

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 647—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

Ambient air and stationary source emissions—Determination of gas and
particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons—High performance
liquid chromatography

2013-06-03 发布

2013-09-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公 告

2013 年 第 33 号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范环境监测工作，现批准《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》等五项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《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)；
- 二、《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)；
- 三、《水质 硝基苯类化合物的测定 液液萃取/固相萃取-气相色谱法》(HJ 648—2013)；
- 四、《土壤 可交换酸度的测定 氯化钾提取-滴定法》(HJ 649—2013)；
- 五、《土壤、沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释/高分辨气相色谱-低分辨质谱法》(HJ 650—2013)。

以上标准自 2013 年 9 月 1 日起实施，由中国环境出版社出版，标准内容可在环境保护部网站(<http://bz.mep.gov.cn>)查询。

自以上标准实施之日起，由原国家环境保护局批准、发布的下列国家环境保护标准废止，标准名称、编号如下：

《水质 硝基苯、硝基甲苯、硝基氯苯、二硝基甲苯的测定 气相色谱法》(GB 13194—91)
特此公告。

环境保护部
2013 年 6 月 3 日

目 次

前 言.....	iv
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	2
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	5
9 分析步骤.....	7
10 结果计算与表示.....	8
11 精密度和准确度.....	8
12 质量控制和质量保证.....	9
13 废物的处理.....	10
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....	11
附录 B（资料性附录） 用紫外和荧光检测器检测多环芳烃时对应的波长.....	12
附录 C（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	13
附录 D（资料性附录） 多环芳烃物理常数.....	14

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，规范环境空气和废气中多环芳烃的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气和废气中十六种多环芳烃的高效液相色谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B、附录 C 和附录 D 为资料性附录。

本标准由环境保护部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，环境保护部环境标准研究所。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、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和辽宁省环境科学研究院。

本标准由环境保护部于 2013 年 6 月 3 日批准。

本标准自 2013 年 9 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

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

警告：本方法所用的溶剂和试剂均具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，应尽量避免与这些化学品的直接接触。样品前处理过程应在通风橱中进行，所用试剂及分析后的样品需回收并进行安全处理。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气和废气中十六种多环芳烃的高效液相色谱法。

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。十六种多环芳烃（PAHs）包括：萘、蒽、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-c,d]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘。若通过验证本标准也适用于其他多环芳烃的测定。

当以 100 L/min 采集环境空气 24 h 时，方法的检出限为 0.04~0.26 ng/m³，测定下限为 0.16~1.04 ng/m³；当采集固定源废气 1 m³ 时，方法的检出限为 0.01~0.04 μg/m³，测定下限为 0.04~0.16 μg/m³。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 48 烟尘采样器技术条件

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ/T 93 PM₁₀ 采样器技术要求及检测方法

HJ/T 365 危险废物焚烧（含医疗废物）处置设施二噁英排放监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

全程序空白 whole program blank

将密封保存的采样筒和玻璃纤维滤膜/筒带到采样现场，采样时暴露在采样现场但不经过采样，采样后随样品运回实验室，按与样品相同的操作步骤进行处理和测定，用于检查从样品采集到分析全过程是否受到污染。

3.2

运输空白 trip blank

将密封保存的采样筒和玻璃纤维滤膜/筒带到采样现场，采样时不开封，采样后随样品运回实验室，按与样品相同的操作步骤进行处理和测定，用于检查样品运输过程是否受到污染。

3.3

替代物 surrogate standards

指样品中不含有,但其物理化学性质与待测物相似的物质。一般在样品提取或采样前加入,通过回收率可以评价样品前处理或采样过程对分析结果的影响。

3.4

采样效率 sampling efficiency

指采样器捕集并保留多环芳烃的能力。将一定量的多环芳烃加到采样滤膜上,按与样品相同的操作条件抽空气,测定采样介质对多环芳烃的保留能力。

3.5

动态采样效率 dynamic retention efficiency

将一定量多环芳烃加到采样吸附柱表面,按与样品相同的操作条件抽空气,测定采样介质保留多环芳烃的能力。

4 方法原理

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、硅胶柱或弗罗里硅土柱等方式净化后,用具有荧光/紫外检测器的高效液相色谱仪分离检测。

5 干扰和消除

样品采集、贮存和处理过程中受热、臭氧、氮氧化物、紫外光都会引起多环芳烃的降解,需要密闭、低温、避光保存。

6 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂和蒸馏水。

6.1 乙腈(CH_3CN):液相色谱纯。

6.2 甲醇(CH_3OH):液相色谱纯。

6.3 二氯甲烷(CH_2Cl_2):色谱纯。

6.4 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。

6.5 乙醚($\text{C}_2\text{H}_5\text{O C}_2\text{H}_5$):色谱纯。

6.6 丙酮($\text{CH}_3\text{CO CH}_3$):色谱纯。

6.7 无水硫酸钠(Na_2SO_4):在马弗炉中于450℃下烘烤2 h,冷却后,贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

6.8 标准溶液

6.8.1 多环芳烃标准贮备液: $\rho=200\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

直接购买市售有证标准溶液,包括萘、蒽、芘、苝、菲、蒽、荧蒽、芘、蒎、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-c,d]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘。

