

中国环境监测总站文件

总站气字〔2021〕49号

关于印发《国家大气颗粒物组分网手工监测作业指导书（第一版）》的通知

各省、自治区、直辖市（生态）环境监测中心（站），新疆生产建设兵团生态环境第一监测站：

按照生态环境部《生态环境监测规划纲要（2020-2035年）》的相关要求，为进一步规范大气颗粒物组分手工监测过程，我站制定了《国家大气颗粒物组分网手工监测作业指导书（第一版）》，现印发给你们，请参照执行。

附件：《国家大气颗粒物组分网手工监测作业指导书（第一版）》



《国家大气颗粒物组分网手工监测作业
指导书（第一版）》

中国环境监测总站

2021年1月

前言

为了贯彻落实《中华人民共和国环境保护法》、《中共中央关于制定国民经济和社会发展第十四个五年规划和二〇三五年远景目标的建议》、《生态环境监测规划纲要（2020-2035年）》等文件的具体要求，规范国家大气颗粒物组分监测网手工监测过程，提升监测数据的准确性、可比性，制定本作业指导书。

本指导书含十七个方法文件，叙述了大气颗粒物组分手工监测过程中的样品采集、称重、保存与运输及多组分测试的操作规程。具体涵盖适用范围、规范性引用文件、方法原理、试剂材料、仪器设备、分析步骤、结果计算、质量控制与保证等要求。以确保样品采集、滤膜称重及水溶性离子、无机元素、有机碳、元素碳、水溶性有机碳、二元羧酸、多环芳烃、正构烷烃、左旋葡聚糖、甾烷、藿烷等组分监测的规范开展。

本作业指导书规定的内容如与标准、规范或生态环境部下发的其他技术文件要求不符的，以标准、规范及生态环境部下发的文件为准。本作业指导书为首次编制，研究经验有限，不当之处欢迎各单位向中国环境监测总站反馈宝贵意见及建议。

编制单位及人员

中国环境监测总站：刀谥、张显、狄世英、姚雅伟、唐桂刚、朱红霞、袁懋

国家环境分析测试中心：杨文龙、张炆、张秀蓝、董亮

北京市生态环境监测中心：刘保献、王小菊、沈秀娥、张琳、杨柳、杨懂艳、赵红帅、董瑞、常淼、刘兆莹、宋程、姜洋、丁萌萌、蔡美全、陈维、陆皓昀、吴敏

浙江省生态环境监测中心：王静、刘铮铮、季海冰、孙晓慧、何士冲、陆佳锋、余磊、方婷轩、陈书鑫

绍兴市环境监测中心站：朱绍东、邢波、孙志刚、罗培松、姚苗钧、金鑫

江苏省南京环境监测中心：李洁、杨丽莉

河北省衡水市生态环境局：孙家奇

河北省邢台市生态环境监控中心：侯书杰

本指导书自发布之日起实施。

本指导书由中国环境监测总站负责解释。

目 录

一、环境空气颗粒物样品采集作业指导书.....	1
二、环境空气颗粒物样品称重重量法作业指导书.....	11
三、环境空气颗粒物中水溶性阳离子的测定离子色谱法作业指导书.....	15
四、环境空气颗粒物中水溶性阴离子的测定离子色谱法作业指导书.....	20
五、环境空气颗粒物中无机元素的测定 X 射线荧光光谱法作业指导书.....	25
六、环境空气颗粒物中无机元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法作业指导书.....	33
七、环境空气颗粒物中金属元素的测定电感耦合等离子体质谱法作业指导书.....	40
八、环境空气颗粒物中有机碳、元素碳的测定热光法作业指导书.....	45
九、环境空气颗粒物中水溶性有机碳的测定超声提取-燃烧氧化-非分散红外吸收法作业指 导书.....	51
十、环境空气颗粒物中稳定碳同位素测定质谱法作业指导书.....	56
十一、环境空气颗粒物中二元羧酸的测定离子色谱法作业指导书.....	62
十二、环境空气颗粒物中多环芳烃的测定高效液相色谱法作业指导书.....	68
十三、环境空气颗粒物中多环芳烃的测定气相色谱-质谱法作业指导书.....	76
十四、环境空气颗粒物中正构烷烃的测定超声/加速溶剂提取-气质联用法作业指导书.....	86
十五、环境空气颗粒物中左旋葡聚糖的测定超声/加压流体萃取-衍生化-气相色谱质谱联用 法作业指导书.....	95
十六、环境空气颗粒物中左旋葡聚糖的测定离子色谱法作业指导书.....	104
十七、环境空气颗粒物中甾烷、藿烷的测定热脱附-气质联用法作业指导书.....	110

一、环境空气颗粒物样品采集作业指导书

1、适用范围

本作业指导书适用于环境空气颗粒物（PM_{2.5}）样品采集、保存与运输。

采集的 PM_{2.5} 样品监测项目包括：无机元素(V、Fe、Zn、Cd、Cr、Co、As、Al、Sn、Mn、Ni、Se、Si、Ti、Ba、Cu、Pb、Ca、Mg、Na、S、Cl、K、Sb 等)、水溶性离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、F⁻、Cl⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺等)、碳组分(OC、EC)、有机物组分（多环芳烃、烷烃、正构烷烃、甾烷类、左旋葡聚糖等）。

2、方法依据

《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）手工监测方法（重量法）技术规范》及修改单（HJ 656-2013）

《环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定重量法》及修改单（HJ 618-2011）

《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》（监测函〔2020〕8号）

《关于印发<大气颗粒物组分手工监测质量保证与质量控制技术规范(第一版)>的函》（总站气函〔2019〕425号）

《关于印发<2019年国家大气颗粒物组分监测方案>的通知》（环办监测函〔2019〕324号）

3、方法原理

通过 PM_{2.5} 采样器，以恒速抽取定量体积空气，使环境空气中 PM_{2.5} 被截留在所需材质及已知质量的滤膜上。

4、试剂和材料

（1）滤膜：建议使用石英材质的无机膜和聚四氟乙烯材质（特氟龙）或聚丙烯材质的有机膜，直径规格尺寸为 47 mm 和 90 mm，分别用于小流量和中流量采样器。滤膜孔径小于等于 2 μm，滤膜厚度（0.2~0.25）mm，对 0.3 μm 标准粒子的截留效率不低于 99.7%。无机滤膜可用于水溶性离子组分、碳组分、有机物组分的测试；有机滤膜可用于水溶性离子组分、无机元素组分的测试。滤膜需满足采样及测试中所需要的物理和化学标准，可实现冷藏、密封保存和转运。采样前滤膜于 4℃ 密封冷藏保存。

（2）滤膜盒：滤膜盒应能保证滤膜承接颗粒物的部分不与滤膜盒盖接触，材

料应为对测量结果无影响的惰性材料，并对滤膜不粘连，且方便取放滤膜。

(3) 冰箱：需具备温度低于-18℃的功能。

(4) 清洁切割器耗材：酒精、纯净水、棉球、微波清洗装置。

(5) 其他：无锯齿镊子（竹质材质为佳）、一次性口罩、无粉丁腈手套、标签、记号笔、塑封袋、收纳盒、具备保温功能的样品转运箱等。

5、采样设备

(1) 采样设备：碳组分（OC、EC）、多环芳烃、水溶性离子、无机元素建议使用一套4通道（或多台单通道）及以上的小流量（16.67 L/min）采样器（尽量选取旋风切割原理的采样器），除多环芳烃以外的有机物组分使用一套单通道中流量（100 L/min）采样器；采样器配置可与上述推荐方案不一致，但必须确保所采集样品满足组分分析要求。本指导书以一台4通道的小流量采样器和一台中流量采样器为例描述采样流程。

采样器由PM_{2.5}切割器、滤膜舱室、滤膜夹、流量测量及控制部件、抽气泵等组成。采样器性能和技术指标应符合HJ 93的要求。

(2) 流量校准仪：中流量流量计，量程（60~125）L/min、误差≤2%；小流量流量计，量程<30 L/min、误差≤2%。流量校准仪进行计量认证时至少包含采样器采样流量工作检定点，如中流量校准仪至少应包含100L/min流量检定点，小流量校准仪至少应包含16.67L/min流量检定点。

(3) 温度计：用于测量环境温度，校准采样器温度测量部件，测量范围：（-30~50）℃，精度：±0.5℃。

(4) 气压计：用于测量环境大气压，校准采样器大气压测量部件，测量范围：（50~107）kPa，精度：±0.1 kPa。

(5) 湿度计：用于测量环境湿度，测量范围（10~100%）RH，精度：±5% RH。

(6) 风向风速仪。

6、样品采集

6.1 采样环境

采样器入口距地面或采样平台的高度不低于1.5 m，切割器流路应垂直于水平面。采样不宜在风速大于8 m/s等天气条件下进行。采样点应避开污染源及障碍物。采样口周围水平面应保证有270°以上的捕集空间，不能有阻碍空气流动的高大建

筑、树木或其他障碍物；如采样口一侧靠近建筑，采样口周围水平面应有 180° 以上的自由空间。从采样口到附近最高障碍物之间的水平距离，应为该障碍物与采样口高度差的两倍以上，或从采样口到建筑物顶部与地平线的夹角小于 30°。

当多台采样器平行采样时，若采样器的采样流量 ≤ 200 L/min 时，相互之间的距离为 1 m 左右；若采样器的采样流量 > 200 L/min 时，相互之间的距离为 (2~4) m。

6.2 采样时间

大气颗粒物组分监测为测定日平均浓度，每日采样时长 (23~24) h (建议采样时段为当日 9:00 至次日 8:00)，若遇特殊情况无法采足 23 h，则采样时间也不应少于 20 h，并在采样记录中注明原因。

6.3 采样频次

因不同区域 PM_{2.5} 污染程度等差异，各区域采样频次规定不完全一致，以生态环境部下发的最新监测工作方案要求为准。一般污染较重地区秋冬季频次为 1 次/1 天，其他时段为 1 次/3 天，如遇 PM_{2.5} 空气重污染过程，须开展加密监测，频次为 1 次/天。各地可结合当地源解析监测工作要求对采样频次进行加密或微调。

6.4 样品分类

小流量采样器采集 4 个平行样品 (其中 2 个为无机滤膜样品，2 个为有机滤膜样品)，建议可选择中流量采样器同步采集 1 个无机滤膜样品，采样设备、滤膜、组分对应可参照表 1-1 确定：

表1-1 采样设备、滤膜、组分对应表

采样设备	小流量采样器				中流量采样器
滤膜	无机滤膜 (47 mm)		有机滤膜 (47 mm)		无机滤膜 (90 mm)
测试组分	水溶性离子 组分、碳组 分、称重	多环芳烃等	水溶性离子 组分	无机元素 组分	正构烷烃、甾烷等低浓度 有机物组分

备注：如不监测多种有机物，可不采集中流量的 90 mm 滤膜。

6.5 采样前准备

进行第一次采样前，建议对 4 通道小流量采样器和 1 台中流量采样器的采样通道和滤膜夹按 1-5 进行编号 (如使用 5 台单通道采样器，也需按顺序编号)，同时对装有滤膜的膜盒编号，并与采样器通道编号一一对应。

每次采样前，对采样器气密性、采样流量和流量稳定性等关键性能指标进行确认。检查滤膜夹和膜托是否污染或损坏，滤膜夹密封性不佳或膜托变形的不得用于采样，滤膜夹和膜托应使用脱脂棉签蘸取少量酒精擦洗后，使用超纯水冲洗晾干后方可用于采样。

6.6 采样操作

采样人员佩戴全新的一次性口罩及无粉丁腈手套（严禁用手直接接触滤膜），在换膜专用操作台面上铺上新的锡箔纸，将清洁后的滤膜夹放在操作台面上。平稳取出2个装有无机空白滤膜和2个有机空白滤膜的膜盒（注意切勿倒置或竖放滤膜），将空白滤膜与滤膜夹一一对应，整齐排放在操作台面上。在膜盒的外壳区域编写与滤膜夹相对应的编号（确保采样结束后滤膜返回原膜盒），并根据采样点位、采样当天日期、滤膜材质和顺序编号，在滤膜盒的样品标签上填写样品编号。使用脱脂棉花清理专用取膜镊子。打开滤膜盒盖，使用镊子从滤膜盒夹膜缺口处夹取空白滤膜边缘（取膜过程中，镊子不能触碰采样区域且不能用力过度导致滤膜穿孔或破损）；取出滤膜后，对光检查滤膜完整性，确认是否有不均匀光斑、折痕和破损等，如对光检查发现有透光点或小孔则该空白滤膜作废不可使用，如发现滤膜有折痕或边缘破损则该滤膜作废不可使用。如滤膜完整无损，将滤膜按毛面朝上小心放入滤膜夹，并双手大拇指及食指均匀用力压紧滤膜夹，确保滤膜夹夹紧。按照上述操作过程依次将空白滤膜装入相应的滤膜夹。对于特氟龙等有机滤膜，使用PP或Teflon材质的平头镊子取膜；对于石英等无机滤膜，使用金属或Teflon材质的平头镊子取膜。将空的滤膜盒按原有编号顺序叠放在另一个保鲜盒中，并放入冰箱中保存，以便采样后装回样品。将安装好空白滤膜的滤膜夹按采样器通道编号顺序整齐叠放，用一张新的锡箔纸包裹住，水平放入干净、大小适中的中转盒带至采样现场。转运至采样现场的过程中，中转盒需保持平稳，不能倒置或竖放。

在采样现场，采样人员佩戴一次性口罩及无粉丁腈手套，打开采样器舱门，检查滤膜舱室洁净度，如有积尘，应先使用脱脂棉签清洁后再放置滤膜夹。上述检查完毕后，小心打开中转盒和锡箔纸后，依次平稳拿取滤膜夹放入采样器对应编号通道上。操作过程中，滤膜夹应保持平稳，注意手不能触碰滤膜。安装好滤膜夹后，核查采样器的温度、压力和时间示值。采样器环境温度示值误差如超过 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，则需对采样器进行温度校准；采样器环境大气压示值误差如超过 $\pm 1\text{kPa}$ ，则需对采样

器进行压力校准；采样器时间示值误差如超过北京标准时间 2 分钟，则需对采样器进行时间校准。完成采样器温度、压力和时间核查后，设置好采样时间等参数后开启采样，填写采样记录表中的采样开始时间及相应的滤膜编号，检查采样器启动情况。正常采样后不要立即离开，需观察 10 分钟，重点查看采样流量的稳定性，待采样正常持续进行后方可离开采样现场。采样当天有雨、大风或其它特殊的情况发生，如发现局地污染源（垃圾焚烧或建筑施工等），需要在采样记录表中备注异常情况。

采样结束后 2 个小时内，需尽快将滤膜从采样器取出。在采样现场，采样人员佩戴一次性口罩及无粉丁腈手套，打开采样器舱门，依次平稳取出已采集样品的滤膜夹按对应通道顺序放入已铺好新锡箔纸的中转盒中，使用锡箔纸进行包裹（应避免锡箔纸接触到滤膜），盖上盒盖，关闭采样器舱门。在采样记录上填写采样结束时间、采样流量和采样体积等信息。

样品转运到实验室或操作间后，应先清理专用操作台面并用新锡箔纸覆盖，操作人员佩戴一次性口罩及无粉丁腈手套，从冰箱中取出原承装滤膜的滤膜盒，将滤膜盒按照编号顺序摆放好。平稳地将锡箔纸包裹好的样品滤膜拿到专用操作台后打开，将滤膜夹与滤膜盒一一对应，摆放整齐。打开第一通道滤膜盒顶盖，放在滤膜盒旁；使用滤膜夹专用工具平稳打开第一通道滤膜夹顶盖，使用洁净膜托基座轻轻地托起膜托，分离膜夹和膜托，使用清洁后的专用镊子小心夹取样品滤膜边缘位置取出样品滤膜，平稳放置到对应的滤膜盒内，取膜过程中，镊子不能触碰采样区域且不能用力过度导致滤膜穿孔或破损。其余通道依次按照以上步骤操作。将 4 个滤膜全部放入膜盒后须观察 4 个通道的滤膜性状是否正常，并拍照，后盖好滤膜盒盖。如果滤膜性状有异常，应在采样记录表上填写相应的记录。将装有样品的滤膜盒用锡箔纸包裹后，放入洁净的保存盒，并在-18℃以下的冰箱进行保存待转运。装有样品的滤膜盒或保存盒禁止竖放和倒置。

7、全程序空白样采集要求

每月加采 10%的全程序空白样：需每天采样的月份，每个点位在每月的 5 日、15 日、25 日各采集一组空白样；每 3 天采样的月份，每月中选择月初采集一组空白样。

采集空白样当日，每种材质滤膜分别采集一个空白样品。

全程序空白操作方式：选取与样品采集同批的空白滤膜，与采样滤膜同时携带至采样现场，并且按照实际采样操作，将空白滤膜安装在采样器上（采样流量为 0）随即再取下，用锡箔纸包裹后放回膜盒，在采样记录里填写相应的滤膜编号等信息，并与样品同批运输回实验室。

8、样品保存及运输要求

8.1 样品保存

样品应在结束采样后 2 小时内完成收样并放回原膜盒，收取后的样品在-18℃以下的冰箱进行保存，样品应尽快转运至实验室，应在采样结束后 20 天内完成称重及组分分析。测试后的剩余滤膜在-18℃妥善保存，以备复测或其他用途。

8.2 样品运输

样品运输过程中，需使用锡箔纸包裹滤膜盒防止样品污染，注意采样面需保持平稳朝上，防止滤膜倒置，尽量避免剧烈振动、晃动，并注意滤膜包装的严密性，防止滤膜从膜盒中散落，并确保样品在 4℃以下环境条件运输。

9、样品标签和采集记录

9.1 样品编码规则

样品编码遵守统一规则，具体为：监测省（自治区、直辖市）的代码+城市（站点）的代码+8 位时间代码+滤膜材质代码+采样通道编号。47 mm 滤膜材质，石英滤膜为“Q”、特氟龙为“T”、聚丙烯为“P”；如加测有机单体物质，所使用的 90mm 滤膜材质，石英滤膜为“QZ”、特氟龙为“TZ”、聚丙烯为“PZ”。每个站点小流量四个采样通道按照 1、2、3、4 固定编号，样品编码中对照填写，中流量采样器仅 1 台采样，仅使用 1 个通道，固定编号为 5。如 2019 年 10 月 1 日，浙江省绍兴市站点 4 通道小流量采样器采集的 4 个样品，第 1 通道采集了石英滤膜则该样品编号为“ZJSX20191001Q1”、第 3 通道采集了特氟龙滤膜则该样品编号为“ZJSX20191001T3”、第 5 通道（中流量）采集了石英膜则该样品编号为“ZJSX20191001QZ5”。其中 ZJSX 为浙江省绍兴市首字母大写，20191001 为时间代码，Q、T 为滤膜材质（石英滤膜、特氟龙），1、3 为 4 个采样通道中的第一个、第三个通道。全程序空白样品按照样品编码规则进行编码，末尾通道编号改为空白标识“B”，如浙江省绍兴市站点 2019 年 10 月 1 日应采集 1 片 90mm 石英滤膜空白，样编号为“ZJSX20191001QZB，1 片 47mm 特氟龙滤膜空白样，编号为

“ZJSX20191001TB”。

9.2 样品标签

不能使用记号笔直接在滤膜上标记编号，可标记在膜盒表面的标签上，确保滤膜唯一性和可追溯性。建议各地可自行制作标签纸，把固定信息提前打印在上面（如城市代码、滤膜材质代码、通道、监测项目等），每个样品标签通常需要两个编码，一个为滤膜编码（该编码为空白滤膜称重阶段生产的记录，空白滤膜重量的编码），一个为样品编码（该编码为采样时采样人员手写填写，体现采样点位、时间、材质等信息的编码），两个编码在采样记录表中进行关联。样品标签上滤膜编码可同时由二维码及字母数字编码两种形式呈现，其中二维码便于空白滤膜出入库快速登记等，字母数字编码便于称重及采样人员核实滤膜原始信息等。标签样式见图 1-1：



图 1-1 样品标签

9.3 采集记录

每次采样之后应及时记录相关气象参数（温度、气压、湿度、风向、风速等），采样流量、采样时间、采样体积等信息。如果采样期间有环境或采样器等情况异常，则在采样记录中补充异常情况说明，便于提供空气质量状况信息。记录表格见附表。

建议在换膜后，同一个时间、同一个视野开阔的方向拍摄一张采样环境及天气情况的图像，以备回溯采样当天的现场情况。

10、采样器日常校准维护要求

10.1 定期检查和校准采样流量及各参数

(1) 采样流量校准

使用在检定有效期内的流量计检查采样流量，一般情况下累计采样 168 h（7

天)进行一次采样流量检查,流量误差不能超过采样器设定流量的 $\pm 2\%$,超过限值则需进行流量校准,校准方法参考 HJ 656-2013 附录 B。

(2) 采样器环境温度检查与校准

使用在检定有效期内温度计检查采样器的环境温度示值误差,每次采样前检查一次,误差超过 $\pm 2^{\circ}\text{C}$,则需对采样器进行温度校准。

(3) 采样器环境大气压检查与校准

使用在检定有效期内气压计检查采样器的环境大气压示值误差,每次采样前检查一次,误差超过 $\pm 1\text{kPa}$,则需对采样器进行压力校准。

(4) 气密性检查

空气质量优、良情况下累计采样 168 h (7 天) 检查一次气密性,如遇 4 个样品的平行性有显著差异,则当天需立即进行气密性检查。检查步骤参考 HJ 656-2013。

10.2 定期清洗切割器

切割器应定期清洗,清洗周期视当地空气质量状况而定。一般情况下累计采样 168 h 应清洗一次切割器,遇 $\text{PM}_{2.5}$ 轻度及以上污染天气,则采样后及时清洗切割器。清洗时将整个采样头和切割器摘下,拆卸成尽可能多的部件,用纯水逐一冲洗或脱脂棉球擦拭(微波清洗);风干或使用吹风机快速吹干水渍以提高清洗速度;在采样头接口处 O 形圈涂抹薄薄一层密封硅脂,以保护密封 O 形圈。如采用撞击板采集的切割器,应按采样器说明书的要求,在撞击板中心涂抹薄薄一层凡士林。

11、其他注意事项

(1) 采样前滤膜的空白值要符合各项组分监测项目空白本底的要求。

(2) 当滤膜安放正确,采样系统无漏气时,采样后滤膜上颗粒物与四周白边之间界限应清晰;如出现界线模糊时,则表明有漏气,应检查滤膜安装是否正确,或者更换滤膜密封垫、滤膜夹,该滤膜样品作废。

(3) 一定要注意区分滤膜的正面和反面。装入膜盒时,滤膜一律采样面朝上;采样时,正面为样品采集面。一般而言,采样面为毛面,反面为较为光滑的一面。

(4) 放膜、取膜过程中应避免滤膜受到雨、雪、大风及人为污染的影响;如使用特氟龙滤膜,因其质量较轻,需注意避免发生滤膜被风吹起掉落。

(5) 换膜、取膜过程中,“滤膜-膜盒编号-采样通道”保持一一对应,做到“滤膜从哪个膜盒中出来,回到哪个膜盒中去”。

(6) 各通道流量相同的情况下，同一天同一站点采集的 4 张滤膜颜色应基本一致，除空白样外，正常开机采样的滤膜为浅灰、深灰色或者黑色；如果是全白色，则应排查设备是否未正常启动，或者设备其他故障。每组样品 4 张滤膜的颜色肉眼观察下应无明显差别。若某 1 张滤膜颜色明显浅于其他 3 张，一般为采样器未卡紧或漏气所致，则应及时报告维修，同时该滤膜样品作废。

(7) 整个采样过程，应及时做好相应采样记录。

(8) 降水时，电源接触点可能因淋湿而出现短路现象，导致采样器停止工作，甚至对采样器造成损坏，建议使用户外防水电源箱给采样器供电。临时性、短期采样任务的，可采用户外专用防水电源插排给采样器供电，防水电源插排悬空安装在采样器底部以隔绝雨水。若采样过程中停电，导致累计采样时间未达到要求，则该样品作废。大风、沙尘暴和雨雪等特殊天气后及时检查：雨雪天气后检查电源接触点是否因淋湿而漏电；采样器和切割器内部是否有进水现象，配有滤水杯的切割器应及时排水；大风天后采样膜上是否有出现大颗粒；沙尘暴后应及时清洗切割器。

(9) 未使用过的空白滤膜应存放在 4℃ 以下的低温环境进行密封保存，防止吸附污染。

主编单位：

中国环境监测总站

绍兴市环境监测中心站

编写人员：刀谥、张显、姚苗钧、孙志刚、邢波、朱绍东

附表

PM_{2.5} 采样原始记录表

仪器 型号及 编号	滤膜 编号	样品 编号	采样时间			采样流量 检查 (L/min)		累计 实况 采样 体积 (m ³)	累计标准状态 体积 (m ³)	气温检查 (°C)		气压检查 (kPa)		相对 湿度 (%)	风速 (m/s)	主导 风向	备注 (各 通道 情况)
			开始 时间	结束 时间	累积 时间	采样 流量	实际 流量			采样 器环 境温 度	实 际 环 境 温 度	采样 器环 境大 气压	实际 环境 大气 压				
		ZJSXyyyyymmddQX1															
		ZJSXyyyyymmddQX2															
		ZJSXyyyyymmddTX3															
		ZJSXyyyyymmddTX4															
		ZJSXyyyyymmddQD															
天气状况描述： 异常情况说明： 备注：建议采样人员每次换膜后，同一时间、同一方向拍摄采样器及天气情况图像																	

采样日期_____至_____采样地点：_____经度：_____纬度：_____

采样人：_____ 校对入：_____ 审核人：_____

二、环境空气颗粒物样品称重重量法作业指导书

1、适用范围

本作业指导书适用于环境空气颗粒物（PM_{2.5}）样品称重，重量法的测定。

方法检出限：（以感量 0.01 mg 分析天平，采集 108 m³ 空气样品时，检出限为 1 μg/m³；以感量 0.01 mg 分析天平，采集 23 m³ 空气样品时，检出限为 4 μg/m³）。

2、规范性引用文件

《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）手工监测方法（重量法）技术规范》及修改单（HJ 656-2013）

《环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定重量法》及修改单（HJ 618-2011）

《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》（监测函〔2020〕8号）

《关于印发<大气颗粒物组分手工监测质量保证与质量控制技术规范（第一版）>的函》（总站气函〔2019〕425号）

《关于印发<2019 年国家大气颗粒物组分监测方案>的通知》（环办监测函〔2019〕324号）

3、方法原理

采样器以恒定采样流量抽取环境空气，使环境空气中 PM_{2.5} 被截留在已知质量的滤膜上，根据采样前后滤膜的重量差和累积采样体积，计算出 PM_{2.5} 浓度。

4、试剂和材料

（1）滤膜：根据不同监测目的可选用石英滤膜等无机滤膜或聚四氟乙烯、聚丙烯、混合纤维素等有机滤膜。

推荐使用石英滤膜进行采样和分析，与碳组分项目为同一张滤膜。滤膜直径为 47mm，孔径小于等于 2 μm，滤膜对 0.3 μm 标准粒子的截留效率不低于 99.7%，滤膜的其他技术指标要求参见 HJ 656 附录 C。

