空气中16种多环芳烃测定-气相色谱三重四级杆质谱法
编制说明

一、工作简况

1.标准制定的任务来源

本方法的制定是北京预防医学会2023团标准立项计划中空气中16种多环芳烃测定-气相色谱三重四级杆质谱法。

2.主要工作过程

2023年2月立项申请书提交至北京预防医学会：3月27日，参加了北京预防医学会团体标准立项论证会，学术委员会专家听取了立项报告，审阅了相关中报材料，经质询和讨论，学术委员会建议将立项标准名称改为“空气中16种多环芳烃测定-气相色谱三重四级杆质谱法”，并一致同意通过了该课题的立项评审。本项目按照以下技术路线开展工作，见图1。2020年1月至2023年5月，课题组经过大量的实验研究，完成了“空气中16种多环芳烃测定-气相色谱三重四级杆质谱法”的方法开发，2023年6月到8月，组织了2家检验检测机构对该方法进行了验证，在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作，并编写完成了本项目的技术报告和团标草案。

3.标准起草单位和编制组成员

本团体标准由北京市疾病预防控制中心、北京市朝阳区疾病预防控制中心和北京市通州区疾病预防控制中心和研究团队起草，起草人胡晓宇、张妍、傅佳、钟磊、刘浏和曹冬冬；编制组成员还包括王硕、毛红霞、王建国和雷凯。

二、标准编制的必要性和预期效果

1、必要性

自《中华人民共和国职业病防治法》于2002年5月1日施行以来，“开胸验肺”和“毒苹果”等轰动全国的职业病危害案例一次次为我国正在发展中的职业病防治事业敲响了警钟。我国的职业病危害因素分布广泛，涉及三十多个行业，法定职业病名单达115种。在传统工业、新兴产业以及第三产业中，都存在一定的职业病危害，接触职业病危害因素人群数以亿计。我国职业病发病情况呈现明显的凹形反弹倾向。发病人数从上世纪90年代初逐年下降，于1997年降至最低后又呈反弹趋势。近年来，我国的职业病患者累计数量、死亡数量及新发病人数量，

都居世界首位。职业病带来了严重的经济损失。根据有关部门的粗略估算，每年我国因职业病、工伤事故产生的直接经济损失达 1000 亿元，间接经济损失 2000 亿元。职业病是影响劳动者健康、造成劳动者过早失去劳动能力的主要因素，其后果往往导致恶劣的社会影响。

对职业卫生机构和队伍现状调查表明，我国已经初步形成职业卫生监督与技术服务网络，但依然存在队伍数量少，质量不高；文化素质偏低，现场技术服务人员比例较低以及后备力量不足等问题。2010 年有研究对北京市通州区的职业卫生现状进行调查分析，结果显示其职业卫生工作明显滞后于经济发展：区域整体的职业卫生管理水平较低，体检率、检测率均不高；工作存在流于形式和应对行政部门的检查等弊端；服务人员和技术部门均相对缺乏，不能很好的满足企业要求。

工作场所空气中有毒物质的检测是在识别、评价和控制职业危害因素的全过程中必不可少的重要手段，就职业卫生的工作程序而言，现场有毒物质的检测无疑是需要把好的第一关。相关标准 GBZ/T160-2004《中华人民共和国国家职业卫生标准：工作场所空气有毒物质测定》于 2003 年制定，2004 年发布实施，距今已 19 年。在此期间，2007 年补充了一些（标准 GBZ/T160-2007），2017 又更新了一部分（标准 GBZ/T300-2017），距今也近 6 年。在上述国家标准中，多选用气相色谱法进行有机物的检测。但随着我国职业卫生检测实验室的条件改善和检测技术的提高，气相色谱法等方法已较为落后。国家标准中的检测方法亟待更新，以适应行业发展。

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是含碳有机物热解过程中的产物，包含两个及两个以上的稠合芳香环，是一种持久性有机物并且广泛存在于水体、土壤、大气等环境介质中。PAHs 易在生物体内富集且具有较强的神经毒性和致癌作用，是环境检测中较为关注的污染物。伴随着工业化的发展，人们对煤、石油及其产物的大量应用使得作业场所环境中 PAHs 职业暴露风险加大。我国首都北京作为超大城市，每天会产生大量含有 PAHs 的汽车尾气，这些尾气对相关从业人员如快递员、城市绿化和环卫工人等职业健康的影响仍知之甚少，这是由于当前国标检测方法的检测对象少且灵敏度差，不能满足当前职业卫生评价工作的要求。美国环保署(EPA)选择了具有致癌性和致突变性的 16 种 PAHs

（萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、䓛、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]、二苯并[a,h]蒽和苯并[G,H,I]苝）作为优先控制污染物。然而我国在职业卫生相关标准 GBZ 2.1-2019《工作场所有害因素职业接触限值的第 1 部分：化学有害因素》中仅对工作场所空气中萘的职业接触限值进行规定，其他有致癌性的 PAHs 仍没有制定职业卫生限值。在 GBZ/T160.44—2004《工作场所空气有毒物质测定多环芳香烃类化合物》中的检测方法为萘、萘烷和四氢化萘的溶剂解吸气相色谱法和蒽、菲和苯并(a)芘的高效液相色谱法。其采样方法的问题在于 PAHs 如蒽、菲和苯并[a]芘等根据含苯环数的不同导致其在空气中以蒸汽态、气溶胶态存在或两态共存，而玻璃纤维滤膜仅能采集到气溶胶态目标化合物。相关研究表明，以蒸汽态形式存在的蒽、菲和苯并[a]芘同样具有生物毒性，需要对蒸汽态与气溶胶态同时进行采集。在当前国家标准中的检测方法中，使用气相色谱法测定萘，使用高效液相色谱法测定蒽、菲和苯并(a)芘。然而，随着国家标准 GBZ2.1-2019《工作场所有害因素职业接触限值第 1 部分:化学有害因素》的颁布，其中提出了化学有害因素职业接触水平及其分类控制，这要求相应检测方法能定量测定化学有害因素职业接触限值的 1%。当前国家标准中的线性范围、检出限等指标均不能满足上述要求。

2、预期效果

为解决上述问题，本实验室选择采样器 XAD-2 大孔树脂吸附管前串联玻璃纤维滤膜的采样夹或者市售的类似采样器 OVS-2 进行串联采样，以实现对蒸汽态和气溶胶态 16 种 PAHs 的同时采集；使用萃取效率高的加速溶剂萃取法进行前处理，解决 PAHs 在焦炭和粉尘颗粒物中提取困难的问题；再使用具有高灵敏度的气相色谱-三重四级杆质谱法同时测定 16 多环芳烃类物质，一次实现 16 种 PAHs 的采集、前处理和仪器分析。目前，本实验室已经完成了相关的实验室研究工作，各项指标要求均达到 GBZ/T210.4-2008《职业卫生标准制定指南第 4 部分：工作场所空气中化学物质测定方法》的要求，并撰写发表了相关的文章《气相色谱-三重四级杆质谱测定工作场所空气中 16 种多环芳烃》。本法对 16 种 PAHs 的检出限低于几十μg/L。比当前国标的灵敏度高出几十至上千，可以更全面评价工作场所空气中多环芳烃类物质的水平，为监督执法，研究、制定、修订与 PAHs 相关职业病的防治法规、标准和政策措施提供依据，更好的服务首都。

三、标准编制的原则和依据

为贯彻实施《职业病防治法》，正确评价工作场所空气质量，测定工作场所空气中16种多环芳烃的浓度，避免职业危害发生，保护接触者身体健康，需完善工作场所空气中16种多环芳烃的浓度的采样方法和监测方法。本采样方法依据我国GBZ159-2004《工作场所空气中有害物质检测的采样规范》，参考美国多环芳烃类物质的采样方法，结合我国实验室的情况，选择合适的滤膜和固体吸附剂串联的采样方式，通过实验，优化实验方法，测定优化方法的方法性能指标，建立同时采集空气中气态与气溶胶态多环芳烃类物质的采样方法。

该方法属于制定团体标准方法。

四、主要技术内容的论据

1、与国内外相关标准的内容异同

（1）职业接触限值

我国和其他很多国家都制定了工作场所空气中萘的职业接触限值。我国工作场所萘的有害因素职业接触限值中规定的时间加权平均容许浓度（PC-TWA）为50mg/m^3；短时间接触容许浓度（PC-STEL）为70mg/m^3。萘的国际职业接触限值在美国职业安全健康研究所（NIOSH）的REL中规定为10 ppm, 50 mg/m^3 TWA；15 ppm, 75mg/m^3 STEL 。在美国职业安全与健康管理局(OSHA)的PEL中规定为10ppm, 50mg/m^3 TWA；美国政府工业卫生专家会议（ACGIH）的TLV中规定为10ppm，50 mg/m^3 TWA。

NIOSH和OSHA与PAHs相关的职业接触限值为煤焦油沥青挥发物。OSHA在29 CFR 1910.1002中将“煤焦油沥青挥发物”定义为从煤、石油（不包括沥青）、木材和其他有机物的蒸馏残渣中挥发的稠合多环烃，包括吖啶、蒽、苯并[a]芘、䓛、 菲、芘等物质。NIOSH的REL中规定为 0.1 mg/m^3 TWA（环己烷可萃取部分）；OSHA的PEL中规定为0.2mg/m^3 TWA （苯可溶部分）。

（2）标准检测方法

《中华人民共和国国家职业卫生标准》在GBZ/T160.44-2004《工作场所空气有毒物质测定多环芳香烃类化合物》中对萘选用活性炭管采集，用二硫化碳作为解吸溶剂，使用气相色谱法进行测定；对蒽、菲和苯并[a]芘选用玻璃纤维滤膜采集，溶于少量苯后用甲醇稀释，蒽、菲使用二氯甲烷进行洗脱，苯并[a]芘使用环己烷进行洗脱，再使用高效液相色谱法进行测定。