6.8.2 多环芳烃标准使用液: $\rho=20.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

量取1.0 ml多环芳烃标准贮备液(6.8.1)于10 ml容量瓶中,用乙腈(6.1)稀释至刻度,混匀。

6.9 十氟联苯标准贮备液: $\rho=1\text{ }000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

替代物,亦可采用其他类似物。可直接购买市售有证标准溶液,或用标准物质配制。

6.10 十氟联苯标准使用液: $\rho=40.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

量取 1.0 ml 十氟联苯标准贮备溶液 (6.9) 于 25 ml 容量瓶中, 用乙腈稀释至刻度, 混匀。

注 1: 所有标准溶液 (6.8、6.9、6.10) 均转移至具有聚四氟乙烯衬垫的螺口玻璃瓶内, 4℃ 以下避光冷藏。

6.11 样品提取液: (1+9) (V/V) 乙醚/正己烷混合溶液。

6.12 洗脱液

6.12.1 层析柱洗脱液: 2+3 (V/V) 二氯甲烷/正己烷混合溶液。

6.12.2 固相柱洗脱液: 1+1 (V/V) 二氯甲烷/正己烷混合溶液。

6.13 颗粒物采样材料

6.13.1 超细玻璃 (或石英) 纤维滤膜: 根据采样流量选择其他规格的滤膜。滤膜对 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 标准粒子的截留效率不低于 99%, 在气流速度为 0.45 m/s 时, 单张滤膜阻力不大于 3.5 kPa。在此气流速度下, 抽取经高效过滤器净化的空气 5 h, 每平方厘米的失重不大于 0.012 mg。使用前保存于滤膜盒中, 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不受折状态。

6.13.2 玻璃 (或石英) 纤维滤膜的处理方法: 用铝箔将滤膜包好, 并留有开口, 放入马弗炉中 400℃ 下加热 5 h, 并注意滤膜不能有折痕。处理好的滤膜用铝箔包好密封保存。从每批处理的滤膜中抽样进行多环芳烃类空白实验。

6.13.3 超细玻璃纤维滤筒或石英滤筒: 对 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 标准粒子的截留效率不低于 99.9%。使用前在马弗炉中于 600℃ 加热 6 h 以上, 冷却, 密封保存, 保证滤筒没有折痕。

6.14 吸附树脂: XAD-2 树脂, 苯乙烯-二乙烯基苯聚合物。

XAD-2 大孔树脂的处理方法: 使用前用二氯甲烷 (6.3) 回流提取 16 h 后, 更换二氯甲烷继续回流提取 16 h, 再用 1+9 (V/V) 乙醚/正己烷混合溶液 (6.11) 回流提取 16 h, 然后放置在通风橱中将溶剂挥干 (或采用 50℃ 真空干燥 8 h)。贮存于干净广口玻璃瓶中密封保存。

6.15 聚氨基甲酸酯泡沫 (PUF): 聚醚型, 密度为 $22\sim 25\text{ mg/cm}^3$, 切割成长 $10\sim 20\text{ mm}$ 的圆柱形 (直径根据玻璃采样筒的规格确定)。

PUF 的处理方法: 首次使用前用蒸馏水清洗, 沥干水分, 用丙酮 (6.6) 置换水分、清洗 3 次, 依次用丙酮回流提取 16 h, 1+9 的乙醚/正己烷混合溶液回流提取 16 h, 更换新的乙醚/正己烷混合溶液回流 2~3 次, 每次回流提取 16 h。然后取出, 将溶剂挥干 (或氮气吹干, 也可采用 50℃ 真空干燥 8 h)。用铝箔包好放于合适的容器内密封保存。必要时, 用丙酮使 PUF 回型, 再挥干溶剂。可购买市售经预处理的 PUF。

亦可使用快速溶剂萃取 (ASE)、自动索氏提取等其他方式进行预处理。

注 2: 净化后, 使用量 PUF、XAD-2 树脂和玻璃纤维滤膜 (或滤筒) 空白中萘、菲 $< 50\text{ ng}$, 其他多环芳烃 $< 10\text{ ng}$ 。

6.16 硅胶, 层析用, 100~200 目。使用前, 放在浅盘中 130℃ 烘烤活化 16 h, 在干燥器中冷却后, 装入玻璃瓶中备用。必要时, 活化前使用二氯甲烷浸洗硅胶。

6.17 硅胶柱: 1 000 mg/6.0 ml, 或根据杂质含量选择适宜容量的商业化硅胶小柱。

6.18 弗罗里硅土柱: 1 000 mg/6.0 ml, 或根据杂质含量选择适宜容量的商业化弗罗里硅土柱。

6.19 玻璃棉: 使用前用二氯甲烷浸洗, 挥去溶剂, 密封保存。

6.20 氮气, 纯度 $\geq 99.999\%$, 用于样品的干燥浓缩。

7 仪器和设备

7.1 液相色谱仪 (HPLC): 具有可调波长紫外检测器或荧光检测器和梯度洗脱功能。

7.2 色谱柱: C_{18} 柱, $4.60\text{ mm}\times 250\text{ mm}$, 填料粒径为 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 的反相色谱柱或其他性能相近的色谱柱。

7.3 环境空气采样设备

采样装置由采样头、采样泵和流量计组成。

7.3.1 采样泵：具有自动累计流量，自动定时，断电再启功能。正常采样情况下，大流量采样器负载可以达到 225 L/min 以上，中流量采样器负载可以达到 100 L/min 以上。能够将环境空气抽吸到玻璃纤维滤膜及其后面的吸附材料（包括聚氨酯泡沫+XAD-2 树脂+聚氨酯泡沫）上，在连续采样 24 h 至少能够采集到 144 m³ 的空气样品。