（2）滤膜保存盒：用于存放滤膜或滤膜夹的滤膜桶或滤膜盒，材质应为对测量结果无影响的惰性材料，对滤膜不粘连，方便取放。

5、仪器和设备

（1）温度计：用于测量环境温度，测量范围为（-30~50）℃，精度为 ±0.5℃。

（2）湿度计：用于测量环境湿度，测量范围为（10~100%）RH，精度为 ±5% RH。

(3) 分析天平：用于对滤膜进行称量。分析天平感量 0.01 mg 或 0.001 mg（十万分之一或百万分之一精度），技术性能应符合 JJG 1036 的规定。

(4) 恒温恒湿设备：用于对滤膜进行温度、湿度平衡。温度控制（15~30）℃任意一点，控温精度±1℃。湿度控制（50±5）% RH。恒温恒湿设备可连续工作。

6、采样前滤膜准备

(1) 滤膜检查：滤膜应边缘平整、厚薄均匀、无毛刺，无污染，不得有针孔或任何破损。

(2) 滤膜前处理：将滤膜放入事先折好的铝箔纸中，注意留有开口，置于马弗炉内于 500℃条件下烘烤 4 h 后，待石英滤膜自然冷却后取出密封保存。

(3) 采样前空白滤膜称量：将滤膜放在恒温恒湿设备中平衡至少 24 h；天平室温、湿度条件应与恒温恒湿设备保持一致；天平室的其他环境条件应符合 JJG 1036 标准中的有关要求；记录恒温恒湿设备平衡温度和湿度，应确保滤膜在采样前后平衡条件一致；在上述平衡条件下，用感量为 0.01 mg 或 0.001 mg 的分析天平对滤膜进行首次称量，记录滤膜质量和滤膜编号等信息；同一滤膜在恒温恒湿设备中相同条件下再平衡 1 h 后再次称重，以两次称量结果的平均值作为滤膜称量值；同一滤膜两次称量质量之差应小于 0.04 mg，否则该滤膜作废。

(4) 将称量后的滤膜放入滤膜盒中备用，空白滤膜称重后 20 日内用于样品采集，如超过该期限则该滤膜需重新按新空白滤膜前处理流程重新进行烘烤、自然冷却后重新称重后方可用于样品采集。

7、采样后滤膜称量

(1) 将滤膜放在恒温恒湿设备中平衡至少 24 h。天平室温、湿度条件应与恒温恒湿设备保持一致。天平室的其他环境条件应符合 JJG 1036 标准中的有关要求。

(2) 记录恒温恒湿设备平衡温度和湿度，应确保滤膜在采样前后平衡条件一致。

(3) 在上述平衡条件下，用感量为 0.01 mg 或 0.001 mg 的分析天平对滤膜进行首次称量，记录滤膜质量和编号等信息。同一滤膜在恒温恒湿设备中相同条件下再平衡 1 h 后再次称重，以两次称量结果的平均值作为滤膜称量值。当使用中流量或小流量采样器时，同一滤膜两次称量质量之差应小于 0.04 mg，否则该

滤膜作废。

(4) 全程序空白样品与同批次实际样品一起进行恒重、称量等操作。

(5) 采样后滤膜于 4℃ 密封冷藏保存，应于采样后 20 日内完成称重，超过 30 日未称重则该样品作废。若该样品后续用于其他组分分析则需在 -18℃ 密封冷藏保存。

8、结果计算与表示

8.1 结果计算

PM_{2.5} 浓度按下式计算：

$$\rho = \frac{W_2 - W_1}{V} \times 1000 \quad (2-1)$$

式中：

ρ —— PM_{2.5} 浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

W_2 —— 采样后滤膜的质量，mg；

W_1 —— 采样前滤膜的质量，mg；

V —— 累计实况采样体积， m^3 。

8.2 结果表示

测定结果用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示，PM_{2.5} 浓度计算结果保留到整数位。

8.3 记录要求

分析人员应及时准确记录各项分析条件参数，记录内容应完整，字迹清晰、书写工整、数据更正规范等。

9、质量保证与质量控制

9.1 分析天平校准质量控制

(1) 使用干净刷子清理分析天平的称量室，每次称量前，清洁用于取放标准砝码和滤膜的非金属镊子，确保所有使用的镊子干燥。

(2) 称量前应检查分析天平的基准水平，并根据需要进行调节。为确保稳定性，分析天平应尽量处于长期通电状态。

(3) 每次称量前应按照分析天平操作规程校准分析天平。

(4) 分析天平标准砝码应保持无锈蚀，砝码需配置两组，一组作为工作标准，另外一组作为基准。

9.2 滤膜称量质量控制

(1) 滤膜称量前应有编号，但不能直接标记在滤膜上；如直接使用带编号（编码）的滤膜或使用带编号标识的滤膜保存盒，必须保持唯一性和可追溯性。

(2) 称量前应首先打开分析天平屏蔽门，至少保持 1 min，使分析天平称量室内温、湿度与外界达到平衡。

(3) 称量时应消除静电影响并尽量缩短操作时间。

(4) 称量过程中应同时进行标准滤膜的称量，以保证对环境条件的质量控制。

a) 标准滤膜的制作：使用无锯齿状镊子夹取空白滤膜若干张，在恒温恒湿设备中平衡 24 h 后称量，每张滤膜需非连续称量 10 次以上，取 10 次称量结果的平均值作为该张滤膜的原始质量，上述滤膜称为“标准滤膜”。

b) 标准滤膜的使用：每批次称量采样滤膜同时，应称量至少一张“标准滤膜”。若标准滤膜的称量结果在原始质量 ± 0.5 mg（中流量和小流量采样）范围内，则该批次滤膜称量合格，否则应检查称量环境条件是否符合要求并重新称量该批次滤膜。

(5) 为避免空气中的颗粒物影响滤膜称量，滤膜不应放置在空调管道、打印机或者经常开闭的门道等气流通道上进行平衡调节。每天应清洁工作台和称量区域，并在天平室入口的通道安装“黏性”地板垫，称量人员应穿戴洁净的实验服进入称量区域。

(6) 对于感量为 0.01 mg 和 0.001 mg 的分析天平，滤膜上颗粒物负载量应大于 0.1 mg 和 0.01 mg，以减少称量误差。

(7) 采样前后滤膜称重应使用同一台天平，操作天平应佩戴无粉尘、抗静电、无硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐的无粉丁腈手套。

10、其他注意事项

建议使用全自动精密称量系统进行样品平衡和称重，减少各操作环节的样品转移，有效减少称量误差。

主编单位：绍兴市环境监测中心站

编写人员：罗培松、金鑫、邢波、朱绍东

三、环境空气颗粒物中水溶性阳离子的测定离子色谱法作业指导书

1、适用范围

本作业指导书适用于环境空气颗粒物(PM_{2.5})中水溶性阳离子离子色谱法的测定。

环境空气颗粒物滤膜样品,当采样体积为 23 m³时,定容体积为 20 mL,进样体积为 250 μL时,本方法对颗粒物中 Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺的检出限分别为 0.019、0.020、0.025、0.037 和 0.020 μg/m³。

2、规范性引用文件

《环境空气颗粒物中水溶性阳离子(Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)的测定离子色谱法》(HJ 800-2016)

《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版)

《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》(监测函〔2020〕8号)

《关于印发<大气颗粒物组分手工监测质量保证与质量控制技术规定(第一版)>的函》(总站气函〔2019〕425号)

3、方法原理

采集的环境空气颗粒物样品,经去离子水超声提取、阳离子色谱柱交换分离后,用抑制型电导检测器检测。根据保留时间定性,峰高或峰面积定量。

4、试剂和材料

本方法所用试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

(1) 甲基磺酸:优级纯。

(2) 浓硝酸:优级纯。

(3) 硝酸溶液:c(HNO₃)=1mol/L。移取 68.26 mL 浓硝酸缓慢加入水中,用水稀释至 1000 mL,混匀。

(4) 标准溶液:Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、NH₄⁺标准溶液(1000 mg/L)。

(5) 混合标准溶液:取 2 mL Na⁺标准溶液,取 4 mL NH₄⁺标准溶液,取 2 mL K⁺标准溶液,取 2 mL Mg²⁺标准溶液,取 10 mL Ca²⁺标准溶液于 100 mL 容量瓶中,用水稀释定容至标线,混匀,配制成含有 20.0 mg/L Na⁺, 40.0 mg/L NH₄⁺,

20.0 mg/L K^+ , 20.0 mg/L Mg^{2+} , 100 mg/L Ca^{2+} 的混合标准溶液, 亦可购买市售有证混合标准物质。

(6) 淋洗液: 根据仪器型号和色谱柱说明书使用条件进行配制。以下给出的淋洗液条件供参考。

a) 甲基磺酸

甲磺酸淋洗贮备液: $c(CH_3SO_3H)=1\text{ mol/L}$ 。

移取 65.58 mL 甲烷磺酸溶于适量水中, 全量转入 1000 mL 容量瓶, 用水稀释定容至标线, 混匀。该溶液贮存于玻璃试剂瓶中, 常温下可保存 3 个月。

甲磺酸淋洗使用液: $c(CH_3SO_3H)=0.02\text{ mol/L}$

移取 40.00 mL 甲磺酸淋洗贮备液于 2000 mL 容量瓶中, 用水稀释定容至标线, 混匀, 临用现配。

b) 硝酸淋洗使用液: $c(HNO_3)=7.25\text{ mmol/L}$

移取 14.50 mL 1 mol/L 硝酸溶液于 2000 mL 容量瓶中, 用水稀释定容至标线, 混匀, 临用现配。

5、仪器和设备

- (1) 离子色谱仪含电导检测器。
- (2) 阳离子分析柱和阳离子保护柱。
- (3) 抑制器。
- (4) 超声仪: 功率 400 W 以上, 频率 40KHz~60KHz。
- (5) 0.45 μm 微孔滤膜过滤器。
- (6) 样品瓶: 聚乙烯或硬质玻璃材质, 容积 $\geq 50\text{mL}$, 带螺旋盖。

6、样品

6.1 试样制备

使用陶瓷剪刀小心剪取 1/4 张~1 张颗粒物滤膜样品, 放入样品瓶, 加入 20.0 mL 实验用水浸没滤膜, 加盖浸泡 30 min 后, 置于超声仪中超声提取 20 min, 并在超声波中加入冰块, 保证超声温度不高于 20°C, 减少待测组分损失。提取液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤器过滤后测定。样品需在采样后 20 日内完成水溶性离子组分测试。

6.2 空白试样的制备

取同批号滤膜两个，按样品前处理步骤同时操作，制成空白溶液，进行色谱分析。

7、分析步骤

7.1 标准曲线的建立

分别准确移取 0.00 mL、0.10 mL、0.50 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.0 mL 混合标准使用液置于一组 100 mL 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。配制成 6 个不同浓度的混合标准系列，标准系列质量浓度见下表。可根据被测样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围。按其浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪，记录峰面积(或峰高)。以各离子的质量浓度为横坐标，峰面积(或峰高)为纵坐标，绘制标准曲线。

表 3-1 阳离子标准系列浓度 (mg/L)

阳离子名称	标准系列浓度					
Na ⁺	0.00	0.02	0.10	0.50	1.00	2.00
NH ₄ ⁺	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	4.00
K ⁺	0.00	0.02	0.10	0.50	1.00	2.00
Mg ²⁺	0.00	0.02	0.10	0.50	1.00	2.00
Ca ²⁺	0.00	0.10	0.50	2.50	5.00	10.00

7.2 试样的测试

按照与绘制标准曲线相同的色谱条件和步骤，将试样注入离子色谱仪测定阳离子浓度，以保留时间定性，仪器响应值定量。

注：若待测阳离子的浓度超出标准曲线，则试样与实验室空白应稀释相同倍数后测定，记录稀释倍数（D）。

7.3 空白实验

(1) 空白样品测试

每批次颗粒物滤膜样品，应至少分析 2 个实验室空白。

每批次颗粒物滤膜样品的全程序空白样品与该批次样品同时测定。

(2) 有证质控样品测试

绘制标准曲线时，需同时加测 1 个当天现配的有证标准质控样品。

(3) 空白加标样品测试

每批次样品中加测 10% 空白滤膜的加标样。加标方式为将标准溶液滴加在空白滤膜上，待溶液风干后按照样品操作过程进行前处理后上机测试，加标量与样品实际浓度相当。

(4) 平行样的测试

每批次大气颗粒物滤膜样品应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行双样。

平行样可以采用如下方式获取：切割同一滤膜上不同位置、相同面积的试样，或为当天采集的 2 个样品上分别取相同面积的试样。

8、结果计算与表示

8.1 结果计算

环境空气颗粒物中水溶性阳离子的质量浓度 (ρ , $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 计算

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_1 \times N \times D}{V_2} \quad (3-1)$$

式中：

ρ —— 环境空气颗粒物中水溶性阳离子的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ_1 —— 试样中阳离子的质量浓度， mg/L ；

ρ_0 —— 滤膜实验室空白试样中阳离子质量浓度平均值， mg/L ；

V_1 —— 提取液体积， mL ；

N —— 滤膜切取份数，取整张滤膜超声提取则 $N=1$ ，取 1/4 张滤膜则 $N=4$ ；

D —— 试样稀释倍数；

V_2 —— 累计实况采样体积， m^3 。

8.2 结果表示

测定结果用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示，当样品含量 $< 1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留至小数点后三位；当样品含量 $\geq 1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留三位有效数字。

9、质量保证与质量控制

9.1 空白试验

实验室空白测定结果应低于方法测定下限，否则需检查空白滤膜、纯水或操作过程等是否受污染。全程序空白测定结果应低于方法测定下限，否则需检查该批次样品是否受污染。

9.2 标准曲线的绘制与核查

标准曲线浓度点不少于 6 个点，曲线的相关系数应 ≥ 0.999 ；标准曲线浓度范围适中，根据样品浓度设置合理的曲线范围； NH_4^+ 通常使用二次曲线拟合，其余物质为一次线性拟合。每批次样品测定前，应测定标准曲线中次低浓度点、次高浓度点（2 个点）的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点理论浓度之间的

相对误差应 $\leq 5\%$ ，否则，应重新绘制标准曲线。当标准物质来源变化或仪器大修时，需重新绘制标准曲线。

在每个工作日或淋洗液、再生液改变时，或分析 20 个样品后，都要对校准曲线进行校准。使用标准曲线中间点进行校准，该点测定结果与理论浓度之间的相对误差应 $\leq 5\%$ ，确保响应值在预期值的 $\pm 10\%$ 内。否则需要重新绘制该离子的校准曲线。

绘制标准曲线时，需同时加测 1 个当天现配的有证标准质控样品，标准质控样品测定结果在有效值范围内，则该曲线合格，否则，应重新绘制标准曲线。标准曲线绘制完成后至少加 1 个空白纯水样品再进行样品测试，避免高浓度标样的残留对样品测定产生干扰。

9.3 平行双样测定结果

平行双样测定结果相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

9.4 加标回收测试

加标回收测试回收率须在（80~120）%。

10、其他注意事项

（1）离子色谱法所用去离子水的电导率应小于 $0.5 \mu\text{s}/\text{cm}$ ，样品需经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤，除去样品中颗粒物，防止系统堵塞。

（2）在与绘制标准曲线相同的色谱条件下测定样品的保留时间和峰高（峰面积）。

（3）整个系统环境不要进气泡，尤其每次更换淋洗液，及时排气，以免气泡进入系统。

（4）不同型号的离子色谱仪可参照本方法选择合适的色谱条件，不同的阳离子色谱分析柱选用相应的淋洗液系统。

（5）因滤膜、试剂、器皿或者样品的预处理易引入污染干扰测定，因此要特别注意防止污染。

主编单位：浙江省生态环境监测中心

编制人员：陆佳锋、刘铮铮

四、环境空气颗粒物中水溶性阴离子的测定离子色谱法作业指导书

1、适用范围

本作业指导书适用于环境空气颗粒物(PM_{2.5})中水溶性阴离子离子色谱法的测定。

环境空气颗粒物滤膜样品,当采样体积为23 m³时,定容体积为20 mL,进样体积为250 μL时,本方法对颗粒物中F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻的检出限分别为0.010、0.012、0.027和0.030 μg/m³。

2、规范性引用文件

《环境空气颗粒物中水溶性阴离子(F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的测定离子色谱法》(HJ 799-2016)

《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版)

《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》(监测函〔2020〕8号)

《关于印发<大气颗粒物组分手工监测质量保证与质量控制技术规定(第一版)>的函》(总站气函〔2019〕425号)

3、方法原理

采集的环境空气颗粒物样品,经去离子水超声提取、阴离子色谱柱交换分离后,用抑制型电导检测器检测。根据保留时间定性,峰高或峰面积定量。

4、试剂和材料

本方法所用试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

(1) 氢氧化钾: 优级纯。

(2) 碳酸钠: 使用前应于(105±5)°C干燥恒重后,置于干燥器中保存。

(3) 碳酸氢钠: 使用前应置于干燥器中平衡24 h。

(4) 氢氧化钠: 优级纯。

(5) 标准溶液: F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻标准溶液(有证标准物质,浓度1000 mg/L)。

(6) 混合标准溶液: 取2.00 mL F⁻标准溶液,取10.0 mL Cl⁻标准溶液,取10.0 mL NO₃⁻标准溶液,取10.0 mL SO₄²⁻标准溶液于100 mL容量瓶中,用水稀

释定容至标线，混匀，配制成含有 20.0 mg/L F⁻，100 mg/L Cl⁻，100 mg/L NO₃⁻，100 mg/L SO₄²⁻，的混合标准溶液，亦可购买市售有证混合标准物质。

(7) 淋洗液：根据仪器型号和色谱柱说明书使用条件进行配制或使用仪器厂商所提供的淋洗液罐。以下给出的淋洗液条件供参考。

a) 碳酸盐淋洗液

碳酸盐淋洗液 I: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 6.0 \text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3) = 5.0 \text{ mmol/L}$ 。准确称取 1.2720 g 碳酸钠和 0.8400 g 碳酸氢钠，分别溶于适量水中，全量转入 2000 mL 容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀，临用现配。

碳酸盐淋洗液 II: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3.2 \text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3) = 1.0 \text{ mmol/L}$ 。准确称取 0.6784 g 碳酸钠和 0.1680 g 碳酸氢钠，分别溶于适量水中，全量转入 2000 mL 容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀，临用现配。

b) 氢氧根淋洗液（由仪器自动在线生成或手工配制）

氢氧化钾淋洗液：由淋洗液自动电解发生器在线生成。

氢氧化钠淋洗液： $c(\text{NaOH}) = 100 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 100.0 g 氢氧化钠，加入 100 mL 水，搅拌至完全溶解，于聚乙烯瓶中静置 24 h，制得氢氧化钠贮备液，于 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存 3 个月。

移取 5.20 mL 上述氢氧化钠贮备液于 1000 mL，用水稀释定容至标线，混匀后立即转移至淋洗液瓶中，临用现配，可加氮气保护，以减缓碱性淋洗液吸收空气中的 CO₂ 而失效。

5、仪器和设备

- (1) 离子色谱仪含电导检测器。
- (2) 阴离子分析柱和阴离子保护柱。
- (3) 抑制器。
- (4) 超声仪：功率 400 W 以上，频率 40KHz~60KHz。
- (5) 0.45 μm 微孔滤膜过滤器。
- (6) 样品瓶：聚乙烯或硬质玻璃材质，容积 ≥ 50 mL，带螺旋盖。

6、样品

6.1 试样的制备

使用陶瓷剪刀小心剪取 1/4 张~1 张颗粒物滤膜样品,放入样品瓶,加入 20.0 mL 实验用水浸没滤膜,加盖浸泡 30 min 后,置于超声仪中超声提取 20 min,并在超声波中加入冰块,保证超声温度不高于 20℃,减少待测组分损失。提取液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤器过滤后测定。样品需在采样后 20 日内完成水溶性离子组分测试。

6.2 空白试样的制备

取同批号滤膜两个,按样品前处理步骤同时操作,制成空白溶液,进行色谱分析。

7、分析步骤

7.1 标准曲线的绘制

分别准确移取 0.00 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL 混合标准使用液置于一组 100 mL 容量瓶中,用水定容至标线,混匀。配制成 6 个不同浓度的混合标准系列,标准系列质量浓度下表。可根据被测样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围。按其浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪,记录峰面积(或峰高)。以各离子的质量浓度为横坐标,峰面积(或峰高)为纵坐标,绘制标准曲线。

表 4-1 阴离子标准系列浓度

阴离子名称	标准系列浓度 (mg/L)					
F ⁻	0.00	0.02	0.10	0.20	0.40	1.00
Cl ⁻	0.00	0.10	0.50	1.00	2.00	5.00
NO ₃ ⁻	0.00	0.10	0.50	1.00	2.00	5.00
SO ₄ ²⁻	0.00	0.10	0.50	1.00	2.00	5.00

7.2 样品的测试

按照与绘制标准曲线相同的色谱条件和步骤,将试样注入离子色谱仪测定阴离子浓度,以保留时间定性,仪器响应值定量。

注:若待测阴离子的浓度超出标准曲线,则试样与实验室空白应稀释相同倍数后测定,记录稀释倍数(D)。

7.3 空白样品、质控样、空白加标等质控样品的测试

(1) 空白样品测试

每批次颗粒物滤膜样品,应至少分析 2 个实验室空白。

每批次颗粒物滤膜样品的全程序空白样品与该批次样品同时测定。

(2) 有证质控样品测试

绘制标准曲线时，需同时加测 1 个当天现配的有证标准质控样品。

(3) 空白加标样品测试

每批次样品中加测 10% 空白滤膜的加标样。加标方式为将标准溶液滴加在空白滤膜上，待溶液风干后按照样品操作过程进行前处理后上机测试，加标量与样品实际浓度相当。

(4) 平行样的测试

每批次大气颗粒物滤膜样品应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行双样。

平行样可以采用如下方式获取：切割同一滤膜上不同位置、相同面积的试样，或为当天采集的 2 个样品上分别取相同面积的试样。

8、结果计算与表示

8.1 结果计算

环境空气颗粒物中水溶性阴离子的质量浓度 (ρ , $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 计算

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_1 \times N \times D}{V_2} \quad (4-1)$$

式中：

ρ —— 环境空气颗粒物中水溶性阴离子的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ_1 —— 试样中阴离子的质量浓度， mg/L ；

ρ_0 —— 滤膜实验室空白试样中阴离子质量浓度平均值， mg/L ；

V_1 —— 提取液体积， mL ；

N —— 滤膜切取份数，取整张滤膜超声提取则 $N=1$ ，取 1/4 张滤膜则 $N=4$ ；

D —— 试样稀释倍数；

V_2 —— 累计实况采样体积， m^3 。

8.2 结果表示

测定结果用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示，当样品含量 $< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留至小数点后三位；当样品含量 $\geq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留三位有效数字。

9、质量保证与质量控制

9.1 空白试验

实验室空白测定结果应低于方法测定下限，否则需检查空白滤膜、纯水或操作过程等是否受污染。全程序空白测定结果应低于方法测定下限，否则需检查该

批次样品是否受污染。

9.2 标准曲线的绘制与核查

标准曲线浓度点不少于 6 个点，曲线的相关系数应 ≥ 0.999 ；标准曲线浓度范围适中，根据样品浓度设置合理的曲线范围。标准曲线采用一次线性拟合。

每批次样品测定前，应测定标准曲线中次低浓度点、次高浓度点（2 个点）的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点理论浓度之间的相对误差应 $\leq 5\%$ ，否则，应重新绘制标准曲线。当标准物质来源变化或仪器大修时，需重新绘制标准曲线。

绘制标准曲线时，需同时加测 1 个当天现配的有证标准质控样品，标准质控样品测定结果在有效值范围内，则该曲线合格，否则，应重新绘制标准曲线。标准曲线绘制完成后至少加 1 个空白纯水样品再进行样品测试，避免高浓度标样的残留对样品测定产生干扰。

9.3 平行双样测定结果

平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

9.4 加标回收测试

加标回收测试回收率须在（80~120）%。

10、其他注意事项

（1）离子色谱法所用去离子水的电导率应小于 $0.5 \mu\text{s}/\text{cm}$ ，样品需经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤，除去样品中颗粒物，防止系统堵塞。

（2）在与绘制标准曲线相同的色谱条件下测定样品的保留时间和峰高（峰面积）。

（3）整个系统环境不要进气泡，尤其每次更换淋洗液，及时排气，以免气泡进入系统。

（4）在每个工作日或淋洗液、再生液改变时，或分析 20 个样品后，都要对校准曲线进行校准。使用标准曲线中间点进行校准，该点测定结果与理论浓度之间的相对误差应 $\leq 5\%$ ，否则需要重新绘制该离子的校准曲线。

（5）不同型号的离子色谱仪可参照本方法选择合适的色谱条件，不同的阴离子色谱分析柱选用相应的淋洗液系统。

（6）因滤膜、试剂、器皿或者样品的预处理易引入污染干扰测定，因此要特别注意防止污染。

主编单位：浙江省生态环境监测中心

编制人员：陆佳锋、刘铮铮

五、环境空气颗粒物中无机元素的测定 X 射线荧光光谱法作业

指导书

1、适用范围

本作业指导书适用于环境空气颗粒物(PM_{2.5})中钠(Na)、磷(P)、钪(Sc)、钒(V)、铁(Fe)、锌(Zn)、镁(Mg)、硫(S)、镉(Cd)、铬(Cr)、钴(Co)、砷(As)、铝(Al)、钾(K)、锡(Sn)、锰(Mn)、镍(Ni)、硒(Se)、硅(Si)、钙(Ca)、钛(Ti)、钡(Ba)、铜(Cu)、铅(Pb)等 24 种元素 X 射线荧光光谱法的测定。

2、规范性引用文件

《环境空气颗粒物中无机元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 830-2017)

《环境空气颗粒物中无机元素的测定能量色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 829-2017)

《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》(监测函〔2020〕8号)

《关于印发<大气颗粒物组分手工监测质量保证与质量控制技术规定(第一版)>的函》(总站气函〔2019〕425号)

《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)

3、方法原理

X 射线管产生的初级 X 射线照射到平整、均匀的颗粒物样品表面时,被测元素受到高能辐射激发,发射出具有一定特征的 X 射线谱,测定该谱线的波长或能量可以定性分析,测定谱线的强度可进行定量分析。根据分离谱线的方法不同,X 射线光谱仪分成两类,即波长色散型(WD-XRF)和能量色散型(ED-XRF)。

4、试剂和材料

(1)负载在聚酯膜(Mylar film)或聚碳酸酯核孔膜(Nuclepore polycarbonate membrances)上的单元素或化合物标准样品,浓度范围(0.5~60) μg/cm²,以单元素含量计。