在国际上，NIOSH方法编号5506和5515均使用聚四氟乙烯膜（PTFE）与

XAD-2 固体吸附管的串联采样法进行萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、䓛、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、苯并[E]芘、茚并[1,2,3-cd]、二苯并[a,h]蒽和苯并[G,H,I]苝 17 种 PAHs 的采集。方法 5506 使用乙腈进行洗脱，再使用高效液相色谱法进行测定；方法编号 5515 使用四种不同溶剂提取后，再使用气相色谱法测定。OSHA 方法编号 OSHA 58 的方法中使用玻璃纤维滤膜采集菲、蒽、芘、苯并[a]芘共 5 种 PAH，使用苯萃取后，再使用高效液相色谱法进行测定。

2、主要技术内容

按照 GBZ/T 210. 4 - 2008《职业卫生标准制定指南第 4 部分：工作场所空气中化学物质的测定方法》的要求，制定萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、䓛、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]、二苯并[a,h]蒽和苯并[G,H,I]苝的标准测定方法。具体研究内容如下：

① 资料收集

通过文献检索，获得萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、䓛、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]、二苯并[a,h]蒽和苯并[G,H,I]苝的理化性质、用途、工艺流程、空气中状态和共存物、国内外职业接触限值和空气中测定方法。

② 采样方法

通过选用滤料和固体吸附剂材料，确定合适的采样方法。

③ 样品处理方法

采用溶剂解吸法，比较不同的溶剂的洗脱效率和解吸效率，确定样品的处理方法。

④ 测定方法的选择

本方法采用气相色谱-三重四级杆质谱测定，选择合适的色谱柱并对色谱和质谱条件进行优化。

⑤ 测定方法性能试验

对以下方法性能指标进行测试：标准曲线、测定范围；检出限、定量下限、最低检出浓度；精密度、准确度；洗脱效率、解吸效率试验；样品的稳定性试验；干扰试验、现场试验。

⑥ 方法的验证

本方法《萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、䓛、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]、二苯并[a,h]蒽和苯并[G,H,I]苝的气相色谱-三重四级杆质谱法》属于新研制方法，按照 GBZ/T 210. 4 - 2008《职业卫生标准制定指南第 4 部分：工作场所

空气中化学物质的测定方法》的要求，应经 2 家有资质试验室验证，验证内容包括方法的检出限、精密度、洗脱效率、解吸效率、样品稳定性等。

2.7 标准方法的提出

经过资料的整理与分析，按照规定提出标准方法。

五、主要试验（或验证）的分析、综述报告

1、 理化特性

16 种多环芳烃的理化特性见表 1。

表 1 16 种多环芳烃的理化特性

中文名	英文名	CAS 号	分子	分子	沸点	Log Kow	常温下存在形式
萘	Naphthalene	91–20–3	$C_{10}H_8$	128.17	217.9	3.3	蒸汽
苊烯	Acenaphthylene	208–96–	$C_{12}H_8$	152.2	265–280	3.93	蒸汽
苊	Acenaphthene	83–32–9	$C_{12}H_{10}$	154.21	279	3.92	蒸汽
芴	Fluorene	86–73–7	$C_{13}H_{10}$	166.22	294	4.18	蒸汽和气溶胶
菲	Phenanthrene	85–01–8	$C_{14}H_{10}$	178.23	338.4	4.46	蒸汽和气溶胶
蒽	Anthracene	120–12–7	$C_{14}H_{10}$	178.23	341.3	4.45	蒸汽和气溶胶
荧蒽	Fluoranthene	206–44–	$C_{16}H_{10}$	202.25	384	5.16	蒸汽和气溶胶
芘	Pyrene	129–00–	$C_{16}H_{10}$	202.25	394	4.88	蒸汽和气溶胶
苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	56–55–3	$C_{18}H_{12}$	228.29	437.6	5.76	蒸汽和气溶胶
䓛	Chrysene	218–01–9	$C_{18}H_{12}$	228.29	448	5.73	气溶胶
苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205–99–	$C_{20}H_{12}$	252.31	481	5.78 6.60	蒸汽和气溶胶
苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207–08–	$C_{20}H_{12}$	252.31	480	6.11	气溶胶
苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50–32–8	$C_{20}H_{12}$	252.31	475	6.13	气溶胶
茚并[1,2,3–cd]芘	Indeno[1,2,3–cd]pyren	193–39–	$C_{22}H_{12}$	276.33	536	6.7	气溶胶
二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53–70–3	$C_{22}H_{14}$	278.35	524	6.5	气溶胶
苯并[g,h,i]苝	Benzo[g,h,i]perylene	191–24–2	$C_{22}H_{12}$	276.33	550	6.63	气溶胶

2、 实验结果

2.2 方法条件优化

2.2.1 色谱条件

① 色谱柱的选择　本研究所选取的 16 种 PAHs 是一类非极性有机化合物，因此选取非极性 Rxi-5Sil MS 色谱柱，该色谱柱低流失，使用温度范围：-60～360°C，适用于本研究方

