

中华人民共和国国家标准

环境空气 苯并[a]芘测定
高效液相色谱法

GB/T 15439—1995

Air quality—Determination of benz [a] pyrene in ambient
air—High performance liquid chromatography

1 适用范围

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。

1.1 测定范围

用大流量采样器(流量为 $1.13 \text{ m}^3/\text{min}$)连续采集 24 h,乙腈/水做流动相,B[a]P 最低检出浓度为 $6 \times 10^{-5} \mu\text{g}/\text{Nm}^3$;甲醇/水做流动相,B[a]P 最低检出浓度为 $1.8 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 。

2 引用标准

GB 6921 大气飘尘浓度测定方法

3 术语

3.1 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 $\leq 10 \mu\text{m}$ 的,能进入人体呼吸道的颗粒物。

4 试剂和材料

4.1 乙腈:色谱纯。

4.2 甲醇:优级纯,用微孔孔径小于 $0.5 \mu\text{m}$ 的全玻璃砂芯漏斗过滤,如有干扰峰存在,需用全玻璃蒸馏器重蒸。

4.3 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。

4.4 超细玻璃纤维滤膜:过滤效率不低于 99.99%。

4.5 B[a]P 标准贮备液($1.00 \mu\text{g}/\mu\text{L}$):称取 $10.0 \pm 0.1 \text{ mg}$ 色谱纯 B[a]P,用乙腈溶解,在容量瓶中定容至 10 mL 。 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 避光保存。

5 仪器

5.1 超声波发生器:250 W。

5.2 采样器:符合 GB 6921 要求的大流量采样器($1.1 \sim 1.7 \text{ m}^3/\text{min}$)。

5.3 离心机:6 000 r/min。

5.4 具塞玻璃刻度离心管:5 mL。

5.5 高效液相色谱仪:备有紫外检测器。

5.6 色谱柱。

5.6.1 色谱柱类型:反相,C18 柱,柱子的理论塔板数 $> 5 000$ 。

国家环境保护局 1995-03-25 批准

1995-08-01 实施

5.6.2 柱效计算公式:用半峰宽法计算。

$$N = 5.54 \frac{T_r^2}{W_{1/2}} \dots\dots\dots (1)$$

式中: N ——柱效,理论塔板数;
 T_r ——被测组分保留时间,s;
 $W_{1/2}$ ——半峰宽,s。

6 样品

6.1 样品采集方法

采样前超细玻璃纤维滤膜的处理,500℃马弗炉内灼烧半小时。其他注意事项及采样方法见 GB 6921。

6.2 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℃以下保存,7天内分析。

6.3 样品的处理

先将滤膜边缘无尘部分剪去,然后将滤膜等分成 n 份,取 $1/n$ 滤膜剪碎入 5 mL 具塞玻璃离心管中,准确加入 5 mL 乙腈,超声提取 10 min,离心 10 min,上清液待分析测定。

6.4 在样品运输、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。

7 操作步骤

7.1 调整仪器

7.1.1 柱温:常温。

7.1.2 流动相流量:1.0 mL/min。

7.1.3 流动相组成:

7.1.3.1 乙腈/水:线性梯度洗脱,组成变化按下表:

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

7.1.3.2 甲醇/水:

甲醇/水=85/15。

7.1.4 检测器:紫外检测器测定波长 254 nm。

7.1.5 记录仪:根据样品中被测组分含量调节记录仪衰减倍数,使谱图在记录纸量程内。

7.1.6 分析第一个样品前,应以 1.0 mL/min 流量的流动相冲洗系统 30 min 以上,检测器预热 30 min 以上。

7.1.7 检测器基线稳定后方可进样。

7.2 校准

7.2.1 标准工作液:先用乙腈将贮备液稀释成 0.100 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 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。标准工作液浓度的确定应参照飘尘样品浓度范围,以样品浓度在曲线中段为宜。