7.3.2 采样头：由滤膜夹和吸附剂套筒两部分组成，详见图 1。采样头配备不同的切割器可采集 TSP、PM₁₀ 或 PM_{2.5} 颗粒物。

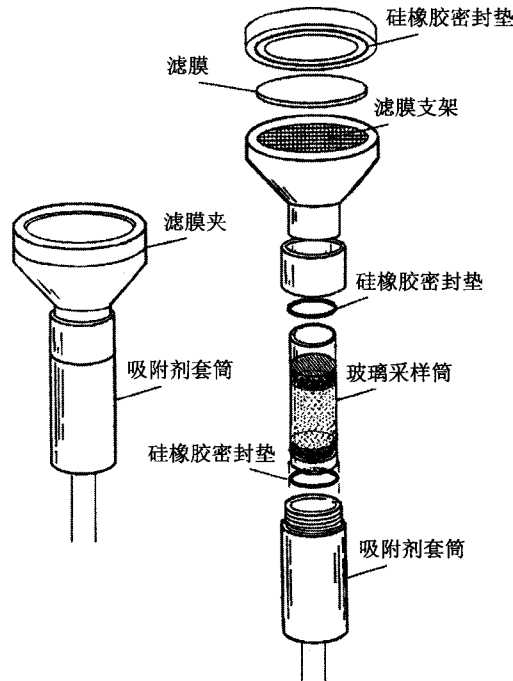


图 1 采样头示意图

7.3.2.1 滤膜夹包括滤膜固定架、滤膜和不锈钢筛网。滤膜固定架由金属材料制成，并能够通过一个不锈钢筛网支撑架固定玻璃（或石英）纤维滤膜。

7.3.2.2 吸附剂套筒外筒由聚四氟乙烯或不锈钢材料制成，内部装有玻璃采样筒。

7.3.2.3 玻璃采样筒：底部用不锈钢网或 1G 玻璃砂芯板支撑。采样筒内上下两层为厚度至少为 1 cm 的 PUF (6.15)，中间装有高度为 5 cm 左右的 XAD-2 大孔树脂 (6.14)。玻璃采样筒密封固定在滤膜架和采样泵之间。采样时装入采样头上的吸附剂套筒中，其进气口与滤膜固定架连接，出气口与采样泵连接。采样后采样筒可直接放入索氏提取器中回流提取。采样前、后将采样筒用铝箔纸包好，放于采样筒盒内，保证玻璃采样筒及其里面的吸附剂在采样前、后不受沾污。

7.3.3 流量计：可设定流量不低于 100 L/min，采样前用标准流量计对采样流量进行校准。

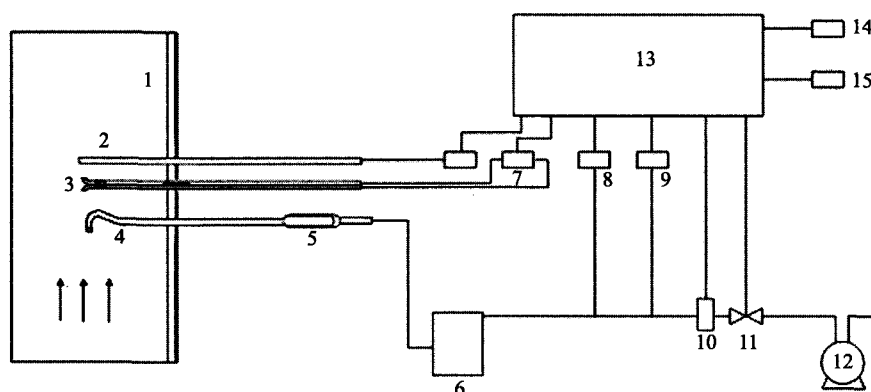
7.4 固定污染源排气采样设备

同时采集气相和颗粒物中多环芳烃可选用 HJ/T 365 中推荐的仪器，其构成包括采样管、滤筒、气相吸附单元、冷凝装置、流量计量和控制装置等部分，见图 2。

仅采集固定污染源排气颗粒物中的多环芳烃，可以采用符合 HJ/T 48 的烟尘采样器。

7.4.1 滤筒（或滤膜）托架：滤筒（或滤膜）托架用硼硅酸盐玻璃或石英玻璃制成，尺寸要与滤筒（或滤膜）相匹配，应便于滤筒（或滤膜）的取放，接口处密封良好。

7.4.2 带有冷凝装置的气相吸附单元：冷凝装置用于分离、贮存废气中冷凝下来的水，贮存冷凝水容器的容积应不小于 1 L。气相吸附单元一般是内径为 30~50 mm、长 70~200 mm、容量 100~150 ml 的玻璃管，可装填 20~40 g XAD-2 和 PUF 的吸附柱。



1—烟道；2—热电偶或热电阻温度计；3—皮托管；4—采样管；5—滤筒（或滤膜）；6—带有冷凝装置的气相吸附单元；7—微压传感器；8—压力传感器；9—温度传感器；10—流量传感器；11—流量调节装置；12—采样泵；13—微处理系统；14—微型打印机或接口；15—显示器

