

HJ

国家环境保护总局标准

HJ/T 40—1999

固定污染源排气中苯并(a)芘的测定 高效液相色谱法

Stationary source emission—Determination of benzo(a) pyrene—
High performance liquid chromatography

1999-08-18 发布

2000-01-01 实施

国家环境保护总局 发布

目 录

1 适用范围	(1)
2 方法原理	(1)
3 引用标准	(1)
4 试剂和材料	(1)
5 仪器和设备	(2)
6 样品的采集和保存	(2)
7 样品的前处理	(2)
8 色谱分析操作步骤	(3)
9 结果的表示	(5)
10 精密度和准确度.....	(5)
11 说明.....	(5)

国家环境保护总局标准

固定污染源排气中苯并(a)芘的测定 高效液相色谱法

HJ/T 40—1999

Stationary source emission—Determination of benzo(a) pyrene—
High performance liquid chromatography

1 适用范围

- 1.1 本标准适用于固定污染源有组织排放的苯并(a)芘测定。
- 1.2 当采气体积为 1.0 m^3 ，样品定容 1.0 ml ，色谱进样量为 $10\text{ }\mu\text{l}$ 时，苯并(a)芘的检出限为 2 ng/m^3 ，定量测定的浓度范围为 $7.6\text{ ng/m}^3\sim 4.0\text{ }\mu\text{g/m}^3$ 。

2 方法原理

用无胶玻璃纤维滤筒或玻璃纤维滤膜采集样品，用环己烷提取苯并(a)芘，提取液通过费罗里硅土层析柱，然后用二氯甲烷和丙酮的混合溶剂洗脱吸附在柱上的苯并(a)芘，经浓缩后在配有荧光检测器的高效液相色谱仪上测定。

3 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。
GB 16157—1996 固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法

4 试剂和材料

除非另有说明，分析中均使用符合国家标准的分析纯试剂和按 4.1 制备的纯水。

4.1 纯水

用去离子水(或蒸馏水)加高锰酸钾，在碱性条件下用全玻璃蒸馏器重蒸馏。在蒸馏全过程中应始终保持紫红色，否则应补加高锰酸钾。所得纯水经本法的空白检验，应无显著干扰峰。

4.2 甲醇

用全玻璃蒸馏器加碱重蒸，收集馏分，经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后使用。经本法空白检验，应无显著干扰峰。

4.3 二氯甲烷

用全玻璃蒸馏器加碱重蒸馏，经本法空白检验无干扰峰。

4.4 丙酮

经与 4.3 相同的步骤处理。

4.5 环己烷

经与 4.3 相同的步骤处理。

4.6 费罗里硅土(Florisil)：60~100 目，色层分析用。

在 400°C 加热 2 h，冷却后用水(4.1)调匀至含水量 11%，密封保存于磨口试剂瓶中。

4.7 苯并(a)芘标准储备液

准确称取固体苯并(a)芘标准物质20.0 mg,溶于60 ml环己烷(4.5)中,转移至100 ml容量瓶中,用环己烷(4.5)稀至标线。或用苯并(a)芘标准溶液,用环己烷(4.5)或二氯甲烷(4.3)稀释成浓度为200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的溶液。

上述储备液应保存在3~5°C冰箱中。

4.8 苯并(a)芘标准使用液

吸取标准储备液(4.7)1.00 ml于100 ml容量瓶中,用环己烷(4.5)或二氯甲烷(4.3)稀释至标线。由于使用的仪器灵敏度或分析样品浓度不同,此标准使用液浓度应按要求改变。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱仪:配备有荧光检测器。

5.2 反相色谱柱

5.2.1 柱材质:不锈钢柱。

5.2.2 柱特性:柱长15~25 cm,柱内径4.6 mm。

5.2.3 柱填料:5 μm Lichrosorb RP-18(即 ODS)或5 μm Hypersil ODS。

5.3 索氏提取器(脂肪抽提器):烧瓶容量50 ml。

5.4 层析柱:长150 mm、内径10 mm的圆柱形玻璃柱,下部玻璃活塞不涂润滑油。

5.5 K-D 浓缩器:附25 ml K-D浓缩瓶(带刻度)。

5.6 微量注射器:1.0 μl , 5.0 μl , 10.0 μl , 50.0 μl 。

5.7 小玻璃珠或沸石、玻璃棉、玻璃纤维滤纸:400 °C加热1 h后存放于具磨口玻璃瓶中。

5.8 其他常用玻璃器皿。

5.9 恒温水浴锅:温控可调节。

5.10 烟气采样仪

按 GB 16157—1996 中 8.3.3(对应普通采样管法采样)、8.4.2(对应皮托管平行测速采样法)、8.5.2(对应动压平衡型等速采样管法)、8.6.2(对应静压平衡型等速采样管法)配置采样仪器。选用与采样仪器相匹配的无胶玻璃纤维滤筒或超细玻璃纤维滤膜取样。

