



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 956-2018

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

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2018-07-29 发布

2018-09-01 实施

生态环境部 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	2
6 仪器和设备	2
7 样品	3
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示	5
10 精密度和准确度	6
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》，保护生态环境，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。

本标准规定了测定环境空气和无组织排放监控点空气中苯并[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；
- 增加了样品制备方法；
- 改变了检测器类型；
- 修订了分析条件；
- 修订了定量方法；
- 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]芘测定 高效液相色谱法》（GB/T 15439—1995）废止。

本标准由环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准起草单位：沈阳市环境监测中心站、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和沈阳市环境保护局铁西分局环境监测站。

本标准由生态环境部2018年7月29日批准。

本标准自2018年9月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

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监控点空气颗粒物中苯并[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监控点空气颗粒物（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），用二氯甲烷提取，定容体积为1.0 ml时，方法的检出限为0.1 ng/m³，测定下限为0.4 ng/m³；当采样体积为6 m³（标准状态下），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），取十分之一滤膜，用二氯甲烷提取，定容体积为1.0 ml时，方法的检出限为0.1 ng/m³，测定下限为0.4 ng/m³；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

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

- 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 194 环境空气质量手工监测技术规范
- HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则
- HJ/T 374 总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法

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

当样品基质复杂干扰测定时，可采用硅胶固相萃取柱去除或减少干扰，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): 高效液相色谱纯。
- 5.2 正己烷 (C₆H₁₄): 高效液相色谱纯。
- 5.3 二氯甲烷 (CH₂Cl₂): 高效液相色谱纯。
- 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℃以下密封避光冷藏保存, 保存期 1 年。
- 5.8 苯并[a]芘标准使用液: $\rho=2.00\ \mu\text{g/ml}$ 。
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℃以下密封避光冷藏保存, 保存期 6 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。
- 5.10 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。
- 5.11 有机相针式滤器: 13 mm \times 0.45 μm , 聚四氟乙烯或尼龙滤膜。

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 \times 250 mm, 填料为 5.0 μm 的 ODS-C₁₈ (十八烷基硅烷键合硅胶) 色谱柱或其他性能相近的色谱柱。
- 6.3 采样器: 满足 HJ 93 或 HJ/T 374 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: 低频超声波清洗器、索氏提取器或加压流体萃取仪等性能相当的提取设备。
- 6.5 浓缩设备: 氮吹浓缩仪、K-D 浓缩仪或其他性能相当的设备。
- 6.6 净化装置: 固相萃取装置。
- 6.7 一般实验室常用仪器设备。

7 样品

7.1 样品采集

环境空气采样点位的布设符合HJ 194的要求,无组织排放监控点的布设符合HJ/T 55的要求;采样时间、频率及所采颗粒物粒径按照相关标准的规定执行。

采样时,用无锯齿镊子将滤膜(5.9)放入洁净滤膜夹内,滤膜毛面朝向进气方向,将滤膜牢固压紧。将滤膜夹放入采样器中,设置采样时间等参数,启动采样器开始采样。采样结束后,用镊子取出滤膜,滤膜尘面向内对折,避免尘面接触无尘边缘,放入保存盒中。

7.2 样品保存

样品采集完成后,滤膜避光密封保存,迅速送回实验室,于20℃以下2个月内完成提取;制备的试样在4℃以下避光保存,30日内完成分析。

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,将滤膜分成 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,提取液用无水硫酸钠(5.4)干燥,转移至浓缩瓶中,重复提取三次,合并提取液,待浓缩、净化。通常整张直径9 cm滤膜,每次需加入35 ml提取溶剂。

如果采用乙腈(5.1)超声提取,将切碎的滤膜放入10 ml具塞瓶内,准确加入5.0 ml乙腈(5.1)超声提取15 min,静置,提取液用有机相针式滤器(5.11)过滤,弃去1 ml初始液,滤液收集于样品瓶中待测。

注:根据实际样品情况确定滤膜取用量,必须保证所取滤膜浸没在液面之下。

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。提取液用无水硫酸钠(5.4)干燥,转移至浓缩瓶中,待浓缩、净化。

