原标准使用紫外检测器, 灵敏度差, 容易受到其他干扰, 导致结果偏高, 而目前经常使用的荧光检测器选择性好, 灵敏度高, 对采样量要求更宽泛;

(4) 原标准只给出了乙腈超声提取的方式, 提取方式受限;

(5) 《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)规定苯并[a]芘 24 h 平均限值为 0.0025 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 需要连续采集 24 h 样品, 样品采集量较大, 同时采集了大量其他有机物, 而原标准未给出净化方式, 导致大量杂质进入色谱系统, 干扰测定;

(6) 原标准定量方法与现阶段的要求不一致, 且缺少质量保证和质量控制条款;

(7) 原标准检出限不符合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)要求。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要分析方法

苯并[a]芘属于多环芳烃类化合物(PAHs), 经常与其他多环芳烃一同分析检测, 主要分离检测的方法有: 气相色谱法(GC)、气相色谱—质谱法(GC-MS)、高效液相色谱法(HPLC)及荧光分光光度法等, 其中最常用方法是 HPLC、GC 和 GC-MS, 特别是 HPLC。另外还有超临界流体色谱法(SFC)、薄层色谱法(TLC)及毛细管电泳法(CE)等。

(1) 高效液相色谱法(HPLC)

液相色谱法成功用于 PAHs 分离分析已有近 40 年历史。由于 PAHs 大多是分子量大, 不易被气化的化合物, 而这类化合物在紫外或荧光检测器上有相当灵敏的响应, 因此液相色谱法经常被列为首选的分析方法。与 GC 相比, HPLC 所分析的化合物不受其挥发性及分子量大小的限制。用反相 HPLC(RP-HPLC)分离分析 PAHs 时常采用梯度淋洗, 借助计算机控制, 可充分优化测定条件, 提高分离分析的效果。HPLC 分析 PAHs 具有灵敏度高, 选择性好等优点, 因而应用最广泛。用于 HPLC 的检测器有紫外、荧光、电化学及化学发光检测器, 其中荧光检测器因灵敏度高被广泛使用。

近年来随着质谱接口技术的发展, 液相色谱—质谱联用技术开始用于 PAHs 的分析, 黄翠玲等^[9]利用液相色谱—大气压化学电离质谱(APCI)测定北京大气颗粒物中 135 种 PAHs, 弥补了气相色谱/质谱联用的不足。

(2) 气相色谱法(GC)

气相色谱法用于环境样品中 PAHs 分析已有 40 多年历史。1964 年, 首次报道用毛细管气相色谱分离分析 PAHs。20 世纪 70 年代中期, 发现路易斯酸浸出可使色谱柱钝化, 大大提高柱效率后, PAHs 的 GC 分析取得了很大的进展。80 年代中期液晶固定相的出现, 使分析 PAHs 异构体成为可能。最近十几年, 传统的固定相得到进一步的改进, 气相色谱分析 PAHs 的方法得以发展和完善^[10]。常用于 PAHs 气相色谱分析的检测器有: 火焰离子化检测器(FID)、质谱检测器(MS)及傅里叶红外检测器(FT-IR)。

(3) 纸层析—荧光光谱法

纸层析—荧光光谱法或薄层色谱—荧光光度法是分析 PAHs 应用最早的方法。《空气质量 飘尘中苯并[a]芘的测定 乙酰化滤纸层析荧光分光光度法》(GB 8971—88)使用的就是乙酰化滤纸层析—荧光分光光度法。在纸层析中, 由于滤纸事先经过乙酰化处理, 不再具有很强的吸水性, 而具有对有机物很强的吸着能力, 所以要用极性很强的溶剂才能将 PAHs 展开。样品经纸色谱展开分离后, 将各斑点剪下, 用洗脱液洗脱, 再经离心分离后可用荧光检测器测定。荧光光谱法虽然灵敏度较高, 但需要纸层析, 步骤烦琐, 对于复杂样品的分离效果较差, 目前已很少使用。

(4) 超临界流体色谱法(SFC)

超临界色谱法的流动相(最常用的流动相是 CO_2)在分析过程中是处于临界温度和临界压力之上, 在这种状态下流体具有很好的萃取效率和很小的黏度, 它是介于 GC 和 HPLC 之间的色谱技术, 因而兼有 GC 和 HPLC 的优点^[11]。另外, 它不仅可以利用 GC 的检测器, 还可利用 HPLC 的高灵敏度的紫外检测器和荧光检测器, 因此不仅对低环数的 PAHs, 而且对高环数难挥发的 PAHs 也能得到比 HPLC 更好的分离效果和更低的检测限。

(5) 毛细管电泳法(CE)

由于 PAHs 本身不带电荷, 因而最常用的是毛细管电动电泳法。在合适的情况下, 其有效塔板数可高达 400 万。在分析样品时, 对十多种 PAHs 可达到基线分离, 对单个 PAH 的检测限可达 $10^{-17} \sim 10^{-20}$ mol 的水平, 并具有 4 个数量级的线性范围。

超临界色谱技术和毛细管电泳技术是新的色谱技术, 目前虽然主要用于生命科学中活性物质的分析方面, 在 PAHs 的分析方面尚未得到大量应用^[12]。但是, 其潜在的功能和优点正促使人们对其不断的研究和改进, 以适应某些特殊情况下复杂样品中痕量 PAHs 的分析需要。

3.2 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

苯并[a]芘是多环芳烃类化合物（PAHs）的一种，国外标准分析方法一般将其和其他多环芳烃一同采集分析。

(1) 国际标准化组织测定环境空气中多环芳烃的方法

ISO 12884: 2000《环境空气 吸附剂-滤膜采集气相和颗粒物中的多环芳烃 气相色谱—质谱法》，环境样品以 225 L/min 以上流速采集于石英纤维滤膜与 XAD-2 树脂采样筒串联的采样装置，采样时间 24 h，采样体积可以达到 350 m³，滤膜和树脂上吸附的多环芳烃用乙醚-正己烷混合溶剂（1+9）回流提取，也可采用环己烷、甲苯回流提取。必要时采用填充 10 g 硅胶的柱色谱进行净化，浓缩定容后采用气相色谱—质谱法进行分析。

(2) 国际标准化组织测定环境空气颗粒物中多环芳烃的方法

ISO 16362: 2005《液相色谱法测定环境空气颗粒物中的多环芳烃》，以小流量（1 m³/h~4 m³/h）、中流量或大流量（10 m³/h~90 m³/h）采集环境空气中的颗粒物，采样时间 1 h~24 h，滤膜以甲苯为溶剂，采用索氏提取、快速溶剂萃取、超声波提取等方式，硅胶层析柱净化，浓缩后采用高效液相色谱荧光检测器或紫外检测器分析。

(3) 美国环保局环境空气中多环芳烃的测定方法

美国环保局 TO-13A《气相色谱—质谱法测定环境空气中的多环芳烃》，环境样品以 225 L/min 流速采集，采样方法、提取净化方法以及分析方法与 ISO 12884: 2000 相同。

(4) 德国环境空气中苯并[a]芘的测定方法标准

德国标准 DIN EN 15549: 2008-06《环境空气中苯并[a]芘浓度测定的标准方法》，方法中将采集的可吸入颗粒物采用甲苯、二氯甲烷等溶剂利用索氏提取、快速溶剂萃取、超声波提取和微波提取等方式提取后，通过高效液相色谱荧光检测器或气相色谱质谱分离检测，外标法或内标法进行定量分析。当采样体积为 100 m³，浓缩至 1.0 ml 时，方法的测定限为 0.04 ng/m³。

详细区别见表 4。

表 4 主要国家、地区及国际组织环境空气中多环芳烃的标准分析方法

标准编号和名称	ISO 12884: 2000 《环境空气 吸附剂-滤膜采集气相和颗粒物中的多环芳烃 气相色谱—质谱法》	ISO 16362: 2005 《液相色谱法测定环境空气颗粒物中的多环芳烃》	美国 EPA TO-13A 《气相色谱—质谱法测定环境空气中的多环芳烃》	DIN EN 15549: 2008-06 《环境空气中苯并[a]芘浓度测定的标准方法》
适用范围	环境空气中气相及颗粒物中 21 种 PAHs 的 GC-MS 测定。	颗粒物中沸点大于 475℃ 的多环芳烃。	环境空气中气相及颗粒物中 19 种 PAHs 的 GC-MS 测定。	可吸入颗粒物中苯并[a]芘。
采样方法	环境样品以 225L/min 流速（16m ³ /h）采集于玻璃纤维滤膜与 XAD-2 型树脂采样筒串联的采样装置。当采样体积超过 350m ³ ，须加内标证明采样效率是有效的。	小流量（1 m ³ /h~4 m ³ /h）、中流量或大流量（10 m ³ /h~90 m ³ /h）采集大气颗粒物。	滤膜和吸附柱（含 PUF 或 XAD-2）在安装在采样器之前需用溶剂清洗、真空干燥，保存在包裹有铝箔的有螺旋盖的罐子（或其他避光容器）中。采样时使用大流量空气采样器或其他设备向滤膜和吸附柱中采集 300m ³ 的空气。	采集可吸入颗粒物
样品预处理方法	提取 索氏提取法。在样品提取前加入标准替代物，当用 PUF 作吸附剂时，以 10% 的乙醚-正己烷溶液作为提取溶剂；当用 XAD-2 树脂作吸附剂时，以 10% 的乙醚-正己烷溶液或 100%二氯甲烷为提取溶剂。	提取溶剂为甲苯，使用二氯甲烷或乙腈需进行验证。可采用索氏提取法、快速溶剂萃取法或超声波提取法，超声波提取法要求提取 15 min，提取 2 次。	索氏提取法。在样品提取前加入标准替代物，以 10%的乙醚-正己烷溶液作为提取溶剂。	索氏提取（二氯甲烷、甲苯、二氯甲烷-甲苯（1+1））提取 20 h；快速溶剂萃取法（溶剂同上）120℃，5 min，提取 3 次；超声波提取（二氯甲烷、甲苯）15 min，提取 3 次。
	净化 硅胶层析柱（10 g）净化	硅胶层析柱	硅胶层析柱（10 g）净化	硅胶固相萃取柱（1 g/6 ml）净化
分析方法	GC-MS，内标法定量。	HPLC（FLD 或 DAD）	GC-MS，内标法定量。	HPLC（FLD）、GC-MS，内标或外标法。

标准编号和名称	ISO 12884: 2000 《环境空气 吸附剂-滤膜采集气相和颗粒物中的多环芳烃 气相色谱-质谱法》	ISO 16362: 2005 《液相色谱法测定环境空气颗粒物中的多环芳烃》	美国 EPA TO-13A 《气相色谱-质谱法测定环境空气中的多环芳烃》	DIN EN 15549: 2008-06 《环境空气中苯并[a]芘浓度测定的标准方法》
方法检出限	当采样体积 350 m ³ , 检出限可达 0.05 ng/m ³ 。	采样时间 1 h~24 h, 检出浓度 4 ng/ml。	1 ng~10 ng	当采样体积 100 m ³ , 测定限可达 0.04 ng/m ³
主要性能指标或质控要求	1、采样效率一般在 75%~125% (除了萘、蒽、菲等 3 环以下的多环芳烃效率较低), 至少应达到 50%~150%。 2、替代物回收率一般控制在 75%~125%, 但不得超出 50%~150%范围。 3、空白中萘、菲<50ng, 其他<10ng。 4、精密度在±25%。	1、替代物回收率一般控制在 75%~125%, 但不得超出 50%~150%范围。 2、空白中目标化合物不得超过样品中结果的 10%。 3、10%的样品提取液进行重复分析。 4、空白加标回收率控制范围 50%~150%。	1、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<500ng, 其他<200ng。 2、空白加标回收率控制 60%~120%。	1、重复性≤3%。 2、空白加标回收率控制范围 80%~120%。

3.3 国内相关分析方法研究

我国在 1988 年颁布了《空气质量 飘尘中苯并[a]芘的测定 乙酰化滤纸层析荧光分光光度法》(GB 8971—88), 1995 年颁布了《环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法》(GB/T 15439—1995)。上述标准分别规定了测定飘尘、总悬浮颗粒物和可吸入颗粒物中苯并[a]芘浓度的方法。2013 年, 我国发布了《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》(HJ 646—2013)、《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(HJ 647—2013)。标准中气相和颗粒物中的多环芳烃分别收集于含有 PUF+XAD-2 树脂+PUF 的采样筒与玻璃(或石英)纤维滤膜, 经提取、净化后进行气相色谱-质谱法和高效液相色谱法检测。详细区别见表 5。另外, 《工作场所空气有毒物质测定 多环芳香烃的测定方法》(GBZ/T 160.44—2004)规定了测定工作场所中六种多环芳烃的气相色谱法和液相色谱法, 空气中的萘、萘烷和四氢化萘用活性炭管采集, 溶剂解析后, 经色谱柱分离, 氢焰离子化检测器检测; 空气中气溶胶态的蒽、菲和苯并[a]芘用玻璃纤维滤膜采集, 溶剂洗脱后, 经色谱柱分离, 紫外或荧光检测器检测。

表 5 我国空气和废气中苯并[a]芘的现行分析方法标准

标准编号	GB 8971—88	HJ 646—2013	HJ 647—2013
方法名称	空气质量 飘尘中苯并[a]芘的测定 乙酰化滤纸层析荧光分光光度法	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	环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法
适用范围	飘尘中苯并[a]芘	气相和颗粒物中多环芳烃(萘、蒽、菲、芘、菲、蒽、芘、苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]蒽、苯并[k]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)。使用不同性能的切割器采集环境空气中的颗粒物, 可以分别测定 TSP、PM ₁₀ 、PM _{2.5} 等不同粒径颗粒物中的多环芳烃。	气相和颗粒物中多环芳烃(萘、蒽、菲、蒽、芘、菲、蒽、芘、苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]蒽、苯并[k]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)。使用不同性能的切割器采集环境空气中的颗粒物, 可以分别测定 TSP、PM ₁₀ 、PM _{2.5} 等不同粒径颗粒物中的多环芳烃。
方法原理	将采集在玻璃纤维滤膜上飘尘微粒中的苯并[a]芘, 以环己烷为提取溶剂进行索氏提取、浓缩后, 用乙酰化滤纸分离, 苯并[a]芘斑点用丙酮洗脱, 最后用荧光分光光度计定量。	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、硅胶柱或硅酸镁柱等方式净化后, 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。	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/筒用 10/90 (v/v) 乙醚/正己烷的混合溶剂提取, 提取液经过浓缩、硅胶柱或硅酸镁柱等方式净化后, 用具有荧光/紫外检测器的高效液相色谱仪分离检测。
前处理方法	索式提取	索式提取	索式提取
苯并[a]芘检出限	0.02 ng/m ³ (采样体积 40 m ³)	0.9 ng/m ³ (144 m ³)	0.14 ng/m ³ (144 m ³ , 紫外检测器) 0.05 ng/m ³ (144 m ³ , 荧光检测器)

3.4 与本方法标准的关系

本标准是对《环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法》（GB/T 15439—1995）进行修订，专门针对环境空气中苯并[a]芘的测定。《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法》（HJ 647—2013）因为兼顾其他多环芳烃的测定，样品提取、曲线的线性范围等对于单独测定苯并[a]芘都不是最佳方式，详细区别见表 6。