(2)负载在聚碳酸酯核孔膜上的混合元素标准样品或模拟 PM_{2.5} 标准样品,有证标准物质。

(3)聚四氟乙烯(Teflon)滤膜,对粒径大于 0.3 μm 的颗粒物截留效率不低于 99.7%。

(4) 市售氙气-甲烷混合气体，简称氙甲烷气，90%氙气+10%甲烷。

5、仪器和设备

- (1) 颗粒物采样器。其性能和技术指标应符合 HJ/T 374 和 HJ 93 的规定。
- (2) 能量色散 X 射线荧光光谱仪或波长色散 X 射线荧光光谱仪。
- (3) 滤膜裁剪圆刀，直径 47 mm。或陶瓷剪刀。
- (4) 镊子（镊子头为非金属材料）。
- (5) 带盖样品盒，聚氯乙烯材质直径 47 mm。
- (6) 包装用锡纸。
- (7) XRF 专用聚丙烯膜（Prolene thin film 4.0 μm）。

6、样品前处理

小流量采样器采集的颗粒物样品可直接放入样品杯。大、中流量采样器采集的滤膜颗粒物样品需要用直径为 47 mm 圆刀或陶瓷剪刀裁剪成直径为 47 mm 的圆形滤膜待测。上述操作应避免样品测量面被沾污。

样品应放入干燥、洁净、已编号的样品盒子中，在干燥、洁净、室温环境下于硅胶干燥器中保存。

7、分析步骤

7.1 标准曲线的绘制

(1) 仪器测量条件

根据仪器操作手册，选择合适的测量条件建立方法。波长色散法需要优化的参数有：X 射线管电压和电流、元素的分析谱线及背景点、分光晶体、准直器、探测器、脉冲高度分布（PHA 或 PHD）和滤光片。分析谱线和背景测量时间可根据实际需要调整。仪器（以 Bruke S4 Pioneer WD-XRF 为例）参考测试条件如表 5-1。能量色散法需要优化的参数有：待测元素的分组、特征谱线及测量时间、滤光片（或二次靶）、X 射线管电压及电流、干扰元素及其干扰系数的测定等。仪器参考测试条件如表 5-2 和表 5-3。

表 5-1 WD-XRF 仪器测量条件表

元素	分析线	滤光片	分析晶体	2θ / (°)			计数时间/s			探测器	PHA
				峰位	背景 1	背景 2	峰位	背景 1	背景 2		
Na	Kα		TAP	55.150			40			PC	120-340
Mg	Kα		TAP	45.150			40			PC	120-340
Al	Kα		PET	144.850			40			PC	100~300

Si	K α		PET	109.105		111.680	40		10	PC	100~300
S	K α		Ge	110.870			40			PC	100~300
P	K α		Ge	141.280		143.280	30		10	PC	100~300
Cl	K α		Ge	92.915	91.365	94.860	40	20	20	PC	100~300
K	K α		Ge	70.000	68.550	71.660	30	10	10	PC	100~300
Ca	K α		Ge	62.030	60.600	63.600	30	10	10	PC	100~300
Sc	K α		Ge	55.420	54.000		30	10		PC	100~300
Ti	K α		LiF200	86.120	85.540	86.860	40	10	10	SC	90~380
V	K α		LiF200	76.925	76.230	77.670	30	10	10	SC	80~380
Cr	K α		LiF200	69.325	68.670	70.050	30	10	10	SC	80~360
Mn	K α		LiF200	62.965		63.655	20		10	SC	85~368
Fe	K α		LiF200	57.520	56.800	58.200	20	10	10	SC	80~350
Co	K α		LiF200	52.790		53.350	30		10	SC	100~340
Ni	K α		LiF200	48.660	48.000	49.300	20	10	10	SC	80~350
Cu	K α		LiF200	45.025	44.080	46.180	20	10	10	SC	80~350
Zn	K α		LiF200	41.800	41.080	42.580	20	10	10	SC	90~330
As	K α		LiF200	33.980	33.350	35.540	20	10	10	SC	100~300
Se	K α		LiF200	31.885	31.300	32.500	20	10	10	SC	100~300
Br	K α		LiF200	29.965	29.450	30.500	20	10	10	SC	100~300
Sr	K α		LiF200	25.160	24.500	26.000	20	10	10	SC	100~300
Cd	L α	F-Al	Ge	74.700	73.000	76.300	40	20	20	PC	100~300
Sn	L α		Ge	67.015		68.600	20		10	PC	100~300
Sb	L α		Ge	63.690		65.300	20		10	PC	100~300
Ba	L α		LiF200	87.155	86.150	88.100	20	10	10	SC	80~380
Pb	L β		LiF200	28.250	27.625	28.725	40	20	20	SC	100~300

注：X射线管电压为50kV，电流为50mA，粗狭缝，视野光阑直径为30mm，采用Rh靶；F-Al为铝滤光片；PC为正比计数管，SC为闪烁计数管。

表 5-2 ED-XRF 测量条件示例 1

元素	特征谱线	分组条件编号	X射线管电压/KV	滤光片	测量活时间/s
Na	K α	1	20		200
Mg	K α	1	20		200
Al	K α	1	20		200
Si	K α	1	20		200
P	K α	1	20		200
S	K α	1	20		200
Cl	K α	1	20		200
K	K α	2	50	25 μ mTi	200
Ca	K α	2	50	25 μ mTi	200
Sc	K α	2	50	25 μ mTi	200
Ti	K α	2	50	25 μ mTi	200
V	K α	2	50	25 μ mTi	200
Cr	K α	2	50	25 μ mTi	200
Mn	K α	2	50	25 μ mTi	200
Fe	K α	2	50	25 μ mTi	200
Co	K α	2	50	25 μ mTi	200
Ni	K α	2	50	25 μ mTi	200
Cu	K α	2	50	25 μ mTi	200
Zn	K α	3	50	500 μ mAl	200
Ga	K α	3	50	500 μ mAl	200
As	K α	3	50	500 μ mAl	200
Se	K α	3	50	500 μ mAl	200
Sr	K α	3	50	500 μ mAl	200
Cd	L α	2	50	25 μ mTi	200
Ba	L α	3	50	25 μ mTi	200

Pb	Lβ1	2	50	500μmAl	200
Sn	Lα	3	50	25μmTi	200
Sb	Lα		50	25μmTi	200

注：自动调节 X 射线管电流，以达到总计计数率为 100kcps。

表 5-3 ED-XRF 测量条件示例 2

元素及分组	组名	X 射线管		滤光片	介质	探测器	测量活时间 /s
		电压 /kV	电流 /μA				
Na,Mg	<F-Si>	5	3 000		氦气	高分辨	300
Al、Si、P、S、Cl	<P-Cl>	9	1 660	Ti	氦气	高分辨	300
K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Co、Fe、Mn、Ba	<Cr-Co>	16	930	Al-50	空气	标准	300
Cu、Ni、Zn、Pb、Se、Sr、Br、As	<Ni-Mo>	50	300	Ag	空气	标准	300
Cd、Sn、Sb	<Tc-Sb>	50	300	Cu-500	空气	标准	300

注：Pb Lβ；其他元素均为 Kα。

(2) 校准曲线的建立

根据所用仪器操作手册，在仪器软件相关界面上建立标准样品数据表。输入空白滤膜和薄膜标准样品中各元素的标准值。按照优化后的测量条件测量系列标准样品。薄膜标准样品的个数根据实验室条件可在 2-4 个之间选择（不包括空白滤膜），标样含量大致范围如下：(0.5~2) μg/cm²、(3~8) μg/cm²、(15~25) μg/cm²、(40~60) μg/cm²。需注意标样浓度范围尽可能覆盖不同含量的实际样品的浓度，应特别注意低浓度点不宜过高，不要远超过实际样品中该元素的浓度。

根据所用仪器提供的线性回归校正模型和程序对系列薄膜标样含量和强度进行回归分析，建立校准曲线。校准曲线可长期使用。

7.2 空白和样品的测试

按照与标准样品相同的测量条件测量空白和样品滤膜。根据其目标元素特征峰强度测量值、校准曲线斜率计算样品滤膜元素含量。

8、结果计算与表示

8.1 结果计算

颗粒物样品中元素含量按式 (5-1) 计算：

$$\rho' = (\rho - \rho_0) \times S / V \quad (5-1)$$

式中：

ρ' —— 颗粒物中金属元素的质量浓度，μg/m³；

ρ —— 试样滤膜中金属元素的含量，μg/cm²；

ρ_0 —— 空白滤膜的平均含量, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$;

S —— 滤膜上负载有颗粒物的有效面积, cm^2 ;

V —— 累计实况采样体积, m^3 。

8.2 结果表示

测定结果用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示, 各元素测量结果小数点后的数字保留位数与方法检出限保持一致, 测试结果最多保留 3 位有效数字。

9、质量保证与质量控制

9.1 方法检出限

按峰背景计数率法或重复测定法计算方法检出限。需确保实际方法检出限不高于 HJ829、HJ830 推荐的检出限, 满足标准要求方可开展样品测试。

9.2 漂移校正

仪器状态的变化会导致测量结果的偏离。为了对仪器漂移进行监控及校正, 必要时在分析测量实际样品前, 可使用仪器厂商提供的标准样品选择主要目标元素对仪器进行漂移校正。校正的间隔时间可根据仪器的稳定性确定。漂移校正样品的测量, 应在同一批次样品测量周期内完成。漂移校正样品的第一次测量, 应与建立校准曲线时同一测量周期内完成。漂移校正样品元素强度测量值(计数率, cps) 应大于 1000。

9.3 校准曲线

每批样品测定前应核对校准曲线。以接近校准曲线中间含量的实验室质控样(或不同来源滤膜标样)进行分析确认时, 其相对误差应满足表 5-4 要求。否则, 应查明原因, 重新建立校准曲线。

也可将含有各元素的土壤标准样品压片制成监控样, 通过多次测定($n \geq 7$), 以平均值作为该质控样品的真值。其测量结果的相对误差也应满足表 5-4 要求。

表 5-4 质控样品中各元素实验室内测试准确度要求

元素	相对误差范围 (%)
Al、Si、K、Ca、Cr、Mn、Cu、Se、Sr、Ti、Fe、Ni、 Zn、Co、Ba、Pb、Cl	-20~20
Na、Mg、As、Cd、Sn、Sb、S、P、V、Sc、Br	-40~40

9.4 滤膜空白

每批样品应至少分析两个与采样用滤膜同批次购得的空白滤膜, 其目标元素

的测定值应小于方法测定下限。

9.5 精密度

每批样品应抽取至少10%的样品进行重复测定。样品数量小于10个时，应至少测定1个样品。当元素含量高于测定下限时，平行样测试结果相对偏差应满足表5-5的要求。

表 5-5 各元素平行测定精密度要求

元素	相对偏差 (%)
Al、P、S、K、Ca、Zn	≤5
Mg、Si、Cl、Ti、Ni、Cr、Mn、Fe、Cu、Pb、As	≤10
Na、Co、Se、Sr、Cd、Sn、Sb、Sc、V、Br、Ba	≤20

9.6 准确度

使用本方法标准时应通过分析薄膜标准样品进行方法验证。如果测量值误差超过允许范围，则停止分析样品，查找原因。有条件时，也可采用有证颗粒物标准样品进行验证。验证结果满足表 5-4 或标准证书的不确定度要求以后，才能继续进行分析。由于波长色散型 XRF 对膜具有一定的损伤，以后分析测定每批实际样品时可同时分析实验室质控样品（仪器厂家提供的标准样品或土壤标准压片），当元素含量高于测定下限时，实验室质控样品室内测试准确度应达到表 5-4 要求。对混合元素薄膜标准样品的测定可在样品测量前或全部样品完成测量后进行。

10、注意事项

(1) 波长色散型 XRF 测量时，大多元素特征谱线没有干扰。少数元素如铅 $L\alpha$ 线对砷 $K\alpha$ 线有干扰，可用实验确定的校正系数消除或减少其影响。

(2) 能量色散型 XRF 测量时，通常采用全谱图拟合或特定峰面积积分两种方式获取强度。元素含量较低且无干扰时，可选用某区间特定谱峰净面积方式获取强度；存在干扰时，应采用全谱图拟合方法对重叠谱峰进行解析，扣除干扰峰的影响，得到目标元素特征谱峰强度。

(3) 聚四氟乙烯滤膜在 WD-XRF 测定过程中，受 X 射线照射时容易产生裂纹，甚至破损。建议在满足测定要求前提下，降低 X 光管功率并尽量减少照射时间，控制测量时间在 20min 以内。对于下照式仪器，为了保证聚四氟乙烯（Teflon）样品膜的完整，应在其滤膜样品表面覆盖一层 XRF 专用聚丙烯膜。如果在测定样品时有上述措施，建立校准曲线测定标准样品强度时需采取上述同样

措施，两者测量条件应保持一致。

(4) 采集在滤膜上的颗粒物负载量原则上不宜超过 $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。负载的颗粒物要均匀分布在直径至少为 30 mm 的范围。可以通过采样时间调控滤膜上颗粒物负载量。

(5) HJ 830、HJ 829 和《环境空气颗粒物来源解析监测方法指南（试行）（第二版）》等中均未给出采用聚四氟乙烯滤膜采集环境空气颗粒物中金属元素的方法检出限，各实验室应通过系统、完整的实验得到各实验室内部的检出限指标，以验证方法是否满足本实验室实际样品检测需求。

主编单位：浙江省生态环境监测中心

编制人员：季海冰、方婷轩、余磊

六、环境空气颗粒物中无机元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法作业指导书

1、适用范围

本作业指导书适用于环境空气颗粒物(PM_{2.5})中银(Ag)、铝(Al)、砷(As)、钡(Ba)、铍(Be)、铋(Bi)、钙(Ca)、镉(Cd)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、铁(Fe)、钾(K)、镁(Mg)、锰(Mn)、钠(Na)、镍(Ni)、铅(Pb)、锑(Sb)、锡(Sn)、硅(Si)、锶(Sr)、钛(Ti)、钒(V)、锌(Zn)等25种元素电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)的测定。

当空气采集体积为24 m³，样品预处理定容体积为50 mL时，本方法测定元素的检出限为(0.006~0.188) μg/m³，测定下限为(0.024~0.769) μg/m³。

2、规范性引用文件

《空气和废气颗粒物中金属元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 777-2015)

《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》(监测函〔2020〕8号)

《关于印发<大气颗粒物组分手工监测质量保证与质量控制技术规范(第一版)>的函》(总站气函〔2019〕425号)

林冬,王琳,郭晶晶,等. 碱融-电感耦合等离子体法测定大气颗粒物膜中铝、硅的含量研究[J]. 环境科学与管理, 2015(9):130-133

3、方法原理

将采集到聚四氟乙烯滤膜的空气颗粒物样品消解后,通过蠕动泵送入ICP-OES的雾化器中雾化,由氩载气带入ICP火炬中,目标元素在ICP火炬中被气化、电离、激发并辐射出特征谱线。在一定质量浓度范围内,其特征谱线强度与元素质量浓度成正比。

4、试剂和材料

标准贮备溶液可购买或用超纯试剂配制。水和试剂中所含待测物的含量与待测物浓度相比应可忽略。除非另有说明,所有盐类均于105℃干燥1 h。实验用水应符合GB/T 6682一级水的相关要求。

(1) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.42 \text{ g/mL}$, 优级纯。

(2) 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/mL}$, 优级纯。

(3) 过氧化氢：w (H₂O₂) =30%。

(4) 氢氟酸：ρ(HF)=1.42 g/mL。

(5) 高氯酸：ρ(HClO₄)=1.67 g/mL。

(6) 硝酸溶液：1+99（标准系列空白溶液）。

于 400 mL 水中加入 10.0 mL 硝酸〔4.（1）〕，用水稀释定容至 1 L。

(7) 硝酸溶液：2+98（系统洗涤溶液）。

于 400 mL 水中加入 20.0 mL 硝酸〔4.（1）〕，用水稀释定容至 1 L。

(8) 硝酸-盐酸混合溶液：

于约 500 mL 水中加入 55.5 mL 硝酸〔4.（1）〕及 167.5 mL 盐酸〔4.（2）〕，用水稀释至 1 L。

(9) 盐酸〔4.（2）〕溶液：1+1。

于约 400mL 水中加入 500mL 盐酸，用水稀释至 1 L。

(10) 无水乙醇：优级纯。

(11) 氢氧化钠：优级纯。

(12) 单元素标准贮备液：Ag、Al、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Sb、Sn、Si、Sr、Ti、V、Zn，浓度为 1000 mg/L 或 500 mg/L。可从相应的标准样品研究机构购买，或自配。

(13) 单元素标准使用液：分取上述单元素标准贮备液稀释配制。

(14) 多元素混合标准溶液：根据元素间相互干扰的情况与标准溶液的性质分组制备，浓度据分析样品及待测项目而定，标液的酸度尽量保持与待测样品溶液的酸度一致。

(15) 聚四氟乙烯（Teflon）滤膜或其他有机材质：直径为 47 mm，对粒径大于 0.3 μm 颗粒物的截留效率不低于 99.7%。

(16) 氩气：纯度不低于 99.9%。

5、仪器和设备

(1) 电感耦合等离子体发射光谱仪：仪器主要检定项目及计量性能至少应符合国家计量检定规程 JJG 768。

(2) 微波消解仪：具有程式化功率设定功能。

(3) 电热板：控温精度优于±5℃。

(4) 电热鼓风烘箱：180℃。

(5) 马弗炉：控温精度优于 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

(6) 陶瓷剪刀。

6、样品前处理

6.1 高压密闭罐消解-硝酸-氢氟酸-过氧化氢/高氯酸全量消解体系

取适量样品滤膜，用陶瓷剪刀剪成小块置于高压消解罐内罐中，加入浓硝酸 6.0 mL、过氧化氢 2.0 mL、氢氟酸 0.1 mL，拧紧外罐，放入烘箱于 180°C 消解 8h。冷却至室温后从烘箱取出。对于耐腐蚀进样系统，可以直接定容至 50.0 mL，待测。对于非耐腐蚀进行系统，加入高氯酸 1.0 mL，置于电热板上加热，将消解罐内液体赶至近干。冷却至室温后用硝酸〔4.（6）〕溶解并定容至 50.0 mL，待测。同时制备空白滤膜样品试液。

6.2 碱熔法全量消解

取适量滤膜样品于镍坩锅中，放入马弗炉，从低温升至 300°C ，恒温保持约 40 min，再逐渐升温至 $(530-550)^{\circ}\text{C}$ 进行样品灰化，保持恒温 (40-60) min 至灰化完全。取出已灰化好的样品，冷却至室温，加入几滴无水乙醇润湿样品，加入 (0.1 ~0.2) g 固体氢氧化钠，放入马弗炉中在 500°C 下熔融 10 min，取出坩埚，放置片刻，加入 5 mL 热水（约 90°C ），在电热板上煮沸提取，移入预先盛有 2 mL (1+1) 盐酸溶液的塑料试管中，用少量 0.1 mol/L 的盐酸溶液多次冲洗坩埚，将溶液洗入容量瓶中并稀释至 50.0 mL，摇匀，待测。同时做滤膜样品空白实验。样品定容后要尽快测定以防止硅元素损失。样品存放时间不宜超过 24 h。

本法适用于大气颗粒物中 Si、Al、Ca、Mg、K、Fe、Na 等常量元素的测定，且测定 Si、Al 总量时必须用碱熔法进行消解。

7、分析步骤

7.1 仪器测量条件

采用仪器生产厂家推荐的仪器工作参数。表 6-1 给出了测量时参考分析条件。

表 6-1 ICP-OES 测量参考条件

高频功率/ KW	等离子气流量/ L/min	辅助气流量/ L/min	载气流量/ L/min	进样量/ mL/min	观测距离/ mm
1.4	15.0	0.22	0.55	1.0	15

点燃等离子体后，按照厂家提供的工作参数进行设定，待仪器预热至各项指标稳定后开始进行测试。

7.2 波长选择

在实验室所用仪器厂商推荐的最佳测量条件下,对每个被测元素选择 2-3 条谱线进行测定,分析比较每条谱线的强度、谱图及干扰情况,在此基础上选择各元素的最佳分析谱线。推荐的各元素测量波长见表 6-2。

表 6-2 推荐的各元素测量波长

元素	测量波长/nm		
	I	II	III
铝 (Al)	396.153	308.215	394.401
银 (Ag)	324.068	338.289	243.778
砷 (As)	193.068	338.289	243.778
钡 (Ba)	233.527	455.403	493.408
铍 (Be)	313.107	313.042	234.861
铋 (Bi)	223.061	306.766	222.821
钙 (Ca)	317.933	315.887	393.366
镉 (Cd)	228.802	214.440	226.502
钴 (Co)	228.616	238.892	230.786
铬 (Cr)	267.716	205.560	283.563
铜 (Cu)	327.393	324.752	224.700
铁 (Fe)	238.204	239.562	259.939
钾 (K)	766.490	404.721	769.896
镁 (Mg)	285.213	279.077	280.271
锰 (Mn)	257.610	259.372	260.568
钠 (Na)	589.592	330.237	588.995
镍 (Ni)	231.604	221.648	232.003
铅 (Pb)	220.353	217.00	283.306
锡 (Sn)	189.927	235.485	283.998
硅 (Si)	251.611	288.158	252.851
锑 (Sb)	206.836	217.582	231.146
锶 (Sr)	407.771	421.552	460.733
钛 (Ti)	334.940	336.121	337.279
钒 (V)	292.464	310.230	290.880
锌 (Zn)	206.200	213.857	202.548

7.3 校准曲线的绘制

基于颗粒物样品实际化学组成,表 6-3 给出了标准溶液质量浓度参考范围,建议在此范围内除标准系列空白溶液外,依次加入多元素标准储备液配制 3-5 个质量浓度水平的标准系列。各质量浓度点用硝酸溶液〔4.(6)〕定容至 50.0 mL。可根据实际样品中待测元素质量浓度情况调整校准曲线质量浓度范围。标准系列溶液于 4℃ 冷藏保存,有效期为 6 个月。

表 6-3 校准曲线标准溶液参考质量浓度范围

元素	质量浓度范围/(mg/L)
Co、Cr、Cu、Ni、Pb、As、Ag、Be、Bi、Cd、Sr	0.00-1.00
Ba、Mn、V、Ti、Zn、Sn、Sb	0.00-5.00

若采用碱熔法消解样品，配制曲线时，应加入与待测样品溶液相同的盐酸和氢氧化钠以保证曲线与样品的基体一致。该标准系列溶液的有效期为 24 h。

将标准溶液依次导入发射光谱仪进行测量，以质量浓度为横坐标，元素响应强度为纵坐标进行线性回归，建立校准曲线。

7.4 样品的测试

分析样品前，用 2% 硝酸冲洗系统直至空白强度值降至最低，待分析信号稳定后开始分析样品。样品测定过程中，若有样品中待测元素质量浓度超过校准曲线范围，样品需稀释后重新测定。

7.5 空白样品、质控样、空白加标等质控样品的测试

(1) 空白样品测试

每批样品应至少分析 2 个空白试样。空白试样包括试剂空白和滤膜空白。

(2) 有证质控样品测试

对土壤或颗粒物粉末标准物质同样品一起进行消解，溶解定容至 25.0 mL 或 50.0 mL，待测。

(3) 基体加标样品测试

每批样品应至少分析 1 个校准曲线中间质量浓度的加标回收样品。

8、结果计算与表示

8.1 结果计算

颗粒物中金属元素的浓度按下式计算：

$$\rho' = (\rho - \rho_0) \times V_s \times n / V \quad (6-1)$$

式中：

ρ' —— 颗粒物中金属元素的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ —— 试样中金属元素的浓度， mg/L ；

ρ_0 —— 与消解时截取颗粒物样品同样面积空白滤膜（滤筒）的平均浓度， mg/L ；

V_s —— 样品消解后的试样体积， mL ；

n —— 采样滤膜负载有颗粒物的面积与消解时截取的面积之比；

V —— 累计实况采样体积， m^3 。

8.2 结果表示

测定结果用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示，最终结果保留三位有效数字。根据待测元素检出限决定小数点后保留到第几位。

9、质量保证与质量控制

9.1 空白样品

试剂空白中目标元素测定值应小于测定下限。包括消解全过程的滤膜空白试样中目标元素的测定值应小于等于排放标准限值的 1/10。如不能满足要求，可考虑适当增加采样量，使颗粒物中目标元素测定值明显高于滤膜空白值。

9.2 校准曲线

每批样品测定前均要求建立校准曲线，其相关系数应大于 0.999。每测定（10~20）个样品应测定一个校准曲线中间点质量浓度标准溶液，测定值与标准值相对误差应 $\leq 10\%$ 。否则，应重新建立标准曲线。

9.3 精密度

在条件允许情况下，每批样品应抽取 10% 的样品进行平行样测定。样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样。当测定结果在测定下限到 10 倍检出限以内（包括 10 倍检出限）时，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ ；当测定结果 >10 倍检出限，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 10\%$ 。

9.4 准确度

使用本方法标准时应通过分析适当质量浓度的质控样或空白加标样品进行验证。如果测量值超过标准值的 $\pm 10\%$ ，则停止分析查找原因。有条件时，也可采用有证标准样品进行验证。方法验证以后分析测定每批实际样品时可同时分析质量控制样品（或不同来源标准溶液），其测定值与标准值的误差应在质控规定要求内。

每批样品应至少分析 1 个校准曲线中间质量浓度的加标回收率样品，加标回收率应控制在（85~115）% 之间。

10、其他注意事项

（1）电感耦合等离子体发射光谱法干扰大致包括光谱干扰和非光谱干扰两类，前者主要包括连续背景和谱线重叠干扰，后者包括化学干扰、电离干扰、物理干扰以及去溶剂干扰等。选择合适的分析波长可避免谱线重叠干扰，采用背景扣除法、干扰系数校正、基体匹配法等可校正光谱干扰。对于各类非光谱干扰，

在实际分析过程中很难截然分开，是否予以补偿和校正，与样品中干扰元素的质量浓度有关。一般物理干扰可通过稀释法消除。

(2) 测定痕量元素，首先要避免待测元素的沾污或损失。实验室环境灰尘、试剂中杂质以及与样品接触的实验装置中的杂质都是样品受到污染的源头。在测定痕量金属的过程中，过滤或脱附以及吸附浓缩样品的容器会给测定结果带来正或负误差。实验器皿，包括样品瓶在使用之前均应用硝酸浸洗，然后用去离子水洗净。

主编单位：浙江省生态环境监测中心

编制人员：季海冰、方婷轩、余磊

七、环境空气颗粒物中金属元素的测定电感耦合等离子体质谱法 作业指导书

1、适用范围

本作业指导书适用于环境空气颗粒物(PM_{2.5})中锑(Sb)、铝(Al)、砷(As)、钡(Ba)、铍(Be)、镉(Cd)、铬(Cr)、钴(Co)、铜(Cu)、铅(Pb)、锰(Mn)、钼(Mo)、镍(Ni)、硒(Se)、钪(Sc)、银(Ag)、钒(V)、铊(Tl)、钍(Th)、铀(U)、锌(Zn)、铋(Bi)、锡(Sn)、锂(Li)等24种元素电感耦合等离子体质谱法的测定。

当空气采集体积为24 m³，样品预处理定容体积为50 mL时，本方法测定元素的检出限为(0.06~50) ng/m³，测定下限为(0.24~200) ng/m³。

2、规范性引用文件

《空气和废气颗粒物中铅等金属元素的测定电感耦合等离子体质谱法》(HJ 657-2013)

《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》(监测函〔2020〕8号)

《关于印发<大气颗粒物组分手工监测质量保证与质量控制技术规范(第一版)>的函》(总站气函〔2019〕425号)

