

室内空气中可吸入颗粒物上苯并[a]芘的测定

陈卿卿, 陈枫泽

(浙江福立分析仪器股份有限公司, 浙江省温岭市 317500)

摘要: 采用二氯甲烷提取吸附在可吸入颗粒物上的苯并[a]芘, 经净化、浓缩、过滤后使用配备荧光检测器的高效液相色谱仪分离测定。根据保留时间定性, 外标法定量。苯并[a]芘的线性相关系数为 0.99989。

关键词: 室内空气; 颗粒物; 苯并[a]芘; 液相色谱仪

1 参考标准

参照《室内空气质量标准 室内空气中可吸入颗粒物上苯并[a]芘的测定》征求意见稿。

2 试剂和材料

2.1 试剂

2.1.1 苯并[a]芘标准溶液 ($\rho = 100 \mu\text{g/mL}$): 直接购买溶剂为乙腈的有证标准溶液

2.1.2 乙腈: 色谱纯

2.1.3 二氯甲烷: 色谱纯

2.1.4 正己烷: 色谱纯

2.1.5 二氯甲烷-正己烷混合溶液: 二氯甲烷+正己烷=(3+7), 现用现配

2.1.6 滤膜: 玻璃纤维滤膜 (或者使用石英滤膜)

2.1.7 硅胶固相萃取柱: 1g/6mL (或者根据杂质含量选择适宜的固相萃取柱)

2.1.8 具塞比色管: 10 mL 或者 15 mL

2.1.9 有机相针式过滤器: 0.45 μm , 聚四氟乙烯或尼龙滤膜

2.2 仪器设备

2.2.1 福立 LC5090 液相色谱仪 (HPLC): 具有梯度洗脱功能, 并配备荧光检测器

2.2.2 色谱柱: Sunniest C18 色谱柱 (4.6 mm \times 250 mm, 粒径为 5 μm) 或其他等效柱

2.2.3 马弗炉: 箱式电阻炉 (博泰)

2.2.4 水浴超声仪: 数控加热超声波清洗器 (声彦) SCD-5201B

2.2.5 涡旋仪

2.2.6 浓缩设备: 莱伯泰科平行浓缩仪 MultiVap-10。(或使用氮吹浓缩仪、旋转蒸发或 K-D 浓缩仪等性能相当的浓缩设备。)

2.2.7 固相萃取净化装置

2.2.8 微量注射器，10 μL 、100 μL

2.2.9 颗粒物采样器：浙江恒达粉尘采样器 ZC-QF

3 溶液配制

3.1 标准溶液配制

取一定量苯并[a]芘标准溶液(2.1.1)用乙腈逐级稀释至 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，现用现配，并以乙腈为溶液制备标准系列，浓度分别为 2.5 ng/mL 、5 ng/mL 、10 ng/mL 、20 ng/mL 、50 ng/mL 、100 ng/mL ，上机测定。

3.2 样品采集及保存

如采用玻璃纤维滤膜采样，需用铝箔纸将滤膜包好，并留有开口，放入马弗炉中 400 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 5 h，去除有机物及增加滤膜韧性。注意滤膜不能有折痕。石英滤膜不需要烘烤。

采样时，采样器入口距地面高度为 0.5 m ~ 1.5 m，距墙壁距离不小于 0.5 m，并避开污染源及通风口。

在测定日均浓度时，采用 10L/min 的流量，连续采样 20h。如采用间断采样方式，其次数不应少于 4 次，累积采样时间不应少于 20 h。

采样时，将已称量的滤膜用镊子放入洁净采样夹内的滤网上，滤膜毛面应朝进气方向。将滤膜牢固压紧至不漏气。采样结束后，用镊子取出，放入样品盒中保存。避光运输，运输过程温度过高（如超过 30 $^{\circ}\text{C}$ ）时，建议采取加冰袋等适当的降温措施。样品在 4 $^{\circ}\text{C}$ 密封避光保存时，需于 7 d 内完成苯并[a]芘提取；在 -15 $^{\circ}\text{C}$ 以下密封避光保存时，需于 30 d 内完成苯并[a]芘提取。