表 6 HJ 647—2013 与修订标准比较一览表

	HJ 647—2013	本标准
适用范围	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的测定。	本标准适用于环境空气（包括无组织排放废气）颗粒物（PM _{2.5} 、PM ₁₀ 或 TSP 等）中苯并[a]芘的测定。
检出限	当采样体积为 144m ³ ，苯并[a]芘的紫外检测方法检出限为 0.14ng/m ³ ，测定下限为 0.56 ng/m ³ ；荧光检测方法检出限为 0.05 ng/m ³ ，测定下限为 0.20 ng/m ³ 。	当采样体积为 144 m ³ ，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/m ³ ，测定下限为 0.24ng/m ³ ； 当采样体积为 6 m ³ ，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/m ³ ，测定下限为 5.2 ng/m ³ 。 当采样体积为 1512 m ³ ，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/m ³ ，测定下限为 1.2 ng/m ³ 。
样品采集	由于十六种多环芳烃分别存在于气相和颗粒物中，故必须使用玻璃（或石英）纤维滤膜/筒、XAD-2 树脂和聚氨酯泡沫（PUF）同时进行样品采集。	由于苯并[a]芘主要存在于颗粒物中，故样品采集使用玻璃（或石英）纤维滤膜
提取方式及溶剂	索式提取.将玻璃（或石英）纤维滤膜/筒和装有 XAD-2 树脂和聚氨酯泡沫（PUF）的玻璃采样筒放入索式提取器中，加入适量乙醚-正己烷混合溶液（1+9）提取液，以每小时回流不少于 4 次的速度提取 16h。二氯甲烷不能用于聚氨酯泡沫（PUF）吸附剂。	提取方式为超声提取、经典索式提取、自动索式提取、加压流体萃取均可，超声提取溶剂为乙腈或二氯甲烷，其他三种方式提取溶剂为二氯甲烷，其中索式提取条件参照 HJ647-2013。
净化	硅胶层析柱或硅胶固相萃取柱或弗罗里硅土柱净化，二氯甲烷-正己烷混合溶液（1+1）洗脱。	采用硅胶固相萃取柱进行净化，高浓度实际样品实验不存在穿透现象。由于目标化合物为单一的苯并[a]芘故适当降低洗脱溶液极性避免部分杂质被洗脱下来，故采用二氯甲烷-正己烷混合溶液（3+7）作为洗脱溶液。
检测器类型	紫外检测器、荧光检测器	很多有机物都具有紫外吸收，紫外检测容易受到干扰，导致假阳性或结果偏高，且荧光检测器灵敏度高，故仅采用荧光监测器，激发波长和发射波长均参照 HJ647 分别为 305nm/430nm。
色谱条件	梯度洗脱程序： 65%乙腈+35%水，保持 27min；以 2.5%乙腈/min 的增量至 100%乙腈，保持至出峰完毕。 流动相流量： 1.2ml/min。	参照 HJ647 在此条件下苯并[a]芘与其它多环芳烃能够很好分离，本标准不再进行条件优化。

标准 曲线 线性 范围	0.1-10.0 $\mu\text{g/ml}$	综合参考文献、《环境空气质量标准》（GB 3095—2012）以及环境空气实际样品结果最终确定 曲线线性范围为：0.025-2.00 $\mu\text{g/ml}$
----------------------	---------------------------	--

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准修订的基本原则

(1) 环境监测分析方法标准的制修订符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168)的要求。

(2) 方法的检出限和测定范围必须满足相关环保标准和环保工作的要求。

(3) 方法必须准确可靠,能够满足各项方法特性指标的要求。

(4) 方法具有普遍适用性、可操作性,易于推广使用。

4.2 标准修订的技术路线

4.2.1 标准的技术方案

通过查阅中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议全文数据库,检索了国际标准化组织、美国EPA等标准分析方法,确定标准修订的总体思路。

(1) 查阅国外标准、查阅国内期刊及学术论文:

- ◆ 查阅国外标准——美国EPA TO-13A方法、ISO 12884: 2000、ISO 16362: 2005、DIN EN 15549: 2008-06;
- ◆ 查阅国内标准——《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(HJ 647—2013),借鉴样品净化、仪器条件优化等内容;《环境空气 PM₁₀和PM_{2.5}的测定 重量法》(HJ 618—2011)、《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 93—2013)、《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》(GB/T 15432—1995)借鉴样品采集方法;
- ◆ 查阅国内期刊及学术论文确定环境空气中苯并[a]芘浓度水平;
- ◆ 查阅《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)等标准,明确标准限值。

(2) 明确现行标准方法存在的主要问题:

- ◆ 原标准只适用于可吸入颗粒物中苯并[a]芘的测定,其他颗粒物中苯并[a]芘的测定缺少适用的分析方法,尤其是无组织排放要求测定TSP中的苯并[a]芘;
- ◆ 原标准只规定了大流量采样方式,而目前常用中流量采集环境空气中的PM₁₀;
- ◆ 原标准采用乙腈超声波提取,一是提取方式单一,导致现行多种常用、高效提取方式的使用受限;二是原标准使用乙腈提取,导致浓缩困难,不容易进行样品净化操作;三是用5 ml乙腈提取、离心后直接分析,试剂用量少导致不能全膜提取,提取液未经浓缩,影响方法的灵敏度,如果采用中流量采样,不能满足《环境空气质量标准》(GB 3095)限值要求。
- ◆ 原标准未提供净化方法,乙腈提取液中大量带颜色的极性杂质不能去除,全部进入色谱系统,影响基线稳定性;
- ◆ 原标准使用紫外检测器,由于很多有机物都具有紫外吸收,导致苯并[a]芘的测定受到干扰,在实际样品测定中非常容易造成假阳性,或导致结果偏高;
- ◆ 原标准允许三点绘制标准曲线,不符合目前至少五点绘制标准曲线的要求;
- ◆ 原标准缺少质量保证和质量控制条款;
- ◆ 原标准检出限计算方式不符合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)要求。

(3) 确定方法本次修订的主要内容:

- 修订了标准的适用范围,除用于PM₁₀中苯并[a]芘的测定外,所有颗粒物均可用本方法分析;
修订采样方式——采集方法符合《环境空气 PM₁₀和PM_{2.5}的测定 重量法》(HJ 618—2011)和《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 93—2013)、《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》(GB/T 15432—1995)、《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55—2000)要求,小流量采样、中流量采样或大流量采样均可;
- 修订了样品保存方法——参照国内外相关标准,明确了不同保存方式的样品提取时间和样品提取液的保存时间;
- 增加了样品提取方法——不再限定超声波提取,经典索氏提取、自动索氏提取、加压流体萃取、超声波提取等方式均可用于样品提取,同时为方便进行净化,增加其他提取溶剂,进行提取效率实验确认;
- 增加样品净化方法——硅胶固相萃取柱净化,确定净化条件,进行加标回收率试验;
- 改用荧光检测器检测,同时参考《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(HJ 647—2013)的仪器条件,确保苯并[a]芘与其他多环芳烃分离;
- 修订了定量方法;
- 修改了检出限;

- 增加了质量保证和质量控制条款。
- (4) 针对修订内容开展实验研究，优化实验条件。
- (5) 主要指标实验室内验证。
- (6) 开展实验室间验证，汇总验证数据，确定质量控制指标。

4.2.2 技术路线

标准技术路线见图 1。

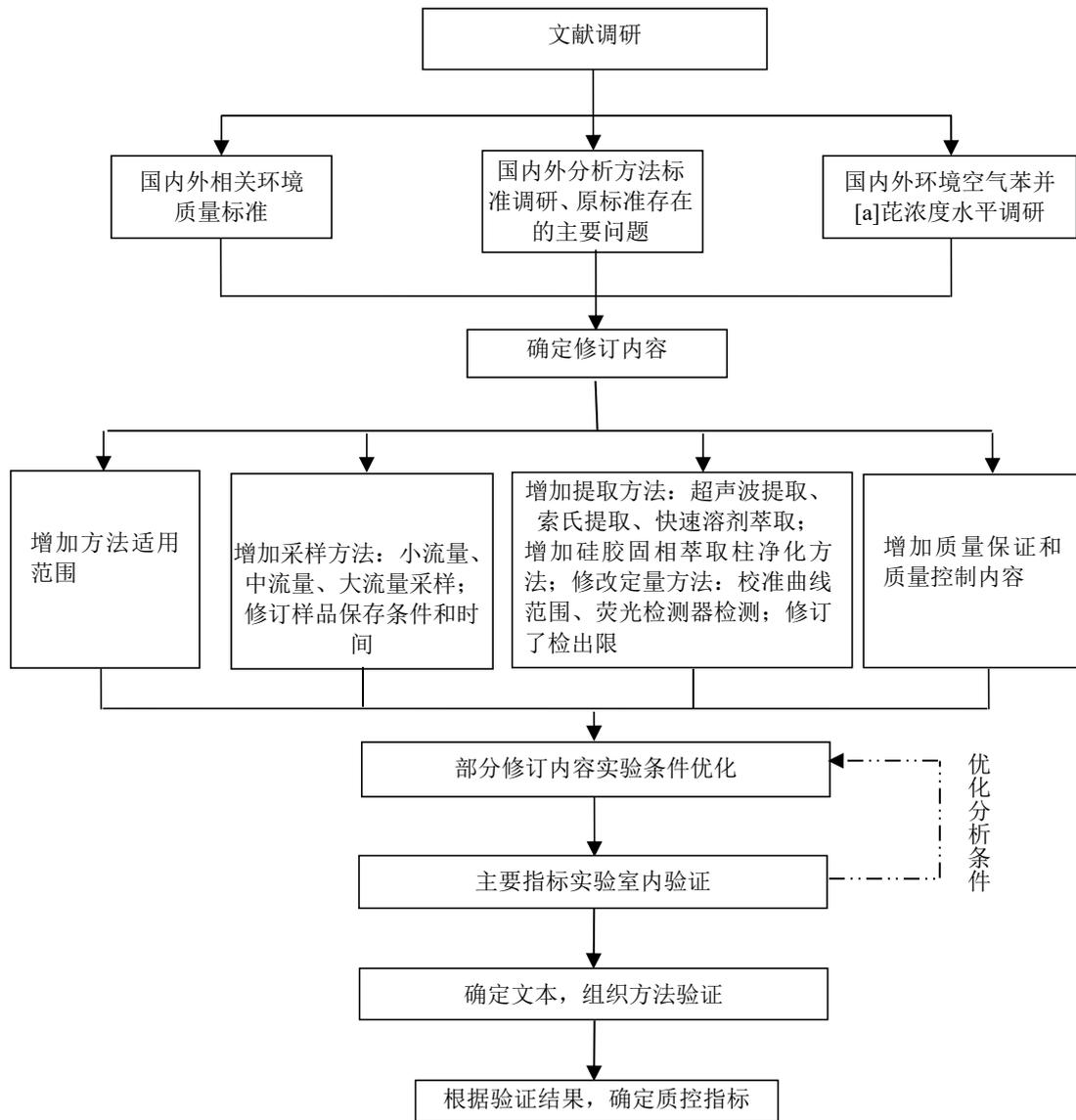


图1 技术路线图

4.2.3 标准的应用前景

(1) 我国《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)、《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)、《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—2012)、《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570—2015)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)提出了环境空气和无组织排放废气中苯并[a]芘的限值要求，需要配套分析方法。

(2) 标准使用的采样和分析设备都属于环境监测站常见设备，易于推广使用。

标准使用的采样设备在各监测站均有配备，使用的高效液相色谱仪在地市以上监测站和发达省份的三级站均有配备。

基于上述原因，本标准将在环境监测中发挥重要作用。

5 方法研究报告

5.1 方法研究目标

5.1.1 标准修订的主要内容

本次标准修订主要对现行标准《环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法》(GB/T 15439-1995)中的适用范围、采样、样品保存、提取净化、检测方法、计算公式、质量控制和质量保证等进行修订、补充和完善，增加标准的适用性和可操作性，与现行主流的采样、提取、检测方法接轨。修订内容包括：

(1) 修订标准的适用范围和检出限——除可吸入颗粒物外，标准适用于 PM_{2.5}、TSP 等颗粒物中苯并[a]芘的测定，标准可用于环境空气和无组织排放废气颗粒物中苯并[a]芘的测定；不再利用仪器噪音计算检出限，检出限符合 HJ 168—2010 的规定；

(2) 增加样品采集方法——不再限定大流量采样，采集方法符合《环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法》(HJ 618—2011) 和《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 93—2013)、《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》(GB/T 15432—1995)、《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55—2000) 要求的小流量、中流量或大流量采样均可；

(3) 修订了样品保存方法——参照国内外相关标准，明确了不同保存方式的样品提取时间和样品提取液的保存时间；

(4) 增加样品提取方式和提取溶剂种类——不再限于超声波提取，经典索氏提取、自动索氏提取、加压流体萃取等方式均可用于样品提取，增加提取溶剂种类，确定提取条件；

(5) 增加样品净化方法——硅胶固相萃取柱净化，确定净化条件，进行加标回收率试验；

(6) 改变了检测器类型——改用荧光检测器检测，不再使用紫外检测器检测；

(7) 修改了梯度洗脱的条件；

(8) 修订了定量方法——增加标准系列浓度水平；

(9) 增加了质量保证和质量控制条款。

鉴于以上几点我们对原标准进行修订，标准修订前后比对见表 7。

表 7 标准修订前后比对表

	GB/T 15439—1995	修 订
适用范围	适用于环境空气可吸入颗粒物中苯并[a]芘的测定	适用于环境空气颗粒物（PM _{2.5} 、PM ₁₀ 或 TSP 等）中苯并[a]芘的测定
检出限	方法检测限是按照检测值在 2 倍噪音值以上为有效值计算	根据 HJ168-2010 进行测定
规范性引用文件	GB 6921 大气飘尘浓度测定方法	由于适用范围的改变，规范性引用文件有所增加： 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（PM ₁₀ 和 PM _{2.5} ）采样器技术要求及检测方法 HJ 618 环境空气 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 的测定 重量法
干扰和消除	样品在运输、保存和分析过程中，应避免可引起样品性质改变的热、臭氧、二氧化氮、紫外线等因素的影响。	采用硅胶固相萃取柱可去除或减少干扰，详见 7.3.3，原标准 6.4 修订为 7.2 注。
样品的采集	采用方法见 GB 6921，使用大流量采样器连续采集环境空气样品可吸入颗粒物 24h。	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。
样品的保存	滤膜取下后，尘面朝里折叠，黑纸包好，塑料袋密封后迅速送回实验室，-20℃以下保存，7 天内分析。	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，应于 4℃以下避光保存，7d 完成提取；或于-15℃以下避光保存，30d 完成提取。制备的样品在 4℃以下避光保存，30d 完成分析。
提取方式	超声提取	超声提取、经典索式提取、自动索式提取、加压流体萃取均可
提取溶剂	5.0ml 乙腈超声提取 10min,提取 1 次	5.0ml 乙腈超声提取 10min,提取 1 次或二氯甲烷 35 ml 超声提取 15 min，提取 3 次。
净化方式	无	硅胶固相萃取柱净化
仪器检测器类型	紫外检测器 测定波长 254nm	很多有机物都具有紫外吸收，紫外检测容易受到干扰，导致假阳性或结果偏高，而且紫外检测器灵敏度不如荧光检测器，故采用荧光检测器，激发波长和发射波长分别为 305nm/430nm。
标准曲线	先用乙腈将贮备液稀释成 0.100 μg/ml 的溶液，然后用该溶液配制三个或三个以上浓度的标准工作液。用被测组分进样量与峰面积（或峰高）建立回归方程，相关系数不低于 0.99，保留时间变异在±2%。每天用浓度居中的标准工作液（其检测数值必须大于 10 倍检测限）作常规校正，组分响应值变化应在 15%之内，如变异过大，则重新校准或用新配制的标样重新建立回归方程。	取一定量标准使用液，用乙腈稀释，制备标准系列，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，绘制校准曲线。有关曲线的质控要求放在“质量保证和质量控制”条款
质量保证质量控制	无	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。 2 校准 2.1 初始校准曲线：校准曲线的相关系数≥0.999，否则，重新绘制校准曲线。 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±20%以内，否则，绘制新的校准曲线。 3 空白加标回收率：空白加标回收率控制范围为 80%~120%。 4 平行样：实验室等分样的相对偏差应在 15%以内。