图2 废气多环芳烃类采样装置示意图

7.4.3 流量计量和控制装置：用于指示和控制采样流量的装置，能够在线监测动压、静压、计前温度、计前压力、流量等参数。流量计应具有自动进行温度和压力校正的累积流量计，采样流量在采样前应使用标准流量计进行校准。

7.4.4 采样泵：泵的空载抽气流量应不少于 6 L/min，当采样系统负载阻力为 20 kPa 时，流量应不低于 30 L/min。

7.5 索氏提取器：2 000 ml 的 1~2 个，用于吸附剂的净化；500 ml 或 1 000 ml 的若干个，用于提取样品。亦可采用其他性能相当的提取装置。

7.6 恒温水浴：控制温度精度在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

7.7 浓缩装置：旋转蒸发装置或 K-D 浓缩器、有机样品浓缩仪等性能相当的设备。

7.8 固相萃取净化装置。

7.9 玻璃层析柱：长 350 mm，内径 20 mm，底部具 PTFE 活塞的玻璃柱。

7.10 微量注射器：10 μl 、50 μl 、100 μl 、250 μl 。

7.11 气密性注射器：500 μl 、1 000 μl 。

7.12 一般实验室常用仪器。

8 样品

8.1 样品采集

五环以上的多环芳烃主要存在于颗粒物上，可用玻璃（或石英）纤维滤膜/滤筒采集；二环、三环多环芳烃主要存在于气相，可以穿过玻璃（或石英）纤维滤膜/滤筒，可用 XAD-2 树脂和聚氨酯泡沫（PUF）采集；四环多环芳烃在两相同时存在，必须用玻璃（或石英）纤维滤膜/筒、树脂和聚氨酯泡沫采集样品。

8.1.1 环境空气样品的采集

现场采样前要对采样器的流量进行校正，依次安装好滤膜夹、吸附剂套筒，连接于采样器，调节采样流量，开始采样。采样结束后打开采样头上的滤膜夹，用镊子轻轻取下滤膜，采样面向里对折，从吸附剂套筒中取出采样筒，与对折的滤膜一同用铝箔纸包好，放入原来的盒中密封。采样后进行流量校正。

8.1.2 固定源排气的样品采集

安装好滤筒(6.13.3)和带有冷凝装置的气相吸附单元(7.4.2),连接好仪器,采样管由采样孔插入烟道,使采样嘴置于测点上,正对气流,开动采样泵,调整采样嘴吸气速度与测点处气流速度相等(其相对误差控制在10%内),每隔60 min对等速采样流量作必要的调整,若滤筒阻力增大至无法保持等速采样,更换新的滤筒后继续采样。达到所需采样量后,迅速抽出采样管,同时停止采样泵,记录起止时间或采样体积等参数。

只采集固定源排气中颗粒物时,按照固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法(GB/T 16157)进行采样。

8.2 样品的保存

样品采集后应避光于4℃以下冷藏,7 d内提取完毕;或-15℃以下保存,30 d内完成提取。

8.3 样品前处理

8.3.1 提取

将玻璃纤维滤膜(或滤筒)、装有树脂和PUF的玻璃采样筒放入索氏提取器中,在PUF上加上0.1 ml十氟联苯溶液(6.10),加入适量1+9(V/V)乙醚/正己烷提取液(6.11),以每小时回流不少于4次的速度提取16 h。回流完毕,冷却至室温,取出底瓶,清洗提取器及接口处,将清洗液一并转移入底瓶,于提取液中加入无水硫酸钠(6.7)至硫酸钠颗粒可自由流动,放置30 min,脱水干燥。

固定源排气的冷凝水转移到分液漏斗中,用正己烷(6.4)冲洗冷凝水收集瓶,一并转移到分液漏斗中,加入正己烷或二氯甲烷(6.3)萃取,萃取液与上述底瓶内提取液合并。

注3:只要能达到本标准规定质量控制要求,亦可采用其他样品提取方式。自动索氏提取采用上述提取液(6.11)

回流提取40个循环;快速溶剂萃取参考条件:温度100℃,压力1500~2000 psi(1 psi=1 lb/in²(磅/英寸²)=6.89 kPa),静态萃取时间5 min,淋洗体积60%池体积,氮气吹扫60 s,静态萃取次数2次。

8.3.2 浓缩

将提取液转移至浓缩瓶中,用浓缩装置(7.7)温度控制在45℃以下浓缩至1 ml,如需净化,加入5~10 ml正己烷,重复此浓缩过程3次,将溶剂完全转换为正己烷,最后浓缩至1 ml,待净化。如不需净化,浓缩至0.5~1.0 ml,加入3 ml乙腈,再浓缩至1 ml以下,将溶剂完全转换为乙腈,最后准确定容到1.0 ml待测。制备的样品在4℃以下冷藏保存,30 d内完成分析。

8.3.3 净化

8.3.3.1 硅胶层析柱净化

玻璃层析柱(7.9)依次填入玻璃棉,以二氯甲烷为溶剂湿法填充10 g硅胶(6.16),最后填1~2 cm高无水硫酸钠。柱子装好后用20~40 ml二氯甲烷冲洗层析柱2次,确保液面保持在硫酸钠表面以上,不能流干,再用40 ml正己烷冲洗层析柱,关闭活塞。将浓缩后的样品提取溶液转移到柱内,用约3 ml正己烷清洗装样品的浓缩瓶,并转移到层析柱内,弃去流出液。用25 ml正己烷洗脱层析柱,弃去流出液。再用30 ml二氯甲烷/正己烷淋洗液(6.12.1)洗脱层析柱,以2~5 ml/min流速接收流出液。洗脱液转移至浓缩瓶中,浓缩至0.5~1.0 ml,加入3 ml乙腈,再浓缩至1 ml以下,将溶剂完全转换为乙腈,最后准确定容到1.0 ml待测。制备的样品在4℃以下冷藏保存,30 d内完成分析。