3.3 样品提取

将采样滤膜剪碎成 8 份后放入具塞比色管中，加入 5 mL 二氯甲烷，盖好盖后使用涡旋仪混合均匀，在水浴中超声 15 min 转移至浓缩装置中，重复提取步骤，共提取三次，合并提取液，待浓缩。超声时注意避光及控制温度（30 $^{\circ}\text{C}$ 以下）。

3.4 样品浓缩

如果样品不需要净化，将样品提取液用浓缩装置浓缩至近干（平行浓缩仪条件：35 $^{\circ}\text{C}$ ，2-3psi），用乙腈溶解，定容至 0.5 mL，用针式过滤器过滤到样品瓶中，进样并测定。

如果样品需要净化，将样品提取液用浓缩装置浓缩至 1 mL，待净化。

3.5 样品净化

将硅胶固相萃取柱固定于净化装置，先用 4 mL 二氯甲烷冲洗柱床，弃去流出液，然后用 10 mL 正己烷冲洗柱床，当正己烷充满柱床后关闭流速控制阀，浸润 5 min 后打开控制阀，当正己烷液面下降至稍高于柱床时，关闭控制阀并弃去流出液。将浓缩后的样品提取液转移至柱内，用 1 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶液洗涤样品瓶 2 次，将洗涤液一并转移至柱内，接收流出液，继续使用 8 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶液洗脱，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。将洗脱液按照 4.4 的方法浓缩至近干，用乙腈溶解，定容至 0.5 mL，转移至样品瓶中待测。

4 测定

4.1 典型谱图

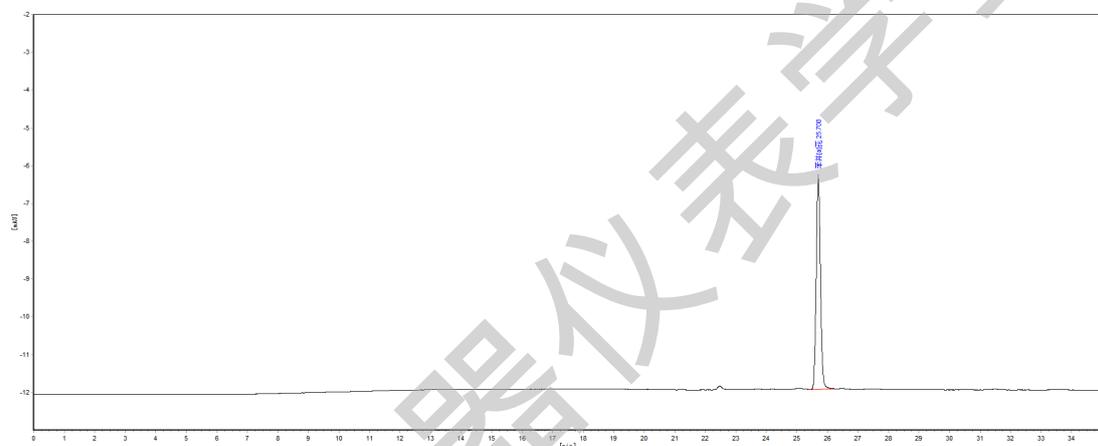
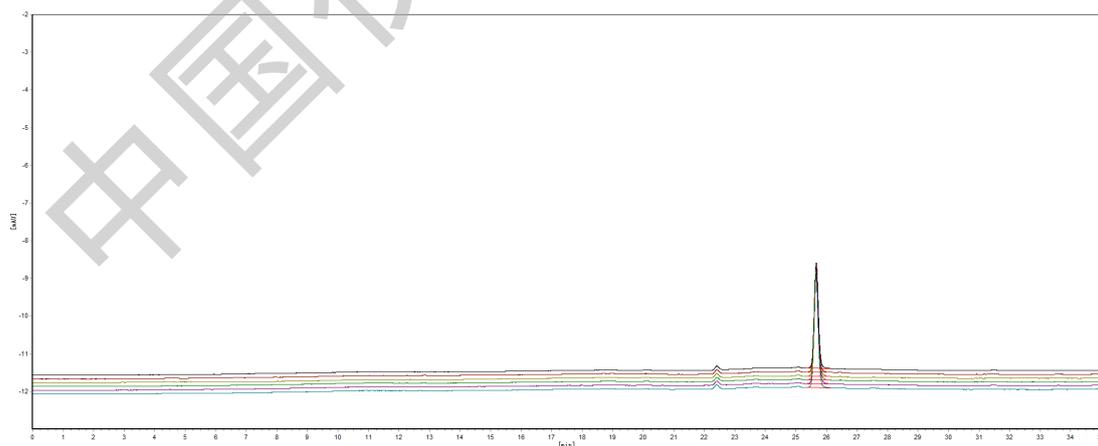