5.1.2 标准适用范围

原标准《环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法》(GB/T 15439—1995)中的适用范围是“适用于环境空气可吸入颗粒物中苯并[a]芘含量的测定。用大流量采样器连续采集24 h, 乙腈/水做流动相, B[a]P最低检出浓度 $6 \times 10^{-5} \mu\text{g}/\text{Nm}^3$; 甲醇/水做流动相, B[a]P最低检出浓度 $1.8 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 。”

修订为: “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24h), 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。”

主要原因: 虽然《环境空气质量标准》(GB 3095)规定: 环境空气中的苯并[a]芘是指存在于可吸入颗粒物(空气动力学直径小于等于10 μm)中的苯并[a]芘, 但是, 目前其他颗粒物中的苯并[a]芘缺少相应的分析方法标准, 尤其是无组织排放废气需要测定TSP中的苯并[a]芘, 不同颗粒物中苯并[a]芘只是采样方法不同, 而分析方法完全相同。因此, 本次修订扩大了方法的适用范围。原标准(8.2.4)指出“方法检测限是按照检测值在2倍噪音值以上为有效值计算”, 不符合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168)的规定, 本标准按照HJ 168—2010要求重新确定检出限。

修订后标准未给出小流量采样的检出限, 主要原因是: 目前小流量采样主要用于PM_{2.5}的采样, 而《环境空气质量标准》(GB 3095)要求测定可吸入颗粒物中的苯并[a]芘, 无组织排放废气需要测定TSP中的苯并[a]芘, 小流量采样不具有普遍性, 因此未专门指出小流量采样的检出限。但是, 本标准并不限制小流量采样, 可以采集可吸入颗粒物或PM_{2.5}, 测定其中的苯并[a]芘, 采用二氯甲烷提取, 定容体积为1.0 ml时, 其检出限为0.3 ng/m³, 测定下限为1.2 ng/m³。

5.2 规范性引用文件

原标准只引用了“GB 6921大气飘尘浓度测定方法”。

修订后引用了以下文件:

GB/T 15432 环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法

HJ/T55 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

原因: 方法的适用范围修订, 增加相应的引用文件, 引用文件主要是环境空气和无组织排放废气中颗粒物(PM_{2.5}、PM₁₀或TSP等)的采样要求。

5.3 方法原理

原标准中缺少本条款内容, 本次修订进行补充。

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, 提取液经过浓缩、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。

5.4 试剂和材料

修订后的标准增加了需要的相关试剂和材料, 例如: 二氯甲烷、正己烷、无水硫酸钠、硅胶固相萃取柱等。

5.4.1 有机试剂: 二氯甲烷(CH₂Cl₂)、正己烷(C₆H₁₄)、乙腈(CH₃CN)均为色谱纯试剂, 保证样品获得理想的背景空白。

5.4.2 无水硫酸钠(Na₂SO₄), 分析纯或优级纯。使用前在马弗炉中于450℃烘烤4 h, 稍冷, 贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.4.3 淋洗液: 二氯甲烷-正己烷混合溶液(3+7), 硅胶固相萃取柱淋洗液, 临用现配。

5.4.4 苯并[a]芘标准溶液: 贮备液直接购买市售有证标准溶液, 溶剂必须为乙腈或甲醇, 参考标准溶液证书保存。中间液4℃以下密封避光保存, 保存期半年。使用液4℃以下密封避光保存, 保存期2个月。

保存条件和保存期参考了美国EPA TO-13A、ISO 12884: 2000、ISO 16362: 2005、DIN EN 15549: 2008-06的相关规定。

5.4.5 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，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。

5.4.6 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。

5.5 仪器和设备

5.5.1 高效液相色谱仪（HPLC）

原标准采用具紫外检测器的高效液相色谱仪。

本次修订为：具有荧光检测器和梯度洗脱功能的高效液相色谱仪。色谱柱：4.6 mm×250 mm，填料粒径为 5.0 μm 的 ODS-C18（以硅胶为基质键合的十八烷基硅烷）或其他性能相近的色谱柱。

5.5.2 采样器

原标准为符合 GB 6921 要求的大流量采样器（1.1 m³/min~1.7 m³/min）。

我国《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）规定了环境空气可吸入颗粒物中的苯并[a]芘的 24h 平均浓度限值，无组织排放废气中苯并[a]芘是测定总悬浮颗粒物中的苯并[a]芘的 1 h 平均浓度限值。

《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》（GB/T 15432）要求使用中流量和大流量采样器采集总悬浮颗粒物；《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 93）要求使用大流量、中流量或小流量采集 PM₁₀和 PM_{2.5}。

本次修订为采样器满足 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。

5.5.3 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）、加压流体萃取仪等性能相当的提取设备。

5.5.4 浓缩设备：K-D 浓缩器、有机样品浓缩仪等性能相当的设备。

5.5.5 固相萃取装置。

5.5.6 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。

5.5.7 有机相针式滤器：13 mm×0.45 μm。

5.5.8 微量注射器、烧杯等一般实验室设备。

5.6 样品

5.6.1 样品的采集

表 8 列出了采用滤膜和 XAD-2 树脂+PUF 以 225 L/min 采集环境空气实际样品，分别测定 XAD-2 树脂+PUF 和滤膜中的苯并[a]芘。测定结果显示，连续 5 天的样品采集，其中 3 天苯并[a]芘完全存在于颗粒物中，其余 2 天也仅有微量的苯并[a]芘存在于气相中，即环境空气苯并[a]芘主要存在于颗粒物中。

表 8 环境空气气相和颗粒物中苯并[a]芘分布比例

采样时间	环境空气中 BaP 浓度 (ng/m ³)	气相中所占比例 (%)	颗粒物中所占比例 (%)
2013 年 1 月 5 日	7.5	0	100
2013 年 1 月 6 日	12.7	0	100
2013 年 1 月 7 日	1.9	5.0	95.0
2013 年 1 月 8 日	4.3	2.9	97.1
2013 年 1 月 9 日	9.2	0	100

原标准规定，“采样方法见 GB 6921”，使用大流量采样器连续采集环境空气样品可吸入颗粒物 24 h。

修订后要求“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/T55 的要求。”。

原因：本标准适用于颗粒物（PM_{2.5}、PM₁₀或 TSP 等）中苯并[a]芘的测定，我国《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）规定了环境空气可吸入颗粒物中的苯并[a]芘的 24 h 平均浓度限值，无组织排放废气中苯并[a]芘是测定总悬浮颗粒物中的苯并[a]芘的 1 h 平均浓度限值。标准规定样品采集符合《环境空气 PM₁₀和 PM_{2.5}的测定 重量法》（HJ 618）或《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》（GB/T 15432）的要求，即样品采集可以选用小流量（工作点流量为 16.67 L/min）、中流量（工作点流量为 100 L/min）和大流量（工作点流量为 1.05 m³/min）采样器，根据监测目的采集 PM₁₀、PM_{2.5}和 TSP 等样品即可。

5.6.2 样品的保存

原标准规定：滤膜取下后，尘面朝里折叠，黑纸包好，塑料袋密封后迅速送回实验室，-20℃以下保存，7天内分析。

修订后规定：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，应于4℃以下避光保存，7d内完成提取；或于-15℃以下避光保存，30d内完成提取。制备的样品在4℃以下避光保存，30d内完成分析

美国 EPA 方法 TO-13A 中规定样品采集后应4℃以下避光冷藏，采样7日内完成提取；制备完毕的样品4℃以下冷藏保存，提取后40日内完成气相色谱—质谱分析。

ISO 12884: 2000 规定样品在4℃以下冷藏，14日内进行提取。

DIN EN 15549: 2008-06 规定样品20℃以下避光密封保存，2个月内提取；制备完毕的样品4℃以下避光冷藏保存，1个月内完成分析。

ISO 11338-2: 2003 (Stationary source emissions—Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons—Part 2: Sample preparation, clean-up and determination) (4.1) 中规定了样品保存时间和条件的要求。样品采集后4℃以下避光冷藏，7日内完成提取；需长期保存，在-15℃以下避光保存，30日内完成提取。

《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(HJ 647-2013) 参考上述规定，样品采集后应避光保存于4℃以下冷藏，7d内提取完毕；或-15℃以下保存，30d内完成提取。

5.6.3 试样的制备

5.6.3.1 样品提取方法

原标准“将滤膜边缘无尘部分剪去，然后将滤膜等分成 n 份，取 $1/n$ 滤膜剪碎，放入5ml具塞玻璃离心管中，准确加入5.0ml乙腈，超声提取10min，离心10min，上清液待分析测定。”只规定了超声波提取方式。修订后标准保留了本部分提取方式，只是将“样品离心上清液分析”修改为“有机相针式滤器过滤，弃去1ml初始液，滤液收集于样品瓶中待分析”，这种过滤方式更符合现阶段液相色谱分析的样品处理方法。

目前常用的提取方式有多种，包括超声波提取、经典索氏提取、自动索氏提取、加压流体萃取等，本标准不再限制提取方式，只要能够达到较好的提取效率，满足方法的质量控制指标均可采用。

修订后标准包括：

(1) 超声提取方式：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，加入适量二氯甲烷超声提取15min，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9cm滤膜，每次需加入35ml提取溶剂。采用5.0ml乙腈超声提取15min，提取液用有机相针式滤器过滤，弃去1ml初始液，滤液收集于样品瓶中待分析。

(2) 索氏提取：将滤膜放入索氏提取器中，加入100ml二氯甲烷，回流提取16h，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干燥过滤，收集滤液于浓缩瓶中。

(3) 自动索式提取：将滤膜放入自动索氏提取器中，加入100ml二氯甲烷，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干燥过滤，收集滤液于浓缩瓶中。

(4) 加压流体萃取：将滤膜放入加压流体萃取池中，萃取温度100℃，压力1500Psi~2000Psi，静态萃取时间5min，二氯甲烷淋洗体积为60%池体积，氮气吹扫60s，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。

修订主要依据如下：

(1) 溶剂选择

原标准使用5.0ml乙腈超声提取一次，溶液离心后，取上清液直接进行液相色谱分析。主要缺点包括：一是乙腈沸点较高，不易浓缩，影响检测灵敏度；二是这样的溶剂体系不容易进行样品净化，导致大量杂质进入色谱系统；三是5.0ml的溶剂量限制了样品膜的取用量，如果采用大流量采样1小时，取十分之一膜（如果增加取模量，溶剂量需要增加），测定下限不能满足《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570—2015)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)中苯并[a]芘标准限值要求；如果采用中流量采样，最好取四分之一膜，不能超过二分之一膜，测定下限不能满足《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)中苯并[a]芘标准限值要求；四是乙腈极性很强，提取液浑浊，必须过滤后方可进行液相色谱分析。

鉴于上述几点，我们考虑增加提取溶剂类型。《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(HJ 647-2013)因二氯甲烷不能用于 PUF 吸附剂，而选用乙醚-正己烷混合溶剂(1+9)，如果选用乙醚-正己烷混合溶剂(1+9)可使用该方法分析苯并[a]芘。ISO 16362: 2005 方法中采用甲苯为提取溶剂，而 DIN EN 15549: 2008-06 标准，索氏提取法和快速溶剂萃取法均采用二氯甲烷、甲苯和二氯甲烷-正己烷混合溶剂(1+1)，超声波提取采用二氯甲烷和甲苯为提取试剂，因此，二氯甲烷和甲苯可用于各种提取方式。考虑到甲苯沸点高达 111℃，不易浓缩，而且毒性较大，最终确定使用二氯甲烷进行样品提取。另外，在净化时需要转换溶剂为正己烷，实验室尝试正己烷提取的可行性。

利用正己烷和二氯甲烷提取空白加标的滤膜时，均可获得理想的提取结果，但在提取实际样品时存在较大区别。实验室利用大流量采样器(1.01 m³/min)采集环境空气实际样品 24h，分取十分之一滤膜，分别采用乙腈超声提取 1 次、正己烷超声提取 3 次和二氯甲烷超声提取 3 次。乙腈超声提取液浑浊，过滤后进行分析，正己烷和二氯甲烷超声提取后净化、定容至 1.0 ml 再进行分析。分析结果如表 9 所示，选用乙腈和二氯甲烷的提取结果分别比正己烷的提取结果高 37.2%和 26.5%，二氯甲烷和乙腈的提取结果相当，相对偏差为 4.0%~6.6%。因此，本标准确定增加二氯甲烷为提取溶剂。

表 9 采用不同提取溶剂的实际样品超声提取测定结果

溶剂种类	正己烷	乙腈	二氯甲烷	相对偏差% (乙腈和二氯甲烷提取)
样品 1 (ng/m ³)	1.10 1.16	1.50 1.60	1.35 1.51	4.0%
样品 2 (ng/m ³)	---	未检出	0.27 0.25	---
样品 3 (ng/m ³)	---	1.60 1.60 1.60	1.40 1.60 1.40	4.2%
样品 4 (ng/m ³)	---	3.30 3.30 3.30	2.88 2.97 2.83	6.6%

图 2 是实际样品使用乙腈提取，未经过浓缩和净化的色谱图，图中 10 min 前出现很多杂质峰，基线波动较大，苯并[a]芘响应值也较低，测定结果在测定下限附近，浓度再低一些就不能准确定量。图 3 为图 2 中同一样品使用二氯甲烷进行提取、硅胶固相萃取柱净化、浓缩的色谱图。

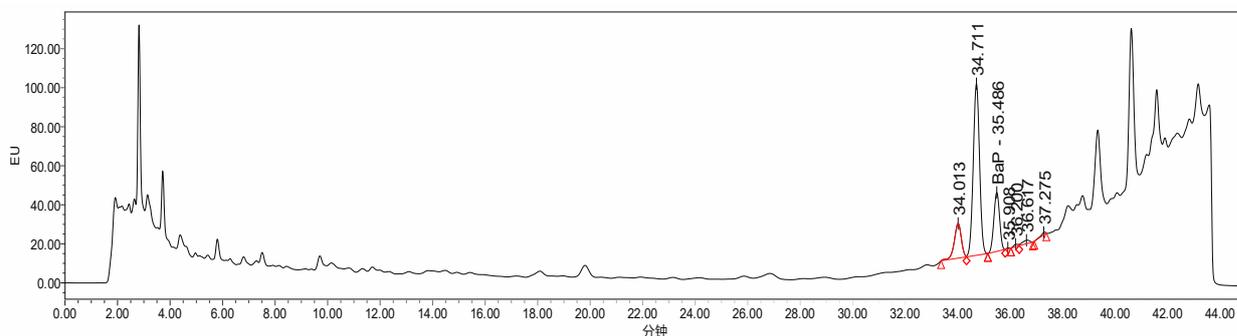


图 2 乙腈超声提取实际样品色谱图

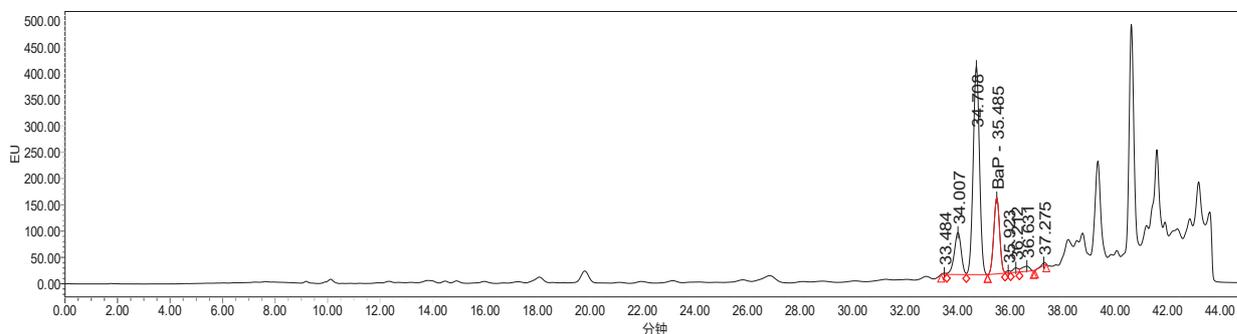


图 3 二氯甲烷超声提取实际样品色谱图

(2) 提取方式

ISO 16362: 2005 《液相色谱法测定环境空气颗粒物中的多环芳烃》采用索氏提取、加压流体萃取、超声波提取等方式，德国标准 DIN EN 15549: 2008-06 《环境空气中苯并[a]芘浓度测定的标准方法》采用索氏提取、加压流体萃取、超声波提取和微波提取等方式，《环境空气和废气 气相和颗粒物中多