6 样品的采集和保存

6.1 采样位置和采样点

按 GB 16157—1996 中 8.1 确定采样位置和采样点。

6.2 样品采集

按 GB 16157—1996 中 8.2 选定采样方法(选择的采样方法应与采样仪器的配置相一致),将玻璃纤维滤筒或滤膜装入采样仪上,然后按 8.3~8.6 中的某项(视采样方法而定)进行采样,采气体积约为1.0 m^3 。

6.3 样品的保存

采集好的样品须避光保存,或可用黑纸包好放入3~5°C冷藏箱中保存,采样后应尽快在24 h内进行前处理,处理好的样品在1个月内分析完毕。

7 样品的前处理

7.1 样品中苯并(a)芘的提取:将已采样品的无胶滤筒或超细玻璃纤维滤膜(尘面朝里折叠后)小心放进索氏提取器(5.3)的抽提筒中(注意不要堵塞虹吸回流管)。加入80 ml环己烷(4.5),置于温度为95°C以上的水浴锅(5.9)中,连续回流提取6 h,冷却备用。

7.2 提取液的净化:所得的提取液(7.1)用费罗里硅土层析柱进行净化(和富集)。

7.2.1 层析柱的装填:先将少量玻璃棉(5.7)填入玻璃层析柱(5.4)的下端用以承托填料。加入2~3 ml环己烷(4.5)润湿柱子。称约5 g费罗里硅土(4.6)于小烧杯中,用环己烷(4.5)制成匀浆,以湿式装柱法装填

入上述柱中,并放出柱中过量的环己烷至填料的界面以上。

7.2.2 提取液的净化:从层析柱(7.2.1)的上端加入样品提取液(7.1),另用20~40ml环己烷(4.5)分三次清洗(7.1)节中所用的索氏提取器,一并加入此层析柱的上端,全部溶液以 $<4\text{ ml/min}$ 的流速通过层析柱,回收通过柱子的环己烷。然后用二氯甲烷(4.3)和丙酮(4.4)的混合溶液($\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{COCH}_3=4:1$)20 ml洗脱吸附在柱子的苯并(a)芘,洗脱液收集于25 ml的K-D浓缩瓶(5.5)中,待浓缩。(若样品中苯并(a)芘的含量较高,则不需浓缩,定容后即可用液相色谱仪进行分析。)

7.3 试样的浓缩:将盛有洗脱液的K-D浓缩瓶接入K-D浓缩器(5.5)中,下部浸入通风橱中的水浴锅(5.9)中,在 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 的水温下减压浓缩至1 ml左右,用少量丙酮(4.4)洗容器内壁,流入K-D浓缩瓶中,再如上法浓缩至小于1 ml,冷却,补加丙酮(4.4),定容1.0 ml(有刻度),留待液相色谱分析(或将浓缩液转移至液相色谱仪上自动进样器专用的进样小瓶中,封口后待进样。)

8 色谱分析操作步骤

8.1 仪器调试:按装调试液相色谱仪,使之正常运行并能达到预期的分离效果,预热运行至获得稳定的基线。

8.2 色谱条件

8.2.1 固定相

8.2.1.1 反相色谱柱(5.2)

8.2.1.2 柱箱温度: 35°C

8.2.2 流动相

8.2.2.1 流动相组成: $V_{\text{丙酮}(4.2)}:V_{\text{水}(5.1)}=90:10$ 。

8.2.2.2 流动相流速: 0.6 ml/min ,亦可按柱的性能进行适当调整。

8.2.3 一般采用等度洗脱,即恒溶剂组成恒流洗脱。在做实际样品时,为了加快后面杂质峰的流出,可在苯并(a)芘峰流出后适当改变溶剂组成或改变流速进行梯度洗脱,以减少下一次进样的等待时间。