图 1 100ng/mL 苯并[a]芘标样谱图

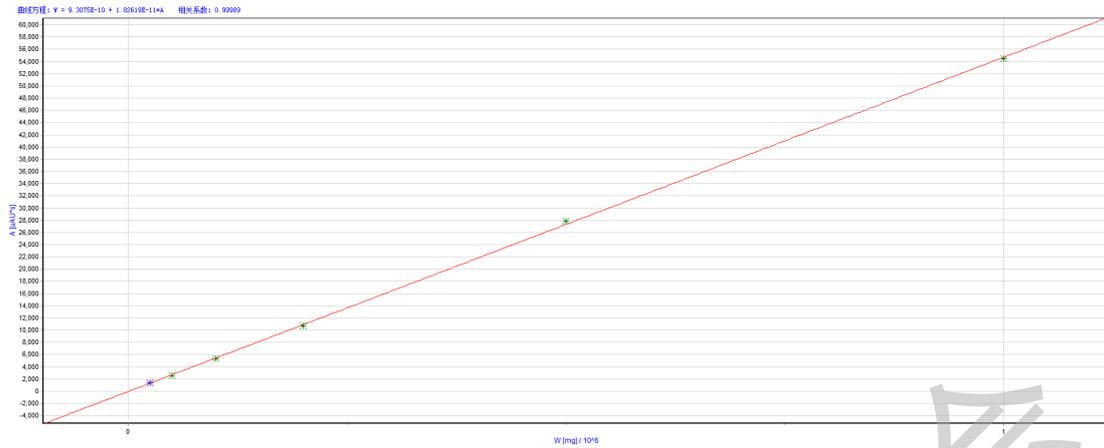
4.2 重复性实验



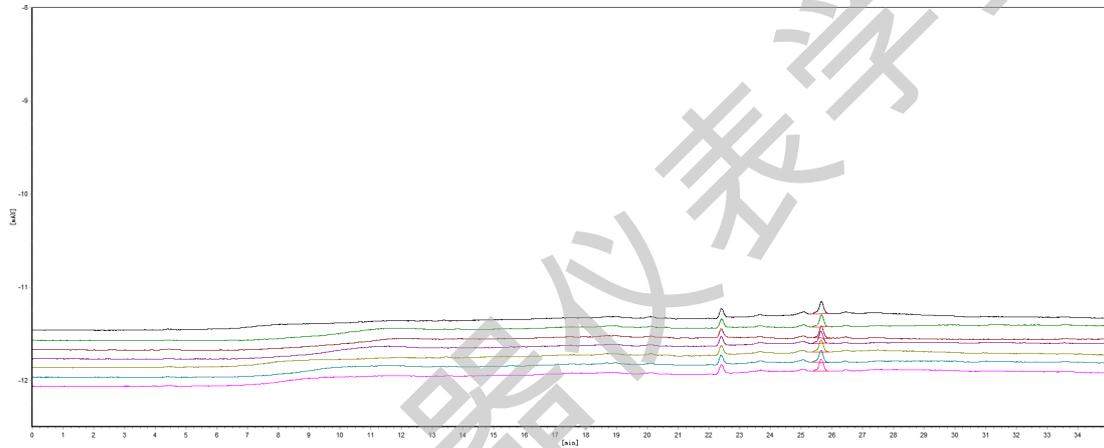
峰序	组分名	平均时间	时间RSD%	平均面积	面积RSD%	平均峰高	峰高RSD%	平均含量	含量RSD%	含量最小值	含量最大值	谱图数
1	苯并[a]芘	25.664	0.015	27955	1.388	2834	1.153	100.00000	0.000	100.00000	100.00000	6

图 2 50ng/mL 苯并[a]芘标样重复性谱图

4.3 标准曲线(相关系数: 0.99989)



4.4 检出限



峰序	组分名	平均时间	时间RSD%	平均面积	面积RSD%	平均峰高	峰高RSD%	平均含量	含量RSD%	含量最小值	含量最大值	谱图数
1	苯并[a]芘	25.650	0.022	1396	2.214	130	1.246	2.64166	2.136	2.55724	2.72009	7