环芳烃的测定《高效液相色谱法》(HJ 647—2013)采用自动索氏提取、经典索氏提取等提取方式。本次修订保留原标准中采用的超声波提取,增加自动索氏提取、经典索氏提取和加压流体萃取等提取方式。实验室间验证中不同实验室采用了不同的提取方式。

原标准中只有 5.0 ml 乙腈提取 10 min,提取 1 次。而在 ISO 16362: 2005 中要求使用 15 ml 溶剂超声提取 15 min,提取 2 次,DIN EN 15549: 2008—06 方法要求溶剂高于滤膜碎片,超声提取 15 min,提取 3 次。

表 10 测定结果显示,空白加标 2.0 μg,超声提取 3 次,每次 10 min、15 min、20 min,加标回收率没有明显区别,超声波提取加标回收率均大于 83%;提取 3 次加标回收率可以达到 80%以上,同时参考国外标准确定超声提取时间为 15 min。

表 10 不同提取方式空白加标回收率测定结果

提取方式	提取时间	测定结果 (μg)	加标回收率 (%)
超声提取法 (加标 2.00 μg)	10 min (5.0 ml 乙腈×1 次)	1.82 1.86	91.0 93.0
	10 min (35.0 ml 二氯甲烷×3 次)	1.74 1.68	87.0 84.0
	15 min (35.0 ml 二氯甲烷×3 次)	1.73 1.68	86.5 84.0
	20 min (35.0 ml 二氯甲烷×3 次)	1.68 1.72	84.0 86.0
	15 min (35.0 ml 二氯甲烷第一次)	1.65 1.53 1.64	82.5 76.5 82.0
	15 min (35.0 ml 二氯甲烷第二次)	0.075 0.130 0.066	3.75 6.50 3.30
	15 min (35.0 ml 二氯甲烷第三次)	0.011 0.014 0.019	0.55 0.70 0.95
加压流体萃取 (加标 2.0 μg)	第一批	1.86 1.79 1.92	93.0 89.5 96.0
	第二批	1.85 1.87 1.80	92.5 93.5 90.0
自动索氏提取 (加标 1.80 μg)	第一批	1.60 1.61 1.68	88.9 89.4 93.3
	第二批	1.66 1.62 1.75	92.2 90.0 97.2

表 10 可以看出,加标 2.00 μg 和 1.80 μg,加压流体萃取和自动索氏提取的加标回收率均大于 88%。大流量采集的实际样品,分取部分滤膜,分别采用上述加压流体萃取法、超声波提取法和自动索氏提取法的提取条件进行提取,提取液浓缩定容至 1.0 ml 进行分析,三种不同提取方式测定结果没有显著差异,全部结果的相对标准偏差小于 15%,测定结果详见表 11。

表 11 不同提取方式实际样品比对结果

单位: μg/ml

提取方式	加压流体萃取	超声提取	索氏提取	相对标准偏差 (%)
实样 1	1.64	1.52	1.18	12
	1.38	1.27	1.44	
实样 2	0.720	0.619	0.654	10
	0.595	0.724	0.654	

5.6.3.2 样品浓缩方法

原标准没有样品浓缩部分。如果样品不经过浓缩,影响方法的灵敏度,导致浓度在《环境空气质量标准》(GB 3095)标准限值附近的样品不能准确定量。

修订后的标准规定:样品提取液转移至浓缩设备中,在 45°C 以下浓缩,将溶剂完全转换为正己烷,浓缩至 1 ml,待净化;如果不需进一步净化,将溶剂转换为乙腈,定容至 1.0 ml,转移至样品瓶中待分析。

样品净化后还需进行样品浓缩,同时在此过程中将正己烷转换为乙腈。具体操作方法包括:净化后的样品,在上述条件下进行浓缩,转换溶剂为正己烷,再浓缩至近 1 ml 时加入 2 ml 乙腈,适当混合,继续浓缩至 1 ml。由于乙腈和正己烷不互溶,有明显的分层,可以通过肉眼观察是否转换完全,一般更换 1~2 次溶剂即可将溶剂转换完全。同时需要注意,如果溶剂中含有二氯甲烷,应先将溶剂完全转换为正己烷,其中所含的少量二氯甲烷会导致溶液浑浊,适当补加正己烷和乙腈后,继续浓缩就可获得完全澄清的溶液。

5.6.3.3 样品净化方法

原标准未给出净化方法，导致大量杂质进入色谱系统，复杂基质的样品测定时可能受到干扰。

修订后的标准规定：需要时可进一步净化。将硅胶固相萃取柱固定在固相萃取净化装置上，先用 4 ml 二氯甲烷冲洗净化柱，再用 10 ml 正己烷平衡净化柱，待柱内充满正己烷后关闭流速控制阀浸润 5 min，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，再用约 1ml 二氯甲烷-正己烷混合溶液（3+7）洗涤装样品的浓缩瓶 2 次，将洗涤液一并转移至柱内。用 10 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶液洗涤吸附有样品的净化柱，接收洗脱液，待洗脱液流过净化柱后关闭流速控制阀，浸润 5min，再打开控制阀，继续接收洗脱液至完全流出。

表 12 不同比例洗脱液的加标回收率测定结果

洗脱液	加标量 (μg)	加标测定结果 (μg)		加标回收率 (%)	
二氯甲烷-正己烷混合溶液 (1+9)	2.00	1.911	1.866	95.6	93.3
二氯甲烷-正己烷混合溶液 (2+8)	2.00	2.029	2.051	101	103
二氯甲烷-正己烷混合溶液 (3+7)	2.00	2.022	2.007	101	100

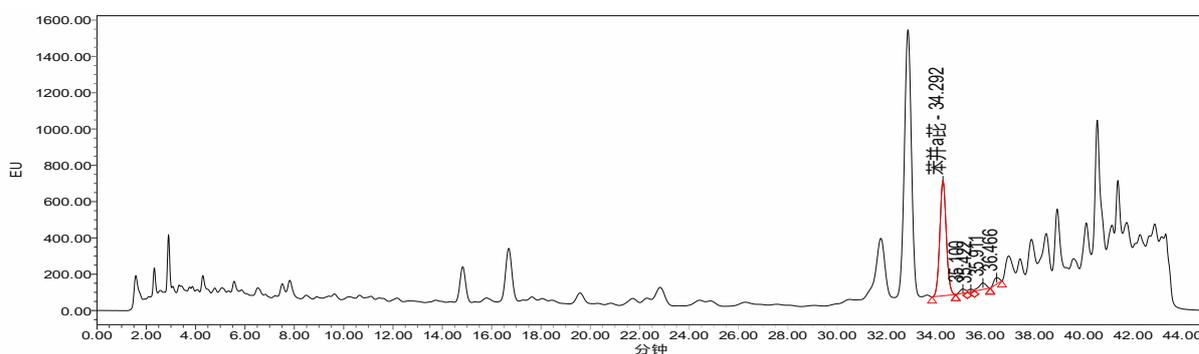


图 4-a 实际样品未净化色谱图

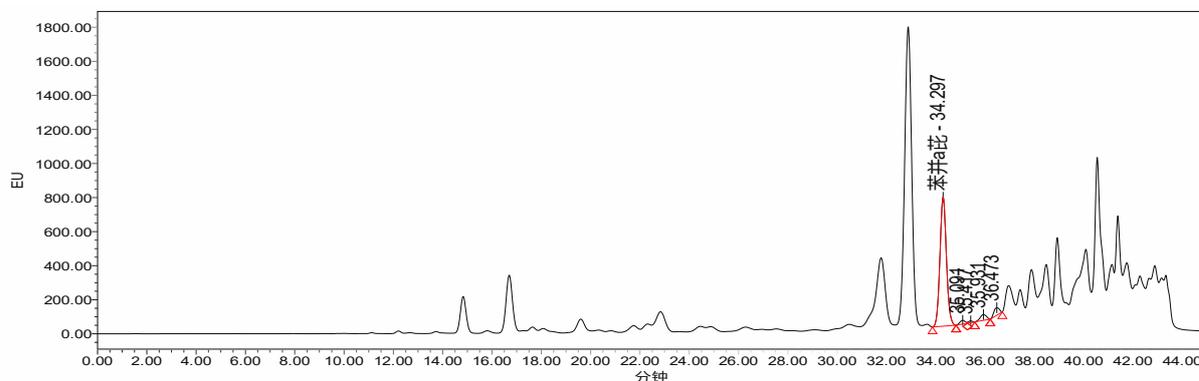


图 4-b 实际样品净化采用二氯甲烷-正己烷混合溶液 (2+8) 洗脱的色谱图

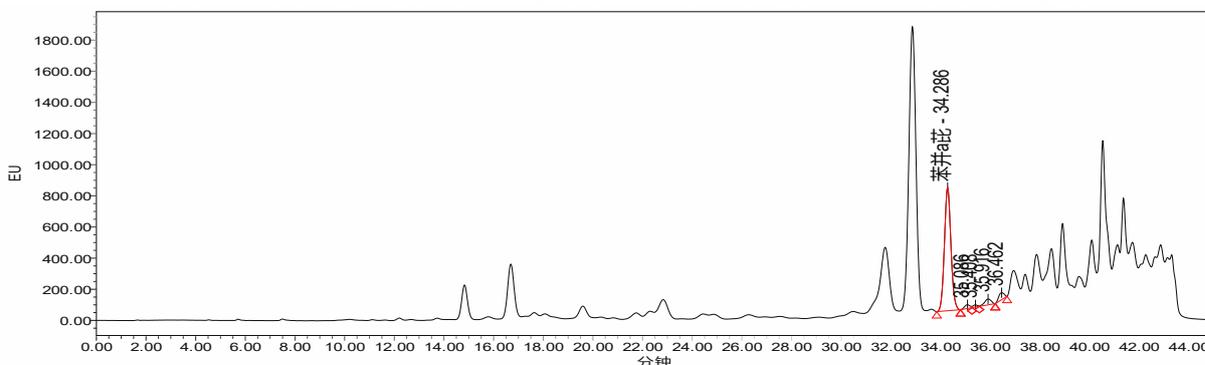


图 4-c 实际样品净化采用二氯甲烷-正己烷混合溶液 (3+7) 洗脱的色谱图

图 4 实际样品净化效果比较色谱图

《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(HJ 647-2013) 方法中采

用二氯甲烷-正己烷混合溶液（1+1）进行洗脱，洗脱剂极性较大，容易将吸附在柱床的其他有机物洗脱下来，适当降低二氯甲烷比例，分别使用不同比例的二氯甲烷-正己烷混合溶液（1+9、2+8、3+7）进行洗脱，也可获得 90% 以上的回收率。空白加标 2.00 μg 的回收率结果见表 12，为保稳妥最终确定二氯甲烷-正己烷混合溶液（3+7）作为洗脱液。

实际样品如果不经过净化，提取浓缩液浑浊、颜色较深；净化后浓缩液澄清、深颜色杂质吸附于硅胶固相萃取柱。实验室利用大流量采样滤膜，平均分为六份，提取液分别采取不进行净化、净化采用二氯甲烷-正己烷混合溶液（2+8）和（3+7）洗脱的三种方式，测定结果依次为 0.694 μg/ml、0.828 μg/ml 和 0.864 μg/ml，未净化样品因基线影响，结果明显偏低。实际样品净化效果的色谱图见图 4，由图 4 可以看出，经过净化的样品，10 min 之前的杂峰消失，基线明显改善。

EPA TO-13A 方法、ISO 12884: 2000、ISO 16362: 2005、DIN EN 15549: 2008-06 都给出了样品净化方法。其中，EPA TO-13A 方法和 ISO 12884: 2000 采用 10 g 硅胶层析柱净化；ISO 16362: 2005 采用硅胶层析柱净化，但未指定层析柱容量；DIN EN 15549: 2008-06 采用硅胶固相萃取柱净化。硅胶层析柱净化过程基本和美国 EPA 3630 方法一致，硅胶需活化处理，层析柱需要实验室自己填充，操作复杂。EPA TO-13A 方法、ISO 12884: 2000 因为是气相和颗粒物中多环芳烃的测定，大流量采集的样品需要全部进行提取，杂质含量可能较高，需要容量较高的层析柱进行净化。ISO 16362: 2005、DIN EN 15549: 2008-06 是测定颗粒物中的 PAHs 或 BaP，标准中明确说明样品净化并非必须步骤，必要时才进行净化。本实验室所在地冬季为燃煤供暖，能够代表环境空气中较高的 BaP 浓度水平的情况，实验室进行了大量实际样品测定，无论是中流量全膜测定，还是大流量部分膜测定，净化过程都可以看出，大量极性组分吸附在硅胶固相萃取柱上部，不存在穿透情况，因此，本标准只提供硅胶固相萃取柱净化方法。

5.6.3.4 空白试样的制备

原标准在校准（7.2.4）条款中，“每批样品或试剂变动时，都应有相应的空白试验。空白试验应经历样品制备和测定的所有步骤”。

修订后“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。”

5.7 分析步骤

5.7.1 推荐的色谱柱和色谱条件

（1）修订了检测器种类。原标准采用紫外检测器，波长 254 nm。修订后的标准改用荧光检测器进行检测，采用《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法》（HJ 647—2013）推荐的激发波长和发射波长。

由于很多有机物都具有紫外吸收，容易受到干扰，导致假阳性或结果偏高。实际样品测定结果显示，采用《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法》（HJ 647—2013）、DIN EN 15549: 2008-06 推荐的紫外波长 290 nm，与荧光检测相比，测定结果明显偏高，紫外检测结果偏高 54.2%~121%。实际样品在进行液相色谱分析时，紫外检测器和荧光检测器串联，先采集紫外（波长 290 nm）吸收结果，再采集荧光检测结果，不同检测器的实际样品测定结果比较见表 13。同时由图 5-a 的紫外色谱图可以看出，苯并[a]芘与其它组分分离不完全，基线漂移严重，而图 5-b 的荧光色谱图无论是分离度还是基线都明显好于紫外色谱图。

表 13 实际样品在不同检测器的测定结果比较

样品编号	*紫外检测器测定结果 (ng/m ³)	**荧光检测器测定结果 (ng/m ³)	相对偏差 (%)
1	16.2	7.34	+121
2	9.21	4.48	+106
3	9.82	6.05	+62.3
4	8.51	5.52	+54.2

