

空气质量 飘尘中苯并(a)芘的测定
乙酰化滤纸层析荧光分光光度法

UDC 614.7:543
.06

GB 8971—88

Air quality—Determination of benzo(a) pyrene
in flying dust—Acetylated paper chromatography
fluorescence spectrophotometric method

本方法适用于大气飘尘中苯并(a)芘〔简称B(a)P〕的测定。当采样体积为40 m³时,最低检出浓度为0.002 μg/100 m³。

1 原理

B(a)P易溶于咖啡因水溶液、环己烷、苯等有机溶剂中。将采集在玻璃纤维滤膜上飘尘微粒中的B(a)P及一切有机溶剂可溶物用环己烷在水浴上连续加热提取、浓缩,用乙酰化滤纸分离,B(a)P斑点用丙酮洗脱,最后用荧光分光光度计定量。

2 样品保存

样品应放在避光及暗处,或者用黑纸包好存入冰箱中。

3 仪器

3.1 采样器及玻璃纤维滤膜,同GB 6921—86《大气飘尘浓度测定方法》。采样体积不大于40 m³。玻璃纤维滤膜在350℃马弗炉内灼烧1.5 h。

3.2 带有紫外激发和荧光分光的荧光分光光度计。

3.3 紫外分析仪:带365或254 nm滤光片。

3.4 磁力恒温搅拌器。

3.5 立式离心机:3000 r/min。

3.6 索氏提取器:60 mL。

3.7 KD浓缩器。

3.8 具塞玻璃刻度离心管:5 mL。

3.9 层析缸。

3.10 玻璃毛细管:自制点样用。

3.11 十万分之一分析天平。

4 试剂

除另有说明外,分析时均使用公认的分析纯试剂和蒸馏水,或同等纯度的水。

4.1 B(a)P标准溶液的配制:称取5.00 mg固体标准B(a)P于50 mL容量瓶中(因B(a)P是强致癌物,为了减少污染,以少转移为好)用少量苯溶解后,加环己烷定容至标线。其浓度为100 μg/mL。将此贮备液用环己烷稀释成10 μg/mL。避光贮于冰箱中。

4.2 乙酰化滤纸的制备:把15 cm×30 cm的层析滤纸15~20张,松松地卷成圆筒状,逐张放入1000 mL高型烧杯中,杯壁与靠杯壁第一张纸间插入一根玻璃棒,杯中间放一枚玻璃熔封的电磁搅拌

铁芯。在通风橱中，沿杯壁慢慢倒入乙酰化剂（750 mL 苯，250 mL 乙酸酐，0.5 mL 硫酸混合液），在磁力恒温搅拌器上保持 50~60℃，连续反应 6 h。取出乙酰化滤纸，用自来水漂洗 3~4 次，再用蒸馏水漂洗 2~3 次，晾干。次日，用无水乙醇浸泡 4 h，取出乙酰化滤纸，晾干、展平，备用。

4.3 环己烷：重蒸，用荧光分光光度计检查。在荧光激发波长 367 nm、狭缝 10 nm 处，荧光发射狭缝 2 nm，波长 405 nm 无峰。

4.4 丙酮：重蒸。

4.5 乙醚。

4.6 苯：重蒸。

4.7 甲醇。

4.8 乙酸酐。

4.9 硫酸。

4.10 无水硫酸钠。

4.11 二甲基亚砜（DMSO）：用前先用环己烷萃取两次，弃去环己烷后备用。

5 步骤

5.1 样品的萃取

将飘尘样品（玻璃纤维滤膜的尘面朝里折叠后）小心放进索氏提取器的渗滤管中（放时不要让滤膜堵塞回流管）。加入 50 mL 环己烷，置于温度为 $99 \pm 1^\circ\text{C}$ 水浴中（水面以达到接收瓶高的三分之二为宜）连续回流 8 h。

根据提取液颜色深浅，取全部或将提取液转移到 50 mL 容量瓶定容为 50 mL 后，取部分置于 KD 浓缩器中，在 70~75℃ 的水浴中减压浓缩至近干。浓缩管用苯洗三次，每次 3~4 滴。继续浓缩至 0.05 mL。以备纸层析用。