3、方法原理

使用滤膜采集环境空气中颗粒物，采集的样品经预处理(微波消解或电热板消解)后，利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定各金属元素的含量。

4、试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯或纯度更高的化学试剂。实验用水为超纯水，电阻率≥18 MΩ·cm。

(1) 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯或高纯。

(2) 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/mL}$ ，优级纯或高纯。

(3) 硝酸-盐酸混合溶液

于约500 mL水中加入55.5 mL硝酸及167.5 mL盐酸，用水稀释至1 L。

(4) 单元素标准储备液： $\rho=1.00 \text{ mg/mL}$ 。

可用高纯度的金属(纯度大于99.99%)或金属盐类(基准或高纯试剂)配制成1.00 mg/mL的标准储备溶液，保存介质见附录A。也可购买有证标准溶液。

(5) 多元素标准储备溶液配制，也可购买有证标准溶液。

(6) 多元素标准使用溶液：浓度建议为 $\rho=200 \mu\text{g/L}$ 。

(7) 内标标准储备溶液

内标元素应根据待测元素同位素的质量大小来选择，一般选用在其质量数 $\pm 50 \text{ u}$ 范围内可用的内标元素。可购买有证标准溶液，也可用高纯度的金属（纯度大于 99.99%）或相应的金属盐类（基准或高纯试剂）进行配制。配制浓度一般为 $100.0 \mu\text{g/L}$ ，介质为 1% 硝酸。

(8) 质谱仪调谐溶液

浓度建议为 $\rho=100 \mu\text{g/L}$ 。该溶液需含有足以覆盖全质谱范围的元素离子，包括 Li、Be、Mg、Co、In、Tl、Pb 等。可购买有证标准溶液，也可用高纯度的金属（纯度大于 99.99%）或相应的金属盐类（基准或高纯试剂）进行配制。

(9) 聚四氟乙烯（Teflon）滤膜或其他材质的有机滤膜：对粒径大于 $0.3 \mu\text{m}$ 颗粒物的截留效率不低于 99.7%。

(10) 氩气：纯度不低于 99.999%。

5、仪器和设备

(1) 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）：质量范围为（5~250）u，分辨率在 10% 波峰高处所对应的峰宽应优于 0.8 u 。

(2) 微波消解仪：具有程式化功率设定功能，可提供至 600 W 的输出功率。

(3) 电热板：控温精度优于 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。

(4) 陶瓷剪刀。

(5) 一般实验室常用仪器设备。

6、样品前处理

6.1 微波消解

取整张滤膜样品用陶瓷剪刀剪成小块置于微波消解容器中，加入 10.0 mL 硝酸-盐酸混合溶液，使滤膜碎片浸没其中，加盖，置于消解罐组件中并旋紧，放到微波转盘架上，设定消解温度为 200°C ，消解持续时间为 15 min。消解结束后，取出消解罐组件，冷却，以水淋洗微波消解管容器内壁，加入约 10 mL 水，静置 0.5 h 进行浸提，过滤，定容至 50.0 mL，待测。也可先定容，经离心分离后取上清液进行测定。

6.2 电热板消解

取整张滤膜样品用陶瓷剪刀剪成小块置于聚四氟乙烯烧杯中，加入 10.0 mL 硝酸-盐酸混合溶液，使滤膜浸没其中，盖上表面皿，在 (100 ± 5) °C 加热回流 2.0h 后冷却。以水淋洗烧杯内壁，加入约 10 mL 水，静置 0.5 h 进行浸提，过滤，定容至 50.0 mL，待测。也可先定容，经离心分离后取上清液进行测定。

注 1：加热温度 (100 ± 5) °C 为消解溶液的实际温度。

注 2：除标准中提到的硝酸-盐酸混合体系外，若其他酸体系（如硝酸-双氧水体系）能够达到本作业指导书规定的检出限、精密度和准确度等要求，也可使用。

7、分析步骤

7.1 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器需预热稳定 30 min。在此期间，可用质谱仪调谐溶液对待测元素所涵盖的质量数范围进行质量校正和分辨率校验。如质量校正结果与真实值差异超过 0.1 u，则必须按照仪器使用说明书将质量校正至正确值；分析信号的分辨率在 10% 波峰高度时的宽度应优于 0.8 u。

7.2 校准曲线的绘制

在容量瓶中依次配制一系列待测元素标准溶液，浓度分别为 0 µg/L、0.100 µg/L、0.500 µg/L、1.00 µg/L、5.00 µg/L、10.0 µg/L、50.0 µg/L、100 µg/L，介质为 1% 硝酸。内标标准品溶液可直接加入各样品中，也可在样品雾化之前以另一蠕动泵加入，从而与样品充分混合。用 ICP-MS 进行测定，绘制校准曲线。校准曲线的浓度范围可根据测量需要进行调整。校准系列溶液于 4°C 冷藏保存。

7.3 样品的测试

每个样品测定前，先用洗涤空白溶液冲洗系统直至信号降至最低，待分析信号稳定后才可开始测定样品。样品测定时应加入适合浓度的内标标准品溶液（参考 HJ 657-2013 相关规定）。若样品中待测元素浓度超过校准曲线范围，需经稀释后重新测定。

上机测定时，试样溶液中的酸浓度必须控制在 2% 以内，以降低真空界面的损坏程度，并且减少各种多原子离子干扰。此外，当试样溶液中含有盐酸时，会存在多原子离子的干扰，可通过仪器自带的校正方程进行校正。

7.4 空白样品的测试

用水代替试样做空白试验。采用与试样完全相同的制备和测定方法，所用的

试剂量也相同。在测定试样的同时进行空白实验，该空白即为实验室试剂空白。

8、结果计算与表示

8.1 结果计算

颗粒物中金属元素的浓度按下式计算：

$$\rho' = (\rho - \rho_0) \times 10^{-3} \times V_S / V \quad (7-1)$$

式中：

ρ' —— 颗粒物中金属元素的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ —— 试样中金属元素的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

ρ_0 —— 空白滤膜的平均浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V_S —— 样品消解后试样的定容体积， mL ；

V —— 累计实况采样体积， m^3 。

8.2 结果表示

测定结果用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示，最终结果保留三位有效数字。根据待测元素检出限决定小数点后保留到第几位。

9、质量保证与质量控制

9.1 校准曲线

通常情况下，校准曲线的相关系数要达到 0.999 以上。校准曲线绘制后，应以第二来源的标准样品配制接近校准曲线中点浓度的标准溶液进行分析确认，其相对误差值一般应控制在 $\pm 10\%$ 以内，若超出该范围需重新绘制校准曲线。

9.2 空白实验

校准空白的浓度测定值不得大于检出限，实验室试剂空白平行双样测定值的相对偏差不应大于 50%。每次样品至少有 2 个实验室试剂空白和 1 个现场空白样品，其测定值不得大于测定下限。

9.3 平行样

应尽可能抽取（10~20）% 的样品进行平行测定，平行样测定值的差值应小于各元素对应的重复性限值（详见《空气和废气颗粒物中铅等金属元素的测定电感耦合等离子体质谱法》（HJ 657-2013））。

10、其他注意事项

（1）电感耦合等离子体质谱法干扰大致包括质谱干扰和非质谱干扰两类，

前者主要包括同量异位素干扰、丰度灵敏度干扰和分子离子干扰；后者包括物理干扰、记忆干扰等。同量异位素干扰和分子离子干扰可以采用数学方程式进行校正。丰度灵敏度干扰可采用提高解析度、基质分离、使用其他分析同位素或选用其他分析方法等方式解决。物理干扰可以通过添加内标标准或稀释法方式校正。记忆干扰一般发生在连续测定浓度差异较大的样品或标准品时，可通过延长样品测定前后的洗涤时间，以避免此类干扰的发生。

(2) 测定痕量元素，首先要避免待测元素的沾污或损失。实验室环境灰尘、试剂中杂质以及与样品接触的实验装置中的杂质都是样品受到污染的源头。在测定痕量金属的过程中，过滤或脱附以及吸附浓缩样品的容器会给测定结果带来正或负误差。实验器皿，包括样品瓶在使用之前均应用硝酸浸洗，然后用去离子水洗净。

附录 A 推荐的元素标准溶液保存介质

元素	介质
Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Li, Mn, Ni, Pb, Sc, Se, Th, Tl, U, V, Zn	5% 硝酸
Sb, Sn	10% 盐酸及 1% 硝酸
Mo	水及痕量硝酸、痕量氢氟酸

主编单位：浙江省生态环境监测中心

编写人员：季海冰、方婷轩、余磊

八、环境空气颗粒物中有机碳、元素碳的测定热光法作业指导书

1、适用范围

本作业指导书适用于环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳热光透射法的测定。

本方法的检出限为 0.2 μg/cm²。

2、规范性引用文件

(1) Standard Operating Procedure for the Determination of Carbon Fraction in Particulate Matter Using the IMPROVE_A Heating Protocol on a DRI Model 2001 Analyzer.

(2) Elemental Carbon (Diesel Particulate): Method 5040.

3、方法原理

本方法用石英等滤膜采集环境空气中颗粒物（PM_{2.5}），用裁膜刀切出适当面积的样品放入样品炉中，使用热光法有机碳/元素碳气溶胶分析仪进行测定。当炉内通入脱氧后的高纯氮气时，程序升温开始，同时有机碳分解、挥发，进入二氧化锰氧化炉，转化为二氧化碳。在氮气气流中，二氧化碳流出氧化炉和氢气混合，然后混合的气体进入到加热的镍催化剂还原炉中，使二氧化碳定量转化为甲烷。随后甲烷用 FID 检测器进行测量。在石英炉第一次升温结束后，炉温降至所需温度，载气变为氮氧混合气。第二个升温程序开始，直到 900℃。氧气把颗粒物中元素碳全部氧化，随后依次进入到二氧化碳氧化炉和还原炉，元素碳的检测方法和有机碳相同，在完成样品的分析之后加入定量的氮甲烷混合气，对系统氧化炉和还原炉的转化效率进行定量标定，并参与结果计算。整个过程都有一束激光持续打在石英膜上，透射光和反射光信号强度在有机碳炭化时会减弱。随着载气从高纯氮气切换成氮氧混合气，然后温度升高，元素碳会被氧化，激光束的透射光和反射光的信号强度会逐渐增强，当恢复到样品膜初始的透射光和反射光光强时，这一刻就认为是有机碳、元素碳的分割点，既：此时检测出的碳都认为是有机碳，之后检测出的碳为元素碳。

4、试剂和材料

(1) 蔗糖（分析纯）

蔗糖溶液的配制：将玻璃容器放入洗液中浸泡，除去有机物。浸泡完之后拿

出,再用自来水和蒸馏水冲洗,放入烘干箱中烘干。用天平称量所需的蔗糖 x 克,放入烧杯。用蒸馏水溶解蔗糖移入容量瓶,定容。盖上容量瓶的瓶盖,反复摇晃容量瓶使其混合均匀。贴上标签注明日期、浓度、配置人姓名。从容量瓶倒入小瓶少许,然后放入冰箱冷藏。

蔗糖溶液的计算:蔗糖溶液的浓度为 4.207 gC/L ,蔗糖的分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$,蔗糖的分子量为 342.142868 ,所需蔗糖的量为 $4.207 \times 342.142868 / (12.011 \times 12) = 9.98664 \text{ g/L}$ 。

注意:在检测低浓度的样品时,可以把蔗糖溶液的浓度稀释 $1\sim 10$ 倍;在进入蔗糖标准溶液之前,把进样针头放入甲醇中,采用超声的方法对针头进行清洗,以去除其中的有机物。

- (2) 碳酸钠:分析纯。
- (3) 去离子水。
- (4) 高纯氮气:纯度 99.999% 。
- (5) 氮氧混合气:纯度 10% 氧气, 90% 高纯氮气。
- (6) 氮甲烷混合气:纯度 5% 甲烷, 95% 高纯氮气。
- (7) 高纯氢气:纯度 99.999% 。
- (8) 空气:无碳氢化合物。
- (9) $10 \mu\text{L}$ 注射器。

5、仪器和设备

- (1) 实验室有机碳/元素碳气溶胶分析仪。
- (2) 取样切刀:从滤膜上切取适当面积样品。
- (3) 夹膜专用镊子。

6、样品形态与保存

颗粒物样品应被采集在石英等耐高温材质滤膜上,采集完毕后直至测试之前,应一直使用锡纸包裹,测试之前样品放置于 4°C 以下低温的冰箱内保存。



图 8.1 $\text{PM}_{2.5}$ 样品



图 8.2 样品膜装入盒中图



图 8.3 用锡纸包裹样品膜

7、仪器分析步骤

(1) 开启稳压电源，空气发生器及氢气发生器（定期检查氢气发生器侧面变色硅胶的颜色，电解质液位，根据需要更换硅胶，补充电解液），打开气瓶氮气、氮氧混合气、氮甲烷混合气，分压调节在 0.1 MPa 左右，待气流稳定。

(2) 打开计算机，打开碳分析仪的开关，启动操作桌面上的碳分析软件（若仪器处在 STANDBY 状态下，可将各气路和碳分析软件恢复至工作状态）。

(3) 调节气体流量至仪器标定值。

(4) 点燃 FID，点燃时可将氢气流量调大，待燃烧稳定后再将流量调到正常值。

(5) 应在各路气流量正常且还未开始运行测定程序时，检查仪器内部气路压力，每次更换氧化炉或者还原炉，压力会因为炉内填料阻力的变化而略有不同。运行样品膜的测定程序时，压力会随着气体流速的变化而变化。

(6) 做样品之前要先运行清洗炉子（CLEAN OVEN）的程序，以保证仪器的空白。

(7) 至少做一个三峰程序（3 cal peak），以确定氧化炉与还原炉工作效率正常。

(8) 绘制标准曲线：用高于实际样品膜的 OC 值作为曲线最高点，以等差方式设置其余各曲线点。在已 900℃ 灼烧过的空白石英滤膜上，滴加不同体积的蔗糖标准溶液，以有机碳和元素碳的响应峰面积之和与校正峰面积的比值为横坐标，以标准溶液中碳的质量为纵坐标，绘制校准曲线，得到斜率。

(9) 将斜率值录入运行参数文件中，并确保碳分析软件已采用。

(10) 选择一个合适浓度的蔗糖溶液曲线中间点，作为本批次实验的质控样品。

(11) 根据实际需要选择方法参数文件，一般测量石英滤膜上的有机碳和元素碳含量常用到 IMPROVE_A 和 NIOSH 5040 文件，然后选择正确的输出数据文件的存放路径，并填好样品名、样品膜面积及实验员等各项信息。

(12) 用取样切刀从样品中取适当面积的样品，小心去除样品舟留存的上个样品石英膜，放置待测样品，然后将样品杆推入样品炉中，观察密封圈位置以确保密闭性，最后仪器进入程序升温分析状态。

(13) 一个样品分析结束之后，要待到前炉温度降到 50℃ 以下，再放入下

一个样品，并开始分析。

(14) 如果要在几天之内连续使用此仪器，可使仪器处于“STANDBY”，只关闭空气和氮甲烷混合气，这样可以免去仪器的开机稳定。

(15) 仪器使用完之后，先退出程序，关闭仪器、计算机之后，关闭空气、高纯氢气、氮氧混合气、氮甲烷混合气及稳压电源，待后炉完全冷却之后再关闭高纯氮气。

8、结果计算与表示

8.1 结果计算

空气中有机碳和元素碳的质量浓度按照下述公式 (8-1) 进行计算：

$$\rho = \frac{(c-c_0) \times A}{V_{std}} \quad (8-1)$$

式中：

ρ —— 颗粒物滤膜样品中有机碳和元素碳的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

c —— 测定样品中有机碳和元素碳含量， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；

c_0 —— 全程序空白膜中有机碳和元素碳含量， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；

A —— 滤膜样品的有效沉积面积， cm^2 ；

V_{std} —— 滤膜样品的累积实况采集体积， m^3 。

8.2 结果表示

结果报出单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，当数据小于 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留至小数点后 3 位，大于 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留 3 位有效数字。

9、质量保证与质量控制

9.1 采样过程中的质量保证和质量控制

(1) 采样之前，采样器及 $\text{PM}_{2.5}$ 旋风分离器的膜托、垫片、夹取石英膜的镊子都要清洗干净。

(2) 采样器及 $\text{PM}_{2.5}$ 旋风分离器在使用前都要进行流量的标定。

(3) 石英膜在使用之前都经过马弗炉 500°C 灼烧 4 h，以除去膜上少量的有机物，烧好的石英膜要放在一次性的密封盒中在 4°C 以下低温密封保存。

(4) 采集的样品在卸下之后使负载颗粒物的一面向上，平整的放在一次性膜盒中，要防止褶皱。

(5) 操作过程中，要带一次性的实验室用手套。

(6) 运输及采样过程中要携带全程序空白膜，实际样品分析结果要减去全程序空白，并应用与待测样品膜相同的分析条件测试空白样品。待测样品膜相同的分析条件测试空白样品。

(7) 采样之后的石英膜样品都在 4℃ 以下低温密封保存。运输过程中使用保温冰盒。

9.2 分析仪使用过程中的质量保证和质量控制

(1) 在实验开始之前，要根据实际需求选择升温协议，可以优先选择 IMPROVE_A 和 NIOSH 5040，但是由于这两个升温协议确定的有机碳最高温度不一致，所以实验人员一旦选定了其中一种协议，就不要轻易更换协议，以保证数据长期的一致性与可比性。

(2) 每一批样品预处理完之后（马弗炉 500℃ 灼烧 4 h），都要做一个样品的空白，取两个或者这批膜的 2%，TC（总碳，数值为有机碳与元素碳之和） $\leq 1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

(3) 为了保证更好的结果，已经预处理过的空白膜在分析仪器性能或加标准溶液之前，可以预先做一个膜的空白值实验，检查预处理状况。

(4) 每天、每组或者每 30 个样品就要做一个仪器的空白，总碳量 $\leq 0.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

(5) 每次开机至少做一个蔗糖样品的质控样，其 TC 值与标准值相差应不超过 5%，每次更换氧化炉、还原炉或者氮甲烷混合气时，应重新绘制标准曲线，并及时更新运行参数文件中的斜率值，以确保仪器的稳定校准。

(6) 每次分析完十个样品就要做一个重复样，对于 50 个一组的样品，取样品的 10% 作为平行样。对于超过 50 个的一组样品，取样品的 5% 作为平行样。如果某个特殊的样品出现颗粒物分布不均匀的现象，那么再取样品的一部分做分析，检查采样膜的均匀性。采样膜重复分析的 TC 值精密度通常 $\leq 5\%$ 。

(7) 若发现碳酸盐碳的测量值较高，就做一个碳酸钙的标准以确定碳酸盐碳出峰位置。

9.3 OC、EC 含量差异造成的误差分析

(1) 因试样是从采样膜的不同部位取下的，有些滤膜中心比边缘所富集的颗粒物要多，会对监测结果产生影响。即使采样膜是均匀的，大气中存在的少量较大颗粒的物质（如：花粉、孢子、灰烬）也会影响膜的统一性和均匀性。所以在裁样时，使裁刀的一侧与采样膜的中心线尽量重合，且尽量包含膜边缘及中心

位置，以确保分析的准确性。

(2)样品的有机碳浓度过高($>400 \mu\text{g}/\text{cm}^2$),将超过仪器的最佳监测范围,过高的有机碳还有可能干扰元素碳的测量,特别是元素碳的浓度较小时,干扰作用更明显;元素碳浓度超过 $15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,采样膜较黑,将会影响有机碳/元素碳分割点的准确性。一般认为检测结果元素碳大于 $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$,那么有机碳/元素碳的分割点就是不准确的,需要手动调节。

10、其他注意事项

10.1 气体

每周检查每种气体的体积并进行记录,保证及时订购新的气体。

10.2 温度

检查温度示值,确保氧化炉和甲烷炉在控制的温度范围内,同时也要检查样品炉温度随着程序升温的实际变化情况。

10.3 压力

正常的压力表明气体量正常,并且没有泄露,当分析程序运行时炉子压力将增加。

10.4 激光

激光显示值的变化是根据不同样品厚度及采样膜的湿度而定的。

10.5 FID

FID 正常的运行需要氢气和空气,标准尖峰的高度为(15000~30000)。

主编单位:北京市生态环境监测中心

编写人员:杨柳、姜洋、陈维、刘兆莹

九、环境空气颗粒物中水溶性有机碳的测定超声提取-燃烧氧化-非分散红外吸收法作业指导书

1、适用范围

本作业指导书适用于环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中水溶性有机碳超声提取-燃烧氧化-非分散红外吸收法的测定。

2、规范性引用文件

《水质总有机碳的测定燃烧氧化-非分散红外吸收法》（HJ501-2009）

3、方法原理

用石英或特氟龙滤膜采集环境空气中颗粒物，使用去离子水超声，将颗粒物中的水溶性有机碳提取出来，使待测物质溶于去离子水中。提取液通过总有机碳（TOC, total organic carbon）分析仪测定其中的水溶性有机碳含量（WSOC, water soluble organic carbon），定量分析。

高灵敏度总有机碳（TOC）测试仪测定方法分为两种：差减法（TC-IC=TOC）和直接法（NPOC）。二者均利用一定浓度范围内 CO₂ 的红外线吸收强度与其浓度成正比的原理进行测定。

3.1 差减法测定 TOC 方法原理

将试样连同净化气体分别导入高温燃烧管和低温反应管中，经高温燃烧管的试样被高温催化氧化，其中的有机碳和无机碳均转化为二氧化碳，经低温反应管的试样被酸化后，其中的无机碳分解成二氧化碳，两种反应管中生成的二氧化碳分别被导入非分散红外检测器。在特定波长下，一定浓度范围内二氧化碳的红外线吸收强度与其浓度成正比，由此可对试样总碳（TC）和无机碳（IC）进行定量测定。总碳与无机碳的差值，即为总有机碳。

3.2 直接法测定 TOC 方法原理

试样经酸化曝气，其中的无机碳转化为二氧化碳被去除，再将试样注入高温燃烧管中，测得的不可吹扫有机碳即为总有机碳。

4、试剂和材料

本方法所用试剂除另有说明外，均应为符合国家标准的分析纯试剂。所用水均为无二氧化碳水。

（1）无二氧化碳水：将重蒸馏水在烧杯中煮沸蒸发（蒸发量 10%），冷却

后备用。也可使用纯水机制备的纯水或超纯水。无二氧化碳水应临用现制，并经检验 TOC 含量不超过 0.5 mg/L。

(2) 邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)：优级纯。

(3) 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)：优级纯。

(4) 碳酸氢钠 (NaHCO_3)：优级纯。

(5) 总碳标准贮备液： $\rho(\text{TC}, \text{C}) = 400 \text{ mg/L}$ 。称取邻苯二甲酸氢钾（预先在 $(110 \sim 120)^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重）0.8502 g，精确到 0.1 mg，置于烧杯中，加水溶解后，转移此溶液于 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。在 4°C 条件下可保存两个月。

(6) 无机碳标准贮备液： $\rho(\text{IC}, \text{C}) = 400 \text{ mg/L}$ 。称取无水碳酸钠（预先在 105°C 水下干燥至恒重）1.7634 g 和碳酸氢钠（预先在干燥器内干燥）1.4000 g，精确到 0.1 mg，置于烧杯中，加水溶解后，转移此溶液于 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。在 4°C 条件下可保存两周。

(7) 差减法标准贮备液： $\rho(\text{TC}, \text{C}) = 40 \text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{IC}, \text{C}) = 16 \text{ mg/L}$ 。取 10 mL 总碳标准贮备液和 4 mL 无机碳标准贮备液至 100 mL 容量瓶中，用无二氧化碳水（4.（1））稀释至标线，可制取浓度为 40 mg/L 的总碳（TC）标准溶液；此标准贮备液在 4°C 条件下贮存可稳定保存一周。

(8) 直接法标准使用液： $\rho(\text{TC}, \text{C}) = 40 \text{ mg/L}$ 。取 10 mL 总碳标准贮备液至 100 mL 容量瓶中，用无二氧化碳水（4.（1））稀释至标线。

(9) 磷酸溶液 10+90：取 20 mL 磷酸加入 200 mL 容量瓶中，用超纯水定容至容量瓶刻度线。

(10) 2 mol/L 盐酸：取 17 mL 盐酸于 100 mL 容量瓶用超纯水定容至刻度线。

(11) 载气：氧气，纯度大于 99.99%。

5、仪器和设备

(1) 非分散红外吸收总有机碳分析仪。

(2) 总有机碳分析试样瓶。

(3) 超声波仪。

(4) 单标线容量瓶：符合 GB 12803-12808 A 级要求。

(5) 0.45 μm 滤膜针头过滤器。

- (6) 注射器。
- (7) 50 mL 离心管。
- (8) 镊子。
- (9) 试管架。

6、样品

6.1 试样的制备

用镊子将样品膜放入 50 mL 离心管，蒸馏水定容至 50 mL。手握住定容完毕的离心管用力震荡 3 次之后，将装有离心管的试管架置于超声仪中超声 1h，超声时，为不破坏样品成分，于超声仪中放入适量冰块，保持样品温度不随仪器温度升高。超声完毕取出。此时离心管中为含有膜碎片的悬浊液体。将此液体用 0.45 μm 的针头过滤器过滤，过滤时应弃去初始过滤的 5mL 溶液，之后的滤液为进 TOC 仪分析的样品。

6.2 空白试样的制备

另取与采样用同批的空白膜 2 个，同上法制备空白膜溶液。

7、分析步骤

7.1 校准曲线的绘制

(1) 差减法校准曲线的绘制

使用总碳标准溶液和无机碳标准溶液，分别稀释绘制标准系列（可以手动稀释，也可以根据仪器选项“从标准溶液稀释”，仪器自动将 40 mg/L 的标准溶液稀释成不同浓度的标准系列），以标准系列溶液的浓度对应仪器响应值，绘制总碳和无机碳校准曲线。

(2) 直接法校准曲线的绘制

使用总碳标准溶液，稀释绘制标准系列（可以手动稀释，也可以根据仪器选项“从标准溶液稀释”，仪器自动将 40 mg/L 的标准溶液稀释成不同浓度的标准系列），以标准系列溶液的浓度对应仪器响应值，绘制有机碳校准曲线。

上述校准曲线浓度范围可根据仪器和测定样品种类的不同进行调整。

7.2 试样的测试

将滤液倒入 TOC 分析试样瓶中，瓶口用锡纸封住，防止空气中 CO_2 溶解于样品影响测试结果。将试样瓶插入自动进样器的样品盘，放入仪器，准备测量。

检查仪器中管路是否通畅，样品检测时所需要的磷酸、盐酸、仪器运行管路清洗需要的蒸馏水等试剂是否足量。根据编辑的程序，标准曲线，测量样品。

进行样品测定之前，先进行无 CO₂ 水的分析，直到 TOC 值小于 0.5 mg/L 方能进行下一个样品的操作。

7.3 试剂空白样品、质控样等质控样品的测试

(1) 试剂空白样品测试

用无二氧化碳水（4.（1））代替试样，直接进行测定。

(2) 有证质控样品测试

测试水质总有机碳有证标准物质，按照证书要求的配制方法进行样品配制。

8、结果计算与表示

8.1 结果计算

$$\rho' = (\rho - \rho_0) \times V_s / V \quad (9-1)$$

式中：

ρ' —— 空气中浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ —— 检测浓度， mg/L ；

ρ_0 —— 空白滤膜的浓度， mg/L ；

V_s —— 定容体积（50 mL），mL；

V —— 采样标气体积， m^3 。

8.2 结果表示

结果报出单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，当数据小于 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留至小数点后 2 位，大于 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留 3 位有效数字。