7.3.1.3 自动索氏提取

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。提取液用无水硫酸钠(5.4)干燥,转移至浓缩瓶中,待浓缩、净化。

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

取液用无水硫酸钠（5.4）干燥，转移至浓缩瓶中，待浓缩、净化。

7.3.2 样品浓缩

二氯甲烷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；如果无需进一步净化，则可将溶剂转换为乙腈（5.1），定容至 1.0 ml，转移至样品瓶中待测。

7.3.3 样品净化

将硅胶固相萃取柱（5.10）固定于净化装置（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，弃去流出液。当液面稍高于柱床时，将浓缩后的样品提取液（7.3.2）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，接收流出液，用 8.0 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶液（5.5）洗脱，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，转移至样品瓶中待测。

7.4 空白试样的制备

取同批空白滤膜按照与试样制备（7.3）相同的步骤制备实验室空白试样。

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} ）：305 nm/430 nm。

梯度洗脱程序见表 1，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

8.2 标准曲线的建立

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。

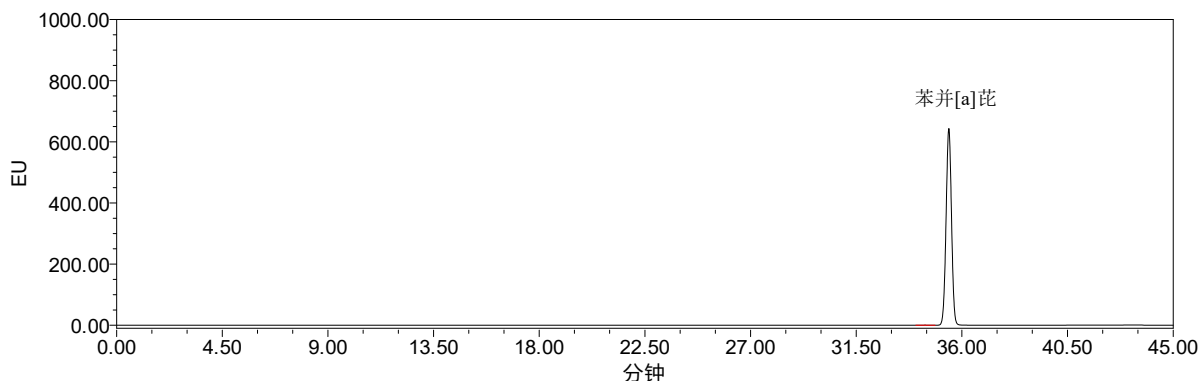


图 1 苯并[a]芘标准色谱图

8.3 试样测定

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）。当试样浓度超出标准曲线的线性范围时，用乙腈（5.1）稀释后，再进行测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）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，与标准曲线中间点保留时间相比变化不得超过±10 s。

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

样品中苯并[a]芘的质量浓度（ ρ ）按照公式（1）进行计算：

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

式中： ρ ——样品中苯并[a]芘的质量浓度， ng/m^3 ；

ρ_i ——由标准曲线得到试样中苯并[a]芘的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

V ——试样体积， ml ；

V_s ——实际采样体积， m^3 ；

$1/n$ ——分析用滤膜在整张滤膜中所占的比例。

9.4 结果表示

测定结果的小数点后保留位数与检出限一致，且最多保留三位有效数字。

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 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。

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，加标量分别为0.300 μg和0.800 μg（相当于环境空气样品浓度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%。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白

每批样品（≤20个）至少带1个实验室空白，苯并[a]芘的测定值不得高于方法检出限。

11.2 校准

标准曲线的相关系数≥0.999，否则，重新绘制标准曲线；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，苯并[a]芘的测定值和标准值的相对误差应在±15%以内，否则，建立新的标准曲线。

11.3 空白加标回收率

每批样品（≤20个）测定1个空白加标，空白加标回收率控制范围为80%~120%。

11.4 平行样

每批样品（≤20个）测定1个实验室等分样，测定结果大于等于测定下限时，相对偏差应在15%以内。

12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。