8.3.3.2 硅胶或弗罗里硅土固相萃取柱净化

用1 g硅胶柱(6.17)或弗罗里硅土柱(6.18)作为净化柱,将其固定在固相萃取净化装置(7.8)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,弃去流出液。在溶剂流干之前,将浓缩后的样品提取液加入到柱内,再用约3 ml正己烷分3次洗涤装样品的浓缩瓶,将洗涤液一并加到柱上,用10 ml二氯甲烷/正己烷洗脱液(6.12.2)洗涤吸附有样品的净化柱,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,继续接收洗脱液至完全流出。浓缩至 0.5~1.0 ml,加入 3 ml 乙腈,再浓缩至 1 ml 以下,最后准确定容到 1.0 ml 待测。制备的样品在 4℃ 以下冷藏保存,30 d 内完成分析。

注 4: 净化过程中柱内液体不能流干。

注 5: 只要能达到本标准规定质量控制要求,亦可采用其他样品净化方式。

9 分析步骤

9.1 参考色谱条件

梯度洗脱程序: 65%乙腈+35%水,保持 27 min; 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: 1.2 ml/min。

柱温: 30℃

推荐紫外检测器的波长: 254 nm、220 nm、230 nm 和 290 nm。

推荐荧光检测器的波长: 采取多波长编程程序,详见附录 B。

十六种多环芳烃在紫外检测器上对应的最大吸收波长及在荧光检测器特定的条件下最佳的激发和发射波长见附录 B。

9.2 标准曲线的绘制

9.2.1 标准系列的制备: 取一定量多环芳烃标准使用液(6.8.2)和十氟联苯标准使用液(6.10)于乙腈中,制备至少 5 个浓度点的标准系列,多环芳烃质量浓度分别为 0.1 µg/ml、0.5 µg/ml、1.0 µg/ml、5.0 µg/ml、10.0 µg/ml,贮存在棕色小瓶中,于冷暗处存放。

9.2.2 标准曲线: 通过自动进样器或样品定量环分别移取 5 种浓度的标准使用液 10 µl,注入液相色谱,得到各不同浓度的多环芳烃的色谱图。以峰高或峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。标准曲线的相关系数 ≥ 0.999 ,否则重新绘制标准曲线。

9.2.3 标准样品的色谱图

图 3 和图 4 为在本标准规定的色谱条件下,两种不同检测器串联的十六种多环芳烃标准色谱图。

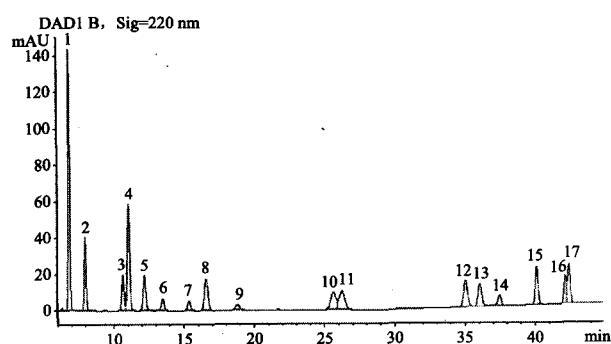


图 3 16 种多环芳烃标样的紫外谱图

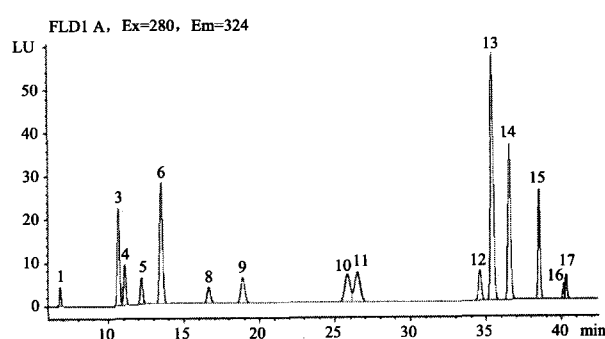


图 4 16 种多环芳烃标样的荧光谱图

1—萘; 2—芴烯; 3—蒽; 4—芘; 5—菲; 6—蒽; 7—十氟联苯; 8—荧蒽; 9—芘; 10—蒽; 11—苯并[a]蒽; 12—苯并[b]荧蒽; 13—苯并[k]荧蒽; 14—苯并[a]芘; 15—二苯并[a,h]蒽; 16—苯并[g,h,i]芘; 17—茚并[1,2,3-c,d]芘