9、质量保证与质量控制

(1) 样品测定前应进行试剂空白样品测定，TOC 值须小于 0.5 mg/L，进行有证标准物质测定，结果应满足合格范围，否则应重新进行校准曲线的绘制。

(2) 每 20 张滤膜样品分析后，穿插一个无 CO₂ 水空白，和一个有证标准物质测定。

(3) 每批次应进行两个空白试样的测定，测定 TOC 值小于 0.5 mg/L。

(4) 每批次的针头过滤器应进行空白测定 TOC 值小于 0.5 mg/L。

10、其他注意事项

(1) 50mL 提取液测定下限为 0.5 mg/L (溶液)。对于 TOC 浓度大于校准曲线测定范围的溶液样品, 可经适当稀释后测定。

(2) 本方法测定 TOC 分为差减法〔3. (1)〕和直接法〔3. (2)〕。当水样中含有苯、甲苯、环己烷和三氯甲烷等挥发性有机物时, 宜用差减法测定; 当水样中二氧化碳和碳酸根的含碳量大于总有机碳时, 溶液中常见共存离子超过下列浓度时: $\text{SO}_4^{2-} \geq 400\text{mg/L}$; $\text{Cl}^- \geq 400\text{mg/L}$; $\text{NO}_3^- \geq 100\text{mg/L}$; $\text{PO}_4^{3-} \geq 100\text{mg/L}$; $\text{S}^{2-} \geq 100 \text{ mg/L}$, 会影响红外线的吸收, 对测定有干扰。

当元素碳微粒(煤烟)、碳化物、氰化物、氰酸盐和硫氰酸盐存在时, 可与有机碳同时测出。

(3) 溶液含大颗粒悬浮物时, 由于受自动进样器孔径的限制, 测定结果不包括全部颗粒态有机碳。

主编单位: 北京市生态环境监测中心

编写人员: 杨懂艳、姜洋、陆皓昀、吴敏

十、环境空气颗粒物中稳定碳同位素测定质谱法作业指导书

1、适用范围

本作业指导书适用于环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中稳定碳同位素测定质谱法的测定。

2、规范性引用文件

《地质样品有机地球化学分析方法第 2 部分:有机质稳定碳同位素测定同位素质谱法》（GB/T 18340.2-2010）

3、实验原理

将滤膜样品，用锡舟紧密包裹，置于元素分析仪中，在过氧环境中瞬间高温燃烧，形成的 CO₂ 混合气体在载气带动下依次通过氧化还原炉、吸水柱和恒温气相色谱分离柱，经连续流接口，将纯化后的 CO₂ 引入同位素比值质谱仪，进行碳同位素组成分析。通过把待测样品与校准曲线标准相比较，得到碳同位素比值。

4、试剂和材料

本方法所用试剂除另有说明外，均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

(1) 尿素标准品。

咖啡因标准品：IAEA-600，国际原子能机构。

(2) 三氧化二铬（Cr₂O₃）：分析纯。

(3) 镀银四氧化三钴（Co₃O₄/Ag）：分析纯。

(4) 高氯酸镁（Mg(ClO₄)₂）：分析纯。

(5) 高纯还原铜（Cu）：分析纯。

(6) 高纯氦气(He)：99.999%。

(7) 高纯氧气(O₂)：99.999%。

(8) 高纯二氧化碳 (CO₂)：99.999%。

(9) 氩气 (Ar)：99.999%。

5、仪器和设备

(1) 元素分析仪：配备自动进样器；稳定同位素比值质谱仪；连续流接口（或相同功能的设备）。

- (2) 马弗炉：(0~1200) °C。
- (3) 石英滤膜：47 mm。
- (4) 电子天平：精度为 0.0001 g。
- (5) 0.5 cm² 裁刀、1.0 cm² 裁刀。

6、样品采集与保存

石英滤膜采样前应在马弗炉中 500°C 灼烧至少 4 小时，采样流量为 16.7 L/min，采样时段 0:00~24:00，颗粒物样品采集完成后，放回滤膜盒，如不能马上分析，需放 -18°C 超低温冰箱保存。

根据样品中总碳的含量判断所需裁取的样品膜面积。将剪裁好的样品膜折叠后放入锡杯中，待测。

7、分析步骤

7.1 启动仪器

(1) 打开同位素质谱仪电源及工作站，启动机械泵和分子涡轮泵对质谱分析系统抽真空，使真空度达到仪器分析的要求，一般为 e-008mBar。

(2) 将离子源、针阀、分析器等部件通电预热 1 小时，使其工作稳定。

(3) 打开针阀，真空度稳定在 e-006mBar，打开离子源，使其达到稳定状态。

(4) 利用氩气 (Ar) 对质谱仪进行检漏，并进行质谱自动聚焦调节。

(5) 稳定性测试：为了保证仪器稳定性处于最佳状态，利用相同离子流强度的连续 10 个参考气 (CO₂) 的内精度测试，测得 δ¹³C 结果的标准偏差小于 0.08%，表明仪器工作状态正常，方可进行样品分析。

(6) 线性测试：为了保证仪器线性范围，自动调节 CO₂ 参考气的离子流强度，使 8 个参考气脉冲信号强度从 1000 mV 逐级增加到 7500 mV，测得 δ¹³C 结果的线性偏差小于 (斜率) 0.066%/V。

(7) 开启元素分析仪，老化色谱柱，加热氧化-还原炉过夜，并检漏。

7.2 仪器方法参数

(1) 元素分析仪工作条件

炉温 1020°C，He 流量为 100 mL/min，氧气注入流量为 180 mL/min，通氧时间为 3 s，ConFloIV 氦气压力为 120 kPa，CO₂ 压力为 150 kPa。

(2) 色谱柱条件

柱温：50℃，载气流量：100 mL/min。

(3) 质谱条件

IRMS 真空度为 1.8×10^{-6} kPa；测定 $\delta^{13}\text{C}$ 时，IRMS 测试离子 (m/z) 为 44、45、46。

(4) 标准样品图

由上述仪器条件得到的包裹一定量的咖啡因或尿素标准物质的锡杯上样测试，在过氧环境中瞬间高温燃烧，形成的 CO_2 混合气体经反应管、气相色谱分离柱，在上述测试条件下，峰形较好，有较好分离度。

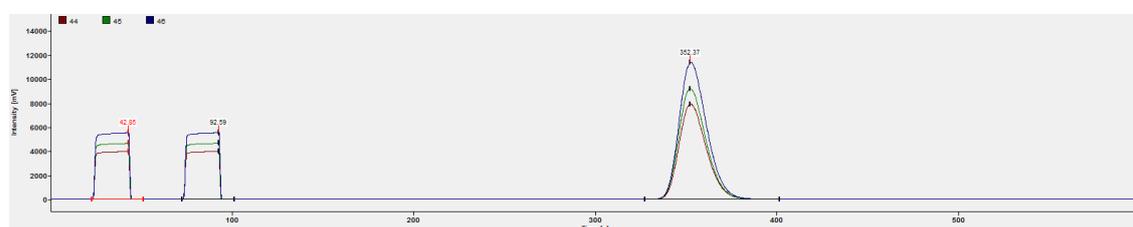


图 10-1 标准物质质谱图

7.3 校准

样品的稳定碳同位素比值需要通过标准物质的稳定碳同位素比值来校准，根据实验室的实际测试情况，可采取单点校准或曲线校准。

(1) 单点校准

适用于标准物质与试样 $\delta^{13}\text{C}$ 较为接近的情况，直接利用参考气进行单点校准。通过连续测定 6 组标准物质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值，要求测量的标准偏差低于 0.2‰，进而反推计算出参考气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值，而后利用参考气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值，分析测试试样的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

(2) 曲线校准

曲线校准采用两点或多点校准，通过建立两个或多个涵盖样品 δ 值的标准物质真值 $\delta_{T,\text{std}}$ 和测定值 $\delta_{m,\text{std}}$ 的线性关系： $\delta_{T,\text{std}} = a \cdot \delta_{m,\text{std}} + b$ （其中 a 和 b 分别为线性方程的斜率和截距）。

利用标准物质国际原子能机构的标准物质 IAEA-600、尿素标准物质，每种标样测试 6 次，取平均值可获得标准样品的测量值，如表 10-1 所示，建立了校准曲线，建立标样的测量值与标样证书所示参考值的线性方程见图 10-2，由方程 (10-1) 可知标样的测量值和参考值存在下列线性关系：

$$y=1.0988x+2.689 \quad (10-1)$$

式中： x 为测量值， y 为参考值，待测未知样品也可用此方程将测量值溯源至国际标准物质 PDB。

表 10-1 标准样品的测量值与参考值

标准品	测量值 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	参考值 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$
IAEA-600	-27.72	-27.771
尿素	-39.85	-41.10

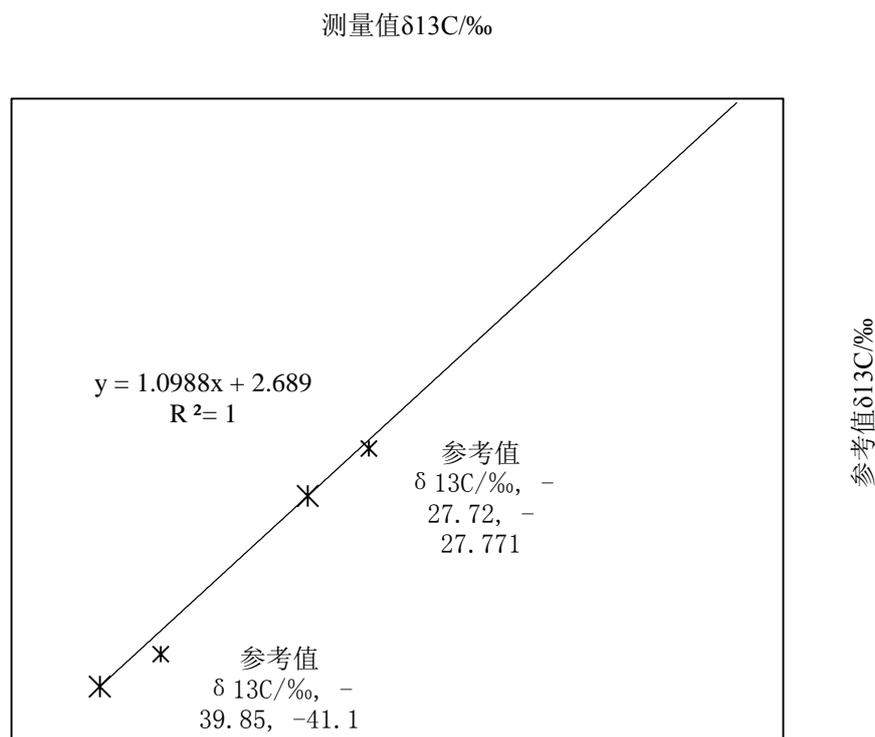


图 10-2 标准样品测量值与参考值的线性关系

7.4 试样的测试

(1) 在联机状态下按 (7.2) 准备好同位素质谱仪和元素分析仪后，进行标准物质和样品分析。将用锡杯包好的样品放入元素分析仪的自动进样器，启动元素分析仪和同位素质谱仪的数据采集程序，样品经氧化-还原炉反应后生成 CO_2 ，在载气的带动下经连续流接口进入同位素质谱仪进行碳稳定同位素 ($\delta^{13}\text{C}$) 组成测定，测定结果由仪器工作站自动记录。

(2) 样品测定前，需要建立空白膜测试 2~3 个，若采用单点校准时，需提前校准参考气的标准值，而后作试样分析；若采用曲线校准，对至少 2 个不同量值的有证标准物质进行分析，并利用每个标准物质的标准值和测定值分别绘制 $\delta^{13}\text{C}$ 标准工作曲线。

(3) 样品测定中, 每 10 个样品至少插入一个标准物质作为监控样, 以便对仪器工作状态进行监控。必要时, 未知样品 $\delta^{13}\text{C}$ 测定值可经监控样进行校正。

8、结果计算与表示

8.1 结果计算

样品的稳定碳同位素组成及其对标准中相应同位素比值的千分差表示, 即

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \left[\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{\right)_{SA}}{\left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{\right)_{ST}} - 1 \right]} \times 10^3 \quad (10-2)$$

式中:

$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{SA}$ —— 样品 ^{13}C 和 ^{12}C 同位素比值;

$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{ST}$ —— 标准物质 ^{13}C 和 ^{12}C 同位素比值。

所测的碳同位素组成结果, 工作标准校准到国际标准 V-PDB 的值, 按下述公式自动计算 $\delta^{13}\text{C}$ 值:

$$\delta^{13}\text{C}_{V\text{-PDB}}(\text{‰}) = \frac{\delta^{13}\text{C}_{SA\text{-RE}} + 10^3}{\delta^{13}\text{C}_{ST\text{-RE}} + 10^3} \times (\delta^{13}\text{C}_{ST\text{-VPDB}} + 10^3) - 10^3 \quad (10-3)$$

式中:

SA —— 代表样品;

ST —— 代表标准物质;

RE —— 代表参考气。

8.2 结果表示

报出单位为‰, 保留至小数点后2位。

9、质量保证与质量控制

9.1 精密度和准确度

考察稳定碳同位素比值量值不同的标准品, 向空白石英滤膜中分别加入一定质量浓度的 IAEA 和尿素标准溶液, 分别测定 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 每种加标样品重复测试 6 次, 取其平均值进行比较方法的准确度, 以标准偏差考察方法精密度, 平行样的标准偏差应在 0.2‰ 以内, 以保证仪器测量的精度; 经测量同时以单点校准和曲线校准两种方式进行处理, 统计得到结果列于表 10-2。可以看出单点校准和曲线校准的标准偏差均满足方法测试要求, 所测得的平均值与参考值接近, 说明两种校准方式均能满足分析测试需求。

表 10-2 方法精密度和准确度

测量次数	IAEA $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$			尿素 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$		
	单点校准后	曲线校准后	参考值	单点校准后	曲线校准后	参考值
1	-27.65	-27.62		-39.99	-41.40	
2	-27.59	-27.68		-40.13	-41.66	
3	-27.64	-27.57		-40.36	-41.39	
4	-27.54	-27.53		-40.12	-41.09	
5	-27.50	-27.62	-27.77	-39.84	-41.32	-41.50
6	-27.58	-27.62		-40.05	-41.35	
平均值	-27.58	-27.61		-40.08	-41.37	
标准偏差	0.06	0.05		0.17	0.18	
相对误差	0.68%	0.59%		3.42%	0.32%	

10、其他注意事项

(1) 膜空白检查：为了保证更好的结果，已经预处理过的空白膜在分析仪器性能或加标之前，可以预先走一个膜的空白，检查膜空白及仪器状况。

(2) 单点校准：要求每次重新开启离子源做实验时均需对标准气进行重新校准，以确保参考气的准确。

(3) 曲线校准：工作曲线线性需满足 $R^2 > 0.995$ ，方可作试样分析。

(4) 平行样测试：平行样的标准偏差应在 0.2‰ 以内，以保证仪器测量的精度。

(5) 分析测试过程中，插入标准物质做连续校准，保证 20% 质控率进行质量保证与控制。

(6) 更换色谱柱：新柱子需老化过夜。更换色谱柱后需要检漏，一般通过氦气吹扫进行检漏。

(7) 反应管清灰：一般 CN 管测试 80 个样品，或者当空白本底有显著提升、标准物质平行测试精度低于 0.2‰ 时，都应考虑清灰，

(8) 氦气：氦气更换频率较快，GC 和 EA 全开大约 2 周，单用 GC 可以达到 1 个半月。仪器对氦气纯度要求比较高，一般总压小于 2MP 需要更换；参考气更换频率较低，一般可以持续 2 年。

主编单位：北京市生态环境监测中心

编写人员：张琳、王小菊、丁萌萌、董瑞

十一、环境空气颗粒物中二元羧酸的测定离子色谱法作业指导书

1、适用范围

本作业指导书适用于环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中甲酸、乙酸、甲基磺酸、丁二酸、戊二酸、丙二酸、乙二酸离子色谱法的测定。

环境空气颗粒物滤膜样品，当采样体积为 23 m³ 时，定容体积为 20 mL，进样体积为 250 μL 时，本方法对颗粒物中甲酸的检出限为 0.03 μg/m³，乙酸、甲基磺酸、丁二酸、戊二酸、丙二酸、乙二酸的检出限均为 0.06 μg/m³。

2、规范性引用文件

《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》（监测函〔2020〕8号）

《环境空气降水中有有机酸（乙酸、甲酸和草酸）的测定离子色谱法》（HJ 1004-2018）

3、方法原理

用滤膜采集环境空气中颗粒物，使用去离子水超声提取颗粒物中的 7 种水溶性低分子有机酸，提取液经 0.45 μm 滤膜过滤，滤出液注入离子色谱仪，利用离子交换原理，各个被测物的保留时间不同，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

4、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试剂。实验用水为电阻率 ≥18MΩ·cm（25℃），并经过 0.45 μm 微孔滤膜过滤的去离子水。

- (1) 甲酸（CH₂O₂）：优级纯。
- (2) 乙酸（C₂H₄O₂）：优级纯。
- (3) 甲基磺酸（CH₄O₃S）：优级纯。
- (4) 丁二酸（C₄H₆O₄）：优级纯。
- (5) 戊二酸（C₅H₈O₄）：优级纯。
- (6) 丙二酸（C₃H₄O₄）：优级纯。
- (7) 乙二酸（C₂H₂O₄）：优级纯。
- (8) 甲酸标准贮备液： ρ （CH₂O₂）=1000 mg/L。

准确称取 0.1000g 甲酸溶于适量水中，全量转入 100 mL 容量瓶，用水稀释定容至刻度线，混匀。转移至聚乙烯瓶中，于 4℃ 至以下冷藏/避光和密封可保存

2个月。亦可购买市售有证标准物质。

(9) 乙酸标准贮备液： $\rho(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.1000 g 乙酸溶于适量水中，全量转入 100 mL 容量瓶，用水稀释定容至刻度线，混匀。转移至聚乙烯瓶中，于 4℃ 以下冷藏/避光和密封可保存 2 个月。亦可购买市售有证标准物质。

(10) 甲基磺酸标准贮备液： $\rho(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.1000 g 甲基磺酸溶于适量水中，全量转入 100 mL 容量瓶，用水稀释定容至刻度线，混匀。转移至聚乙烯瓶中，于 4℃ 以下冷藏/避光和密封可保存 2 个月。亦可购买市售有证标准物质。

(11) 丁二酸标准贮备液： $\rho(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.1000 g 丁二酸溶于适量水中，全量转入 100 mL 容量瓶，用水稀释定容至刻度线，混匀。转移至聚乙烯瓶中，于 4℃ 以下冷藏/避光和密封可保存 2 个月。亦可购买市售有证标准物质。

(12) 戊二酸标准贮备液： $\rho(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.1000 g 戊二酸溶于适量水中，全量转入 100 mL 容量瓶，用水稀释定容至刻度线，混匀。转移至聚乙烯瓶中，于 4℃ 以下冷藏/避光和密封可保存 2 个月。亦可购买市售有证标准物质。

(13) 丙二酸标准贮备液： $\rho(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.1000 g 丙二酸溶于适量水中，全量转入 100 mL 容量瓶，用水稀释定容至刻度线，混匀。转移至聚乙烯瓶中，于 4℃ 以下冷藏/避光和密封可保存 2 个月。亦可购买市售有证标准物质。

(14) 乙二酸标准贮备液： $\rho(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.1000 g 乙二酸溶于适量水中，全量转入 100 mL 容量瓶，用水稀释定容至刻度线，混匀。转移至聚乙烯瓶中，于 4℃ 以下冷藏/避光和密封可保存 2 个月。亦可购买市售有证标准物质。

(15) 混合标准使用液

分别移取甲酸标准贮备液 0.5 mL，乙酸标准贮备液 1.00 mL，甲基磺酸标准贮备液 1.00 mL，丁二酸标准贮备液 1.00 mL，戊二酸标准贮备液 1.00 mL，丙二酸标准贮备液 1.00 mL，乙二酸标准贮备液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用水稀释定容至刻度线，混匀。配置成甲酸浓度为 5 mg/L，乙酸、甲基磺酸、丁二

酸、戊二酸、丙二酸、乙二酸浓度为 10 mg/L 的混合标准使用液，于 4℃ 以下冷藏/避光和密封可保存 7 d。

(16) 淋洗液：根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制，或由淋洗液自动电解发生器在线生成。

5、仪器和设备

(1) 采样滤膜：选用优质、空白值较低的特氟龙或石英材质的滤膜。

(2) 离子色谱仪，配有电导检测器，阴离子分离柱、保护柱，阴离子抑制器，CO₂ 去除模块。

(3) 超声波清洗器：功率 400 W 以上，频率 40~60 KHz。

6、试样的制备

将滤膜切分成 4 等份，用镊子取其中一份放入 50mL 旋盖式聚乙烯密封管中，加入 20mL 蒸馏水，浸泡过夜，或用超声波提取 60min，并在超声波中加入冰块，保证超声温度不高于 20℃，减少待测组分损失。样品混合均匀后，提取液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤器过滤后测定，弃去最初的 (1~2) mL 滤液，保存样品内容，其余滤液滤入进样瓶中密封保存。

7、分析步骤

7.1 标准曲线的建立

分别准确移取 0.00mL、1.00mL、2.00mL、5.00mL、10.0mL、20.0mL 混合标准使用液置于一组 100mL 容量瓶中，用水定容至刻度线，混匀。标准系列质量浓度见表 11-1。也可根据被测样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围。校准曲线系列临用现配。以各有机酸的质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制标准曲线。

表 11-1 有机酸标准系列浓度

有机酸名称	标准系列浓度 (mg/L)					
甲酸	0.00	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00
乙酸	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
甲基磺酸	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
丁二酸	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
戊二酸	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
丙二酸	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
乙二酸	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00

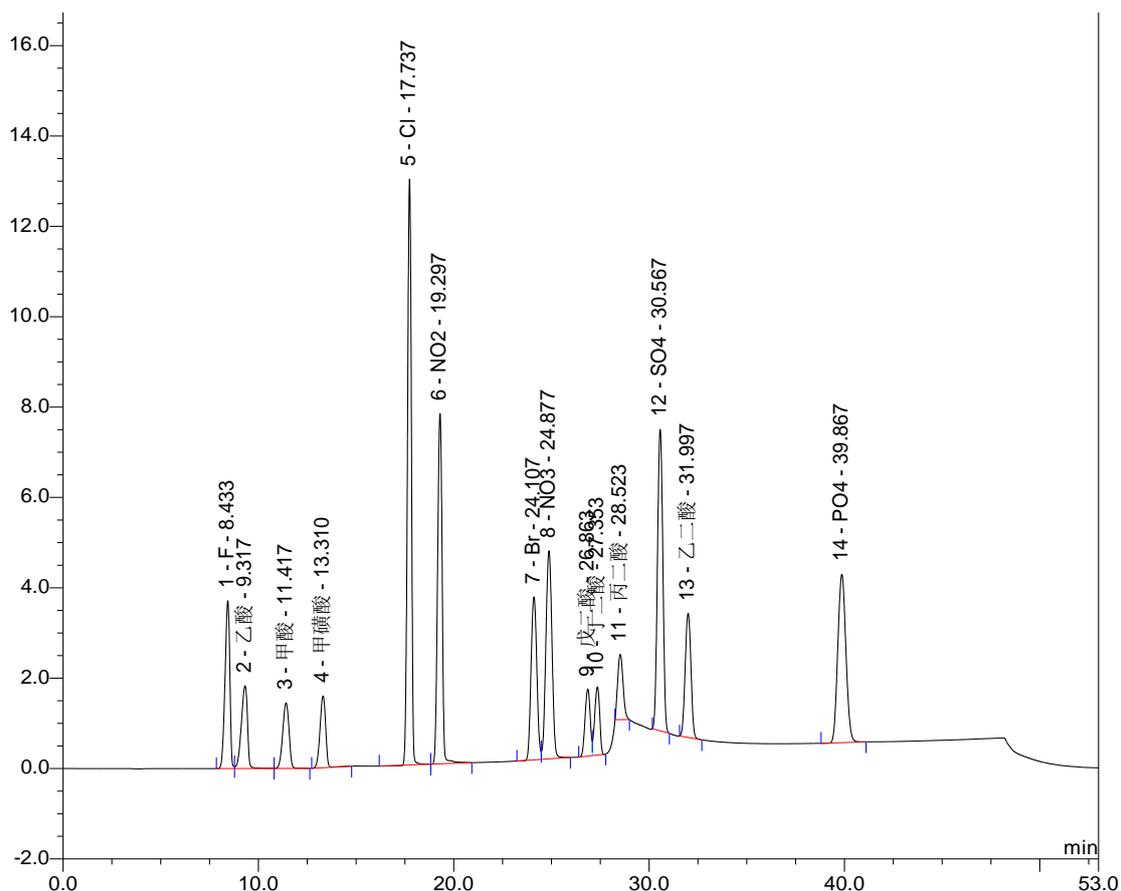


图 11-1 阴离子和有机酸标准色谱图

7.2 样品的测定

按照与绘制标准曲线相同的色谱条件和步骤，将样品注入离子色谱，以保留时间定性，仪器响应值定量。参考色谱条件为：流动相，KOH 淋洗液，梯度淋洗程序见表 11-2；流速，1.00 mL/min；进样量，250 μ L；抑制型电导检测器检测，连续自循环再生抑制；柱温，30 $^{\circ}$ C。

表 11-2 梯度淋洗程序

时间 (min)	KOH 浓度 (mmol/L)
0.0	1.00
9.0	1.00
20.0	8.00
45.0	25.0
45.1	1.00
53.0	1.00

注：可根据仪器使用说明书和色谱柱使用说明书优化测量条件或参数，优化淋洗液浓度。

7.3 空白试验

7.3.1 实验室空白样品实验

使用与样品采集同批次的空白滤膜，按照与颗粒物滤膜样品的相同制备步骤进行制备。按照与绘制标准曲线相同的色谱条件和步骤，将实验室空白样品注入

离子色谱，以保留时间定性，仪器响应值定量。

7.3.2 全程序空白实验

使用与样品采集同批次的空白滤膜带至采样现场，不采集颗粒物样品，按照样品的运输和保存要求，与样品一起带回实验室，按照与颗粒物滤膜样品的制备（6）相同步骤制备。按照与绘制标准曲线相同的色谱条件和步骤，将全程序空白样品注入离子色谱，以保留时间定性，仪器响应值定量。

7.3.3 空白加标实验（含空白加标样品制作方法）

取空白滤膜 1 张，加入 0.40 mL 混合标准使用液，按照与颗粒物滤膜样品的制备相同步骤制备。按照与绘制标准曲线相同的色谱条件和步骤，将空白加标样品注入离子色谱，以保留时间定性，仪器响应值定量。