注 1: *二氯甲烷提取、紫外检测器波长 290 nm, **二氯甲烷提取、荧光检测器结果

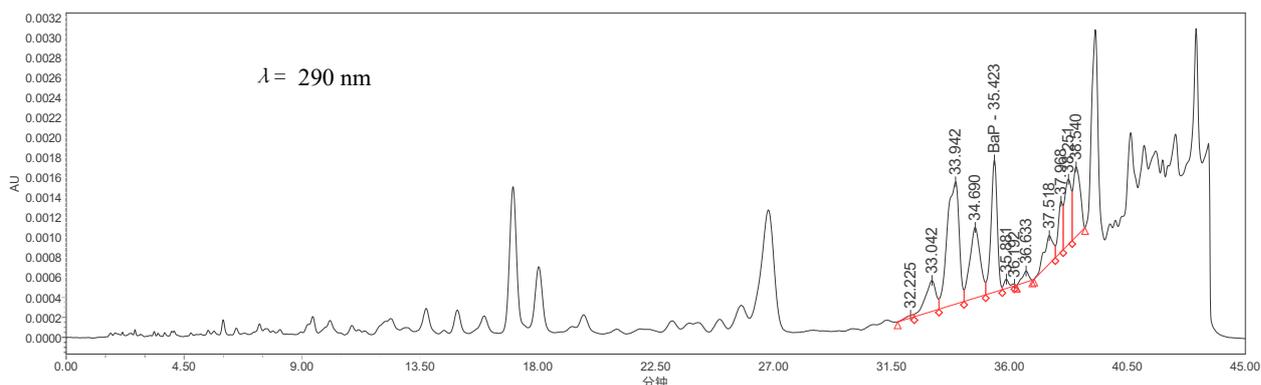


图 5-a 实际样品紫外检测器色谱图 ($\lambda = 290 \text{ nm}$)

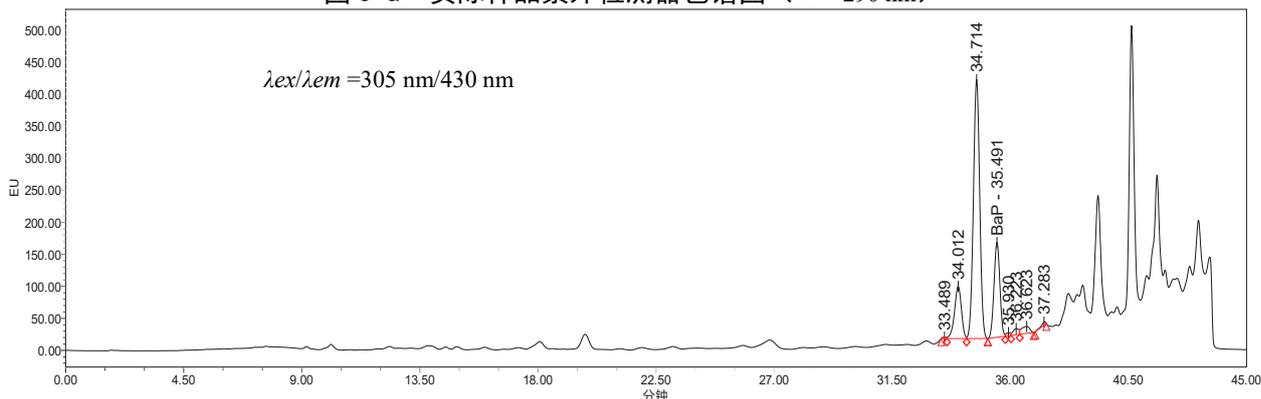


图 5-b 实际样品荧光检测器色谱图

图 5 实际样品紫外检测和荧光检测色谱图

实际样品分别使用修订前方法、修订后乙腈提取和二氯甲烷提取进行测定，样品 1 采用乙腈提取的低浓度样品修订前后均未检出，而二氯甲烷提取荧光检测结果为 $0.25 \text{ ng/m}^3 \sim 0.27 \text{ ng/m}^3$ ，方法修订前的紫外检测结果都高于荧光检测结果，结果见表 14。由图 6-a 可以看出，采用修订前乙腈提取、紫外检测，响应值很低、色谱基线较差、干扰物很多；图 6-b 为乙腈提取、荧光检测，基线改善，但是，尽管样品提取液体积为 5.0 ml ， 24 min 前仍有很多杂质峰，提取液中苯并[a]芘浓度低，色谱峰响应较低，处于曲线低端；图 6-c 是二氯甲烷提取、净化后定容为 1.0 ml ，采用荧光检测，虽然比图 6-b 方法浓缩 5 倍， 24 min 前杂质峰基本去除，基线进一步改善，提取液中苯并[a]芘色谱峰响应较高，定量的准确性更佳。

表 14 方法修订前后实际样品测定结果比较

样品	*方法修订前测定结果 (ng/m^3)	**修订后乙腈提取测定结果 (ng/m^3)	**修订后二氯甲烷提取测定结果 (ng/m^3)
1	未检出	未检出	0.27 0.25
2	1.70 1.70 1.70	1.60 1.60 1.60	1.40 1.60 1.40
3	3.47 3.47 3.44	3.30 3.30 3.30	2.88 2.97 2.83

注 1: *紫外检测器波长 254 nm , **荧光检测器结果

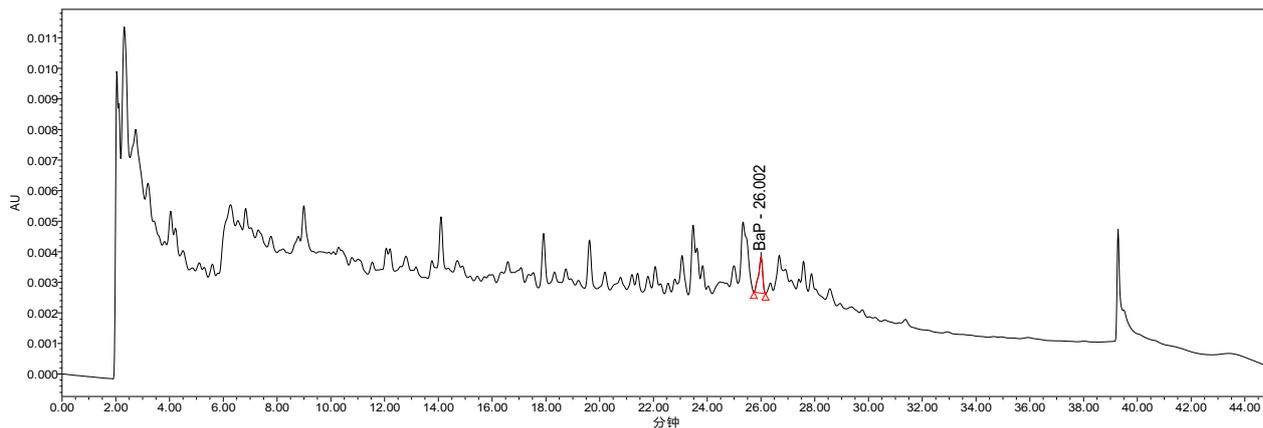


图 6-a 实际样品修订前紫外检测色谱图 ($\lambda = 254 \text{ nm}$)

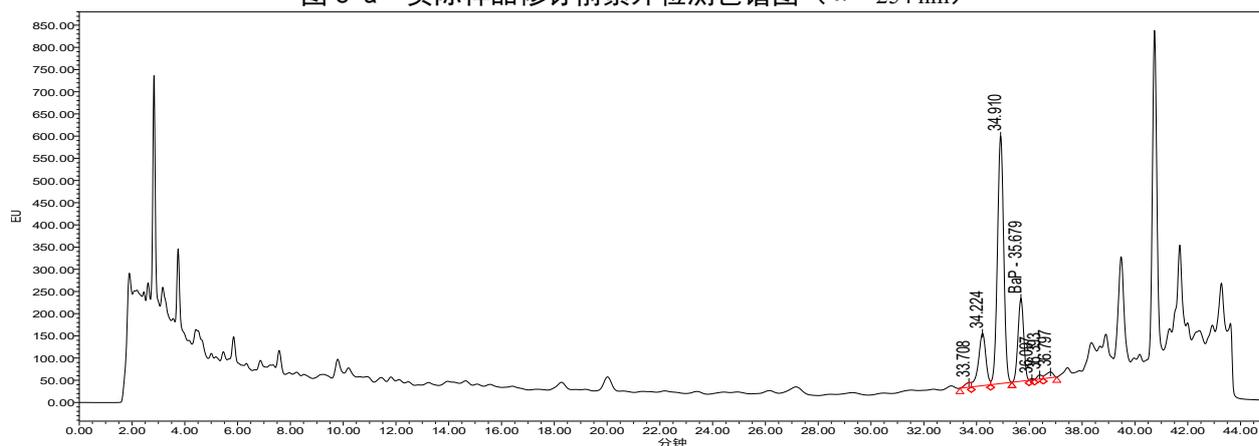


图 6-b 实际样品修订后乙腈提取、荧光检测色谱图

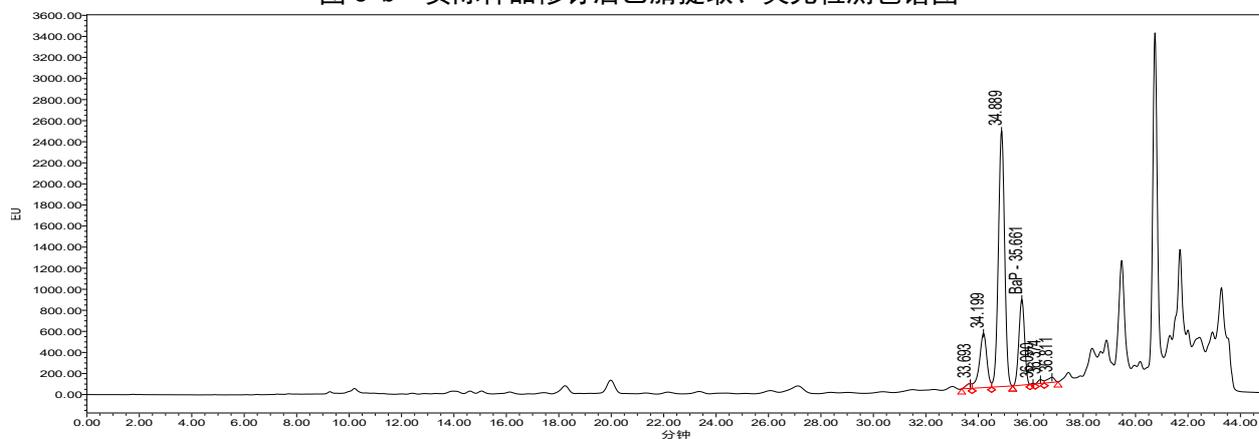


图 6-c 实际样品修订后二氯甲烷提取、经净化浓缩、荧光检测色谱图

图 6 实际样品方法修订前后色谱图

本标准修订液相色谱分离条件参考《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(HJ 647-2013)。此条件下苯并[a]芘与其它多环芳烃能够很好分离,本标准不再进行条件优化。

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。

柱温箱温度: 35°C; 进样量: 10 μl ; 梯度洗脱程序见表 15; 推荐荧光检测器的激发波长 (λ_{ex}) /发射波长 (λ_{em}): 305 nm/430 nm。

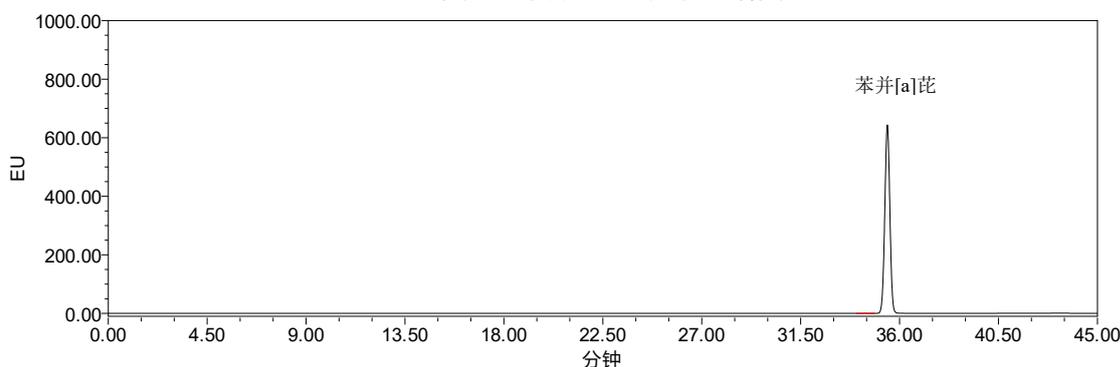
表 15 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相流速 (ml/min)	乙腈%	水%
0	1.2	65	35
27	1.2	65	35
41	1.2	100	0

45	1.2	65	35
----	-----	----	----

图 7 是苯并[a]芘标准色谱图。

图 7 苯并[a]芘标准色谱图



5.7.2 标准曲线绘制

原标准规定：先用乙腈将贮备液稀释成 0.100 $\mu\text{g/ml}$ 的溶液，然后用该溶液配制三个或三个以上浓度的标准工作液。用被测组分进样量与峰面积（或峰高）建立回归方程，相关系数不低于 0.99，保留时间变异在 $\pm 2\%$ 每天用浓度居中的标准工作液（其检测数值必须大于 10 倍检测限）作常规校正，组分响应值变化应在 15% 之内，如变异过大，则重新校准或用新配制的标样重新建立回归方程。

修订后的标准规定：取一定量标准使用液，用乙腈稀释，制备标准系列，浓度分别为 0.025 $\mu\text{g/ml}$ 、0.050 $\mu\text{g/ml}$ 、0.100 $\mu\text{g/ml}$ 、0.500 $\mu\text{g/ml}$ 、1.00 $\mu\text{g/ml}$ 、2.00 $\mu\text{g/ml}$ 。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。有关曲线的质控要求放在“质量保证和质量控制”条款（11.2.1 和 11.2.2）。

根据文献报道（见表 1），环境空气中苯并[a]芘一般含量为几个 ng/m^3 ；根据《环境空气质量标准》（GB 3095—2012）苯并[a]芘 24 h 平均浓度限值为 2.5 ng/m^3 ，如果使用中等流量采样器采集 144 m^3 （标准状态下，采样 24 h），提取后浓缩至 1.0 ml，浓缩液中的浓度为 0.360 $\mu\text{g/ml}$ ；实际采集本地环境空气样品，其苯并[a]芘浓度大致在 0.5 $\text{ng/m}^3 \sim 10 \text{ ng/m}^3$ 。因此，将曲线上限控制在 2.00 $\mu\text{g/ml}$ ，大流量采样或样品浓度较高时可以分取部分滤膜进行分析。在此线性范围内，中流量采样整膜提取的测定范围为 0.17 $\text{ng/m}^3 \sim 13.9 \text{ ng/m}^3$ ，小流量采样整膜提取的测定范围为 1.04 $\text{ng/m}^3 \sim 83.3 \text{ ng/m}^3$ 。

本实验室苯并[a]芘标准曲线为 $y = 1.05 \times 10^8 x + 9.49 \times 10^4$ ，相关系数 0.9999。本实验室和方法验证实验室共涉及 4 家主流高效液相色谱仪，在标准规定的曲线范围内均获得很好的线性结果，相关系数范围为 0.9993~0.9999，详见验证报告。

5.8 结果计算与表示

5.8.1 定性分析

原标准以样品和标样的保留时间比较定性，用标准加入法辅助定性。

修订标准规定：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。

5.8.2 定量分析

标准修订前后基本一致，根据化合物的峰高（或峰面积），采用外标法定量。

5.8.3 结果计算

修订后样品中目标化合物的结果计算：

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

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， $\mu\text{g/ml}$ ；
- 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（101.325kPa，273K）的采样体积， m^3 。