2~5℃避光保存。

7.2.2 用被测组分进样量与峰面积(或峰高)建立回归方程,相关系数不应低于0.99,保留时间变异在±2%。

7.2.3 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。

7.2.4 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。空白样品应经历样品制备和测定的所有步骤。

7.3 试验

7.3.1 进样

7.3.1.1 进样方式:以微量注射器人工进样或自动进样器进样。

7.3.1.2 进样量:10~40 μL。

7.3.1.3 操作(人工进样):先用待测样品(6.3)洗涤针头及针筒三次,抽取样品,排出气泡,迅速按高效液相色谱进样方法进样,拔出注射器后用流动相洗涤针头及针筒二次。

7.3.1.4 样品浓度过低,无法正常测定时,可于常温下吹入平稳高纯氮气将提取液浓缩。

7.4 色谱图的考察

7.4.1 定性分析

7.4.1.1 保留值:以样品的保留时间和标样相比较来定性。

7.4.1.2 鉴定的辅助方法:被测组分较难定性时,可在提取液中加入标液,依据被测组分峰的增高定性。

7.4.2 定量分析

7.4.2.1 用外标法定量。

7.4.2.2 色谱峰的测量:连接峰的起点与终点之间的直线作为峰底,以峰最大值到峰底的垂线为峰高,垂线在时间坐标上的对应值为保留时间,通过峰高的中点作平行峰底的直线,此直线与峰两侧相交,两点之间的距离为半峰宽。

7.4.2.3 计算:

$$\rho = \frac{W \cdot V_i \times 10^{-3}}{1/n \cdot V_i \cdot V_s} \dots\dots\dots(2)$$

式中: ρ——环境空气可吸入颗粒物中B[a]P浓度, μg/Nm³;

W——注入色谱仪样品中B[a]P量, ng;

V_i——提取液总体积, μL;

V_i——进样体积, μL;

V_s——标准状况下采气体积, m³;

1/n——分析用滤膜在整张滤膜中所占比例。

8 结果的表示

8.1 定性结果

根据标准溶液色谱图保留时间进行样品中B[a]P的鉴定。

8.2 定量结果

8.2.1 含量的表示方法

按式(2)算出环境空气可吸入颗粒物中B[a]P的含量,以 μg/Nm³表示。

8.2.2 精密度

8.2.2.1 重复性

乙腈/水流动相:飘尘样品 5 次测定,测定值为 0.009 8~0.010 8 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$,
B[a]P 变异系数为 4.3%。

甲醇/水流动相:飘尘样品 5 次测定,测定值为 0.003 4~0.003 9 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$,
B[a]P 变异系数为 5.2%。

8.2.2.2 再现性

乙腈/水流动相:飘尘样品 5 个实验室测定,测定值为 0.003 2~0.003 7 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$,
B[a]P 变异系数为 6.2%。

甲醇/水流动相:飘尘样品 5 个实验室测定,测定值为 0.002 7~0.003 5 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$,
B[a]P 变异系数为 9.7%。

8.2.3 准确度

乙腈/水流动相:加标飘尘样品回收率为 93%~99%。

甲醇/水流动相:加标飘尘样品回收率 94%~99%。

8.2.4 检测限

乙腈/水流动相:按检测值在 2 倍噪音值以上为有效值计算,B[a]P 最小检测限为 10^{-10} g。

甲醇/水流动相:按检测值在 2 倍噪音值以上为有效值计算,B[a]P 最小检测限为 3×10^{-10} g。

9 注意事项

苯并[a]芘是致癌物,操作时应保持最低限度接触,必要时可戴防有机溶剂手套。废液应收集起来,统一处理。实验所用玻璃仪器用重铬酸钾洗液浸泡洗涤。

附加说明:

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由北京市环境保护科学研究所、中国环境科学研究院负责起草。

本标准主要起草人汪晶、王珊。

本标准由国家环境保护局负责解释。