法。

② 进样方式的选择 进样方式分为分流进样和不分流进样，其中不分流进样分为常压进样和高压进样；相对于分流进样而言，不分流进样方式进样量大，但进样时样品体积变大，导致色谱峰展宽，影响色谱峰的分离和测定灵敏度。通过在不分流进样时加以高压脉冲，压缩样品体积，可得到较窄的色谱峰，提高方法的分离度、精密度和灵敏度。本小节实验测定了分流进样和高压不分流进样方式对 16 种目标多环芳烃的灵敏度和精密度的影响，结果见图 1。通过不分流进样方式提高了标准曲线的线性回归方程斜率，即方法的灵敏度；明显改善了目标化合物的峰面积的相对标准偏差 RSD，即方法的精密度。以萘为例，其回归方程斜率增加约 7 倍，峰面积的相对标准偏差 RSD 减小了 2 倍。因此实验中选择高压不分流进样方式。

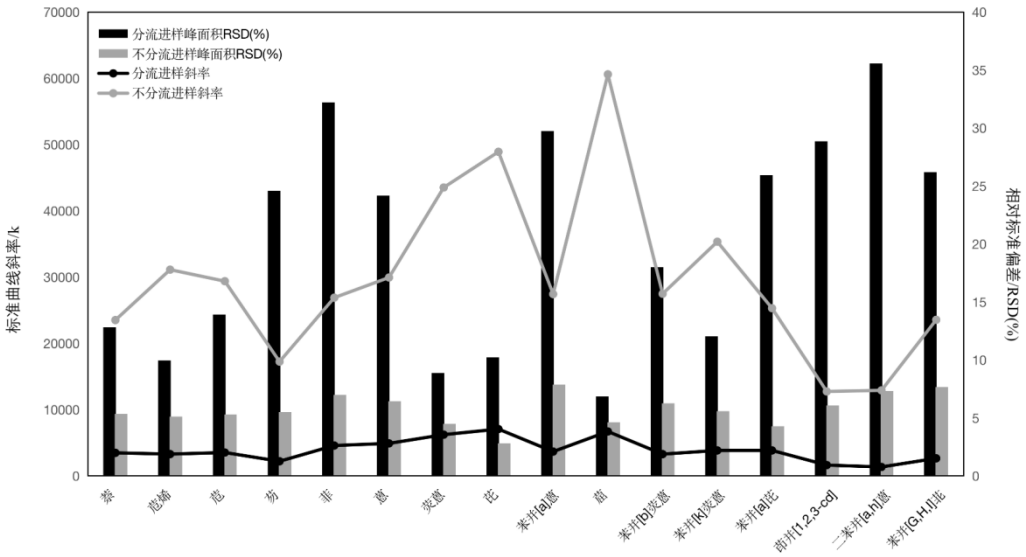

图 1 不同进样方式对标准曲线的影响

③ 升温程序的选择 本研究所分析的 16 种多环芳烃中有几对结构相近的同分异构体较难被色谱分离，如苯并[b]荧蒽和苯并[k]荧蒽、茚并[1,2,3-cd]芘和二苯并[a,b]蒽，大多数方法分析 16 种 PAHs 通常需要一个小时以上。本小节实验通过降低色谱柱初始温度，减缓升温速率，设计两种升温方式，升温程序(1)：初温 60°C，保持 1min，以升温速率 20°C/min 上升至 220°C，保持 0min，继续以升温速率 5°C/min 上升至 300°C，保持 5min，总运行时间为 30min。升温程序(2)：初温 50°C，保持 2min，以升温速率 20°C/min 上升至 180°C，保持 0min，继续以升温速率 2.5°C/min 上升至 290°C，保持 2.5min，总运行时间为 55min。通过对比两种升温程序实验结果考查初始温度和升温速率对方法分离度的影响。结果表明，降低初始温度、

慢速升温能够有效的使结构相近的同分异构体达到完全分离的效果。在优化条件下，55min 内 16 种 PAHs 分离完全，峰形完整。(图 2)