8、结果计算与表示

8.1 结果计算

颗粒物中有机酸的浓度按照公式（11-1）计算

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_1 \times D}{V_2} \quad (11-1)$$

式中 ρ —— 颗粒物中有机酸的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ_1 —— 样品中有机酸的浓度， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

ρ_0 —— 实验室空白样品中有机酸的浓度， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

V_1 —— 提取液体积，20.0mL；

V_2 —— 累计实况采样体积， m^3 ；

D —— 样品稀释倍数。

8.2 结果表示

测定结果用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示，当样品含量小于 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留小数点后两位；当样品含量大于 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留三位有效数字。

9、质量保证与质量控制

（1）每批次（ ≤ 20 个）颗粒物滤膜样品，应至少分析 2 个实验室空白，实验室空白测定结果应低于方法检出限。

（2）每批次（ ≤ 20 个）颗粒物滤膜样品，应至少分析 1 个全程序空白，全程序空白测定结果应低于方法检出限。

（3）校准曲线相关系数应 ≥ 0.990 。批次（ ≤ 20 个）颗粒物滤膜样品，应分

析标准曲线〔7.（1）〕中间校核点的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度之间的相对误差应 $\leq 10\%$ 。

（4）每批次（ ≤ 20 个）颗粒物滤膜样品，应至少分析 10%的平行双样，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

（5）每批次（ ≤ 20 个）颗粒物滤膜样品，应至少分析 1 个空白加标回收率测定，样品加标回收率在（50~120）%之间。

10、其他注意事项

有机羧酸具有较强的挥发性，分析过程中应注意密封、冷藏，减少有机羧酸的损失。

主编单位：浙江省生态环境监测中心

编写人员：刘铮铮、陆佳锋

十二、环境空气颗粒物中多环芳烃的测定高效液相色谱法作业指导书

1、适用范围

本指导书适用于环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中 16 种多环芳烃高效液相色谱法的测定。16 种多环芳烃（PAHs）包括：萘、蒽、芘、苊、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。若通过验证本指导书也适用于其他多环芳烃的测定。

2、规范性引用文件

《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）

《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》（监测函〔2020〕8号）

3、方法原理

大气颗粒物中的多环芳烃收集于采样筒与石英滤膜/筒，使用索氏提取、加速溶剂萃取、超声萃取等方式提取，提取液经过浓缩、硅胶柱或弗罗里硅土柱等净化后，用具有荧光/紫外检测器的高效液相色谱仪分离检测。

4、试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂和蒸馏水。

(1) 乙腈(CH₃CN)：液相色谱纯。

(2) 甲醇(CH₃OH)：液相色谱纯。

(3) 二氯甲烷(CH₂Cl₂)：色谱纯。

(4) 正己烷(C₆H₁₄)：色谱纯。

(5) 乙醚(C₂H₅OC₂H₅)：色谱纯。

(6) 丙酮(CH₃COCH₃)：色谱纯。

(7) 无水硫酸钠(Na₂SO₄)：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。

(8) 标准溶液

多环芳烃标准贮备液： $\rho=200 \mu\text{g/mL}$ 。直接购买市售有证标准溶液，包括萘、蒽、芘、苊、菲、蒽、荧蒽、芘、蒽、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。

多环芳烃标准使用液： $\rho=20.0 \mu\text{g/mL}$ 。量取 1.0 mL 多环芳烃标准贮备液于 10 mL 容量瓶中，用乙腈稀释至刻度线，混匀。

(9) 十氟联苯标准贮备液： $\rho=1000 \mu\text{g/mL}$ 。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。

(10) 十氟联苯标准使用液： $\rho=40.0 \mu\text{g/mL}$ 。量取 1.0 mL 十氟联苯标准贮备液于 25 mL 容量瓶中，用乙腈稀释至刻度，混匀。

注 1：所有标准溶液〔4.(8)、 4.(9)、 4.(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。

(11) 样品提取液：(1+9) (V/V) 乙醚/正己烷混合溶液或 (1+2) (V/V) 丙酮/二氯甲烷混合溶液。

(12) 洗脱液：(2+3) (V/V) 二氯甲烷/正己烷混合溶液。

(13) 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。

(14) 硅胶柱：1000 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。

(15) 弗罗里硅土柱：1000 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。

(16) 玻璃棉：使用前用二氯甲烷浸洗，挥去溶剂，密封保存。

(17) 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ ，用于样品的干燥浓缩。

5、仪器和设备

(1) 高效液相色谱仪 (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。

(2) 色谱柱：C18 柱，4.60 mm \times 250 mm，填料粒径为 5.0 μm 的反相色谱柱或其他性能相近的色谱柱。

(3) 索氏提取器：2000 mL 的 1~2 个，用于吸附剂的净化；500 mL 或 1000 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。

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

(5) 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。

(6) 固相萃取净化装置。

(7) 玻璃层析柱：长 350 mm，内径 20 mm，底部具聚四氟乙烯（PTFE）活塞的玻璃柱。

(8) 微量注射器：10 μL 、50 μL 、100 μL 、250 μL 。

(9) 气密性注射器：500 μL 、1000 μL 。

(10) 一般实验室常用仪器。

6、试样的制备

6.1 提取

(1) 压力流体萃取

萃取溶剂二氯甲烷/丙酮〔4. (11)〕，温度 100 $^{\circ}\text{C}$ ，压力（1500~2000）Psi，静态萃取时间 5 min，淋洗体积 60%池体积，氮气吹扫 60s，静态萃取次数 2 次。

(2) 索氏提取

将滤膜放入索氏提取器中，在滤膜上加上 0.1mL 十氟联苯溶液，加入适量（1+9）（V/V）乙醚/正己烷提取液，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至硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30 min，脱水干燥。

注 2：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回流提取 40 个循环；超声提取：样品滤膜剪碎，准确加入 10 mL 乙腈，超声 30 min，连续 2 次，合并萃取液，超声提取法回收率、精密度和准确度如附表 12-3 至附表 12-5 所示。

6.2 浓缩

将提取液转移至浓缩瓶中，用浓缩装置温度控制在 45 $^{\circ}\text{C}$ 以下浓缩。如提取液样品无色（或浅黄色）、澄清、透明状，可不需净化，直接将提取液浓缩后经乙腈定容至一定体积后用高效液相色谱仪测定。如提取液需要净化，则浓缩至 1 mL，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。

6.3 净化

(1) 硅胶层析柱净化

玻璃层析柱依次填入玻璃棉，以二氯甲烷为溶剂湿法填充 10 g 硅胶，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/正己烷洗脱液洗脱层析柱，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，最后准确定容到一定体积待测。制备的样品在4℃以下冷藏保存，30日内完成分析。

(2) 硅胶或氟罗里硅土固相萃取柱净化

用1 g硅胶柱或弗罗里硅土柱作为净化柱，将其固定在固相萃取净化装置上。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，最后准确定容到一定体积待测。制备的样品在4℃以下冷藏保存，30日内完成分析。

注3：净化过程中柱内液体不能流干。

注4：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。

7、分析步骤

7.1 标准曲线的建立

(1) 标准系列的制备：取一定量多环芳烃标准使用液和十氟联苯标准使用液于乙腈中，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、0.5、1.0、5.0、10.0 µg/mL，贮存在棕色小瓶中，于冷暗处存放。

(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。

7.2 样品的测试

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)。测定过程中, 萘烯不产生荧光信号, 只能采用紫外检测器检测, 其余多环芳烃可用荧光检测器检测。

参考色谱条件:

洗脱程序: 50%乙腈+50%水保持 5 min, 以 3.27%乙腈/min 的增量至 99%乙腈并保持 5min 或出峰完毕。

流动相流量: 1.5 mL/min。

柱温: 40℃。

样品测定使用的紫外检测器和荧光检测器波长如表 12-1、12-2 所示。

表 12-1 紫外检测器测定多环芳烃对应波长

序号	组分名称	最大紫外吸收波长(nm)	推荐紫外吸收波长(nm)
1	萘	220	220
2	萘烯	229	230
3	芴	229	230
4	芴	261	254
5	菲	251	254
6	蒽	252	254
7	荧蒽	236	230
8	芘	240	230
9	苯并(a)蒽	287	290
10	蒽	267	254
11	苯并(b)荧蒽	256	290
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)芘	210	220
16	茚并(1,2,3-cd)芘	250	254

表 12-2 荧光检测器测定多环芳烃对应波长

序号	组分名称	推荐激发波长 λ_{ex} /发射	最佳激发波长 λ_{ex} /发射
		波长 λ_{em} (nm)	波长 λ_{em} (nm)
1	萘	280/234	280/234
2	萘烯	/	/
3	芴	280/324	280/324
4	芴	280/324	268/308
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	苯并(a)蒽	275/385	288/390
10	蒽	275/385	268/383
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)芘	305/430	300/410
16	茚并(1,2,3-cd)芘	305/500	302/506

注：芘烯在荧光检测器中无信号。

7.3 空白实验

7.3.1 空白样品测试

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。

7.3.2 空白加标样品测试（含空白加标样品制作方法）

在空白滤膜上加入一定量（与实际样品浓度相当）多环芳烃标准溶液，待溶剂挥发后，按与样品测定相同步骤分析，计算各组分的回收率。

8、结果计算与表示

8.1 结果计算

按公式（12-1）计算样品中多环芳烃的质量浓度。

$$\rho = \frac{\rho_i \times V \times DF}{V_s} \quad (12-1)$$

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 —— 累计实况采样体积， m^3 ；

DF —— 稀释因子（目标化合物的浓度超出曲线，进行稀释）。

8.2 结果表示

测定结果用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示，结果大于等于 $1.00\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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二位。

9、质量保证与质量控制

9.1 标准曲线核查

标准曲线核查的浓度为曲线中间点。按公式（12-2）计算 ρ_c 与初始校准曲线 ρ_i 的相对误差（ RE ）：

$$RE = \frac{\rho_c - \rho_i}{\rho_i} \times 100\% \quad (12-2)$$

式中：

RE —— ρ_c 与校准点 ρ_i 的相对误差, %;

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

ρ_c —— 测定的该校准点的质量浓度。

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

9.2 空白

(1) 滤膜空白: 每批大约 20 个样品测定一个空白, 空白中萘、菲各 $<50\text{ng}$, 其他多环芳烃分别 $<10\text{ng}$ 。

(2) 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或滤膜空白限值。

(3) 每批样品至少测定一个实验室空白, 空白中萘、菲各 $<50\text{ng}$, 其他多环芳烃分别 $<10\text{ng}$ 。

(4) 空白加标: 在空白滤膜上进行空白加标, 各组分的回收率一般控制在 $(75\sim 125)\%$ (萘、蒽除外), 但不得超出 $(50\sim 150)\%$ 范围。

(5) 替代物: 十氟联苯回收率控制范围在 $(50\sim 125)\%$ 之间。

10、其他注意事项

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。

表 12-3 超声萃取法回收率、精密度和准确度 (加标量 $0.500\mu\text{g}$)

化合物	加标量 (μg)	平均值 (μg)	平均加标回收率 (%)	平均相对偏差 (%)	重复性 r (μg)
萘	0.500	0.490	98.0	1.7	0.02
蒽	0.500	0.495	99.1	1.4	0.02
菲	0.500	0.485	97.1	1.2	0.03
芘	0.500	0.475	94.9	1.4	0.02
苝	0.500	0.489	97.7	1.0	0.02
荧	0.500	0.485	97.0	0.9	0.02
蒹	0.500	0.486	97.3	2.3	0.04
芘	0.500	0.477	95.4	1.9	0.02
苯并(a)蒽	0.500	0.493	98.5	0.8	0.02
苝	0.500	0.481	96.3	1.1	0.02
苯并(b)荧	0.500	0.488	97.6	0.8	0.02
苯并(k)荧	0.500	0.485	97.0	0.9	0.02
苯并(a)芘	0.500	0.478	95.6	0.7	0.02
二苯并(a,h)蒽	0.500	0.645	129	1.0	0.05
苯并(g,h,i)芘	0.500	0.477	95.3	1.5	0.03
茚并(1,2,3-cd)芘	0.500	0.497	99.4	4.2	0.03

表 12-4 超声萃取法回收率、精密度和准确度 (加标量 2.00 μg)

化合物	加标量 (μg)	平均值 (μg)	平均加标回收率 (%)	平均相对偏差 (%)	重复性 r (μg)
萘	2.00	1.92	95.9	1.7	0.09
蒽烯	2.00	1.95	97.4	1.4	0.08
蒽	2.00	1.91	95.7	1.2	0.06
芴	2.00	1.86	93.2	1.4	0.07
菲	2.00	1.91	95.3	1.0	0.06
蒽	2.00	1.90	94.9	0.9	0.05
荧蒽	2.00	1.92	96.0	2.3	0.12
芘	2.00	1.88	94.1	1.9	0.10
苯并(a)蒽	2.00	1.94	96.8	0.8	0.05
蒽	2.00	1.88	94.2	1.1	0.06
苯并(b)荧蒽	2.00	1.90	95.1	0.8	0.04
苯并(k)荧蒽	2.00	1.90	95.0	0.9	0.05
苯并(a)芘	2.00	1.88	93.9	0.7	0.04
二苯并(a,h)蒽	2.00	2.58	129	1.0	0.07
苯并(g,h,i)芘	2.00	1.89	94.4	1.5	0.08
茚并(1,2,3-cd)芘	2.00	1.97	98.3	4.2	0.23

表 12-5 超声萃取法回收率、精密度和准确度 (加标量 5.00 μg)

化合物	加标量 (μg)	平均值 (μg)	平均加标回收率 (%)	平均相对偏差 (%)	重复性 r (μg)
萘	5.00	3.90	77.9	3.7	0.40
蒽烯	5.00	3.96	79.2	4.4	0.49
蒽	5.00	3.84	76.9	3.8	0.41
芴	5.00	3.79	75.7	3.8	0.40
菲	5.00	3.93	78.5	4.5	0.50
蒽	5.00	3.90	78.0	3.9	0.42
荧蒽	5.00	3.99	79.9	6.1	0.68
芘	5.00	3.89	77.8	4.2	0.46
苯并(a)蒽	5.00	3.94	78.7	4.0	0.44
蒽	5.00	3.79	75.7	4.0	0.42
苯并(b)荧蒽	5.00	3.94	78.8	3.9	0.43
苯并(k)荧蒽	5.00	3.92	78.5	4.2	0.46
苯并(a)芘	5.00	3.87	77.4	4.0	0.44
二苯并(a,h)蒽	5.00	4.69	93.8	4.3	0.56
苯并(g,h,i)芘	5.00	3.92	78.4	4.3	0.47
茚并(1,2,3-cd)芘	5.00	4.07	81.4	7.9	0.90

主编单位：浙江省生态环境监测中心

编写人员：何士冲、陈书鑫、王静

十三、环境空气颗粒物中多环芳烃的测定气相色谱-质谱法作业指导书

1、适用范围

本指导书适用于环境空气颗粒物(PM_{2.5})中16种多环芳烃气相色谱-质谱法的测定。16种多环芳烃(PAHs)包括：萘、蒽、芘、苊、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、苝、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。若通过验证本指导书也适用于其他多环芳烃的测定。

2、规范性引用文件

《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)

《环境空气苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法》(HJ956-2018)

《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》(监测函〔2020〕8号)

3、方法原理

大气颗粒物中的多环芳烃收集于石英滤膜/筒，使用索氏提取、加速溶剂萃取等方式提取，提取液经过浓缩、硅胶柱或弗罗里硅土柱等净化后，进行气相色谱-质谱联机(GC-MS)检测，根据保留时间、质谱图或特征离子进行定性，内标法定量。

4、试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂和蒸馏水。

(1) 二氯甲烷(CH₂Cl₂)：色谱纯。

(2) 正己烷(C₆H₁₄)：色谱纯。

(3) 乙醚(C₂H₅OC₂H₅)：色谱纯。

(4) 丙酮(CH₃COCH₃)：色谱纯。

(5) 无水硫酸钠(Na₂SO₄)：在马福炉中于450℃下烘烤2h，冷却后，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

(6) 标准溶液

a) 多环芳烃标准贮备液： $\rho=2000 \mu\text{g/mL}$ 。

直接购买市售有证标准溶液，包括萘、蒽、芘、苊、菲、蒽、荧蒽、芘、苝、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。

并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘。

b) 多环芳烃标准中间液： $\rho=200 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

量取 1.0 mL 多环芳烃标准贮备液于 10 mL 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度，混匀。

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

量取 1.0 mL 多环芳烃标准中间液于 10 mL 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度，混匀。

(7) 替代物标准溶液

a) 荧蒽-d₁₀ 标准贮备液： $\rho=1000 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。替代物，亦可采用其他类似物，如 2-氟联苯（定量/定性离子对，172/171/173）和对三联苯-d₁₄（定量/定性离子对，244/122/212）等。可直接购买市售有证标准溶液，或用标准物质配制。

b) 替代物荧蒽-d₁₀ 标准中间液： $\rho=200.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。量取 2.0 mL 荧蒽-d₁₀ 标准贮备液于 10 mL 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度，混匀。

c) 荧蒽-d₁₀ 标准使用液： $\rho=20.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

量取 1.0 mL 荧蒽-d₁₀ 标准中间液于 10 mL 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度，混匀。

(8) 内标物标准溶液

a) 内标物标准溶液，含菲-d₁₀（内标物 1）、芘-d₁₀（内标物 2）、蒽-d₁₂（内标物 3）的内标物标准贮备液： $\rho=2000 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。可直接购买市售有证标准溶液，或用标准物质配制。内标物，亦可采用其他类似物，如芘-d₁₂（定量/定性离子对，264/260/265）和蒽-d₁₀（定量/定性离子对，164/162）等。

b) 内标物标准中间液： $\rho=200.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。量取 1.0 mL 内标物标准贮备液于 10 mL 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度，混匀。

c) 内标物标准使用液： $\rho=20.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

量取 1.0 mL 内标物标准中间液于 10 mL 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度，混匀。

注 1：所有标准溶液（4.（6）～4.（8））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。

(9) 样品提取液。（1+9）（V/V）乙醚/正己烷混合溶液或（1+2）（V/V）丙酮/二氯甲烷混合溶液。

(10) 洗脱液。(2+3) (V/V) 二氯甲烷/正己烷混合溶液。

(11) 硅胶：试剂级。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。

(12) 硅胶柱。1000 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。

(13) 弗罗里硅土柱。1000 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。

(14) 玻璃棉。使用前用二氯甲烷浸洗，挥去溶剂，密封保存。

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

5、仪器和设备

(1) 气相色谱质谱联机 (GC-MS)：气相色谱具有分流/不分流进样口，具有程序升温功能，质谱仪采用电子轰击源 (EI)。

(2) 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m (长) * 0.25 mm (内径) * 0.25 μm (膜厚)，固定相为 5% 苯基甲基聚硅氧烷，或其它等效的色谱柱。

(3) 索氏提取器：2000 mL 的 1~2 个，用于吸附剂的净化；500 mL 或 1000 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。

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

(5) 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。

(6) 固相萃取净化装置。

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

(8) 微量注射器：10 μL 、50 μL 、100 μL 、250 μL 。

(9) 气密性注射器：500 μL 、1000 μL 。

(10) 一般实验室常用仪器。

6、试样的制备

6.1 提取

(1) 压力流体萃取

将样品滤膜放入索氏提取器中，在样品滤膜上加入替代物使用液 10.0 μl ，萃

取溶剂二氯甲烷/丙酮〔4.（9）〕，温度 100℃，压力（1500~2000）Psi，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。

（2）索氏提取

将样品滤膜放入索氏提取器中，在样品滤膜上加入替代物使用液 10.0 μL，加入适量（1+9）（V/V）乙醚/正己烷提取液〔4.（9）〕，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至硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30 min，脱水干燥。

注 2：只要能达到本标准规定质量控制要求，亦可采用其他提取溶剂体系，如二氯甲烷/丙酮（1+2）（V/V）或正己烷/二氯甲烷等（1+1）（V/V）。自动索氏提取采用上述提取液回流提取 40 个循环；快速溶剂萃取参考条件：温度 100℃，压力 1500-2000 Psi，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 2 次。

6.2 浓缩（不净化）

将提取液转移至浓缩瓶中，用浓缩装置温度控制在 45℃ 以下浓缩至 5 mL 以下，加入（5~10ml）正己烷，将溶剂完全转换为正己烷，浓缩至 1 mL 以下。若不需净化，加入内标使用液 25.0 μL，定容至 1.0 mL，转移至样品瓶中待测。制备样在 4℃ 以下冷藏保存，30 日内完成分析。

6.3 浓缩（净化）

若样品需净化，将样品提取液转换溶剂为正己烷，并浓缩至 1 mL。

6.4 净化

样品无色（或浅黄色）、澄清、透明状，可不需净化。如在检测中发现存在杂质干扰，需将样品进行净化直到干扰消除。

（1）硅胶层析柱（手填柱）净化

玻璃层析柱依次填入玻璃棉，以二氯甲烷为溶剂湿法填充 10 g 硅胶，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/正己烷洗脱液洗脱层析柱，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 正己烷，再浓缩至 1 mL 以下，将溶剂完全转换为正己烷，最后准确定容到一定体积待测。制备的样品在 4℃ 以下冷藏保存，30 日内完成分析。

(2) 硅胶或氟罗里硅土固相萃取柱（商品化小柱）净化

用 1 g 硅胶柱或弗罗里硅土柱作为净化柱，将其固定在固相萃取净化装置上。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 正己烷，再浓缩至 1 mL 以下，加入内标使用液 10.0 μL，定容至 1.0 mL，转移至样品瓶中待测。制备的样品在 4℃ 以下冷藏保存，30 日内完成分析。

注 3：净化过程中柱内液体不能流干。

注 4：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。

7、分析步骤

7.1 标准曲线的建立

(1) 标准系列的制备：取一定量多环芳烃标准使用液、替代物使用液和内标物使用液于正己烷中，制备至少 6 个浓度点的标准系列，多环芳烃质量浓度分别为 0.020、0.050、0.100、0.200、0.400、0.800、1.000 μg/mL 的，贮存在棕色小瓶中，于冷暗处存放。

(2) 平均相对响应因子的计算：按照 (7.2) 样品的测试条件，对制备的标准系列溶液从低到高依次进行样品测定。得到不同浓度的多环芳烃标准溶液的质量色谱图，按公式 (13-1、13-2) 计算不同浓度的待测物定量离子的相对响应因子及平均相对响应因子，并计算相对标准偏差，如果各浓度化合物相对响应因子的标准偏差不大于 30%，利用平均相对响应因子进行结果计算。相对响应因子 (RRF_i) 按公式 13-1 计算。平均相对响应因子 (\overline{RRF}_i) 按公式 13-2 计算。

$$RRF_i = \frac{A_s \times \rho_{is}}{A_{is} \times \rho_s} \quad (13-1)$$

$$\overline{RRF}_i = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (13-2)$$

式中：

RRF_i —— 相对响应因子；

$\overline{RRF_i}$ —— 平均相对响应因子；

A_s —— 标准溶液中待测化合物的定量离子的峰面积；

A_{is} —— 内标化合物定量离子的峰面积；

ρ_s —— 标准溶液中多环芳烃的浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

ρ_{is} —— 内标化合物的浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

(3) 标准曲线的建立

以 $\frac{A_s \times \rho_{is}}{A_{is}}$ 为纵坐标，多环芳烃标准溶液浓度 (ρ_s) 为横坐标，用最小二乘法建立标准曲线，标准曲线的相关系数 ≥ 0.990 。若标准曲线的相关系数小于 0.990，也可采用非线性曲线进行校准，但是应至少采用 6 个浓度点。

7.2 样品的测试

7.2.1 气相色谱条件

载气：氮气（纯度 >99.999%）；载气流量：1.16 mL/min；进样方式：不分流进样；进样量：1 μL ；进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；色谱柱升温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ （保持 1 min）起始，以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 160 $^{\circ}\text{C}$ ，再以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 260 $^{\circ}\text{C}$ ，最后以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$ （保持 11 min）。

7.2.2 质谱条件：

传输线温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$ ；选择离子扫描方式（SIM），选择离子见表 13-1。

表 13-1 16 种多环芳烃和替代物的选择离子

序号	化合物名称	化合物类型	定量离子 m/z	定性 m/z
1	萘	目标物（内标 1）	128	127、129
2	蒎烯	目标物（内标 1）	152	153、154
3	蒎	目标物（内标 1）	154	153、154
4	芴	目标物（内标 1）	166	167、165
5	菲-d ₁₀	内标物 1	188	187
6	菲	目标物（内标 1）	178	179、176
7	蒽	目标物（内标 1）	178	179、176
8	荧蒽-d ₁₀	替代物（内标 2）	212	210
9	芘-d ₁₀	内标物 2	212	210
10	荧蒽	目标物（内标 2）	202	203、101
11	芘	目标物（内标 2）	202	203、101
12	苯并[a]蒽	目标物（内标 3）	228	114、229
13	蒾	目标物（内标 3）	228	114、229
14	蒾-d ₁₂	内标物 3	240	241
15	苯并[b]荧蒽	目标物（内标 3）	252	126、253

16	苯并[k]荧蒽	目标物 (内标 3)	252	126、253
17	苯并[a]芘	目标物 (内标 3)	252	126、253
18	蒽并[1,2,3-c,d]芘	目标物 (内标 3)	276	138、277
19	二苯并[a,h]蒽	目标物 (内标 3)	278	139、279
20	苯并[g,h,i]芘	目标物 (内标 3)	276	138、277

7.3 空白实验

7.3.1 空白样品实验

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。

7.3.2 空白加标样品实验

在空白滤膜上加入一定量多环芳烃标准溶液，待溶剂挥发后，按与样品测定相同步骤分析，计算各组分的回收率。

8、结果计算与表示

8.1 结果计算

$$\rho = \frac{\rho_i \times V \times DF}{V_s} \quad (13-3)$$

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times A_i}{RRF_i \times A_{is}} \quad (13-4)$$

式中：

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

ρ_i —— 从平均相对响应因子或标准曲线得到的目标物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

A_i —— 目标化合物的定量离子峰面积；

V —— 样品的浓缩体积， mL ；

V_s —— 累计实况采样体积， m^3 ；

A_{is} —— 内标化合物定量离子的峰面积；

ρ_{is} —— 内标化合物的浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

RRF_i —— 平均相对响应因子；

DF —— 稀释因子 (目标物的浓度超出曲线，进行稀释)。

8.2 结果表示

结果报出单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，当数据小于 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留至小数点后 3 位，大于 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留 4 位有效数字。

9、质量保证与质量控制

9.1 标准曲线核查

标准曲线核查的浓度为曲线中间点。按公式 (13-5) 计算 ρ_c 与初始校准曲线 ρ_i 的相对偏差 (RD) :

$$RD = \frac{\rho_c - \rho_i}{\rho_i} \times 100\% \quad (13-5)$$

式中:

RD —— ρ_c 与校准点 ρ_i 的相对偏差, %;

ρ_i —— 相对校准点的质量浓度 (例如 0.400 $\mu\text{g}/\text{mL}$);