5.8.4 结果表示

原标准只给出结果单位，“以 $\mu\text{g/Nm}^3$ 表示”。

修订后规定：当环境样品中苯并[a]芘的浓度大于等于 1.00 ng/m³ 时，结果保留三位有效数字；小于 1.00 ng/m³ 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 ng/m³ 时，结果保留三位有效数字；小于 10.0 ng/m³ 时，结果保留至小数点后一位。

5.9 精密度和准确度

5.9.1 精密度

(1) 原标准规定：

重复性：乙腈/水流动相飘尘样品 5 次测定，测定值为 0.0098~0.0108 μg/Nm³，变异系数 4.3%；甲醇/水流动相飘尘样品 5 次测定，测定值为 0.0034~0.0039 μg/Nm³，变异系数 5.2%。

再现性：乙腈/水流动相 5 个实验室测定飘尘样品，测定值为 0.0032~0.0037 μg/Nm³，变异系数 6.2%；甲醇/水流动相 5 个实验室测定飘尘样品，测定值为 0.0027~0.0035 μg/Nm³，变异系数 9.7%。

(2) 修订后标准，按照 HJ 168-2010 规定进行验证，结果如下：

6 家实验室分别对空白加标量为 0.050 μg、0.400 μg 和 1.80 μg 的样品（相当于环境空气样品浓度 0.35 ng/m³、2.78 ng/m³、12.5 ng/m³）进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为 2.5%~8.9%、2.4%~6.7%和 1.7%~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 ng/m³、0.26 ng/m³ 和 1.23 ng/m³，再现性限为 0.12 ng/m³、0.34 ng/m³ 和 1.76 ng/m³。

5.9.2 准确度

(1) 原标准规定：

乙腈/水流动相加标飘尘样品回收率 93%~99%；甲醇/水流动相加标飘尘样品回收率 94%~99%。

(2) 修订后标准，按照 HJ 168-2010 规定进行验证，结果如下：

6 家实验室分别对环境空气实际样品进行加标回收率测定，加标量为 0.300 μg 和 0.800 μg 的苯并[a]芘（相当于环境空气样品 2.08 ng/m³ 和 5.56 ng/m³），加标回收率范围分别为 87.0%~111%和 86.2%~110%；加标回收率最终值为 97.5%±18.0%和 97.1%±17.8%。

5.10 质量保证和质量控制

原标准无此条款。

5.10.1 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。

5.10.2 校准

5.10.2.1 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。6 家实验室和本实验方法验证结果显示，标准曲线的 R 值均大于 0.999，7 家实验室所用仪器设备包括 4 个品牌和型号，代表了市场主流高效液相色谱仪，因此本方法规定此要求。

5.10.2.2 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 ±15% 以内，否则，绘制新的标准曲线。该指标参考 ISO、美国 EPA 相关多环芳烃和苯并[a]芘方法确定。

5.10.3 空白加标回收率

实验室间验证数据表明：空白加标 0.400 μg 苯并[a]芘，测得加标回收率范围为 88.8%~95.3%，以 $p \pm 3S$ 计算回收率范围为 86.3%~100%。详见表 16。

ISO 16362: 2005 《液相色谱法测定环境空气颗粒物中的多环芳烃》要求空白滤膜的加标回收率范围为 50%~150%；德国标准 DIN EN 15549: 2008-06 《环境空气中苯并[a]芘浓度测定的标准方法》每 6 个月进行一次空白滤膜加标，回收率要求 80%~120%。

根据实验室间空白加标的验证结果，综合考虑上述标准的控制要求，修订标准规定：空白滤膜加标苯并[a]芘，加标回收率控制范围为 80%~120%。

表 16 空白加标的实验室间验证结果表

实验室编号	空白加标 0.400 μg 的测定均值 (μg)	加标回收率 (%)	平均加标回收率 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	$p - 3S/\%$	$p + 3S/\%$
1	0.376	94.0	93.2	2.3	86.3	100
2	0.376	94.0				

实验室编号	空白加标 0.400 μg 的测定均值 (μg)	加标回收率 (%)	平均加标回收率 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	$p - 3S/\%$	$p + 3S/\%$
3	0.374	93.5				
4	0.355	88.8				
5	0.381	95.3				
6	0.376	94.0				

5.10.4 平行样

不同实验室测定实际样品等分样和实际样品等分样加标结果的相对偏差范围分别为 1.9%~7.0%和 1.9%~7.2%。两个浓度水平的相对偏差，按照 3 倍标准偏差计算的控制范围上限为 8.9%和 11%。

本标准规定：实验室等分样的相对偏差应在 15%以内。

表 17 实际样品等分样的精密度实验室间验证结果表

样品种类	测定结果 (μg)	相对偏差 (%)	测定结果 (μg)	相对偏差 (%)
实际样品等分样	0.303	3.0	1.06	7.0
	0.322		1.22	
	0.373	1.9	1.16	2.5
	0.359		1.22	
实际样品等分样加标	0.491	7.1	1.57	4.6
	0.566		1.72	
	0.613	3.2	1.82	3.2
	0.654		1.94	
	0.542	3.7	1.28	5.2
	0.584		1.42	
	0.517	4.6	1.55	6.6
	0.567		1.77	
	0.508	3.9	1.53	1.9
	0.549		1.59	
	0.575	5.1	1.81	7.2
	0.637		2.09	

5.11 废物处理

相关规定原标准放在“9 注意事项”条款，该条款的防护内容修订后放在“警告”中。

5.12 方法主要指标实验室分析结果

5.12.1 检出限和测定下限

原标准是利用 2 倍噪音值计算检出限，不符合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)的要求。

表 18 检出限测定结果

加标量 (μg)	测定结果 (μg)	检出量 (μg)	测定量下限 (μg)	环境空气		无组织排放废气	
				检出限 (ng/m^3)	测定下限 (ng/m^3)	检出限 (ng/m^3)	测定下限 (ng/m^3)
0.025	0.019 0.018 0.018 0.019 0.018 0.019	0.004	0.016	0.03	0.12	0.7	2.8

加标量 (μg)	测定结果 (μg)	检出量 (μg)	测定量下限 (μg)	环境空气		无组织排放废气	
				检出限 (ng/m^3)	测定下限 (ng/m^3)	检出限 (ng/m^3)	测定下限 (ng/m^3)
	0.015						

按照 HJ 168—2010 的规定，在空白滤膜加标 0.025 μg 苯并[a]芘，按照样品前处理所述方法进行超声波提取、硅胶固相萃取柱净化、浓缩和上机分析，7 次测定结果的标准偏差与 99% 置信水平的 t_f 值之积为方法检出限，本实验室检出量为 0.004 μg 。如果采样体积（标准状况）为 144 m^3 （标准状态下，中流量采样 24 h）时，检出限为 0.03 ng/m^3 ，测定下限为 0.12 ng/m^3 ；如果无组织排放废气采样体积（标准状况）为 6 m^3 （标准状态下，中流量采样 60 min）时，检出限为 0.7 ng/m^3 ，测定下限为 2.8 ng/m^3 ，结果见表 18。

5.12.2 精密度和准确度

5.12.2.1 精密度

按照 HJ 168—2010 的要求，进行高、中、低浓度的空白加标试验。在空白滤膜分别加标 0.050 μg 、0.400 μg 、1.80 μg 苯并[a]芘（相当于环境空气样品浓度 0.35 ng/m^3 、2.78 ng/m^3 、12.5 ng/m^3 ），按照样品前处理所述方法进行超声波提取、硅胶固相萃取柱净化、浓缩和上机分析，实验室内相对标准偏差分别为 3.8%、2.9%、2.8%。详见表 19。

5.12.2.2 空白加标回收率

按照 HJ 168—2010 的要求，进行高、中、低浓度的空白加标试验。在空白滤膜分别加标 0.050 μg 、0.400 μg 、1.80 μg 苯并[a]芘（相当于空气样品浓度 0.35 ng/m^3 、2.78 ng/m^3 、12.5 ng/m^3 ），按照样品前处理所述方法进行超声波提取、硅胶固相萃取柱净化、浓缩和上机分析，加标回收率分别为 78.0%~84.0%、91.3%~98.0%、85.6%~92.2%。详见表 19。

表 19 空白加标测定结果

序号	加标 0.050 μg （相当于 0.35 ng/m^3 ）		加标 0.400 μg （相当于 2.78 ng/m^3 ）		加标 1.80 μg （相当于 12.5 ng/m^3 ）	
	测定结果 (μg)	加标回收率 (%)	测定结果 (μg)	加标回收率 (%)	测定结果 (μg)	加标回收率 (%)
1	0.039	78.0	0.377	94.3	1.56	86.7
2	0.042	84.0	0.386	96.5	1.57	87.2
3	0.041	82.0	0.392	98.0	1.66	92.2
4	0.039	78.0	0.367	91.8	1.59	88.3
5	0.039	78.0	0.365	91.3	1.55	86.1
6	0.042	84.0	0.380	95.0	1.54	85.6
平均值	0.040	80.7	0.378	94.5	1.58	87.7
标准偏差	0.0015		0.011		0.044	
相对标准偏差	3.8%		2.9%		2.8%	

5.12.2.3 实际样品加标回收率

大流量采样器以 1.01 m^3/min 流速采集环境空气 24 h，将采集到的样品切去无尘边缘部分，将样品平均分成 10 份，取其中 1 份作为样品本底，另外取 6 份样品在提取前加标，经过二氯甲烷超声波提取、浓缩、硅胶固相萃取柱净化、上机分析。实际样品加标 0.050 μg 、0.300 μg 和 0.800 μg 苯并[a]芘（相当于环境空气样品 0.35 ng/m^3 、2.08 ng/m^3 和 5.56 ng/m^3 ），加标回收率平均值为 93.0%、91.6% 和 89.0%，相对标准偏差为 3.0%、5.8% 和 8.6%，加标回收率结果见表 20，实际样品和实际样品加标色谱图见图 8。高浓度加标精密度比低浓度加标略差，主要原因是分膜不完全一致，高浓度样品更容易受到影响。

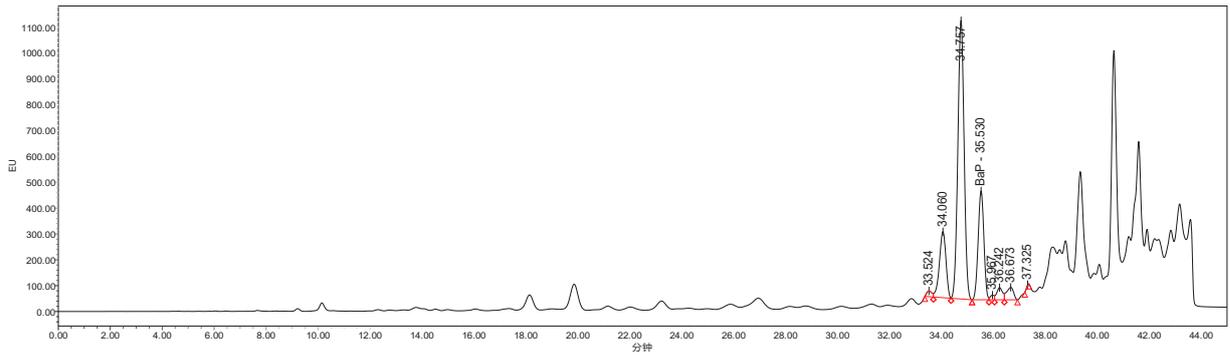


图 8-a 实际样品色谱图

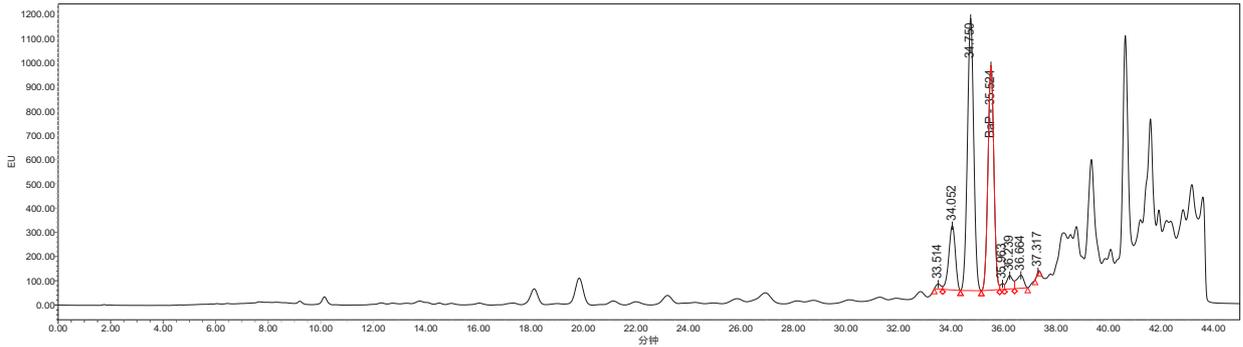


图 8-b 实际样品加标色谱图

图 8 实际样品和实际样品加标色谱图

表 20 实际样品加标结果表

序号	样品质量浓度 ng/m ³	样品含量 (μg)	加标量 (μg)	加标测定结果 (μg)	加标测定结果 相当于环境空 气浓度 (ng/m ³)	加标回收率 (%)	加标回收率 平均值 (%)	相对标准偏差 (%)
1	0.17	0.025	0.050 (相当于 0.35 ng/m ³)	0.072	0.50	94.0	93.0	3.0
				0.073	0.51	96.0		
				0.071	0.49	92.0		
				0.070	0.49	90.0		
				0.073	0.51	96.0		
				0.070	0.49	90.0		
2	1.57	0.228	0.300 (相当于 2.08 ng/m ³)	0.519	3.60	97.0	91.6	5.8
				0.478	3.32	83.3		
				0.487	3.38	86.3		
				0.508	3.53	93.3		
				0.514	3.57	95.3		
				0.510	3.54	94.0		
3	7.97	1.16	0.800 (相当于 5.56 ng/m ³)	1.93	13.4	96.3	89.0	8.5
				1.79	12.4	78.8		
				1.90	13.2	92.5		
				1.80	12.5	80.0		
				1.91	13.3	93.8		
				1.90	13.2	92.5		

6 方法验证

6.1 方法验证方案

参加验证的实验室及验证人员情况见表 21。

表 21 参加验证单位及验证人员情况登记表

单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
辽宁省环境监测实验中心	徐天赐	男	31	工程师	分析化学	5
鞍山市环境监测中心站	丁 岚	女	33	工程师	环境科学	9
大连市环境监测中心	曲 翊	女	38	工程师	生物化学	3
辽宁北方环境检测技术有限公司	许闻浩	男	31	—	生物技术	9
国土资源部东北矿产资源监督检测中心	马健生	男	34	工程师	有机分析	8
沈阳市环境保护局铁西分局监测站	付丹丹	女	38	工程师	工业分析	11

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）的规定，组织 6 家实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按要求完成方法验证报告。验证内容包括：

- 标准曲线线性
- 检出限：空白滤膜加标 0.025 μg 苯并[a]芘，按照样品前处理所述方法进行提取（方式不限）、硅胶固相萃取柱净化、浓缩和上机分析，每个实验室平行测定 7 次。7 次测定结果的标准偏差与 99%置信水平的 t_f 值之积为方法检出限。
- 精密度：空白滤膜加标 0.050 μg 、0.400 μg 和 1.80 μg 苯并[a]芘（相当于环境空气样品浓度 0.35 ng/m^3 、2.78 ng/m^3 、12.5 ng/m^3 ），按照样品前处理所述方法进行提取（方式不限）、硅胶固相萃取柱净化、浓缩和上机分析，每个实验室平行测定 6 次。
- 准确度：选择浓度相近的大流量采样器采集的滤膜，每张滤膜分成 n 份，取其中 1 份~2 份测定样品本底，取 6 份加标。按照样品前处理所述方法进行提取（方式不限）、硅胶固相萃取柱净化、浓缩和上机分析，每个实验室加标两个水平，分别为 0.300 μg 和 0.800 μg 苯并[a]芘（相当于环境空气样品 2.08 ng/m^3 和 5.56 ng/m^3 ）。