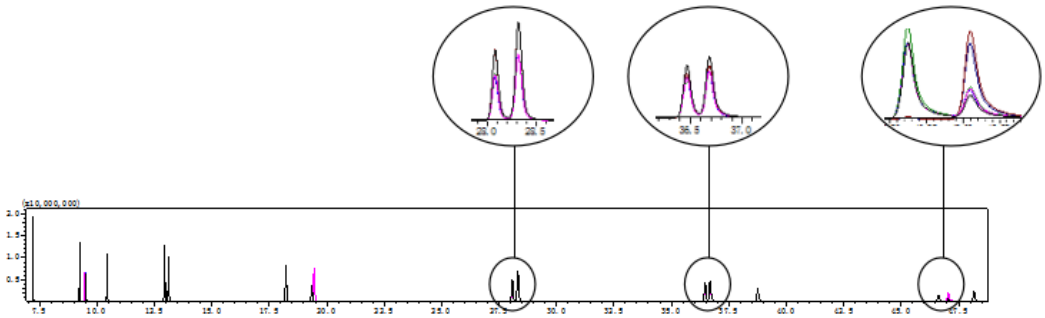

图 2 16 种多环芳烃的质谱色谱(TIC&MIC)图

2.2.2 质谱条件

① 二级质谱参数的优化　首先采用单级质谱扫描模式(Q3-Scan)，选择丰度较高的特征离子作为母离子。设置碰撞电压(3~45eV，以 3eV 为单位逐渐增加)建立优化参数的采集序列获得子离子及其对应的碰撞电压与响应强度。本研究中对一个化合物选择两组离子对，响应值较大的离子对作为定量离子对，另一组作为定性离子对，结果见表 2。

表 2 目标化合物及内标物的主要质谱参数

出峰顺序	目标化合物	定量内标	定量离子对（CV）	定性离子对（CV）	
1	1，4-二氯苯-D_4（I-1）		150.00>115.10(24)	150.00>78.10(24)	115.00>78.10(18)
2	萘-d_8（I-2）		136.00>108.10(18)	136.00>134.20(18)	136.00>84.10(24)
3	萘	2	128.00>102.10(18)	128.00>78.10(18)	128.00>76.10(27)
4	苊烯	2	152.00>150.10(27)	152.00>126.10(27)	152.00>102.10(27)
5	苊-d_{10}（I-3）		164.00>162.20(15)	162.00>160.20(18)	164.00>160.20(27)
6	苊	3	153.00>151.10(27)	76.00>63.00(6)	153.00>127.10(27)
7	芴	3	166.00>164.20(30)	166.00>115.20(30)	166.00>139.20(30)
8	菲-d_{10}（I-4）		188.00>160.10(24)	188.00>158.10(27)	188.00>184.20(27)
9	菲	4	178.00>152.10(21)	178.00>176.10(27)	176.00>150.10(21)
10	蒽	4	178.00>152.10(21)	178.00>176.10(27)	176.00>150.10(18)
11	荧蒽	4	202.00>200.10(27)	202.00>152.10(27)	203.00>201.10(27)
12	芘	4	202.00>200.10(30)	200.00>198.10(30)	200.00>150.10(27)
13	苯并[a]蒽	4	228.00>226.10(27)	226.00>224.10(30)	229.00>227.10(27)
14	䓛-d_{12}（I-5）		240.00>236.20(27)	240.00>238.10(27)	236.00>232.10(30)
15	䓛	5	228.00>226.10(30)	226.00>224.10(27)	229.00>227.10(30)

出峰顺序	目标化合物	定量内标	定量离子对（CV）	定性离子对（CV）	
16	苯并[b]荧蒽	5	252.00>250.10(30)	126.00>113.10(9)	250.00>248.0(27)
17	苯并[k]荧蒽	5	252.00>250.10(30)	126.00>113.10(9)	250.00>248.0(36)
18	苯并[a]芘	5	252.00>250.10(30)	250.00>248.00(33)	253.00>251.10(27)
19	芘-d_{12}（I-6）		264.00>260.10(30)	264.00>235.90(30)	260.00>256.20(30)
20	茚并[1,2,3-cd]	6	276.00>273.90(39)	138.00>125.10(9)	274.00>271.90(36)
21	二苯并[a,h]蒽	6	278.00>276.10(27)	276.00>274.10(27)	139.00>126.00(9)
22	苯并[G,H,I]苝	6	276.00>273.90(39)	138.00>125.10(9)	274.00>272.00(33)

② 检测电压的优化　为得到更好的质谱数据，在进样分析前还需对质谱仪中离子源、质量过滤器和检测器等部件进行调谐过程，当仪器进行调谐后可获得一调谐电压，在此电压下，仪器可得到良好的峰宽、灵敏度和正确的质量分配。而在本研究中，由于 16 种目标化合物分子量差异较大，导致在使用该电压时一些高沸点大分子量化合物的信号值较弱，易受噪声干扰，如苯并[G,H,I]苝，其峰面积相对标准偏差 RSD(%)大于 30；为获得较为准确的峰强度，提高方法灵敏度与精密度，实验中在调谐电压绝对值的基础上增加 0.6KV，增大电压后，苯并[G,H,I]苝峰面积扩大约 40 倍，信号值稳定，相对标准偏差 RSD(%)降为 6.0。因此实验中将检测器电压设置为调谐电压(绝对值)+0.6KV，使检测电压可同时满足 16 种目标化合物的灵敏度要求。