8.2.4 检测器:使用荧光检测器,设定激发波长 $\lambda_{\text{ex}}=364\text{ nm}$,发射波长 $\lambda_{\text{em}}=427\text{ nm}$ 。

8.2.5 进样量: $1\sim 20\mu\text{l}$,通常为 $10\mu\text{l}$,自动或手动。

8.2.6 记录仪或积分仪

8.2.6.1 放大(或衰减):依据样品中被测组份的含量进行适当调节,使所得谱图在记录纸的量程以内。

8.2.6.2 纸速: 0.3 或 0.5 cm/min 。

8.3 校准

8.3.1 采用外标法定量

8.3.2 标准样品

8.3.2.1 标准样品的制备,见4.8节。

8.3.2.2 使用次数:使用标准样品(4.8)进行周期性的重复校准,视色谱仪的稳定性能状况,决定重复校准周期的长短,一般每个工作日测定1或2次,或者在每测定5个样品后校准一次。

8.3.2.3 色谱分析时使用标准样品的条件

8.3.2.3.1 标准样品和试样在进样体积上最好相同,响应值也应接近。

8.3.2.3.2 调节仪器的重复性条件:在仪器运转正常的情况下,连续二次进标准样品 $10\mu\text{l}$,其响应值(峰高或峰面积)的相对偏差不大于5%即可认为仪器处于稳定状态。

8.3.3 校准数据的表示:以响应值对进样量作校准曲线,可得一条通过原点的直线。响应值与进样量的比值为—常数,可用平均比值或响应因子代替校准曲线来计算测定结果。

8.4 测定

8.4.1 进样

8.4.1.1 进样方式:自动进样器进样,或用注射器进行手动六通阀进样。

8.4.1.2 进样量,见 8.2.5 节。自动进样器进样时可在仪器面板上预先设定。

8.4.2 记录

8.4.2.1 记下记录纸(或积分仪)上的放大(或衰减)的倍数及记录纸的走纸速度。

8.4.2.2 关于苯并(a)芘的色谱峰,可用标准样进行核对,记下相应峰的保留时间。

8.4.2.3 若产生基线漂移,则记下漂移值。

8.5 对于色谱图的考察

8.5.1 标准色谱图:在本方法确定的色谱条件下(8.2),可使苯并(a)芘(峰)与相邻的几个多环芳烃(峰)得到很好的分离,见图 1。

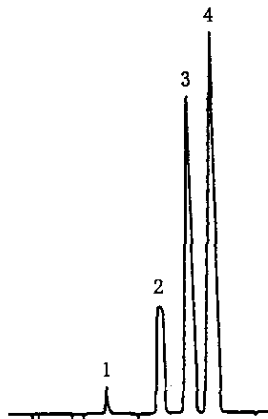


图 1 标准色谱图

- (1) 苯并(a)蒽(6.2 min) (2) 苯并(b)荧蒽(9.8 min)
(3) 苯并(K)荧蒽(10.7 min) (4) 苯并(a)芘(11.9 min)

8.5.2 定性分析

8.5.2.1 主要依据保留时间进行定性。以试样中相应峰的保留时间和苯并(a)芘标样的保留时间相比较来定性。用作定性的保留时间窗口宽度以当天测定标样的实际保留时间变化为基准,用保留时间标准偏差的三倍计算设定窗口宽度。

8.5.2.2 辅助定性方法:可采用标准样品添加法(即在欲定性的样品中添加苯并(a)芘标样使峰高叠加的方法),或可借助其它仪器(样品分离后收集组分送红外光谱、质谱、核磁共振波谱等进行权威性定性)帮助验证。

8.5.3 定量分析

8.5.3.1 色谱峰的测量

以峰的起点和终点的连线为峰底,以峰的最大值对时间轴作垂线,对应的时间即为保留时间,峰顶至峰底间的线段即为峰高。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高峰宽。峰与峰底之间的面积为峰面积,等于峰高乘半高峰宽。在使用色谱数据处理器或其它积分仪时,峰面积值及峰高值可在记录纸上打印出来。

8.5.3.2 单点比较法定量

使用单点比较法进行定量分析时,应符合以下条件:标准样品和被测样品要同时进行分析,进样体积相同;被测样品的响应值应与标准样品的响应值接近;一个样品连续进样三次,测定值的相对偏差小于 5%,取测定平均值。结果按下式计算:

$$X = \frac{K \times h \times V_1}{Q \times V_{nd}} \times 1000$$

或

$$X = \frac{h \times Q_s \times c_s \times V_1}{h_s \times Q \times V_{nd}} \times 1000$$