9.2.4 标准曲线核查: 每个工作日应测定曲线中间点溶液,来检验标准曲线。

9.3 样品的测定

取 10 μl 待测样品注入高效液相色谱仪中。记录色谱峰的保留时间和峰高（或峰面积）。

9.4 空白试验

在分析样品的同时，应做空白试验，按与样品测定相同步骤分析，检查分析过程中是否有污染。

10 结果计算与表示

10.1 按式（1）计算标准状态（0℃，101.325 kPa）下的采样体积（ V_s ）。

$$V_s = V_m \times \frac{P_A}{101.325} \times \frac{273}{273 + t_A} \quad (1)$$

式中： V_s ——0℃，101.325 kPa 标准状况下的采样总体积， m^3 ；

V_m ——在测定温度、压力下的样品总体积， m^3 ；

P_A ——采样时环境的大气压，kPa；

t_A ——采样时环境温度，℃。

10.2 按式（2）计算样品中多环芳烃的质量浓度。

$$\rho = \frac{\rho_i \times V \times \text{DF}}{V_s} \quad (2)$$

式中： ρ ——样品中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ_i ——从标准曲线得到目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

V ——样品的浓缩体积， ml ；

V_s ——标准状况下的采样总体积， m^3 ；

DF——稀释因子（目标化合物的浓度超出曲线，进行稀释）。

10.3 结果表示

10.3.1 环境空气样品

采用式（2）计算环境空气样品时，将结果乘以 1 000，单位转换为 ng/m^3 。当环境空气样品大于等于 1.00 ng/m^3 时，结果保留三位有效数字；小于 1.00 ng/m^3 时，结果保留至小数点后二位。

10.3.2 固定源废气样品

当固定源废气样品大于等于 1.00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留三位有效数字；小于 1.00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留至小数点后两位。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

5 个实验室对含多环芳烃含量为 0.05 μg 和 5.0 μg 的统一样品进行了测定：

实验室内相对标准偏差分别为 2.2%~11.7%，0.8%~3.9%；

实验室间相对标准偏差分别为 6.5%~16.1%，2.2%~8.1%；

重复性限为 0.007~0.02 μg ，0.15~0.36 μg ；

再现性限为 0.01~0.03 μg ，0.32~0.87 μg 。

11.2 准确度

5 个实验室分别对空白样品进行了加标分析测定, 加标量分别为 2.0 μg 和 5.0 μg , 加标回收率分别为 62.5%~104%和 63.6%~104%。5 个实验室分别对实际样品进行了加标分析测定, 加标量为 2.0 μg , 加标回收率为 59.2%~105%。

精密度和准确度结果详见附录 C。

12 质量控制和质量保证

12.1 采样效率的评价及要求

如果环境空气采样体积超过 350 m^3 , 采样前要测定采样效率 (E_s), 或利用动态保留效率 (E_r) 评价采样效率。采样效率和动态保留效率一般在 75%~125% (除了萘、蒽烯, 效率更低), 至少应达到 50%~150%。动态保留效率一般等于或低于采样效率。

12.1.1 采样效率 (E_s)

在与采样现场基本一致的温度、空气洁净的空间, 将预计实际浓度 3~10 倍的多环芳烃标准溶液加到滤膜上, 避光放置 1 h, 按与样品相同的操作条件抽空气, 分别测定滤膜和吸附剂中多环芳烃的量, 按式 (3) 计算采样效率,

$$E_s = \frac{W}{W_0 - W_R} \times 100 \quad (3)$$

式中: W ——吸附剂上测得的多环芳烃量, μg ;

W_0 ——加到滤膜上的多环芳烃量, μg ;

W_R ——采样后保留在玻璃纤维滤膜上的多环芳烃量, μg 。

12.1.2 动态保留效率 (E_r)

动态保留效率测定方法与采样效率相似, 只是将多环芳烃标准溶液加到吸附介质表面 PUF 上, 避光放置 1 h, 按与样品相同的操作条件抽空气, 测定吸附剂中多环芳烃的含量, 按式 (4) 计算动态效率。

$$E_r = \frac{W}{W_0} \times 100 \quad (4)$$

12.2 标准曲线核查

标准曲线核查的浓度为曲线中间点。按式 (5) 计算 ρ_c 与初始校准曲线 ρ_i 的相对偏差 (RD):

$$\text{RD} = \frac{\rho_c - \rho_i}{\rho_i} \times 100\% \quad (5)$$

式中: RD—— ρ_c 与校准点 ρ_i 的相对偏差, %;

ρ_i ——校准点的质量浓度 (例如 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$);

ρ_c ——测定的该校准点的质量浓度。

如果 $\text{RD} \leq \pm 10\%$, 则初始标准曲线仍能继续使用; 如果任何一个化合物的 $\text{RD} > \pm 10\%$, 应重新绘制新的标准曲线。

12.3 空白

12.3.1 采样筒空白: 每批大约 20 个采样筒和玻璃纤维滤膜或滤筒测定一个空白, 聚氨酯泡沫 PUF+XAD-2 树脂和玻璃纤维滤膜/筒空白中萘、菲 $< 50 \text{ ng}$, 其他多环芳烃 $< 10 \text{ ng}$ 。

12.3.2 每次采样至少带一个全程序空白和运输空白。空白结果控制与 12.3.1 一致。

12.3.3 每批试剂均应分析试剂空白。即用使用量溶剂进行浓缩测定。所有试剂空白测试结果应低于方法检出限。

12.3.4 每批样品至少带一个实验室空白, 空白实验结果控制与 12.3.1 一致。

HJ 647—2013

12.4 空白加标：各组分的回收率一般控制在 75%~125%（萘、蒽除外），但不得超出 50%~150% 范围。

12.5 替代物：十氟联苯回收率控制范围在 50%~125%之间。

13 废物的处理

实验室应遵守各级管理部门的废物管理法律规定，避免废物排放对周边环境的污染。含多环芳烃的废液统一收集，送交有相关资质的部门进行处理。

附 录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

附表 A.1 和附表 A.2 是环境空气以 100 L/min 采集空气样品 24 h 计, 固定源废气以等速采样采集样品 1 m³ 计, 测得的方法检出限和测定下限。