2.2.3 采样方法的优化

气态与颗粒态 PAHs 均具有生物毒性，因此采集方法需同时满足两种状态的采集要求。对于颗粒态 PAHs 的采集常用滤料有玻璃纤维滤膜、聚四氟乙烯滤膜，玻璃纤维滤膜不溶于水和有机溶剂且耐高温，可减少对目标化合物采集与分析的干扰；气态 PAHs 常用的吸附剂有 Tenax、XAD-2 和聚氨酯泡沫(PUF),其中 XAD-2 对 PAHs 采集效率高，且 XAD-2 具有较稳定的理化性质，不溶于酸、碱和有机物。因此本研究中选择玻璃纤维滤膜和 XAD-2 固体吸附管作为采样器建立串联采样法对工作场所空气中 16 种 PAHs 进行采集。

2.2.4 前处理方法的优化

① 解吸效率　取 18 份空白 XAD-2 吸附管每组 6 份分为三组，分别加入低(0.3 mg)、中(0.6 mg)、高(1.2mg)三组浓度 PAHs 混合标准溶液，密封后低温放置过夜。用 10mL 环己烷超声洗脱 60min 后测定，计算平均解吸效率。结果显示，XAD-2 对表中所列 16 种 PAHs 的解吸效率均>80%，相对标准偏差<7%；由于萘易挥发，低、中浓度组解吸效率为 148.84%和 121.89%。(表 3)

表 3　XAD-2 吸附管解吸效率

序号	组分名称	XAD-2 吸附管解吸效率±RSD(%)		
		低	中	高
1	萘[a]	148.84±0.65	121.89±0.38	102.07±0.84
2	苊烯[a]	110.08±3.44	101.47±0.31	91.88±10.7
3	苊[a]	107.90±1.13	99.93±0.86	92.57±1.09
4	芴[b]	111.96±4.10	101.26±0.11	93.71±1.76
5	菲[b]	106.84±4.46	97.79±0.48	89.36±0.40
6	蒽[b]	105.07±2.90	95.01±0.84	88.69±0.27
7	荧蒽[b]	105.28±4.01	96.51±0.08	88.29±0.41
8	芘[b]	105.19±4.42	96.33±0.75	90.95±2.14
9	苯并[a]蒽[b]	105.03±3.20	96.00±1.70	87.53±0.12
10	䓛[c]	105.59±3.84	95.17±0.46	89.05±0.17
11	苯并[b]荧蒽[c]	100.50±5.60	93.08±0.33	85.98±0.44
12	苯并[k]荧蒽[c]	98.36±4.92	94.14±0.09	85.89±0.09
13	苯并[a]芘[c]	97.62±5.58	91.42±0.61	83.78±0.44
14	茚并[1,2,3-cd][c]	96.23±7.15	90.27±0.75	84.15±0.19
15	二苯并[a,h]蒽[c]	87.30±3.08	87.32±0.76	80.53±0.43
16	苯并[G,H,I]苝[c]	93.34±6.39	88.95±1.14	80.95±0.50

(a：此类物质常温下以气态存在，b：此类物质常温下以气态和颗粒态形式共存，c：此类物质常温下以颗粒态形式存在)

② 洗脱效率 取 18 份空白滤膜每组 6 份分为三组，分别加入低(0.3 mg)、中(0.6 mg)、高(1.2mg)三组浓度 PAHs 混合标准溶液，密封后低温放置过夜。用 10mL 环己烷超声洗脱 60min 后测定，计算平均解吸效率。由于萘、苊烯、苊和芴常温下仅以气态形式存在，不使用玻璃纤维滤膜对其进行采集，本研究中不对其洗脱效率进行讨论。结果显示，低浓度组中，芴、菲、蒽的洗脱效率分别为 7.16%、31.35%、59.61%，其余浓度条件下，玻璃纤维滤膜的洗脱效率>80%，相对标准偏差<10%。 (表 4)

表 4 玻璃纤维滤膜洗脱效率

序号	组分名称	玻璃纤维滤膜洗脱效率±RSD(%)

		低	中	高
1	萘[a]	——	——	——
2	苊烯[a]	——	——	——
3	苊[a]	——	——	——
4	芴[b]	7.16±15.59	55.75±31.31	92.07±0.88
5	菲[b]	31.35±4.74	88.88±5.43	100.90±0.33
6	蒽[b]	59.61±10.75	89.17±3.86	95.76±2.12
7	荧蒽[b]	81.51±1.21	95.48±2.93	101.45±0.33
8	芘[b]	83.54±1.18	94.56±3.43	101.61±0.09
9	苯并[a]蒽[b]	84.27±2.16	96.95±2.38	102.63±0.79
10	䓛[c]	90.31±0.33	97.68±4.38	100.99±0.08
11	苯并[b]荧蒽[c]	90.52±0.01	99.43±2.57	103.46±0.31
12	苯并[k]荧蒽[c]	90.90±0.54	97.96±4.27	101.94±1.11
13	苯并[a]芘[c]	86.16±1.33	96.11±2.51	96.85±0.84
14	茚并[1,2,3–cd][c]	93.74±0.33	101.82±0.52	102.13±3.55
15	二苯并[a,h]蒽[c]	94.53±1.86	109.14±1.45	101.21±4.11
16	苯并[G,H,I]苝[c]	89.91±0.29	104.74±3.03	102.52±0.36