式中: X ——固定源排气中苯并(a)芘的平均浓度, ng/m^3 ;

K ——标样中苯并(a)芘进样量对其峰高(或峰面积)的比值, ng/cm 或 ng/cm^2 ;

h ——被测试样中的苯并(a)芘峰高或峰面积, cm 或 cm^2 ;

h_s ——标准样品中苯并(a)芘峰高或峰面积, cm 或 cm^2 ;

c_s ——苯并(a)芘标准样品的浓度, $\text{ng}/\mu\text{l}$;

Q_s ——苯并(a)芘标准样品进样体积, μl ;

Q ——被测试样定容后进样体积, μl ;

V_1 ——被测试样最后定容体积, ml ;

V_{nd} ——换算成标准状态下的气体采样体积, m^3 。

8.5.3.3 校准曲线法定量

从所测得的未知样品中苯并(a)芘峰高 h (cm 或峰面积 cm^2), 直接从校准曲线上查得苯并(a)芘的量 m (ng) 或由回归方程式计算得出苯并(a)芘的量 m (ng), 再按下式计算有组织排气中苯并(a)芘的浓度 X (ng/m^3):

$$X = \frac{m \times V_1}{Q \times V_{nd}} \times 1000$$

式中: X 、 Q 、 V_1 、 V_{nd} 的意义同上(8.5.3.2)

m : 进样未知样品的苯并(a)芘的量, ng 。

9 结果的表示

9.1 定性结果: 依据 8.5.2 节中的分析确定样品中是否含有苯并(a)芘。

9.2 定量结果

9.2.1 含量的表示方法: 按 8.5.3.2 节中的公式计算出的结果为某一样品所代表的有组织排放气体中苯并(a)芘的含量, 以 ng/m^3 或换算成 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示。

9.2.2 “排放浓度”的计算

按 GB 16157—1996 中 11.1.2 或 11.1.4 计算苯并(a)芘有组织排放的“排放浓度”。

9.2.3 “排放速率(kg/h)”的计算

按 GB 16157—1996 中 11.4 计算苯并(a)芘有组织排放的“排放速率”, 以 (kg/h) 表示。

10 精密度和准确度

10.1 精密度: 由二个实验室分析苯并(a)芘含量为 $0.707 \text{ mg}/\text{L}$ 的统一样品, 结果为:

重复性标准偏差 0.0064 , 重复性相对标准偏差为 0.91% , 重复性为 0.029 。

再现性标准偏差 0.011 , 再现性相对标准偏差为 1.6% , 再现性为 0.032 。

10.2 准确度: 二个实验室对于统一样品进行不经过前处理的六次加标回收试验, 所得的加标回收率在 $96.9\% \sim 101\%$ 之间, 平均 98.5% ; 对于实际样品进行六次全程加标回收测定, 所得的加标回收率在 $71.3\% \sim 91.3\%$ 之间, 平均 82.8% 。

11 说明

11.1 由于苯并(a)芘是多环芳烃中最危险的强致癌物之一, 因此操作时必须极其小心。不允许人体与苯并(a)芘(包括多环芳烃的)固体物质、溶剂萃取物及标准品接触。苯并(a)芘(多环芳烃)可随溶剂一起挥发而粘附于具塞瓶子的外部, 因此处理与之有关的容器及实验操作过程必须使用抗溶剂的手套。被苯并(a)芘(多环芳烃)污染的容器可用紫外灯在 364 nm 紫外线照射下检查, 并置于铬酸洗液中浸泡 4 h 。标准溶液

应在有适当设备(如合适的毒气橱、防护衣服、防尘面罩等)的实验室中配制。对于用固体苯并(a)芘配制标准溶液,在没有合适的安全设备及尚未准确掌握使用技术之前,不能进行。

11.2 本实验所用的甲醇、环己烷、二氯甲烷及丙酮等均为易燃的有机溶剂,应在通风橱中操作。

11.3 本实验均应在避开直接阳光照射下进行。

11.4 实验废液不能随意丢弃,应集中回收在玻璃容器中,统一处理。

附加说明:

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由上海市环境监测中心负责起草。

本标准主要起草人:顾光华。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。