ρ_c —— 测定的该校准点的质量浓度。

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

9.2 空白

(1) 滤膜空白: 每批大约 20 个样品滤膜测定一个空白, 样品滤膜空白中萘、菲 $< 50\text{ng}$, 其他多环芳烃 $< 10\text{ng}$ 。

(2) 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。所有试剂空白值应低于方法检出限。

(3) 每批样品至少带一个实验室空白, 空白实验结果控制与滤膜空白要求一致。

(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。

(5) 替代物: 荧蒽-d₁₀ 回收率控制范围在 (50~125)% 之间。

9.3 回收率、精密度和准确度

表 13-2 压力流体萃取法回收率、精密度和准确度 (加标量 0.010 μg)

化合物	加标量 (μg)	平均值 (μg)	平均加标回收率 (%)	平均相对偏差 (%)
萘	0.010	0.008	78.6	17.1
蒽	0.010	0.009	90.0	16.3
菲	0.010	0.008	82.9	8.3
芘	0.010	0.009	85.7	8.8
荧蒽	0.010	0.008	78.6	12.3
苯并(a)蒽	0.010	0.008	81.4	9.2
苯并(a)芘	0.010	0.010	104	12.9
苯并(b)芘	0.010	0.011	114	10.9
苯并(k)荧蒽	0.010	0.008	78.6	18.6
苯并(e)芘	0.010	0.009	94.3	7.4

苯并(b)荧蒽	0.010	0.009	94.3	11.6
苯并(k)荧蒽	0.010	0.008	84.3	12.0
苯并(a)芘	0.010	0.008	80.0	13.9
二苯并(a,h)蒽	0.010	0.010	101	14.7
苯并(g,h,i)芘	0.010	0.009	91.4	13.8
茚并(1,2,3-cd)芘	0.010	0.008	82.9	4.9

表 13-3 压力流体萃取法回收率、精密度和准确度 (加标量 0.100 µg)

化合物	加标量 (µg)	平均值 (µg)	平均加标回收率 (%)	平均相对偏差 (%)
萘	0.100	0.073	73.0	17.1
蒽烯	0.100	0.077	77.3	17.0
蒽	0.100	0.078	77.7	9.1
芴	0.100	0.085	84.9	11.4
菲	0.100	0.088	88.1	17.1
蒽	0.100	0.083	82.9	11.0
荧蒽	0.100	0.087	86.6	14.5
芘	0.100	0.083	83.3	12.2
苯并(a)蒽	0.100	0.083	82.9	18.6
蒎	0.100	0.086	85.7	10.4
苯并(b)荧蒽	0.100	0.088	88.3	20.2
苯并(k)荧蒽	0.100	0.086	86.0	17.9
苯并(a)芘	0.100	0.079	79.4	17.7
二苯并(a,h)蒽	0.100	0.091	91.1	15.5
苯并(g,h,i)芘	0.100	0.090	89.9	17.2
茚并(1,2,3-cd)芘	0.100	0.095	94.7	15.1

表 13-4 压力流体萃取法回收率、精密度和准确度 (加标量 1.00 µg)

化合物	加标量 (µg)	平均值 (µg)	平均加标回收率 (%)	平均相对偏差 (%)
萘	1.00	0.786	78.6	10.5
蒽烯	1.00	0.900	90.0	6.0
蒽	1.00	0.829	82.9	6.9
芴	1.00	0.857	85.7	9.3
菲	1.00	0.786	78.6	7.0
蒽	1.00	0.814	81.4	7.6
荧蒽	1.00	1.04	104	4.8
芘	1.00	1.14	114	6.4
苯并(a)蒽	1.00	0.786	78.6	5.2
蒎	1.00	0.943	94.3	7.6
苯并(b)荧蒽	1.00	0.943	94.3	4.6
苯并(k)荧蒽	1.00	0.843	84.3	6.5
苯并(a)芘	1.00	0.800	80.0	3.8
二苯并(a,h)蒽	1.00	1.01	101	8.6
苯并(g,h,i)芘	1.00	0.914	91.4	7.4
茚并(1,2,3-cd)芘	1.00	0.829	82.9	5.5

10、其他注意事项

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。

主编单位：国家环境分析测试中心

编写人员：杨文龙 张炅 张秀蓝 董亮

十四、环境空气颗粒物中正构烷烃的测定超声/加速溶剂提取-气质联用法作业指导书

1、适用范围

本作业指导书适用于环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中正构烷烃（C₉-C₄₀）超声/加速溶剂提取-气质联用法的测定。当采样体积为 11 m³ 时，本方法对颗粒物中 32 种正构烷烃的检出限为（0.05~2.61）ng/m³。

2、规范性引用文件

《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》（监测函〔2020〕8号）

《关于印发<大气颗粒物组分手工监测质量保证与质量控制技术规定（第一版）>的函》（总站气函〔2019〕425号）

3、方法原理

环境空气颗粒物中的正构烷烃用控温超声提取或加速溶剂提取样品，净化、浓缩、定容后，用气相色谱分离、质谱检测。通过与标准物质保留时间和质谱图相比较进行定性，内标法定量。

4、试剂和材料

(1) 载气：氦气，纯度 99.999%。

(2) 正己烷：农残级。

(3) 二氯甲烷：农残级。

(4) 内标物：六甲基苯（纯度 99.5%），用正己烷和二氯甲烷稀释成 20.0ug/mL 的内标溶液，于 4℃ 下保存备用。

(5) 替代物：正十四烷-d₃₀（纯度 98%）、正二十四烷-d₅₀（纯度 98%）、正三十六烷-d₇₄（纯度 98%），分别取三种替代物质，用二氯甲烷和正己烷（V:V=2:1）稀释成 10.0 μg/mL 替代物混合物溶液，于 4℃ 下保存备用。

(6) 正构烷烃标准物：正构烷烃混标（500 μg/mL），用正己烷逐级稀释，配成标准系列于 4℃ 下保存备用。

5、仪器和设备

(1) 气相色谱质谱联用仪。

(2) 色谱柱：(5%-苯基)-甲基聚硅氧烷石英毛细管柱（30 m），或同等规格

色谱柱。

- (3) 进样小瓶：1.5 mL 的棕色玻璃瓶。
- (4) 超声波清洗器：45 KHz、700 W。
- (5) 有机溶剂全自动浓缩仪或其他浓缩方式仪器。
- (6) 微量注射器：10 μL 。
- (7) 加速溶剂萃取仪。

6、试样的制备

(1) 低温超声提取

将滤膜置于 100 mL 平底玻璃萃取瓶中，然后用微量注射器在样品滤膜的表面加入适量替代物，待溶剂挥发近干之后，往萃取瓶中加入 20 mL 正己烷溶剂浸没滤膜。将提取瓶用铝箔密封后，放入超声振荡器提取 20 min。提取液用装载 0.45 μm 聚四氟乙烯过滤器过滤后，将溶液过滤转移至浓缩瓶中，继续向提取瓶内加入 20 mL 二氯甲烷，再重复 2 次，合并所有的提取溶液。超声提取过程中在水中加入冰块，控制温度不超过 15 $^{\circ}\text{C}$ 。提取液在自动浓缩仪上浓缩（置换溶剂为正己烷）并定容到 1 mL，转移到进样小瓶中加入一定量的内标物，上机待测。

(2) 加速溶剂提取前处理

将采样膜放入萃取釜中，加入适量的替代物，待稍微自然晾干后旋紧萃取釜的盖，用加速溶剂提取样品中的正构烷烃，加速溶剂提取仪条件设定为：萃取溶剂为二氯甲烷:正己烷 (V:V=2:1)，萃取温度 120 $^{\circ}\text{C}$ ，在压力 1500 psi 下萃取 3 次，在全自动浓缩仪上将收集到的萃取液浓缩至 1 mL 以下，用正己烷置换溶剂并定容到 1 mL，转移到进样小瓶中加入一定量的内标物，上机待测。

7、分析步骤

进样口温度：300 $^{\circ}\text{C}$ ；进样方式：不分流进样；柱箱温度：柱箱起始温度 60 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 10 min，以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 300 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 40 min；质谱用 SCAN 和 SIM 同时扫描方式；离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$ ；扫描范围：(40~550) amu，溶剂延迟时间：4 min。

7.1 校准曲线的建立

使用正构烷烃标准溶液及微量注射器，用正己烷作为溶剂，分别配置 25.0

μg/mL、10.0 μg/mL、5.0 μg/mL、2.5 μg/mL、1.0 μg/mL、1000 ng/mL、750 ng/mL、500 ng/mL、250 ng/mL、100 ng/mL 及 100 ng/mL、50 ng/mL、25 ng/mL、10 ng/mL、5 ng/mL 高、中、低三种不同浓度的标准曲线，分别加入 10.0 μL 的 20.0 μg/mL 的内标液（六甲基苯）。按照仪器参考条件依次进行分析。

采用内标法，以待测组分与内标物的响应值之比为纵坐标，标准物质和内标物质的质量之比（或浓度比）为横坐标作图，绘制校准工作曲线。

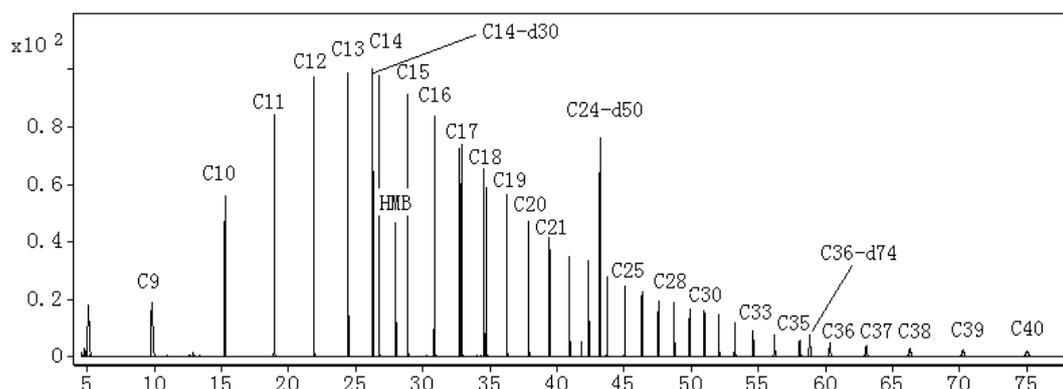


图 14-1 32 种正构烷烃、内标及替代物的色谱图

7.2 样品的测试

(1) 定性分析

根据待测组分的保留时间、样品关键离子相对丰度与工作曲线关键离子相对丰度比较进行定性。

目标物名称、保留时间及定性定量离子见下表 14-1。

表 14-1 目标物名称、保留时间及定性定量离子

化合物	英文及简称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
壬烷	n-Nonane, C ₉	111-84-2	10.042	57	71	85
癸烷	n-Decane, C ₁₀	124-18-5	15.376	57	71	85
十一烷	n-Undecane, C ₁₁	1120-21-4	19.036	57	71	85
十二烷	n-Dodecane, C ₁₂	112-40-3	21.974	57	71	85
十三烷	n-Tridecane, C ₁₃	629-50-5	24.515	57	71	85
十四烷	n-Tetradecane, C ₁₄	629-59-4	26.817	57	71	85
十五烷	n-Pentadecane, C ₁₅	629-62-9	28.951	57	71-	85
十六烷	n-Hexadecane, C ₁₆	544-76-3	30.945	57	71	85
十七烷	n-Heptadecane, C ₁₇	629-78-7	32.832	57	71	85

化合物	英文及简称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
十八烷	n-Octadecane, C ₁₈	593-45-3	34.622	57	71	85
十九烷	n-Nonadecane, C ₁₉	629-92-5	36.324	57	71	85
二十烷	n-Eicosane, C ₂₀	112-95-8	37.950	57	71	85
二十一烷	n-Heneicosane, C ₂₁	629-94-7	39.506	57	71	85
二十二烷	n-Docosane, C ₂₂	629-97-0	40.992	57	71	85
二十三烷	n-Tricosane, C ₂₃	638-67-5	42.420	57	71	85
二十四烷	n-Tetracosane, C ₂₄	646-31-1	43.796	57	71	85
二十五烷	n-Pentacosane, C ₂₅	629-99-2	45.113	57	71	85
二十六烷	n-Hexacosane, C ₂₆	630-01-3	46.390	57	71	85
二十七烷	n-Heptacosane, C ₂₇	593-49-7	47.614	57	71	85
二十八烷	n-Octacosane, C ₂₈	630-02-4	48.797	57	71	85
二十九烷	n-Nonacosane, C ₂₉	630-03-5	49.939	57	71	85
三十烷	n-Triacontane, C ₃₀	638-68-6	51.041	57	71	85
三十一烷	n-Hentriacontane, C ₃₁	630-04-6	52.131	57	71	85
三十二烷	n-Dotriacontane, C ₃₂	544-85-4	53.326	57	71	85
三十三烷	n-Tritriacontane, C ₃₃	630-05-7	54.696	57	71	85
三十四烷	n-Tettratriacontane, C ₃₄	14167-59-0	56.316	57	71	85
三十五烷	n-Pentatriacontane, C ₃₅	630-07-9	58.222	57	71	85
三十六烷	n-Hexatriacontane, C ₃₆	630-06-8	60.501	57	71	85
三十七烷	n-Heptatriacontane, C ₃₇	7194-84-5	63.235	57	71	85
三十八烷	n-Octatriacontane, C ₃₈	7194-85-6	66.534	57	71	85
三十九烷	n-Nonatriacontane, C ₃₉	7194-86-7	70.509	57	71	85
四十烷	n-Tetracontane, C ₄₀	4181-95-7	75.358	57	71	85
六甲基苯	Hexamethylbenzene, HMB	87-85-4	28.038	147	162	91
十四烷-d ₃₀	n-Tetradecane-d ₃₀ , C ₁₄ -d ₃₀	204244-81-5	26.363	66	82	98
二十四烷-d ₅₀	n-Tetracosane-d ₅₀ , C ₂₄ -d ₅₀	16416-32-3	43.254	66	82	98

化合物	英文及简称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
三十六烷-d ₇₄	n-Hexatriacontane-d ₇₄ , C ₃₆ -d ₇₄	16416-34-5	58.945	66	82	98

(2) 定量分析

用校准曲线法进行定量。校准曲线方程见表 14-2。

表 14-2 校准曲线、检出限、精密度和准确度

化合物	替代物	标准曲线	浓度范围 ng/mL	相关系数 (r)	本方法 MDL	实际样品加标			
					ng/m ³	实际样品含量, ng	加标量, ng	平均回收率 (%)	精密度 (%)
C ₉	C ₁₄ -d ₃₆	y=0.49x	5.0~100.0	0.9999	0.27	13.6	250	78.3	7.4
		y=0.46x	100~1000	0.9991					
		y=0.39x	1000~25000	0.9990					
C ₁₀	C ₁₄ -d ₃₆	y=0.56x	5.0~100.0	0.9999	0.15	9.8	250	79.4	5.0
		y=0.54x	100~1000	0.9994					
		y=0.46x	1000~25000	0.9981					
C ₁₁	C ₁₄ -d ₃₆	y=0.56x	5.0~100.0	0.9999	0.11	38.0	250	76.2	3.2
		y=0.56x	100~1000	0.9996					
		y=0.48x	1000~25000	0.9975					
C ₁₂	C ₁₄ -d ₃₆	y=0.55x	5.0~100.0	0.9997	0.07	18.7	250	75.7	5.4
		y=0.57x	100~1000	0.9998					
		y=0.50x	1000~25000	0.9976					
C ₁₃	C ₁₄ -d ₃₆	y=0.51x	5.0~100.0	0.9995	0.07	38.6	250	77.1	2.8
		y=0.55x	100~1000	0.9999					
		y=0.51x	1000~25000	0.9978					
C ₁₄	C ₁₄ -d ₃₆	y=0.45x	5.0~100.0	0.9999	0.05	68.8	250	89.4	6.4
		y=0.53x	100~1000	0.9996					
		y=0.52x	1000~25000	0.9972					
C ₁₅	C ₁₄ -d ₃₆	y=0.41x	5.0~100.0	0.9998	0.05	62.1	250	77.6	5.5
		y=0.52x	100~1000	0.9993					
		y=0.53x	1000~25000	0.9987					
C ₁₆	C ₁₄ -d ₃₆	y=0.34x	5.0~100.0	0.9995	0.06	103.1	250	82.3	7.4
		y=0.48x	100~1000	0.9989					
		y=0.53x	1000~25000	0.998					
C ₁₇	C ₁₄ -d ₃₆	y=0.29x	5.0~100.0	0.9996	0.05	153.1	250	91.6	5.3
		y=0.44x	100~1000	0.9972					
		y=0.53x	1000~25000	0.9962					

化合物	替代物	标准曲线	浓度范围 ng/mL	相关系数 (<i>r</i>)	本方法 <i>MDL</i>	实际样品加标			
					ng/m ³	实际样品含量, ng	加标量, ng	平均回收率(%)	精密度(%)
C ₁₈	C ₁₄ -d ₃₆	y=0.24x	5.0~100.0	0.9999	0.06	152.4	250	88.1	8.5
		y=0.40x	100~1000	0.9982					
		y=0.53x	1000~25000	0.9989					
C ₁₉	C ₁₄ -d ₃₆	y=0.22x	5.0~100.0	0.9996	0.06	119.5	250	89.6	8.8
		y=0.37x	100~1000	0.9977					
		y=0.54x	1000~25000	0.9979					
C ₂₀	C ₁₄ -d ₃₆	y=0.17x	5.0~100.0	0.9993	0.07	167.9	250	90.3	4.9
		y=0.32x	100~1000	0.9965					
		y=0.53x	1000~25000	0.9989					
C ₂₁	C ₂₄ -d ₅₀	y=0.15x	5.0~100.0	0.9996	0.07	130.0	250	95.6	5.5
		y=0.27x	100~1000	0.9958					
		y=0.53x	1000~25000	0.9993					
C ₂₂	C ₂₄ -d ₅₀	y=0.13x	5.0~100.0	0.9998	0.08	145.0	250	109	7.2
		y=0.24x	100~1000	0.9958					
		y=0.43x	1000~25000	0.9992					
C ₂₃	C ₂₄ -d ₅₀	y=0.13x	5.0~100.0	0.9999	0.13	138.2	250	99.2	5.5
		y=0.21x	100~1000	0.9971					
		y=0.43x	1000~25000	0.9994					
C ₂₄	C ₂₄ -d ₅₀	y=0.11x	5.0~100.0	0.9997	0.11	215.4	250	100	5.2
		y=0.18x	100~1000	0.9978					
		y=0.43x	1000~25000	0.9998					
C ₂₅	C ₂₄ -d ₅₀	y=0.10x	5.0~100.0	0.9997	0.14	167.7	250	105	2.3
		y=0.16x	100~1000	0.9991					
		y=0.32x	1000~25000	0.9970					
C ₂₆	C ₂₄ -d ₅₀	y=0.090x	5.0~100.0	0.9999	0.22	127.2	250	96.1	6.0
		y=0.14x	100~1000	0.9994					
		y=0.22x	1000~25000	0.9996					
C ₂₇	C ₂₄ -d ₅₀	y=0.087x	5.0~100.0	0.9991	0.32	231.8	250	96.3	6.4
		y=0.13x	100~1000	0.9987					
		y=0.21x	1000~25000	0.9989					
C ₂₈	C ₂₄ -d ₅₀	y=0.086x	5.0~100.0	0.9993	0.49	131.0	250	89.6	9.6
		y=0.11x	100~1000	0.9991					
		y=0.21x	1000~25000	0.9988					
C ₂₉	C ₂₄ -d ₅₀	y=0.077x	5.0~100.0	0.9996	0.56	278.3	250	104	4.2

化合物	替代物	标准曲线	浓度范围 ng/mL	相关系数 (<i>r</i>)	本方法 <i>MDL</i>	实际样品加标			
					ng/m ³	实际样品含量, ng	加标量, ng	平均回收率(%)	精密度(%)
		y=0.11x	100~1000	0.9996					
		y=0.20x	1000~25000	0.9987					
C ₃₀	C ₂₄ -d ₅₀	y=0.074x	5.0~100.0	0.9994	0.55	88.3	250	100	3.1
		y=0.099x	100~1000	0.9991					
		y=0.19x	1000~25000	0.9975					
C ₃₁	C ₃₆ -d ₇₄	y=0.072x	5.0~100.0	0.9998	0.61	118.8	250	99.2	8.4
		y=0.090x	100~1000	0.9992					
		y=0.18x	1000~25000	0.9950					
C ₃₂	C ₃₆ -d ₇₄	y=0.067x	5.0~100.0	0.9995	0.75	73.0	250	99.1	9.4
		y=0.085x	100~1000	0.9990					
		y=0.17x	1000~25000	0.9950					
C ₃₃	C ₃₆ -d ₇₄	y=0.060x	5.0~100.0	0.9999	0.89	68.9	250	92.9	8.8
		y=0.074x	100~1000	0.9991					
		y=0.12x	1000~25000	0.9950					
C ₃₄	C ₃₆ -d ₇₄	y=0.060x	5.0~100.0	0.9996	1.10	47.2	250	95.4	9.9
		y=0.070x	100~1000	0.9992					
		y=0.11x	1000~25000	0.9952					
C ₃₅	C ₃₆ -d ₇₄	y=0.058x	5.0~100.0	0.9999	1.27	42.4	250	92.6	7.0
		y=0.063x	100~1000	0.9990					
		y=0.082x	1000~25000	0.9950					
C ₃₆	C ₃₆ -d ₇₄	y=0.055x	5.0~100.0	0.9999	1.86	38.8	250	92.4	7.3
		y=0.062x	100~1000	0.9993					
		y=0.073x	1000~25000	0.9952					
C ₃₇	C ₃₆ -d ₇₄	y=0.053x	5.0~100.0	0.9996	2.11	33.6	250	103	6.8
		y=0.057x	100~1000	0.9995					
		y=0.071x	1000~25000	0.9970					
C ₃₈	C ₃₆ -d ₇₄	y=0.052x	5.0~100.0	0.9991	2.23	20.0	250	101	9.8
		y=0.052x	100~1000	0.9996					
		y=0.069x	1000~25000	0.9951					
C ₃₉	C ₃₆ -d ₇₄	y=0.044x	5.0~100.0	0.9993	2.52	0.0	250	93.5	5.4
		y=0.050x	100~1000	0.9999					
		y=0.065x	1000~25000	0.9958					
C ₄₀	C ₃₆ -d ₇₄	y=0.040x	5.0~100.0	0.9990	2.61	0.0	250	93.2	4.0
		y=0.048x	100~1000	0.9995					

化合物	替代物	标准曲线	浓度范围 ng/mL	相关系数 (<i>r</i>)	本方法 <i>MDL</i>	实际样品加标			
					ng/m ³	实际样品含量, ng	加标量, ng	平均回收率(%)	精密度(%)
		y=0.065x	1000~25000	0.9987					

7.3 空白实验

7.3.1 空白样品实验

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。

7.3.2 空白加标样品测试

在空白滤膜上加入一定量标准溶液,待溶剂挥发后,按与样品测定相同步骤分析,计算各组分的回收率。

8、结果计算与表示

8.1 结果计算

颗粒物样品中目标物浓度 ρ (ng/m³) 按式 (14-1) 进行计算

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{D \times V_2} \quad (14-1)$$

式中:

ρ —— 样品中目标化合物的浓度, ng/m³;

ρ_1 —— 根据内标法工作曲线计算得到目标化合物的浓度, ng/mL;

V_1 —— 试样的浓缩定容体积, mL;

V_2 —— 累计实况采样体积, m³;

D —— 取样滤膜面积占整张滤膜面积的比例。

8.2 结果表示

测定结果单位用 ng/m³ 表示,小于 1.0 ng/m³ 时小数点后位数保留两位,大于 1.0 ng/m³ 时保留三位有效数字。

9、质量保证与质量控制

(1) 滤膜空白

对所使用的滤膜进行空白检查,滤膜空白测试结果中目标物浓度应不超过方法检出限。

(2) 全程序空白

每批样品（不超过 20 个样品）做一个空白试验，前处理条件或试剂变化时均要重新做全程序空白，全程序空白测定结果中目标物浓度应不超过方法检出限。全程序空白中每个内标特征离子的峰面积要在同批连续校准点中内标特征离子峰面积的（-50~100）%。其每个内标的保留时间与在同批连续校准点中相应内标保留时间相比，偏差要求在 30 s 以内。

(3) 基体加标

每批样品（不超过 20 个样品）应分析 1 对基体加标样品，加标浓度为原样品浓度的 1~5 倍或曲线中间浓度点，加标样与原样品在完全相同的测试条件下进行分析。

(4) 仪器性能检查

用 2mL 试剂瓶装入未经浓缩的二氯甲烷，按照样品分析的仪器条件进行试剂空白测试，TIC 谱图中应没有干扰物。干扰较多或样品浓度较高的样品，进样后也应做一个空白检查，如果出现较多的干扰峰或高温区出现干扰峰，应检查污染来源，必要时采取更换衬管、清洗离子源或保养、更换色谱柱等措施。

(5) 校准曲线检查

计算每种目标化合物的平均相对响应因子，如果校准化合物的相对标准偏差超过 30%，说明进样系统存在活性吸附点而不能分析，应进行必要的维护。

(6) 空白加标样品精密度和准确度

分别选择 50.0 ng、500.0 ng 和 5000.0 ng 低、中、高三种不同浓度的目标化合物进行空白膜的加标实验，低、中、高三种浓度各化合物平均加标回收率范围为（73.1~116）%、（76.2~93.7）%、（73.8~100）%，精密度均小于 10%。

(7) 实际样品加标样品精密度和准确度

在同一张滤膜样品上，裁取相同大小的滤膜 4 张，一张用于测定样品浓度，其余三张分别加入含量为 250 ng 的正构烷烃标准样品，按照上述前处理方法对样品进行处理，32 种正构烷烃的加标回收率在（75.7~109）%，相对标准偏差均低于 10%。

10、其他注意事项

(1) 采样和分析过程中不要用手指触摸滤膜，防止带入污染。

(2) 浓缩时会有损失，特别是氮吹时应注意控制氮气流量，不要有明显涡

流。采用其它浓缩方式时，应控制好加热的温度或真空度。

(3) 石英滤膜采样前须经高温烘烤 ($\geq 500^{\circ}\text{C}$, 4 h) 前处理。

(4) 彻底清洗所用玻璃器皿，避免引入干扰物质。玻璃容器用热洗涤剂水浸泡后超声，再用自来水、去离子水超声清洗，然后用马弗炉烘烤。

(5) 除采用本方法中给出的浓缩和净化方法外，其他浓缩和净化方法如满足回收率要求，则均可使用。

主编单位：北京市生态环境监测中心

编写人员：刘保献、王小菊、董瑞、宋程、蔡美全

十五、环境空气颗粒物中左旋葡聚糖的测定超声/加压流体萃取-衍生化-气相色谱质谱联用法作业指导书

1、适用范围

本作业指导书适用于环境空气颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$) 中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖衍生化/气相色谱-质谱法的测定。当浓缩定容体积为 1.0 mL，进样体积为 1.0 μL 时，采用选择离子扫描方式，检出限为 (0.004~0.008) μg ，测定下限为 (0.016~0.032) μg 。