(a：此类物质常温下以气态存在，b：此类物质常温下以气态和颗粒态形式共存，c：此类物质常温下以颗粒态形式存在)

2.3 方法技术指标评价

2.3.1 标准曲线　采用内标法进行测定。使用环己烷配制 16 种 PAHs 的标准系列，取 1μL 进样，在气相色谱-三重四极杆优化后的仪器分析条件下分别进样混合标准系列溶液，测定保留时间和峰面积，每个浓度重复测定 3 次，以目标物峰面积与对应内标物峰面积比为纵坐标，目标物浓度与内标物浓度比为横坐标，绘制标准工作曲线。

2.3.2 检出限与最低检出浓度　使用浓度为 50μg/L 的 PAHs 标准溶液重复测定 10 次，用标准差法计算方法的检出限(进样量 1μL)，以采样体积 30L 计算该方法的最低检出浓度。

2.3.3 精密度　取串联采样管，分为 3 组，每组 6 支，将采样管中的玻璃纤维滤膜及 XAD-2 大孔树脂前段分别取出，去静电后放入样品瓶中，分别加入低、中、高三个浓度的 16 种多环芳烃标液，放置一天后超声提取后进行测定其浓度并计算相对标准偏差(RSD)来评价方法精密度。

2.3.4 准确度本实验采用样品加标回收法来评价所建立方法的准确度。在 6 份模拟现场样品的解吸液中加入一定量的 16 种 PAHs 标准溶液后测定其浓度并计算平均回收率，结果见下表。

表 5 方法的线性范围、检出限、最低检出浓度、精密度和准确度

组分名称	标准曲线方程	相关系数	检出限 (μg/L)	最低检出浓度 (ng/m³)	精密度 (%)	准确度 (%)
萘	Y = 0.967X – 0.748	0.9952	7.49	2.5	2.36~7.35	94~111
苊烯	Y = 1.495X – 1.418	0.9999	8.55	2.9	2.89~7.16	93~112
苊	Y = 0.6415X – 0.529	0.9998	11.81	3.9	3.93~9.62	93~112
芴	Y = 0.591X – 0.473	1.0000	8.26	2.8	3.93~7.35	94~119
蒽	Y = 0.633X – 0.741	0.9998	35.88	12	9.07~14.50	92~115
荧蒽	Y = 2.451X – 2.362	0.9999	8.97	3.0	2.60~16.51	93~110
芘	Y = 2.381X – 2.4541	0.9999	7.69	2.6	2.91~9.81	94~113
苯并[a]蒽	Y = 2.283X – 2.783	0.9999	5.00	1.7	1.36~ 9.29	93~113
䓛	Y = 1.627X – 1.437	0.9997	13.59	4.5	3.66~8.36	94~113
苯并[b]荧蒽	Y = 1.169X – 1.206	0.9998	13.14	4.4	2.15~7.47	94~114
苯并[k]荧蒽	Y = 1.407X – 1.3230	1.0000	13.09	4.4	3.31~8.01	94~113
苯并[a]芘	Y = 1.123X – 1.303	0.9999	10.94	3.6	3.10~7.54	93~115
茚并[1,2,3–cd]	Y = 1.029X – 1.887	0.9999	8.67	2.9	3.95~7.55	92~113
二苯并[a,h]蒽	Y = 1.889X – 3.690	0.9992	25.91	8.6	6.62~8.01	92~111
苯并[G,H,I]苝	Y = 1.506X – 2.599	0.9991	11.67	3.9	7.85~9.05	92~111

2.4 现场检测

使用本方法对某汽车修理厂维修车间中央操作位进行现场采样测定，结果如表 6 所示。

表 6 汽车尾气样品 16 种 PAHs 检测结果

组分名称	实测值(x±s,mg/m³)	组分名称	实测值(x±s,mg/m³)
萘 [a]	0.0028±0.000012	苯并[a]蒽 [b]	0.036±0.00014
苊烯 [a]	——	䓛 [c]	0.031±0.00059
苊 [a]	——	苯并[b]荧蒽 [c]	0.039±0.00093
芴 [b]	——	苯并[k]荧蒽 [c]	0.033±0.00011
菲 [b]	0.00075±0.00014	苯并[a]芘 [c]	0.036±0.00011
蒽 [b]	——	茚并[1,2,3–cd][c]	0.041±0.00042
荧蒽 [b]	——	二苯并[a,h]蒽 [c]	0.032±0.00052
芘 [b]	0.00015±0.000036	苯并[G,H,I]苝 [c]	0.030±0.00031

(a：此类物质常温下以气态存在，b：此类物质常温下以气态和颗粒态形式共存，c：此类物质常温下以颗粒态形式存在)