图3 检出限 (2.5 ng/mL) 重复性谱图

以采集空气样品 12000L 计, 本方法的检出限、定量限如下表所示:

组分名	含量	检出限	定量限						
	[ng/mL]	[ng/m3]	[ng/m3]						
苯并[a]芘	2.31	2.56	2.63	2.61	2.69	2.72	2.68	0.036	0.144

4.5 空白滤纸谱图

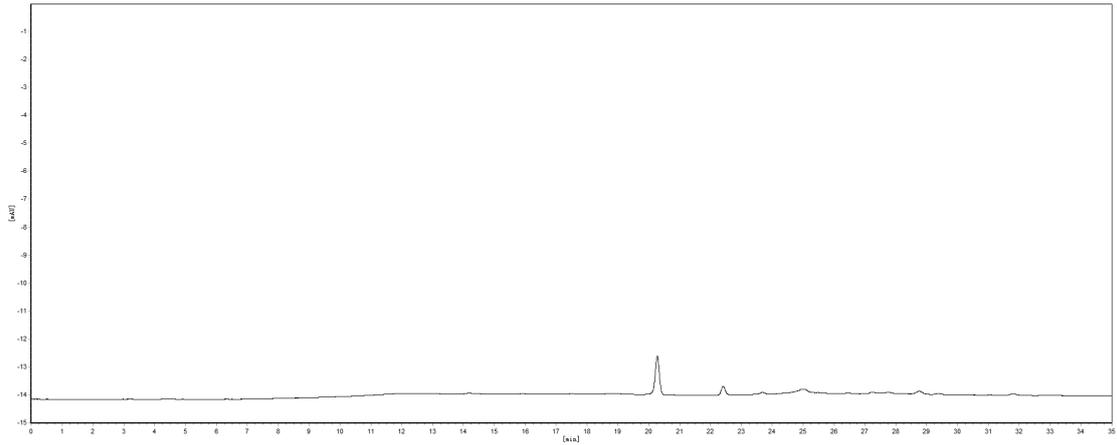
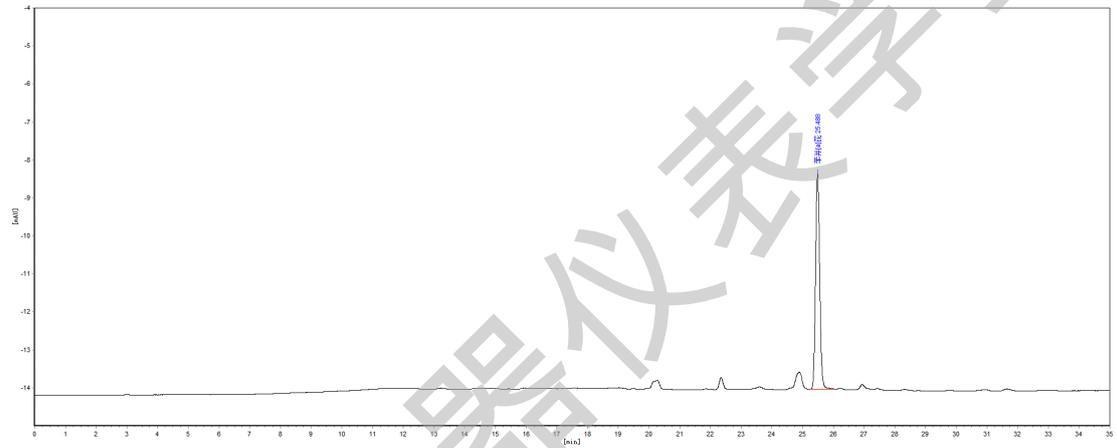