附表 A.1 使用紫外检测器时的方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	检出限			测定下限		
		μg/1.0 ml	环境空气/ (ng/m ³)	废气/ (μg/m ³)	μg/1.0 ml	环境空气/ (ng/m ³)	废气/ (μg/m ³)
1	苯	0.038	0.26	0.04	0.16	1.04	0.16
2	萘	0.018	0.13	0.02	0.08	0.52	0.08
3	苊	0.019	0.13	0.02	0.08	0.52	0.08
4	二氢萘	0.019	0.13	0.02	0.08	0.52	0.08
5	菲	0.020	0.14	0.02	0.08	0.56	0.08
6	蒽	0.015	0.10	0.02	0.06	0.40	0.08
7	荧蒽	0.020	0.14	0.02	0.08	0.56	0.08
8	芘	0.015	0.10	0.02	0.06	0.40	0.08
9	蒾	0.015	0.10	0.02	0.06	0.40	0.08
10	苯并[a]蒽	0.017	0.12	0.02	0.07	0.48	0.08
11	苯并[b]荧蒽	0.020	0.14	0.02	0.08	0.56	0.08
12	苯并[k]荧蒽	0.017	0.12	0.02	0.07	0.48	0.08
13	苯并[a]芘	0.020	0.14	0.02	0.08	0.56	0.08
14	二苯并[a,h]蒽	0.010	0.07	0.01	0.04	0.28	0.04
15	苯并[g,h,i]花	0.019	0.13	0.02	0.08	0.52	0.08
16	茚并[1,2,3-c,d]芘	0.018	0.13	0.02	0.08	0.52	0.08

附表 A.2 使用荧光检测器时的方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	检出限			测定下限		
		μg/1.0 ml	环境空气/ (ng/m ³)	废气/ (μg/m ³)	μg/1.0 ml	环境空气/ (ng/m ³)	废气/ μg/m ³
1	苯	0.037	0.26	0.04	0.15	1.04	0.16
3	苊	0.009	0.06	0.01	0.04	0.24	0.04
4	萘	0.015	0.10	0.02	0.06	0.40	0.08
5	菲	0.017	0.12	0.02	0.07	0.48	0.08
6	蒽	0.010	0.07	0.01	0.04	0.28	0.04
7	荧蒽	0.015	0.10	0.02	0.06	0.40	0.08
8	芘	0.008	0.06	0.01	0.04	0.24	0.04
9	蒾	0.010	0.07	0.01	0.04	0.28	0.04
10	苯并[a]蒽	0.007	0.05	0.01	0.03	0.20	0.04
11	苯并[b]荧蒽	0.009	0.06	0.01	0.04	0.24	0.04
12	苯并[k]荧蒽	0.006	0.04	0.01	0.03	0.16	0.04
13	苯并[a]芘	0.007	0.05	0.01	0.03	0.20	0.04
14	二苯并[a,h]蒽	0.007	0.05	0.01	0.03	0.20	0.04
15	苯并[g,h,i]花	0.013	0.09	0.02	0.06	0.36	0.08
16	茚并[1,2,3-c,d]芘	0.010	0.07	0.01	0.04	0.28	0.04

附 录 B
(资料性附录)

用紫外和荧光检测器检测多环芳烃时对应的波长

附表 B.1 为用紫外检测器检测多环芳烃时目标化合物对应的波长。

附表 B.1 用紫外检测器检测多环芳烃时对应的波长

单位: nm

序号	组分名称	最大紫外吸收波长	推荐紫外吸收波长
1	萘	220	220
2	苊烯	229	230
3	芴	261	254
4	苊	229	230
5	菲	251	254
6	蒽	252	254
7	荧蒽	236	230
8	芘	240	230
9	蒾	267	254
10	苯并[a]蒽	287	290
11	苯并[b]荧蒽	256	254
12	苯并[k]荧蒽	307、240	290
13	苯并[a]芘	296	290
14	二苯并[a,h]蒽	297	290
15	苯并[g,h,i]花	210	220
16	茚并[1,2,3-c,d]芘	250	254

附表 B.2 为用荧光检测器检测多环芳烃时目标化合物对应的激发波长和荧光波长。

附表 B.2 用荧光检测器检测多环芳烃时对应的波长

单位: nm

序号	组分名称	推荐激发波长 λ_{ex} /发射波长 λ_{em}	最佳激发波长 λ_{ex} /发射波长 λ_{em}
1	萘	280/324	280/334
2	苊烯	—	—
3	芴	280/324	268/308
4	苊	280/324	280/324
5	菲	254/350	292/366
6	蒽	254/400	253/402
7	荧蒽	290/460	360/460
8	芘	336/376	336/376
9	蒾	275/385	268/383
10	苯并[a]蒽	275/385	288/390
11	苯并[b]荧蒽	305/430	300/436
12	苯并[k]荧蒽	305/430	308/414
13	苯并[a]芘	305/430	296/408
14	二苯并[a,h]蒽	305/430	297/398
15	苯并[g,h,i]花	305/430	300/410
16	茚并[1,2,3-c,d]芘	305/500	302/506