5.2 纸层分离

在准备好的 15 cm × 30 cm 乙酰化滤纸 30 cm 长的下端 3 cm 处，用铅笔轻轻地画一横线，两端各留出 1.5 cm，以 2.4 cm 的间隔将标准 B(a)P 与样品浓缩液用玻璃毛细管交叉点样。点样斑点直径不要超过 3~4 mm。点样过程中用冷风吹干。每个浓缩管洗两次，每次用 1 滴苯，全部点在纸上。将点完样的层析滤纸挂在层析缸内架子上，加入展开剂〔甲醇：乙醚：蒸馏水 = 4:4:1（体积比）〕，直到纸下端浸入 1 cm 为止。用透明胶纸密封，于暗室中展开 2~16 h（可根据工作安排，灵活选择展开时间）。取出层析滤纸，在紫外分析仪下用铅笔圈出标准 B(a)P 斑点以及样品中与其高度（ R_f 值）相同的紫蓝色斑点范围。

剪下用铅笔圈出的斑点，剪成小条，分别放入 5 mL 离心管中，在 105~110℃ 烘箱中烘 10 min（或在干燥器中晾干，也可在干净空气中晾干）。在干燥器内冷却后，加入丙酮至标线。用手振荡 1 min 后，以 3000 r/min 的速度离心 2 min。上层清液留待测量用。

5.3 样品测定

将标准 B(a)P 斑点和样品斑点的丙酮洗脱液倒入 1 cm 的石英池中，在激发、发射狭缝分别为 10 nm 和 2 nm，激发波长 367 nm 处，测其发射波长 402，405，408 nm 处的荧光强度 F 。

6 结果的表示

6.1 计算方法

用窄基线法按下列公式计算出标准 B(a)P 和样品 B(a)P 的相对荧光强度 F ，再按下式计算出气样中 B(a)P 的含量 C （相对比较算法）：

$$F = F_{405\text{ nm}} - \frac{F_{402\text{ nm}} + F_{408\text{ nm}}}{2} \dots\dots\dots (1)$$

$$C = \frac{M \cdot F_{\text{样品}}}{F_{\text{标准}} \cdot V} \times R \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中： C——大气飘尘中 B (a) P 含量， $\mu\text{g}/100\text{m}^3$ ；

M——标准 B (a) P 点样量， μg ；

$F_{\text{标准}}$ 、 $F_{\text{样品}}$ ——标准 B (a) P 和样品斑点的相对荧光强度；

V——大气飘尘样品体积， m^3 ；

R——环己烷提取液总体积与浓缩时所取的环己烷提取液的体积之比值。

6.2 精密度与准确度

6.2.1 精密度

在六个平行飘尘样品的测定飘尘中的 B (a) P 浓度为 0.685, 0.654, 0.679, 0.700, 0.696, 0.689 $\mu\text{g}/100\text{m}^3$ 。变异系数为 $\pm 2.4\%$ ，精密度 $\delta = 0.0167$ 。

6.2.2 准确度

三个加标飘尘回收率 98%， 95%， 104%。

飘尘中 B (a) P 本底浓度为 0.347, 0.441, 0.398 $\mu\text{g}/100\text{m}^3$ ，加标准 B (a) P 0.454 μg 。实际回收量为 0.445, 0.430, 0.474 $\mu\text{g}/100\text{m}^3$ ，变异系数为 $\pm 5.0\%$ 。

7 注意事项

7.1 鉴于 B (a) P 的毒性 (强致癌物)，实验室的一切操作尽量在白搪瓷盘中进行。操作中要求戴防有机溶剂手套。

7.2 操作时若有拨撒污染时，白搪瓷盘可随时用洗液 (重铬酸钾—浓硫酸配制) 处理。B (a) P 可被强氧化剂氧化。

7.3 测量后的 B (a) P 丙酮洗脱液切勿随意丢弃，可放入通风橱中的专用大烧杯中，统一处理。

7.4 本实验均应在避直接阳光照射下进行。

附加说明：

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由北京市环境保护监测中心负责起草。

本标准委托北京市环境保护监测中心负责解释。

本标准主要起草人孙晨、朱泽玉。