6.2 方法验证过程

6.2.1 验证工作过程

组织验证实验室开会，详细介绍方法具体内容，以及方法验证方案的主要内容，对个别实验室人员进行培训；发放验证统一样品，开展协作验证；汇总实验数据，给出验证结论。

6.2.2 结论

6.2.2.1 检出限和测定下限

高效液相色谱法测定环境空气中的苯并[a]芘的检出量为 0.008 μg 。当采集样品 144 m^3 （标准状况下，中流量采样 24 h）时，用二氯甲烷提取，定容体积为 1.0 ml 时，检出限为 0.06 ng/m^3 ，测定下限为 0.24 ng/m^3 。当无组织排放废气采样体积为 6 m^3 （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/m^3 ，测定下限为 5.2 ng/m^3 。当采集样品 1512 m^3 （标准状况下，大流量采样 24h）时，取十分之一滤膜，用 5.0 ml 乙腈提取，检出限为 0.3 ng/m^3 ，测定下限为 1.2 ng/m^3 。详见表 22。

表 22 方法检出限测定下限结果表

提取方式	方法检出量 (μg)	方法测定量下 限 (μg)	环境空气		无组织	
			方法检出限 (ng/m^3)	方法测定下限 (ng/m^3)	方法检出限 (ng/m^3)	方法测定下限 (ng/m^3)
二氯甲烷提取	0.008	0.032	0.06	0.24	1.3	5.2

5.0 ml乙腈提取	0.040	0.160	0.3	1.2	—	—
------------	-------	-------	-----	-----	---	---

6.2.2.2 精密度

6家实验室分别对空白加标量为0.050 μg、0.400 μg和1.80 μg的样品（相当于环境空气样品浓度0.35 ng/m³、2.78 ng/m³、12.5 ng/m³）进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差为2.5%~8.9%、2.4%~6.7%、1.7%~5.1%，实验室间相对标准偏差为12%、3.3%、4.2%；重复性限为0.05 ng/m³、0.26 ng/m³、1.23 ng/m³，再现性限为0.12 ng/m³、0.34 ng/m³、1.76 ng/m³。详见表23。

表23 方法精密度验证结果

化合物名称	加入量 (μg)	测定均值 (μg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> /ng/m ³	再现性限 <i>R</i> /ng/m ³
苯并[a]芘	0.050	0.050	2.5~8.9	12	0.05	0.12
	0.400	0.362	2.4~6.7	3.3	0.26	0.34
	1.80	1.66	1.7~5.1	4.2	1.23	1.76

6.2.2.3 准确度

选择浓度相近的大流量采样器采集的滤膜，每张滤膜分成*n*份，取其中1份~2份测定样品本底，取6份加标。经过6家实验室验证，实际样品加标0.300 μg和0.800 μg（相当于环境空气样品2.08 ng/m³和5.56 ng/m³），加标回收率范围分别为87.0%~111%和86.2%~110%；加标回收率最终值为97.5%±18.0%和97.1%±17.8%。详见表24。

表24 方法准确度验证结果

化合物名称	实际样品含量 (ng/m ³)	加标量 (ng/m ³)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
苯并[a]芘	1.40~2.54	2.07	87.0~111	97.5±18.0
	3.65~8.26	5.52	86.2~110	97.1±17.8

6.2.3 《方法验证报告》见附一。

7 与开题报告的差异说明

开题时本项目承担单位为中国船舶重工集团公司第七一八研究所，并完成全国征求意见，2015年变更为沈阳市环境监测中心站。

8 标准实施建议

无

9 参考文献

- [1] Sakabe H, H Matsushita, et al. Mineral components and 3,4-benzo-pyrene in air pollutants of Tokyo[J]. Ind. Health, 1965, 3: 126-139.
- [2] Edoardo Menichini, Nicola Lacovella, Fabio Monfredini. Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome Original Research Article Chemosphere, 2007, 69 (3): 422-434.
- [3] 陈魁, 董海燕, 等. 滨海新区大气颗粒物中半挥发性有机物污染特征研究[J]. 安全与环境工程. 2011, 18 (1): 38-40.
- [4] 刘颐婷. 西安市冬季大气颗粒物中多环芳烃的分布规律[D]. 长安大学硕士论文.
- [5] 彭林, 梁丽明, 等. 太原市大气颗粒物中多环芳烃的分布及污染源识别的研究[J]. 环境导报. 2000, 3: 15-17.
- [6] 祁士华, 王新明, 等. 珠江三角洲经济区主要城市不同功能区大气气溶胶中种优控多环芳烃污染评价[J]. 地球化学. 2000, 29 (4): 337-342.
- [7] 张延青, 孙英兰, 等. 青岛市近岸大气气溶胶中多环芳烃的分布及其相关分析[J]. 中国海洋大学学报. 2007, 37 (3): 475-480.
- [8] 陆晨刚, 李春雷, 等. 大气中多环芳烃气固相分配与颗粒物粒径的关系[J]. 中国环境科学. 2006, 26 (2): 153-156.

- [9] 黄翠玲, 徐文著, 赵国栋, 等. 北京市大气颗粒物中 PAHs 的组成[J]. 环境科学. 2001, 22: 16-20.
- [10] Liu W X, Chen J L, Lin X M, et al. Spatial distribution and species composition of PAHs in surface sediments from the Bohai Sea[J]. Mar Pollut Bullet, 2007, 54: 97-116.
- [11] 魏复盛, 等. 水和废水监测分析方法指南(中册)[M]. 北京: 中国环境科学出版社. 1994, 151-152.
- [12] 崔兆杰, 周长利, 等. 超临界流体分级萃取正构烷烃和多环芳烃[J]. 分析测试学报. 1996, 15(6): 72-76.
- [13] 周海军, 杜远江, 等. 呼和浩特市冬季 PM₁₀ 中多环芳烃的污染特征及来源解析[J]. 环境化学. 2016, 35(8): 1707-1714.
- [14] 王超, 张霖琳, 等. 京津冀地区城市空气颗粒物中多环芳烃的污染特征及来源[J]. 中国环境科学. 2015(1): 1-6.
- [15] 李伟芳, 彭跃, 等. 东北地区城市大气颗粒物中多环芳烃的污染特征[J]. 中国环境监测. 2013(1): 13-17.
- [16] 重庆市春季不同功能区 PM₁₀ 中多环芳烃的污染特征[J]. 陈敏, 张卫东, 周志恩, 郭志顺. 中国环境监测. 2013(1): 43-48.
- [17] 钱冉冉, 闫景明, 等. 厦门市冬春季灰霾期间大气 PM₁₀ 中多环芳烃的污染特征及来源分析[J]. 环境科学. 2012(9): 2939-2945.

附一：

方法验证报告

方法名称：环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法

项目主编单位：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

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

项目负责人及职称：祝琳琳 工程师

通讯地址：沈阳市浑南区全运三路 98 号 电话：18698806270

报告编写人及职称：祝琳琳 工程师

报告日期：2017 年 5 月 4 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)的规定,《环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法》组织 6 家有资质的实验室进行验证。其中实验室 1 为辽宁省环境监测实验中心,实验室 2 为鞍山市环境监测中心站,实验室 3 为大连市环境监测中心,实验室 4 为辽宁北方环境检测技术有限公司,实验室 5 为国土资源部东北矿产资源监督检测中心,实验室 6 为沈阳市环境保护局铁西分局环境监测站。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限	所在单位名称
徐天赐	男	31	工程师	分析化学	5	辽宁省环境监测实验中心
丁 岚	女	33	工程师	环境科学	9	鞍山市环境监测中心站
曲 翊	女	38	工程师	生物化学	3	大连市环境监测中心
许闻浩	男	31	——	生物技术	9	辽宁北方环境检测技术有限公司
马健生	男	34	工程师	有机分析	8	国土资源部东北矿产资源监督检测中心
付丹丹	女	38	工程师	工业分析	11	沈阳市环境保护局铁西分局监测站

附表 1-1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	方法验证单位名称
高效液相色谱仪	Ultimate 3000	8045132/8077186	良好	辽宁省环境监测实验中心
快速溶剂萃取	ASE 300	6120657	良好	
浓缩装置	G3	111211928	良好	
高效液相色谱仪	LC-20AT	L20154300902CD	良好	鞍山市环境监测中心站
快速溶剂萃取仪	ASE350	11080958	良好	
浓缩装置	KL 512 氮吹仪	061301	良好	
高效液相色谱仪	Ultimate 3000	8116372	良好	大连市环境监测中心
快速溶剂萃取	ASE 300	06040299	良好	
有机样品浓缩仪	TurboVap II	TV1419N20420	良好	
高效液相色谱仪	岛津 LC-20A	RF-20A (L20494800480)	良好	辽宁北方环境检测技术有限公司
超声波萃取器	SK5210LHC	165H0149	良好	
有机样品浓缩仪	TurboVap II	TV1348N20187	良好	
高效液相色谱仪	Ultimate 3000	8072399	良好	国土资源部东北矿产资源监督检测中心
超声波萃取器	JP-010	0212012319	良好	
有机样品浓缩仪	TurboVap II	TV0652NB494	良好	
高效液相色谱仪	Agilent 1200	DE63073596	良好	沈阳市环境保护局铁西分局环境监测站
自动索氏提取器	B-811	1000202200	良好	
有机样品浓缩仪	TurboVap II	TV0332N11865	良好	

附表 1-1-3 使用试剂登记表

名称	规格	纯化处理	备注	方法验证单位名称
二氯甲烷	色谱纯	---	Sigma WXBC3464V	辽宁省环境监测实验中心
乙腈	色谱纯	---	Sigma WXBC3067V	
正己烷	色谱纯	---	CNW N114K412	
二氯甲烷	色谱纯	---	Dikmapure R141359	鞍山市环境监测中心站
乙腈	色谱纯	---	Dikmapure 50139	
正己烷	色谱纯	---	Dikmapure R141167	
二氯甲烷	色谱纯	---	Honeywell 947096	大连市环境监测中心
乙腈	色谱纯	---	Honeywell 10621950	
正己烷	色谱纯	---	Dikmapure 50116	
二氯甲烷	色谱纯	---	Dikmapure R141017	辽宁北方环境检测技术有限公司
乙腈	色谱纯	---	Dikmapure R141260	
正己烷	色谱纯	---	Dikmapure R141024	
二氯甲烷	色谱纯	---	Dikmapure R141359	国土资源部东北矿产资源 监督检测中心
乙腈	色谱纯	---	Dikmapure R141259	
正己烷	色谱纯	---	Dikmapure 33022	
二氯甲烷	色谱纯	---	Dikmapure 9911737	沈阳市环境保护局铁西分 局监测站
乙腈	色谱纯	---	Dikmapure 70235	
正己烷	色谱纯	---	Dikmapure 9936144	

1.2 方法标准曲线统计数据

附表 1-2-1 验证实验室标准曲线统计数据

实验室号	标准曲线	相关系数
1	$y=894664x+1306$	0.9999
2	$y=8227760x-32017$	0.9999
3	$y=1004346x-1749$	0.9999
4	$y=3217805x+22267$	0.9993
5	$y=664412x+10996$	0.9996
6	$y=397.3x-1.073$	0.9999

1.3 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1-3-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省环境监测实验中心
测试日期：2017年4月21日~24日

平行样编号		结果	环境空气	无组织排放废气
测定值 (μg)	1	0.020	采样体积 144 m ³ (标准状态, 中流量采样 24 h)	采样体积 6 m ³ (标准状态, 中流量采样 60 min)
	2	0.020		
	3	0.021		
	4	0.017		
	5	0.018		
	6	0.020		
	7	0.015		
平均值 (μg)		0.019		
标准偏差 (μg)		0.002		
$t_{(n-1,0.99)}$		3.143		
检出限		0.006 μg	0.04 ng/m ³	1.0 ng/m ³
测定下限		0.024 μg	0.16 ng/m ³	4.0 ng/m ³

附表 1-3-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：鞍山市环境监测中心站
测试日期：2017年4月25日

平行样编号		结果	环境空气	无组织排放废气
测定值 (μg)	1	0.036	采样体积 144 m ³ (标准状态, 中流量采样 24 h)	采样体积 6 m ³ (标准状态, 中流量采样 60 min)
	2	0.032		
	3	0.033		
	4	0.031		
	5	0.032		
	6	0.030		
	7	0.031		
平均值 (μg)		0.032		
标准偏差 (μg)		0.002		
$t_{(n-1,0.99)}$		3.143		
检出限		0.006 μg	0.04 ng/m ³	1.0 ng/m ³
测定下限		0.024 μg	0.16 ng/m ³	4.0 ng/m ³

附表 1-3-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：大连市环境监测中心
测试日期：2017年4月24日

平行样编号		结果	环境空气	无组织排放废气
测定值 (μg)	1	0.020	采样体积 144 m ³ (标准状态, 中流量采样 24 h)	采样体积 6 m ³ (标准状态, 中流量采样 60 min)
	2	0.017		
	3	0.020		
	4	0.023		
	5	0.019		
	6	0.018		
	7	0.020		
平均值 (μg)		0.020		
标准偏差 (μg)		0.002		
$t_{(n-1,0.99)}$		3.143		
检出限		0.006 μg	0.04 ng/m ³	1.0 ng/m ³
测定下限		0.024 μg	0.16 ng/m ³	4.0 ng/m ³

附表 1-3-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 辽宁北方环境检测技术有限公司

测试日期: 2017年4月21日~24日

平行样编号		结果	环境空气	无组织排放废气
测定值 (μg)	1	0.017	采样体积 144 m ³ (标准状态, 中流量采样 24 h)	采样体积 6 m ³ (标准状态, 中流量采样 60 min)
	2	0.017		
	3	0.018		
	4	0.018		
	5	0.016		
	6	0.016		
	7	0.018		
平均值 (μg)		0.017		
标准偏差 (μg)		0.0009		
$t_{(n-1,0.99)}$		3.143		
检出限		0.003 μg	0.02 ng/m ³	0.5 ng/m ³
测定下限		0.012 μg	0.08 ng/m ³	2.0 ng/m ³

附表 1-3-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 国土资源部东北矿产资源监督检测中心

测试日期: 2017年4月27日~5月3日

平行样编号	结果	环境空气	无组织排放废气
-------	----	------	---------

测定值 (μg)	1	0.026	采样体积 144 m ³ (标准状态, 中流量采样 24 h)	采样体积 6 m ³ (标准状态, 中流量采样 60 min)
	2	0.024		
	3	0.027		
	4	0.026		
	5	0.024		
	6	0.026		
	7	0.025		
平均值 (μg)		0.025		
标准偏差 (μg)		0.001		
$t_{(n-1,0.99)}$		3.143		
检出限		0.004 μg	0.03 ng/m ³	0.7 ng/m ³
测定下限		0.016 μg	0.12 ng/m ³	2.8 ng/m ³

附表 1-3-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 沈阳市环境保护局铁西分局监测站

测试日期: 2017年4月25日~28日

平行样编号		结果	环境空气	无组织排放废气
测定值 (μg)	1	0.021	采样体积 144 m ³ (标准状态, 中流量采样 24 h)	采样体积 6 m ³ (标准状态, 中流量采样 60 min)
	2	0.023		
	3	0.028		
	4	0.024		
	5	0.022		
	6	0.024		
	7	0.025		
平均值 (μg)		0.024		
标准偏差 (μg)		0.003		
$t_{(n-1,0.99)}$		3.143		
检出限		0.008 μg	0.06 ng/m ³	1.3 ng/m ³
测定下限		0.032 μg	0.24 ng/m ³	5.2 ng/m ³