2.5 方法验证情况

北京市朝阳区疾病预防控中心和北京市通州区疾病预防控制中心两家单位对本标准方法进行了验证试验，结果见表 7 和表 8。

表 7 朝阳区疾控的方法的标准曲线方程、检出限、最低检出浓度、精密度和准确度

组分名称	标准曲线方程	相关系数	检出限 (μg/L)	最低检出浓度 (ng/m³)	精密度 (%)	准确度 (%)
萘	Y = 0.983X – 0.250	0.9997	14.2	4.7	2.06~5.50	94~107
苊烯	Y = 2.364X – 2.354	0.9970	9.13	3.0	1.11~4.62	95~118
苊	Y = 0.882X – 0.320	0.9997	13.4	4.5	1.83~5.60	94~107
芴	Y = 1.156X – 0.263	0.9997	8.41	2.8	2.01~3.65	93~109
菲	Y = 1.389X – 1.607	0.9983	46.9	16	8.84~9.09	97~117
蒽	Y = 0.737X – 0.959	0.9980	27.6	9	9.4~13.07	95~120
荧蒽	Y = 4.908X – 5.943	0.9967	22.4	7.5	4.53~10.87	96~118
芘	Y = 7.343X + 4.895	0.9968	19.4	6.5	3.08~7.46	96~117
苯并[a]蒽	Y = 3.630X – 7.030	0.9915	13.8	4.6	2.03~5.65	97~117
䓛	Y = 3.785X – 2.571	0.9992	8.05	2.7	1.27~3.44	93~108
苯并[b]荧蒽	Y = 2.287X – 0.600	0.9984	11.6	3.9	1.87~3.36	97~109
苯并[k]荧蒽	Y = 2.880X – 2.672	0.9984	6.86	2.3	1.64~2.29	93~111
苯并[a]芘	Y = 1.463X – 0.557	0.9976	14.1	4.7	3.08~5.05	100~111
茚并[1,2,3–cd]	Y = 3.046X – 5.536	0.9932	16.3	5.4	5.91~7.26	95~118
二苯并[a,h]蒽	Y = 4.338X – 10.304	0.9944	17.3	5.8	5.47~7.96	95~114
苯并[G,H,I]苝	Y = 4.547X – 8.756	0.9924	14.4	4.8	5.49~6.14	94~110

表 8 通州区疾控的方法的标准曲线方程、检出限、最低检出浓度、精密度和准确度

组分名称	标准曲线方程	相关系数	检出限 (μg/L)	最低检出浓度 (ng/m³)	精密度 (%)	准确度 (%)
萘	Y = 0.9034X + 0.145	0.9998	19.1	6.4	1.06~6.90	82~110
苊烯	Y = 1.587X + 0.811	0.9996	10.9	3.6	2.66~8.93	82~110
苊	Y = 0.707X + 0.366	0.9996	11.1	3.7	3.46~17.26	87~109
芴	Y = 0.808X + 0.404	0.9996	11.5	3.8	2.94~16.40	93~110
菲	Y = 0.988X + 0.963	0.9991	10.9	3.6	6.04~17.30	89~114
蒽	Y = 0.807X + 0.689	0.9996	6.28	2.1	2.70~15.41	86~109
荧蒽	Y = 2.284X + 1.356	0.9997	5.04	1.7	3.08~14.07	84~110
芘	Y = 2.449X + 1.510	0.9996	4.65	1.6	2.62~13.43	84~109
苯并[a]蒽	Y = 2.664X – 0.552	0.9992	28.7	9.6	3.91~10.31	86~110

䓛	Y = 1.353 + 0.746	0.9995	3.4	1.1	0.55~7.24	94~115
苯并[b]荧蒽	Y = 1.019X – 0.370	0.9989	14.3	4.8	1.72~6.66	86~109
苯并[k]荧蒽	Y = 1.009X – 0.362	0.9989	13.9	4.6	2.04~6.58	85~109
苯并[a]芘	Y = 0.832X – 0.646	0.9980	8.8	2.9	2.61~12.46	86~110
茚并[1,2,3-cd]	Y = 0.658X – 0.003	0.9991	26.0	8.7	2.77~14.34	94~117
二苯并[a,h]蒽	Y = 0.895X –0.048	0.9989	26.0	8.7	2.89~14.58	92~112
苯并[G,H,I]苝	Y = 0.630X – 0.027	0.9989	28.8	9.6	3.20~15.30	89~111

方法的检出限、精密度、准确度等技术参数均与标准方法报批稿一致，具体结果见验证报告。

六、采用国际标准的程度与水平的简要说明

本标准作为方法类标准，采用玻璃纤维滤膜串联 XAD-2 固体吸附器采集空气中的蒸气态和气溶胶态 16 种多环芳烃，用环己烷超声洗脱 60min，后经气相色谱-三重四极杆质谱法分离检测，内标法定量同时分析空气中的 16 种多环芳烃的浓度，属于首次制定。

本标准与现行法律、法规不存在任何冲突。本标准首次制定，与现行的强制性国家标准也不存在任何相左的规定。

七、标准涉及的专利及相关知识产权说明

无

八、重大意见分歧的处理经过和依据

无

九、其他应予说明的事项

无