



中华人民共和国国家标准

GB/T ××××-××××

代替 GB/T 15439-1995

空气质量 苯并[a]芘测定 高效液相色谱法

Air quality - Determination of benz [a]pyrene -
High performance liquid chromatography

(征求意见稿)

200×-××-××发布

200×-××-××实施

国家质量监督检验检疫总局
环 境 保 护 部

发布

目 次

| | |
|-----------------|----|
| 前 言..... | II |
| 1 适用范围..... | 1 |
| 2 规范性引用文件..... | 1 |
| 3 术语与定义..... | 1 |
| 4 方法原理..... | 1 |
| 5 试剂和材料..... | 1 |
| 6 仪器和设备..... | 2 |
| 7 干扰及消除..... | 2 |
| 8 样品..... | 2 |
| 9 分析步骤..... | 3 |
| 10 结果计算..... | 4 |
| 11 精密度和准确度..... | 5 |

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，规范环境空气中苯并[a]芘的测定方法，制定本标准。

本标准规定了环境空气中苯并[a]芘的高效液相色谱测定法。

本标准的技术内容参照了《环境空气 高效液相色谱分析法测定粒相多环芳香烃》（ISO 16362-2005）的相关内容。

本标准首次发布于 1995 年，本次为第一次修订，修订的主要内容：

——修订了方法的检出限及检测范围；

——修订了方法的样品处理方法；

——修订标准的计算公式。

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

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：中国船舶重工集团公司第七一八研究所

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

空气质量 苯并[a]芘测定 高效液相色谱法

警告：苯并[a]芘属于强致癌物，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣服；标准溶液的配制应在通风柜内进行；检测后的残液应做妥善的安全处理。

1 适用范围

本标准规定了空气中苯并[a]芘的高效液相色谱测定法。

本标准适用于环境空气可吸入颗粒物中苯并[a]芘（简称 B[a]P）含量的测定。

采用流量为 $0.1\text{m}^3/\text{min}$ 的采样器连续采样 18h，乙腈/水做流动相，B[a]P 检出限为 $3.0\times 10^{-5}\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $1.5\times 10^{-4}\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。甲醇/水做流动相，B[a]P 检出限为 $1.0\times 10^{-4}\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $5.0\times 10^{-4}\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2 规范性引用文件

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

GB 6921 大气飘尘浓度测定方法

3 术语与定义

下列术语和定义适用于本标准。

可吸入颗粒物

指能长期悬浮在空气中，空气动力学当量直径 $\leq 10\text{ }\mu\text{m}$ 的能进入人体呼吸道的颗粒物。

4 方法原理

将采集在玻璃纤维滤膜上的颗粒物中的 B[a]P，用苯在恒温水浴上以索氏提取器连续加热提取，提取液注入高效液相色谱仪（以下简称 HPLC）的色谱分离柱，通过色谱柱的 B[a]P 与其他化合物分离，然后用紫外检测器进行检测。

5 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均适用符合国家标准和分析纯化学试剂，使用的水为二次蒸馏水。实验所用玻璃仪器全部应用重铬酸钾洗液浸泡洗涤。

5.1 乙腈：色谱级

5.2 甲醇：色谱级

5.3 苯：分析纯；使用前重蒸，重蒸液浓缩 100 倍在色谱上不出杂质峰。

5.4 二次蒸馏水：用全玻璃蒸馏器将一次蒸馏水或去离子水加高锰酸钾 KMnO_4 (碱性) 重蒸。

5.5 超细玻璃纤维滤膜：孔径 $0.45\mu\text{m}$ ，过滤效率不低于 99.99%，用前需在 350°C 马福炉内灼烧两小时。

5.6 B[a]P 标准溶液：国家认可的有证环境标准样品， $(10.0\sim 40.0)\mu\text{g/ml}$ 。

6 仪器和设备

6.1 采样器：流量范围 $(0\sim 120)\text{L/min}$ 的大气采样器。

6.2 索氏提取器：150ml。

6.3 恒温水浴：温度可调节。

6.4 浓缩瓶：1.0 ml。

6.5 高效液相色谱仪；备有紫外检测器。

6.6 色谱柱：ODS C_{18} 色谱柱 $(25\text{cm}\times 4.6\text{mm})$ ，理论塔板数 > 5000 。

6.7 具塞试管：5ml。

6.8 微量注射器： $10\mu\text{l}$, $20\mu\text{l}$ 。

7 干扰及消除

在样品运输、保存和分析过程中，热、臭氧、二氧化氮、紫外线等因素会引起样品性质的改变。高浓度样品分析会造成干扰，分析一个高浓度的样品后应进一个空白溶剂进行验证以防止交叉污染，若前一个样品中含有的目标化合物在下一个样品中也出现，应排除样品残留造成的测量误差。

8 样品

8.1 样品采集方法

采样方法及注意事项详见 GB 6921。

8.2 样品贮存方法

将玻璃纤维滤膜取下后，尘面朝里折叠，黑纸包好，塑料袋密封后迅速送回实验室， -20°C 以下可保存 7 天。

8.3 样品的处理方法

采用全滤膜索氏提取器提取,提取方法如下：用干净的滤膜将采集的整个样品折叠包住，放入洁净干燥的索氏提取器的抽滤筒中，标好相应的编号。向索氏提取器的蒸馏瓶中加入 100ml 的苯， 90°C 恒温水浴上加热，第一次满流计时，抽提 8 小时。将抽提后的溶液再过滤，加热浓缩到 1.0ml，浓缩液进入 HPLC 分析。样品提取液在进柱前，应用精密滤膜过滤，以防止堵塞柱子，使柱压升高，影响柱效，减少色谱柱的寿命。