图 4 空白滤纸谱图

4.6 空白加标回收率典型谱图及数据汇总



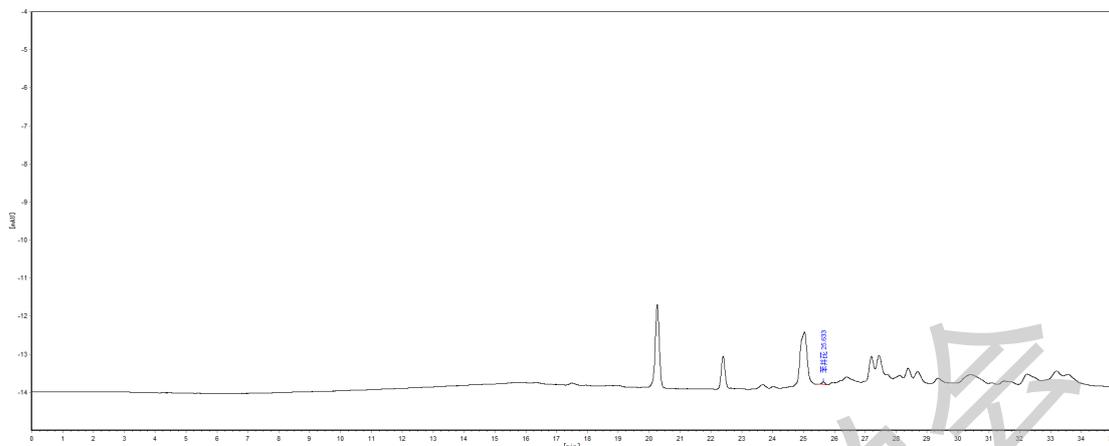
峰序	组分名	保留时间[min]	峰高[uAU]	峰面积[uAU*s]	峰面积%	含量[ug/L]
1	苯并[a]芘	25.488	5699	53387	100.00000	97.58825
---	总计		5699	53387	100.00000	97.58825

图 5 空白加标 (100ng/mL) 谱图

序号	加标量/(ng/mL)	测定值/(ng/mL)	回收率/%
1	5	4.61	92.2
2		4.55	91.0
3		4.80	96.0
1	20	17.87	89.3
2		17.52	87.6
3		17.31	86.6
1	100	95.57	95.6
2		95.77	95.8

3		97.59	97.6
---	--	-------	------

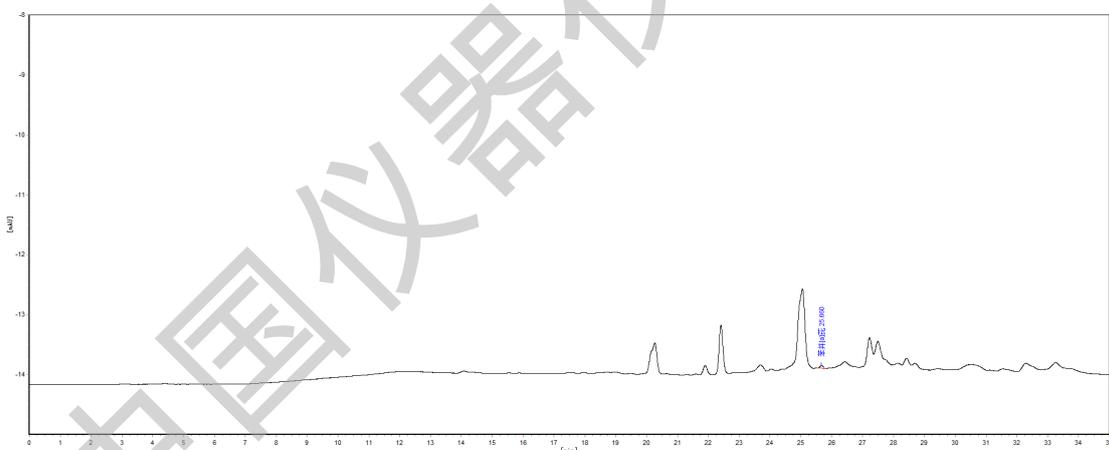
4.7 样品 1 典型谱图及两针分析结果



序号	组分名	保留时间/min	峰高/uAU	峰面积/uAU*s	含量/(ng/m3)
1	苯并[a]芘	25.633	70	513	0.08
2	苯并[a]芘	25.633	65	441	0.07

图 6 样品 1 谱图

4.8 样品 2 两针典型谱图及分析结果



序号	组分名	保留时间/min	峰高/uAU	峰面积/uAU*s	含量/(ng/m3)
1	苯并[a]芘	25.660	57	446	0.07
2	苯并[a]芘	25.660	49	357	0.06

图 7 样品 2 谱图

所测室内空气中苯并[a]芘的含量均在限值（1ng/m³）以下，满足国标要求。