注：“—”表示荧光检测器不适用于苊烯的测定。

附 录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

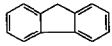
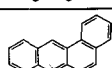
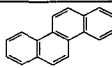
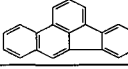
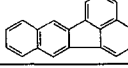
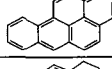
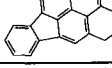
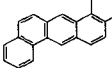
附表 C.1 中为方法的精密度和准确度。

附表 C.1 方法的精密度和准确度

组分名称	总平均值/ 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 r/ μg	再现性限 R/ μg	加标回收率 (加标量 2.0 μg) /%
萘	0.078	5.1~11.7	10.9	0.02	0.03	65.8±13.0
	3.50	2.0~3.0	8.1	0.25	0.82	
萘烯	0.054	4.2~8.8	8.9	0.01	0.02	74.9±9.4
	3.97	1.3~3.2	7.3	0.26	0.85	
芴	0.052	4.5~9.9	9.0	0.01	0.02	85.4±19.6
	4.25	0.9~3.7	7.1	0.26	0.87	
芘	0.051	2.5~9.3	11.2	0.009	0.23	85.9±22.4
	4.31	1.4~2.6	6.8	0.02	0.85	
菲	0.051	2.2~9.7	16.1	0.01	0.02	78.0±16.4
	4.20	1.2~3.7	4.9	0.25	0.62	
蒽	0.052	3.6~7.4	11.4	0.009	0.02	86.1±15.8
	4.41	1.2~2.1	6.6	0.22	0.84	
荧蒽	0.055	2.4~9.3	7.6	0.01	0.02	87.7±14.4
	4.49	1.0~1.8	4.7	0.18	0.62	
芘	0.053	4.8~9.4	6.5	0.01	0.013	90.8±10.0
	4.52	0.9~2.1	3.0	0.18	0.41	
屈	0.055	2.4~7.8	13.6	0.008	0.02	92.7±10.8
	4.64	0.8~1.6	3.7	0.15	0.50	
苯并[a]蒽	0.055	4.4~6.2	8.8	0.008	0.02	92.1±7.8
	4.83	0.8~2.3	3.0	0.19	0.44	
苯并[b]荧蒽	0.055	4.5~5.4	15.9	0.009	0.03	95.1±8.6
	4.94	0.9~2.7	2.2	0.21	0.36	
苯并[k]荧蒽	0.054	3.9~6.4	11.9	0.008	0.02	96.0±7.2
	4.97	1.2~3.9	3.1	0.34	0.53	
苯并[a]芘	0.054	2.3~7.3	11.3	0.008	0.02	87.2±9.6
	4.66	1.7~3.4	4.7	0.36	0.69	
二苯并[a,h]蒽	0.058	2.4~5.4	8.4	0.007	0.02	94.3±11.4
	4.95	1.1~2.7	2.9	0.25	0.47	
苯并[g,h,i]花	0.054	3.1~8.9	7.1	0.008	0.01	94.9±7.4
	4.94	1.0~2.1	2.5	0.20	0.39	
茚并[1,2,3-c,d]芘	0.056	3.2~9.4	11.1	0.009	0.02	94.5±9.2
	4.96	1.4~2.9	3.1	0.31	0.51	

附 录 D
(资料性附录)
多环芳烃物理常数

附表 D.1 多环芳烃物理常数一览表

序号	化合物名称	英文名称	化学 登记号	分子式	分子量	熔点/ ℃	沸点/ ℃	蒸气压/ kPa (25℃)	结构式
1	萘	Naphthalene	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128.18	80.2	218	1.1×10 ⁻²	
2	茚烯	Acenaphthylene	208-96-8	C ₁₂ H ₈	152.20	92~93	265~280	3.9×10 ⁻³	
3	茚	Acenaphthene	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	154.20	90~96	278~279	2.1×10 ⁻³	
4	芴	Fluorene	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	166.23	116~118	293~295	8.7×10 ⁻⁵	
5	菲	Phenanthrene	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	178.24	96~101	339~340	2.3×10 ⁻⁶	
6	蒽	Anthracene	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	178.24	216~219	340	3.6×10 ⁻⁶	
7	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	202.26	107~111	375~393	6.5×10 ⁻⁷	
8	芘	Pyrene	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	202.26	150~156	360~404	3.1×10 ⁻⁶	
9	苯并[a]蒽	Benzo[a]anthracene	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	228.30	157~167	435	1.5×10 ⁻⁸	
10	蒽	Chrysene	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	228.30	252~256	441~448	5.7×10 ⁻¹⁰	
11	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252.32	167~168	481	6.7×10 ⁻⁸	
12	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252.32	198~217	480~471	2.1×10 ⁻⁸	
13	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252.32	177~179	493~496	7.3×10 ⁻¹⁰	
14	茚并[1,2,3-c,d]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	276.34	162~163	—	10 ⁻¹¹	
15	二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	C ₂₂ H ₁₂	278.35	266~270	524	1.3×10 ⁻¹¹	
16	苯并[g,h,i]花	Benzo[g,h,i]perylene	191-24-2	C ₂₂ H ₁₄	276.34	275~278	525	1.3×10 ⁻¹¹	