9 分析步骤

9.1 调整仪器

9.1.1 柱温：40℃

9.1.2 流动相流量：1.0ml/min。

9.1.3 流动相组成

9.1.3.1 乙腈/水作流动相，组成按下表：

| 时间，(min) | 溶液组成 |
|----------|------------|
| 0 | 40%乙腈/60%水 |
| 25 | 100%乙腈 |
| 35 | 100%乙腈 |
| 45 | 40%乙腈/60%水 |

9.1.3.2 甲醇/水作流动相，甲醇：水=85：15（V/V）。

9.1.4 检测器：紫外检测器测定波长 254nm。

9.1.5 进样：分析第一个样品前，应以 1.0ml/min 流量的流动相冲洗系统 30min 以上，检测器预热 30min 以上，检测器基线稳定后方可进样。

9.2 标准曲线的绘制

取 B[a]P 标准溶液 (5.6)，用甲醇(5.2)配制系列标准溶液浓度为 0 μg/ml、0.1 μg/ml、0.2 μg/ml、1.0 μg/ml、5.0 μg/ml、10.0 μg/ml，分别进入 HPLC 中，记录每一浓度对应的峰面积，以峰面积与浓度作线性回归，建立回归方程，相关系数不应低于 0.99。

9.3 空白试验

每批样品或试剂有变动时，都应有相应的空白试验。空白样品的测定应按照样品制备和测定的所有步骤操作。

9.4 进样

进样方式：以微量注射器人工进样或自动进样器进样。

进样量：10~20μL。

9.5 定量分析

用外标法定量,标准色谱图见图 1。

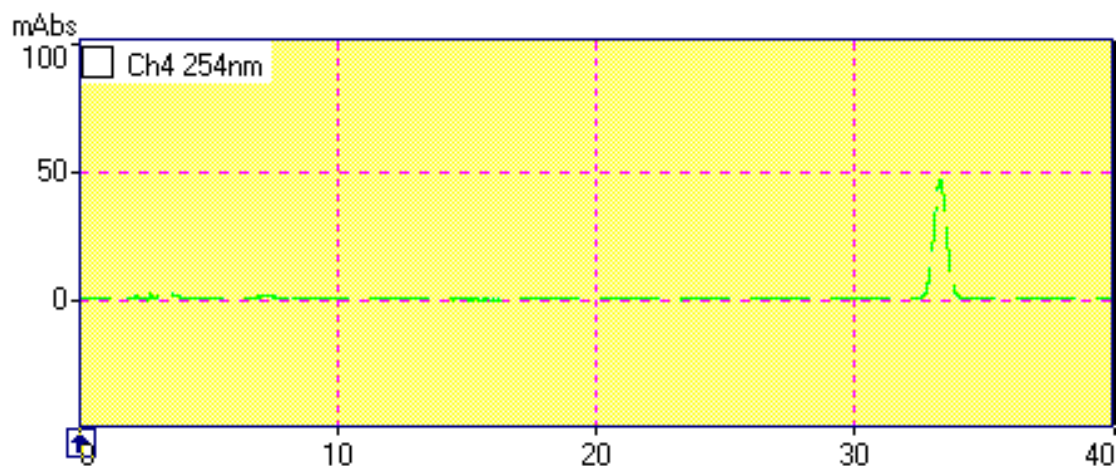


图 1 B[a]P 标准色谱图 流动相为甲醇：水=85：15 (V/V)

10 结果计算

10.1 B[a]P 浓度的计算

$$\rho = \frac{V_{\text{标}} \cdot C_{\text{标}} \cdot B_i \cdot V_t \cdot 10^{-3}}{V_i \cdot A_i \cdot V_s} \quad (1)$$

式中： ρ ——气样中可吸入颗粒物中 B[a]P 浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

A_i ——标样中 B[a]P 的峰面积；

B_i ——样品中 B[a]P 的峰面积；

V_t ——提取液总体积， μl ；

V_i ——样品进样体积， μl ；

V_s ——标准状况下采气体积， m^3 ；

$V_{\text{标}}$ ——标样进样体积， μl ；

$C_{\text{标}}$ ——标样中 B[a]P 浓度， $\text{ng}/\mu\text{l}$ ；

10.2 标准状况下采样体积

将采样体积换算成标准状况下（0℃，101.325kPa）的采样体积：

$$V_s = \frac{V_m \times 273}{101.325(273 + t)} \times P_a \quad (2)$$

式中： V_s ——标准状况下的总体积， m^3 ；

V_m ——总的采样体积， m^3 ；

t ——大气温度, °C;

P_a ——大气压力, KPa

11 精密度和准确度

11.1 精密度

乙腈/水作流动相, 飘尘样品测定8次, 测定值为0.0045~0.0049 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 相对标准偏差为0.90%。

甲醇/水作流动相, 飘尘样品测定8次, 测定值为0.0059~0.0068 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 相对标准偏差为2.2%。

11.2 再现性

乙腈/水流动相: 飘尘样品 5 个实验室测定, 测定值为 0.0038~0.0045 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 相对标准偏差数为 3.5%。

甲醇/水流动相: 飘尘样品 5 个实验室测定, 测定值为 0.0042~0.0056 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 相对标准偏差数为 4.0%

11.3 准确度

乙腈/水流动相: 加标飘尘样品回收率为 94~98%。

甲醇/水流动相: 加标飘尘样品回收率为 93~97%。