1.4 方法的精密度测试数据

附表 1-4-1 精密度测试数据

验证单位: 辽宁省环境监测实验中心

测试日期: 2017年4月21日~24日

平行测定次数	空白加标		
	空白加标 0.050 μg	空白加标 0.400 μg	空白加标 1.80 μg

测定结果 (μg)	1	0.045	0.367	1.70
	2	0.045	0.362	1.76
	3	0.044	0.338	1.63
	4	0.049	0.342	1.73
	5	0.047	0.357	1.70
	6	0.047	0.339	1.61
平均值 \bar{x}_i (μg)		0.046	0.351	1.69
标准偏差 S_i (μg)		0.002	0.013	0.058
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.3	3.7	3.4

附表 1-4-2 精密度测试数据

验证单位: 鞍山市环境监测中心站

测试日期: 2017年4月25日

平行测定次数		空白加标		
		空白加标 0.050 μg	空白加标 0.400 μg	空白加标 1.80 μg
测定结果 (μg)	1	0.055	0.356	1.57
	2	0.055	0.372	1.69
	3	0.051	0.364	1.66
	4	0.055	0.389	1.75
	5	0.053	0.377	1.68
	6	0.052	0.381	1.71
平均值 \bar{x}_i (μg)		0.054	0.373	1.68
标准偏差 S_i (μg)		0.002	0.012	0.061
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.7	3.2	3.6

附表 1-4-3 精密度测试数据

验证单位: 大连市环境监测中心

测试日期: 2017年4月24日

平行测定次数		空白加标		
		空白加标 0.050 μg	空白加标 0.400 μg	空白加标 1.80 μg
测定结果 (μg)	1	0.052	0.371	1.81
	2	0.054	0.367	1.86
	3	0.054	0.376	1.79
	4	0.055	0.373	1.60
	5	0.052	0.352	1.75
	6	0.055	0.355	1.72
平均值 \bar{x}_i (μg)		0.054	0.366	1.76
标准偏差 S_i (μg)		0.001	0.010	0.090
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.5	2.7	5.1

附表 1-4-4 精密度测试数据

验证单位: 辽宁北方环境检测技术有限公司

测试日期: 2017年4月21日~24日

平行测定次数		空白加标		
		空白加标 0.050 μg	空白加标 0.400 μg	空白加标 1.80 μg
测定结果	1	0.039	0.383	1.63

(μg)	2	0.040	0.338	1.66
	3	0.038	0.310	1.55
	4	0.036	0.345	1.55
	5	0.039	0.337	1.54
	6	0.042	0.342	1.63
平均值 \bar{x}_i (μg)		0.039	0.343	1.59
标准偏差 S_i (μg)		0.002	0.023	0.052
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.1	6.7	3.3

附表 1-4-5 精密度测试数据

验证单位：国土资源部东北矿产资源监督检测中心

测试日期：2017年4月27日~5月3日

平行测定次数		空白加标		
		空白加标 0.050 μg	空白加标 0.400 μg	空白加标 1.80 μg
测定结果 (μg)	1	0.054	0.352	1.60
	2	0.055	0.372	1.55
	3	0.051	0.377	1.60
	4	0.051	0.360	1.55
	5	0.052	0.368	1.58
	6	0.055	0.359	1.54
平均值 \bar{x}_i (μg)		0.053	0.365	1.57
标准偏差 S_i (μg)		0.002	0.009	0.027
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.6	2.5	1.7

附表 1-4-6 精密度测试数据

验证单位：沈阳市环境保护局铁西分局监测站

测试日期：2017年4月25日~28日

平行测定次数		空白加标		
		空白加标 0.050 μg	空白加标 0.400 μg	空白加标 1.80 μg
测定结果 (μg)	1	0.054	0.376	1.65
	2	0.051	0.376	1.62
	3	0.053	0.374	1.68
	4	0.045	0.355	1.66
	5	0.044	0.381	1.71
	6	0.046	0.376	1.56
平均值 \bar{x}_i (μg)		0.049	0.373	1.65
标准偏差 S_i (μg)		0.004	0.009	0.053
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.9	2.4	3.2

1.5 方法的准确度测试数据

附表 1-5-1 准确度测试数据

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2017年4月21日~24日

平行测定次数	实际样品	
	样品 1	样品 2

测定结果 (μg)	样品含量	0.267	0.826
	1	0.566	1.57
	2	0.563	1.64
	3	0.536	1.66
	4	0.528	1.72
	5	0.491	1.57
	6	0.545	1.62
平均值 \bar{x}_i (μg)		0.538	1.63
加标量 μ (μg)		0.300	0.800
加标回收率 P_i (%)		90.3	100

附表 1-5-2 准确度测试数据

验证单位：鞍山市环境监测中心站

测试日期：2017年4月25日

平行测定次数		实际样品	
		样品 1	样品 2
测定结果 (μg)	样品含量	0.366	1.19
	1	0.616	1.94
	2	0.619	1.93
	3	0.645	1.87
	4	0.617	1.82
	5	0.654	1.84
	6	0.613	1.86
平均值 \bar{x}_i (μg)		0.627	1.88
加标量 μ (μg)		0.300	0.800
加标回收率 P_i (%)		87.0	86.2

附表 1-5-3 准确度测试数据

验证单位：大连市环境监测中心

测试日期：2017年4月24日

平行测定次数		实际样品	
		样品 1	样品 2
测定结果 (μg)	样品含量	0.251	0.525
	1	0.568	1.42
	2	0.547	1.37
	3	0.584	1.28
	4	0.567	1.39
	5	0.581	1.29
	6	0.542	1.31
平均值 \bar{x}_i (μg)		0.565	1.34
加标量 μ (μg)		0.300	0.800
加标回收率 P_i (%)		105	102

附表 1-5-4 准确度测试数据

验证单位：辽宁北方环境检测技术有限公司

测试日期：2017年4月21日~24日

平行测定次数		实际样品	
		样品 1	样品 2
测定结果 (μg)	样品含量	0.259	0.904
	1	0.521	1.57
	2	0.547	1.60
	3	0.547	1.77
	4	0.564	1.55
	5	0.567	1.63
	6	0.517	1.56
平均值 \bar{x}_i (μg)		0.544	1.61
加标量 μ (μg)		0.300	0.800
加标回收率 P_i (%)		94.9	88.2

附表 1-5-5 准确度测试数据

验证单位：国土资源部东北矿产资源监督检测中心

测试日期：2017年4月27日~5月3日

平行测定次数		实际样品	
		样品 1	样品 2
测定结果 (μg)	样品含量	0.201	0.670
	1	0.508	1.54
	2	0.521	1.52
	3	0.549	1.55
	4	0.545	1.59
	5	0.537	1.53
	6	0.535	1.55
平均值 \bar{x}_i (μg)		0.533	1.55
加标量 μ (μg)		0.300	0.800
加标回收率 P_i (%)		111	110

附表 1-5-6 准确度测试数据

验证单位：沈阳市环境保护局铁西分局监测站

测试日期：2017年4月25日~28日

平行测定次数		实际样品	
		样品 1	样品 2
测定结果 (μg)	样品含量	0.312	1.14
	1	0.596	1.89
	2	0.591	1.88
	3	0.575	2.09
	4	0.637	1.96
	5	0.627	1.81
	6	0.593	1.84
平均值 \bar{x}_i (μg)		0.603	1.91
加标量 μ (μg)		0.300	0.800
加标回收率 P_i (%)		96.9	96.0

2 方法验证数据汇总

2.1 方法的检出限和测定下限数据汇总

附表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	环境空气采集 144 m ³ (标准状态下, 中流量采样 24h)		无组织排放废气采集 6 m ³ (标准状态下, 中流量采样 60min)		环境空气采集 1512 m ³ (取十分之一膜, 乙腈提取) (标准状态下, 大流量采样 24h)		
	检出限 (ng/m ³)	测定下限 (ng/m ³)	检出限 (ng/m ³)	测定下限 (ng/m ³)	检出浓度 (μg/ml)	检出限 (ng/m ³)	测定下限 (ng/m ³)
1	0.04	0.16	1.0	4.0	0.006	0.2	0.8
2	0.04	0.16	1.0	4.0	0.006	0.2	0.8
3	0.04	0.16	1.0	4.0	0.006	0.2	0.8
4	0.02	0.08	0.5	2.0	0.003	0.1	0.4
5	0.03	0.12	0.7	2.8	0.004	0.1	0.4
6	0.06	0.24	1.3	5.2	0.008	0.3	1.2
最大值	0.06	0.24	1.3	5.2	0.008	0.3	1.2

附表 2-2 方法检出限、测定下限最终结果

提取方式	方法检出量 (μg)	方法测定量下 限 (μg)	环境空气		无组织排放废气	
			方法检出限 (ng/m ³)	方法测定下限 (ng/m ³)	方法检出限 (ng/m ³)	方法测定下限 (ng/m ³)
二氯甲烷提取	0.008	0.032	0.06	0.24	1.3	5.2
5.0 ml 乙腈提 取	0.040	0.160	0.3	1.2	—	—

结论: 将 0.025 μg 苯并[a]芘加于采样滤膜, 按照样品前处理所述方法进行提取、净化、浓缩和分析, 计算七次 (n=7) 平行测定的标准偏差 (S), 与 99%置信水平的 t_f 值之积为方法检出量, 当 n=7 时, $t_{(n-1,0.99)}$ 为 3.143。根据 HJ 168 中 8.2.1 规定, 检出限为各验证实验室所得数据的最高值, 方法验证结果显示, 方法检出量为 0.008 μg, 方法检出浓度为 0.008 μg/ml。根据采样体积, 计算方法的检出限和测定下限。

当采集环境空气样品 144 m³ (标准状况下, 中流量采样 24 h) 时, 用二氯甲烷提取, 定容体积为 1.0 ml 时, 检出限为 0.06 ng/m³, 测定下限为 0.24 ng/m³。当采集环境空气样品 1512 m³ (标准状况下, 大流量采样 24h) 时, 取十分之一滤膜, 用 5.0 ml 乙腈提取, 检出限为 0.3 ng/m³, 测定下限为 1.2 ng/m³。

当采集无组织排放废气 6 m³ (标准状况下, 中流量采样 60 min) 时, 用二氯甲烷提取, 定容体积为 1.0 ml 时, 检出限为 1.3 ng/m³, 测定下限为 5.2 ng/m³。

2.2 方法的精密度数据汇总

附表 2-3 精密度测试数据汇总表

实验室编 号	浓度 1 (0.050 μg)			浓度 2 (0.400 μg)			浓度 3 (1.80 μg)		
	\bar{x}_i (μg)	S_i (μg)	RSD(%)	\bar{x}_i (μg)	S_i (μg)	RSD(%)	\bar{x}_i (μg)	S_i (μg)	RSD(%)
1	0.046	0.002	4.3	0.351	0.013	3.7	1.69	0.058	3.4
2	0.054	0.002	3.7	0.373	0.012	3.2	1.68	0.061	3.6
3	0.054	0.001	2.5	0.366	0.010	2.7	1.76	0.090	5.1
4	0.039	0.002	5.1	0.343	0.023	6.7	1.59	0.052	3.3
5	0.053	0.002	3.6	0.365	0.009	2.5	1.57	0.027	1.7
6	0.049	0.004	8.9	0.373	0.009	2.4	1.65	0.053	3.2
\bar{x}	0.050 μg (相当于 0.35 ng/m ³)			0.362 μg (相当于 2.51 ng/m ³)			1.66 μg (相当于 11.5 ng/m ³)		
S_i	0.006 μg (相当于 0.04 ng/m ³)			0.012 μg (相当于 0.08 ng/m ³)			0.070 μg (相当于 0.49 ng/m ³)		
RSD / (%)	12			3.3			4.2		
重复性限 r	0.007 μg (相当于 0.05 ng/m ³)			0.038 μg (相当于 0.26 ng/m ³)			0.177 μg (相当于 1.23 ng/m ³)		
再现性限 R	0.018 μg (相当于 0.12 ng/m ³)			0.049 μg (相当于 0.34 ng/m ³)			0.253 μg (相当于 1.76 ng/m ³)		

结论：6家实验室测定空白加标0.050 μg 、0.400 μg 、1.80 μg ，各实验室每个水平按照样品分析全过程平行测定6次，计算方法精密度。

验证结果表明，空白加标 0.050 μg 、0.400 μg 、1.80 μg 苯并[a]芘（相当于环境空气样品浓度 0.35 ng/m^3 、2.78 ng/m^3 、12.5 ng/m^3 ），实验室内相对标准偏差为 2.5%~8.9%、2.4%~6.7%、1.7%~5.1%，实验室间相对标准偏差为 12%、3.3%、4.2%；重复性限为 0.05 ng/m^3 、0.26 ng/m^3 、1.23 ng/m^3 ，再现性限为 0.12 ng/m^3 、0.34 ng/m^3 、1.76 ng/m^3 。

2.3 方法的准确度数据汇总

附表 2-4 准确度测试数据汇总表

实验室 编号	加标 0.300 μg （相当于 2.08 ng/m^3 ）			加标 0.800 μg （相当于 5.56 ng/m^3 ）		
	样品含量（ μg ）	样品相当于大 气浓度（ ng/m^3 ）	回收率均值 （%）	样品含量（ μg ）	样品相当于大 气浓度（ ng/m^3 ）	回收率均值 （%）
1	0.267	1.85	90.3	0.826	5.74	100
2	0.366	2.54	87.0	1.19	8.26	86.2
3	0.251	1.74	105	0.525	3.65	102
4	0.259	1.80	94.9	0.904	6.28	88.3
5	0.201	1.40	111	0.670	4.65	110
6	0.312	2.17	96.9	1.14	7.92	96.0
\bar{P} （%）	97.5			97.1		
$S_{\bar{P}}$ （%）	9.0			8.9		
加标回收 率最终值	97.5% \pm 18.0%			97.1% \pm 17.8%		

结论：选择浓度相近的大流量采样器采集的滤膜，每张滤膜分成 n 份，取其中 1 份~2 份测定样品本底，取 6 份加标。6 家实验室对 2 批实际样品进行两个水平加标测定，加标量分别为 0.300 μg 和 0.800 μg （相当于 2.08 ng/m^3 和 5.56 ng/m^3 ），加标回收率范围分别为 87.0%~111%和 86.2%~110%；加标回收率最终值为 97.5% \pm 18.0%、97.1% \pm 17.8%。

3 方法验证结论

方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。

(1) 方法验证采用超声波提取法、自动索氏提取法或快速溶剂萃取法提取，硅胶固相萃取柱净化，浓缩定容体积为 1.0 ml。

(2) 当采样体积为 144 m^3 （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/m^3 ，测定下限为 0.24 ng/m^3 。当无组织排放废气采样体积为 6 m^3 （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/m^3 ，测定下限为 5.2 ng/m^3 。

当采样体积为 1440 m^3 （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/m^3 ，测定下限为 1.2 ng/m^3 。

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

(4) 经过 6 家实验室验证，实际样品加标 0.300 μg 和 0.800 μg 的苯并[a]芘（相当于环境空气样品 2.08 ng/m^3 和 5.56 ng/m^3 ），加标回收率范围分别为 87.0%~111%和 86.2%~110%；加标回收率最终值为 97.5% \pm 18.0%和 97.1% \pm 17.8%。