2、规范性引用文件

环办标征函〔2019〕12 号关于征求《开放源扬尘颗粒物采样技术规范（试行）（征求意见稿）》等 4 项标准意见的函，附件 4《环境空气与废气颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的衍生化/气相色谱-质谱法（试行）》（征求意见稿）。

3、方法原理

采集的环境空气或废气颗粒物样品，经超声或加压流体萃取的方法提取、浓缩后，用甲基硅烷化试剂衍生，气相色谱-质谱法测定，根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。

4、试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。

- (1) 甲醇 (CH_3OH)：农残级。
- (2) 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：农残级。
- (3) 样品提取液：(4+1) (V/V) 二氯甲烷/甲醇混合溶液。
- (4) 左旋葡聚糖： $w(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \geq 99\%$ 。
- (5) 甘露聚糖： $w(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \geq 99\%$ 。
- (6) 半乳聚糖： $w(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \geq 97\%$ 。
- (7) 左旋葡聚糖- $^{13}\text{C}_6$ ： $w(^{13}\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \geq 98\%$ 。
- (8) 甲基硅烷化试剂：

N,O-双(三甲基硅烷基)-三氟乙酰胺+1%氯化三甲基硅烷 (BSTFA+1%TMCS)，常温避光保存。

注：亦可单独购买两种试剂，以 99:1 的比例混合使用，此混合试剂需用现配。

- (9) 左旋葡聚糖标准储备液： $\rho(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称量 0.0100 g 左旋葡聚糖 [4. (4)]，用甲醇 [4. (1)] 溶解并定容至 10 mL，4℃ 以下冷藏保存，此储备液保存期为 6 个月。

- (10) 甘露聚糖标准储备液： $\rho(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称量 0.0100 g 甘露聚糖 [4. (5)]，用甲醇 [4. (1)] 溶解并定容至 10 mL，4℃ 以下冷藏保存，此储备液保存期为 6 个月。

- (11) 半乳聚糖标准储备液： $\rho(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称量 0.0100 g 半乳聚糖 [4. (6)]，用甲醇 [4. (1)] 溶解并定容至 10 mL，4℃ 以下冷藏保存，此储备液保存期为 6 个月。

- (12) 标准使用液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$ 。

分别移取 1.0 mL 左旋葡聚糖标准储备液 [4. (9)]、甘露聚糖标准储备液 [4. (10)]、半乳聚糖标准储备液 [4. (11)] 于 10 mL 容量瓶中，使用甲醇 [4. (1)] 定容至 10 mL。此使用液保存期为 3 个月。

- (13) 内标储备液： $\rho(^{13}\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称量 0.0100g 左旋葡聚糖- $^{13}\text{C}_6$ [4. (7)]，用甲醇 [4. (1)] 溶解并定容至 10 mL，4℃ 以下冷藏保存。

- (14) 内标使用液： $\rho(^{13}\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) = 100 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 1.0 mL 内标储备液〔4. (13) 〕于 10 mL 容量瓶中，用甲醇〔4. (1) 〕定容至 10 mL，4℃以下冷藏保存。

(15) 十氟三苯基膦， ρ (DFTPP) =0.05 mg/L。

市售，于 4℃条件下冷藏保存。

(16) 氮气：纯度 \geq 99.99%。

(17) 石英纤维滤膜：孔径 0.45 μ m。

使用前需置于马弗炉中 500℃灼烧 4 h，以去除滤膜上的有机物。滤膜直径可根据采样器规格选取。

(18) 玻璃微纤维滤膜：使用前需置于马弗炉中 500℃灼烧 4 h，以去除滤膜上的有机物。滤膜直径可根据容器规格选取。

(19) 氦气：纯度 \geq 99.999%。

5、仪器和设备

(1) 采样设备：能够满足环境空气和废气的采样要求，参照 HJ 646-2013 中关于采样设备的介绍。

(2) 气相色谱-质谱仪：具有分流/不分流进样口，可程序升温，质谱配有电子轰击离子 (EI) 源。

(3) 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m (长) \times 250 μ m (内径) \times 0.25 μ m (膜厚)，固定相为 5% 苯基甲基聚硅氧烷，或其它等效的色谱柱。

(4) 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹仪、全自动浓缩仪或其它性能相当的浓缩装置。

(5) 微量注射器或移液器：10 μ L、50 μ L、100 μ L、1.0 mL。

(6) 超声波清洗器：频率 80KHz~100 KHz。

(7) 加压流体萃取仪。

(8) 真空冷冻干燥仪：空载真空度可达 13 Pa 以下。

(9) 超声提取瓶：50 mL 具塞玻璃瓶。

(10) 烘箱。

(11) 天平，十万分之一。

(12) 一般实验室常用仪器和设备。

6、样品

6.1 样品的采集和保存

环境空气颗粒物样品采集按照 GB/T 15432-1995、HJ 618-2011、HJ 194-2017 和 HJ 93-2013 的相关规定执行。废气中颗粒物样品采集按照 GB/T 16157-1996 和《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》的相关规定进行。

样品采集后，置于洁净的滤膜盒、一次性密封袋或锡纸包裹，避免折叠或挤压，-18℃冷冻保存，1 个月内完成提取。

6.2 试样的制备

滤膜样品送回实验室后可直接进行样品提取，如果滤膜样品中含水量过高，需将样品放入真空冷冻干燥仪中，干燥脱水后再进行样品提取。

6.2.1 超声提取

取适量滤膜样品，放入超声提取瓶中，加入 20 mL 样品提取液，超声提取 20 min，收集提取液。重复提取 2 次，合并所有提取液，用浓缩装置浓缩到 1.0 mL 以下，完全转移到进样小瓶中。

注：如果提取液中有明显的悬浮颗粒物，用玻璃微纤维滤膜过滤。

6.2.2 加压流体萃取

取适量滤膜样品，放入萃取釜中，采用加压流体萃取仪萃取。用样品提取液萃取，萃取温度为 120℃，萃取压力为 1500 psi，循环萃取 2 次。收集萃取液，将萃取液转移至 K-D 浓缩管中，用浓缩装置浓缩到 1.0 mL 以下，完全转移到进样小瓶中。

6.2.3 甲基硅烷化衍生

上述浓缩后的萃取液，加入 10 μL 内标使用液，经氮气吹干后，迅速加入 100 μL 甲基硅烷化试剂，密封，在 (70±1) °C 的烘箱中反应 60 min。取出小瓶冷却至室温，加入二氯甲烷溶解准确定容至 1.0 mL，待测。

6.3 空白试样的制备

用空白石英纤维滤膜代替实际样品，按照样品前处理相同的操作步骤，制备实验室空白试样。

7、分析步骤

7.1 气相色谱-质谱仪参考条件

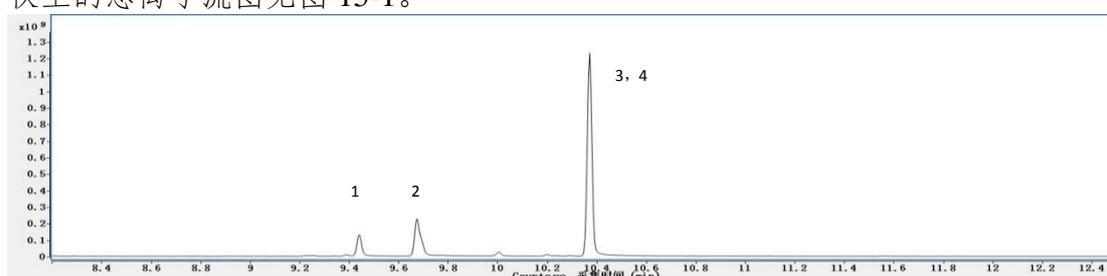
气相色谱条件：进样量 1.0 μL，不分流进样；进样口温度：280℃；流速：1.0 mL/min；程序升温：100℃保持 2 min，以 13℃/min 升至 300℃，保持 3 min。

质谱条件：离子源温度：230℃；四级杆温度：150℃；全扫描（SCAN）或选择离子扫描（SIM）；电压：70 eV；溶剂延迟：8.0 min；传输线温度：280℃；扫描范围：（50~500）amu。各目标化合物离子参数见表 15-1。

表 15-1 目标化合物衍生物及内标衍生物的定量和定性离子

化合物	定量离子 (m/z)	辅助离子 (m/z)
左旋葡聚糖衍生物	217	333、204
甘露聚糖衍生物	129	217、333
半乳聚糖衍生物	217	129、333
左旋葡聚糖 ¹³ C ₆ 衍生物 (内标物)	220	338、206

由上述色谱条件得到的各目标化合物衍生物及内标衍生物在气相色谱-质谱仪上的总离子流图见图 15-1。



1.甘露聚糖衍生物；2.半乳聚糖衍生物；3.左旋葡聚糖衍生物；4.左旋葡聚糖-¹³C₆衍生物

图 15-1 各目标化合物衍生物及内标衍生物在气相色谱-质谱仪上的总离子流图

7.2 仪器方法参数

样品分析前，用 1.0 μLDFTPP 溶液对气相色谱-质谱系统进行性能检查。DFTPP 关键离子丰度应满足表 15-2 中规定。

表 15-2 DFTPP 调谐关键离子及离子丰度标准

质量离子 (m/z)	丰度标准	质量离子 (m/z)	丰度标准
51	基峰的 30%~60%	199	基峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于基峰的 1%	442	大于基峰的 40%
198	基峰，丰度为 100%	443	442 峰的 17%~23%

7.3 标准曲线的建立

分别取一定量的目标化合物标准使用液于适量甲醇中，配制 0.5 mg/L、1.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L、100.0 mg/L 共 6 个浓度点的标准系列。

分别取 100 μL 上述标准系列溶液于 2.0 mL 进样小瓶中，加入 10.0 μL 内标使用液按照甲基硅烷化衍生的步骤及气相色谱-质谱仪参考条件，由低浓度到高浓度依次测定，得到浓度为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L 的工作曲线。以目标物浓度为横坐标，以目标物定量离子峰面

积与内标物定量离子峰面积的比值乘以内标化合物浓度为纵坐标，建立内标法工作曲线。

通过样品中目标化合物与标准系列中目标物的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比等信息比较，对目标物进行定性。应多次分析标准溶液得到的目标物的保留时间均值，以平均保留时间 ± 3 倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标物的保留时间应在其范围内。

样品中目标物的定性离子相对于定量离子的相对丰度与最近获得的标准样品的相对丰度比较，其相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

7.4 样品的测定

取待测试样，按照气相色谱-质谱仪参考条件进行测定，当试样浓度超出工作曲线浓度范围时，减少滤膜样品取样量，按照样品前处理步骤重新制样，测定。

7.5 空白试样的测定

按照与样品的测定相同的步骤，进行空白试样的测定。

8、结果计算与表示

8.1 结果计算

8.1.1 用工作曲线法计算目标化合物的浓度

颗粒物样品中目标物浓度 ρ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 按式 (15-1) 进行计算

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{D \times V_2} \quad (15-1)$$

式中：

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

ρ_1 —— 根据内标法工作曲线计算得到目标化合物的浓度， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

V_1 —— 试样的浓缩定容体积， mL ；

V_2 —— 环境空气或废气样品的采样体积， m^3 ；

D —— 取样滤膜面积占整张滤膜面积的比例。

注： V_2 中环境空气样品为实际状态下的采样体积，废气样品为标准状况下的采样体积。

8.1.2 用平均相对响应因子 (\overline{RRF}) 方法计算目标化合物的浓度

工作曲线系列第 i 点中目标化合物的相对响应因子 (RRF_i)，按照式 (15-2) 计算

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{P_i} \quad (15-2)$$

式中：

RRF_i —— 标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

A_i —— 标准系列中第 i 点目标化合物定量离子的响应值；

A_{ISi} —— 标准系列中第 i 点内标定量离子的响应值；

ρ_i —— 标准系列中第 i 点目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

ρ_{ISi} —— 标准系列中内标物的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ 。

工作曲线中目标化合物的平均相对响应因子 (\overline{RRF})，按照式 (15-3) 计算

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (15-3)$$

式中：

\overline{RRF} —— 工作曲线中目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i —— 工作曲线系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

n —— 相对工作曲线系列点数。

颗粒物样品中目标物浓度 ρ ($\mu\text{g/m}^3$) 按式 (15-4) 进行计算

$$\rho = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_1}{(A_{IS} \times \overline{RRF} \times V_2 \times D)} \quad (15-4)$$

式中：

ρ —— 样品中目标化合物的浓度， $\mu\text{g/m}^3$ ；

A_x —— 试样中目标化合物定量离子的峰面积；

A_{IS} —— 试样中内标化合物定量离子的峰面积；

ρ_{IS} —— 试样中内标的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

\overline{RRF} —— 工作曲线中目标化合物的平均相对响应因子；

V_1 —— 试样的浓缩定容体积， mL ；

V_2 —— 累计实况采样体积， m^3 ；

D —— 取样滤膜面积占整张滤膜面积的比例。

8.2 结果表示

测定结果单位用 $\mu\text{g/m}^3$ 表示，小于 $1.0 \mu\text{g/m}^3$ 时小数点后位数保留一位，大于 $1.0 \mu\text{g/m}^3$ 时保留两位有效数字。

9、质量保证和质量控制

9.1 精密度

对加标量为 0.100 μg 和 10.0 μg 的空白滤膜，平行测定 6 组，计算相对标准偏差。超声提取方式的实验室内相对标准偏差为 (6.1~9.6%) 和 (1.3~3.5)%，快速溶剂萃取方式的实验室内相对标准偏差为 (4.4~9.9)% 和 (1.4~5.2)%。

9.2 准确度

对加标量为 0.100 μg 和 10.0 μg 的空白滤膜，平行测定 6 组，计算空白加标回收率。超声提取各目标物的回收率范围分别为 (80.0~100)%、(90.0~99.0)%；快速溶剂萃取各目标物的回收率范围分别为 (90.0~120)%、(92.0~104)%。

对加标量为 0.500 μg 的废气颗粒物样品，平行测定 6 组，计算实际样品加标回收率。超声提取各目标物的回收率范围 (67.4~120)%，快速溶剂萃取各目标物的回收率范围 (74.2~120)%。

10、废物处理

实验操作过程中产生的废液及分析后的高浓度样品应分类收集和保管，委托有资质的单位妥善处理。

11、其他注意事项

(1) 工作曲线至少需 5 个浓度系列 (不含零浓度点)，工作曲线中目标化合物的相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 30\%$ ，或者工作曲线相关系数 ≥ 0.990 ，否则应查找原因或重新建立工作曲线。

(2) 每分析 20 个样品或每批次 (少于 20 个样品) 需重新绘制工作曲线。

(3) 每 20 个样品或每批次样品 (≤ 20 个/批) 应至少测定一个实验室空白样品，空白实验的测试结果应低于方法检出限。

(4) 每 20 个样品或每批次样品 (≤ 20 个/批) 分析一个平行样，单次平行样品测定结果的相对标准偏差应 $\leq 25\%$ 。

(5) 每 20 个样品或每批次样品 (≤ 20 个/批) 分析一个基体加标样，目标化合物的回收率在 (60~120)% 之间。

(6) 甲基硅烷化衍生试剂能够与带有羟基或者胺基的物质发生反应，颗粒物样品提取液在进行甲基硅烷化衍生反应之前，一定要用氮气将提取溶剂吹干。配制工作曲线时，也要用氮气将溶剂吹干，再进行甲基硅烷化衍生反应。

(7) 如果空气湿度比较大，取用甲基硅烷化试剂时，需迅速操作，避免将甲基硅烷化试剂长时间暴露于空气中。

(8) 由于衍生反应是可逆过程，应尽快分析衍生样品。

主编单位：北京市生态环境监测中心

编写人员：赵红帅、沈秀娥、张琳、王小菊、常淼

十六、环境空气颗粒物中左旋葡聚糖的测定离子色谱法作业指导书

1、适用范围

本作业指导书适用于环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖离子色谱法的测定。

当样品提取液为 10 mL，进样量为 200 μL，左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的检出限均为 0.02 μg，测定下限均为 0.08 μg。当采样流量 16.67 L/min，采样时间 24h，试样体积 10.0ml，进样量 200 μL 时，左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的方法检出限均为 0.001 μg/m³，测定下限 0.004 μg/m³。

2、规范性引用文件

环办标征函〔2019〕12 号关于征求《开放源扬尘颗粒物采样技术规范（试行）（征求意见稿）》等 4 项标准意见的函，附件 4《环境空气与废气颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定离子色谱法（试行）》（征求意见稿）。

3、方法原理

以去离子水作提取剂，超声波提取空气颗粒物中的目标化合物，提取液经有机物净化柱去除疏水性有机物、Na 柱去除重金属离子后，用阴离子色谱柱分离，脉冲安培检测器检测。根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

4、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试剂，实验用水为不含目标物，且电阻率≥18.2 MΩ·cm（25℃）的去离子水。

（1）氢氧化钠（NaOH）：优级纯，颗粒状固体小球。

（2）左旋葡聚糖： $w(C_6H_{10}O_5) > 99\%$ ，CAS 号 498-07-7。

（3）甘露聚糖： $w(C_6H_{10}O_5) > 99\%$ ，CAS 号 9036-88-8。

（4）半乳聚糖： $w(C_6H_{10}O_5) > 97\%$ ，CAS 号 644-76-8。

（5）左旋葡聚糖标准贮备液： $\rho(C_6H_{10}O_5) \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。准确称取左旋葡聚糖 0.10g（精确到 0.1mg），用水溶解后稀释定容至 100 mL，转移至试剂瓶，4℃以下冷藏保存，两个月内使用。

（6）甘露聚糖标准贮备液： $\rho(C_6H_{10}O_5) \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。准确称取甘露聚糖 0.10 g（精确到 0.1 mg），用水溶解后稀释定容至 100 mL，转移至试剂瓶，4℃

以下冷藏保存，两个月内使用。

(7) 半乳聚糖标准贮备液： $\rho(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。准确称取半乳聚糖 0.10 g（精确到 0.1 mg），用水溶解后稀释定容至 100 mL，转移至试剂瓶，4℃ 以下冷藏保存，两个月内使用。

(8) 氢氧化钠淋洗液贮备液： $\rho(\text{NaOH}) = 1.53 \text{ g/ml}$ 。

准确称取 100.0 g 氢氧化钠，加入 100 mL 水，搅拌至完全溶解，于聚乙烯瓶中静置 24 h，密封避光保存。亦可购买市售溶液。

(9) 混合标准使用液： $\rho = 10 \text{ mg/L}$ 。

准确量取 1.00 mL 左旋葡聚糖标准贮备液、甘露聚糖标准贮备液和半乳聚糖标准贮备液，移入装有少量水的 100 mL 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀，转移至试剂瓶，4℃ 以下冷藏、避光和密封保存，两个月内使用。

(10) 氢氧化钠淋洗液： $c(\text{NaOH}) = 1000 \text{ mmol/L}$ 。

移取 52 mL 氢氧化钠淋洗液贮备液，加入到含有 800 mL 水的 1000 mL 容量瓶中，准确定容至标线。转移至淋洗液瓶，加氮气保护。

(11) 氢氧化钠淋洗液： $c(\text{NaOH}) = 300 \text{ mmol/L}$ 。

移取 16.6 mL 氢氧化钠淋洗液贮备液，加入到含有 800 mL 水的 1000 mL 容量瓶中，准确定容至标线。转移至淋洗液瓶，加氮气保护。

(12) 采样滤膜或滤筒：石英等材质，可用于三种脱水聚糖的测定。使用前需置于马弗炉中 500℃ 灼烧 4 h，以去除有机物。选用能满足颗粒物采样技术要求的产品。

(13) 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5、仪器和设备

(1) 离子色谱仪：离子色谱仪（配有二元及以上梯度泵），配有脉冲安培检测器（配套金电极和 pH-Ag/AgCl 复合参比电极或 Pd 参比电极等，可满足三种目标物的测定）。

(2) 阴离子色谱柱：可用于糖的分离，填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯或乙烯基苄氯/二乙烯基苯等，烷基季铵等官能团，配相应阴离子保护柱。或其他等效色谱柱。

(3) 样品瓶：聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）等塑料材质。

(4) 针式微孔滤膜过滤器：孔径 0.22 μm 。亲水 PTFE、聚醚砜、混合纤维、

尼龙等不干扰目标物测试的材质。

(5) 重金属净化柱：填料为 Na 型强酸性阳离子交换树脂等，可去除重金属，规格 1 g。按照使用说明书活化后使用。

(6) 有机物净化柱：填料为反向 C₁₈ 或具大孔结构的聚二乙烯基苯聚合物反向填料等，可去除水中疏水性有机物，规格 1 g。按照使用说明书活化后使用。

(7) 一般实验室常用仪器和设备。

6、样品

6.1 试样的制备

取适量颗粒物样品置于 20 mL 样品瓶中，加入 10 mL 纯水，超声 30 min 后用针式微孔滤膜过滤器过滤、再用净化柱净化，弃去 3 倍填料体积的初滤液后待测。

注：为防止糖类被微生物代谢，建议提取液 12 h 内测定。

注：可根据滤膜上颗粒物的含量适量选择四分之一至整张颗粒物样品进行裁剪后测试，滤筒需取整体进行前处理。

6.2 空白试样的制备

取与样品相同面积的同批次滤膜或滤筒，按照试样的制备的相同步骤处理，得到滤液后待测。

7、分析步骤

7.1 仪器参考条件

(1) 参考条件一

阴离子色谱柱（长 250 mm，内径 4 mm，填料为乙烯基苄基氯/二乙烯基苯，官能团为季铵盐），淋洗液梯度程序分析条件见表 16-1，流速：0.4 mL/min，进样量：200 μL，柱温：30℃，安培池温度：30℃。

表 16-1 淋洗液梯度程序分析条件

时间/min	A (实验用水)	B (1000 mmol/L 氢氧化钠淋洗液)
0.0	55%	45%
8.5	55%	45%
8.6	80%	20%
25.0	80%	20%
25.1	20%	80%
40.0	20%	80%
40.1	55%	45%
55.0	55%	45%

(2) 参考条件二

阴离子色谱柱（长 150 mm，内径 4 mm，填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯，官能

团为季铵盐)，淋洗液浓度见表16-2，流速：0.5 mL/min，进样量：250 μ L，柱温：45 $^{\circ}$ C，安培池温度：35 $^{\circ}$ C。

表 16-2 淋洗液梯度程序分析条件

时间/min	A (实验用水)	B (300 mmol/L 氢氧化钠)
0.0	95%	5%
20.0	95%	5%
20.1	10%	90%
30.0	10%	90%
30.1	95%	5%
45.0	95%	5%

7.2 标准曲线的建立

分别准确移取 0 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 混合标准使用液置于一组 100 mL 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。三种糖的标准系列质量浓度见表 16-3。按照仪器参考条件，从低浓度到高浓度依次测定。以浓度为横坐标，峰面积或峰高为纵坐标，建立标准曲线。表 16-3 标准系列质量浓度的配制单位： μ g/mL

化合物	1	2	3	4	5	6
左旋葡聚糖	0	0.010	0.050	0.100	0.500	1.00
甘露聚糖	0	0.010	0.050	0.100	0.500	1.00
半乳聚糖	0	0.010	0.050	0.100	0.500	1.00

注：可根据被测样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围。

7.3 试样测定

按照与标准曲线的建立相同的条件和步骤，进行试样的测定。

7.4 空白试验

使用空白滤膜，按照与标准曲线的建立相同的条件和步骤，进行空白试样的测定。

8、结果计算与表示

8.1 定性分析

根据样品中目标物的保留时间定性。在本标准参考条件下，三种糖混合标准溶液的色谱图见图16-1和图16-2。

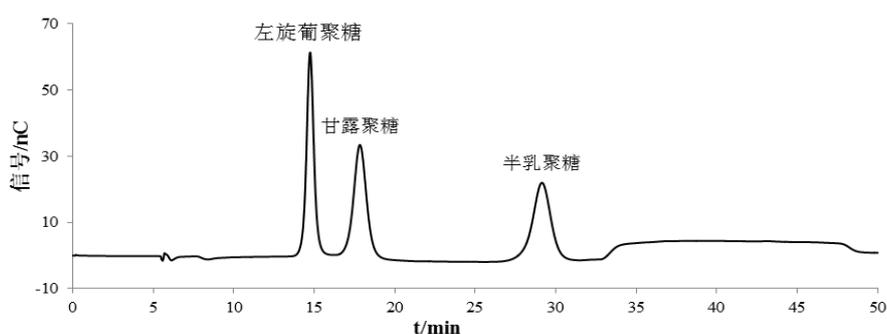


图 16-1 三种糖的离子色谱图 ($\rho=1.0$ mg/L)

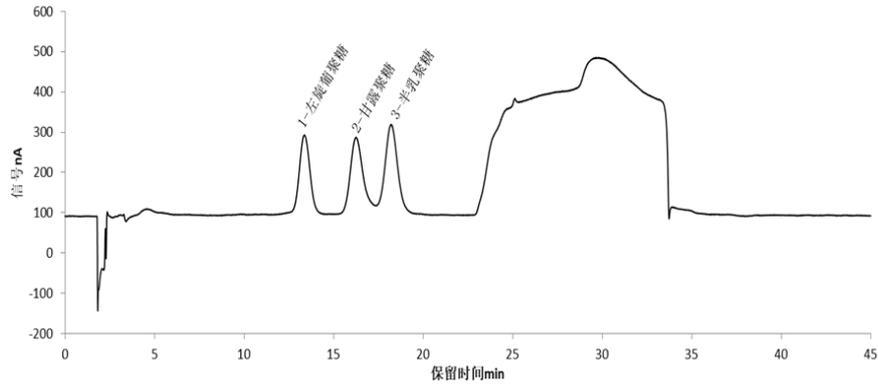


图 16-2 三种糖的离子色谱图 ($\rho=0.2 \text{ mg/L}$)

8.2 结果计算

环境空气颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的浓度以 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示，可按(16-1)进行计算：

$$c = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_2 \times D} \times f \quad (16-1)$$

式中：

c —— 环境空气中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ_1 —— 根据标准曲线计算得到提取液中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

V_1 —— 提取液体积， mL ；

V_2 —— 累计实况采样体积， m^3 ；

D —— 取样滤膜面积占整张滤膜面积的比例；

f —— 提取液稀释倍数。

8.3 结果表示

测定结果单位用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示，小于 $1.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时小数点后位数保留两位，大于 $1.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时保留三位有效数字。

9、质量保证与质量控制

(1) 至少需5个浓度系列(不含零浓度点)，标准曲线相关系数大于等于0.995，否则应查找原因或重新建立标准曲线。每批次样品(≤ 20 个/批)测定时需同时测定标准曲线。

(2) 每批次样品(≤ 20 个/批)应至少做一个实验室空白，空白测定值需低于方法检出限。

(3) 每批次样品(≤ 20 个/批)应至少对5%的样品进行平行测定，样品数量

少于20个时，应至少测定一个平行样，平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

注：建议样品前处理时选取相同面积的采样滤膜。

(4) 每批次样品 (≤ 20 个/批) 应至少做1个加标回收测定。其中加标回收率在 (70~130) % 之间。

10、其他注意事项

(1) 使用pH-Ag/AgCl复合参比电极时，需经常关注安培检测器上pH参比电极的显示值变化，若有异常需及时更换。

(2) 安培检测器灵敏度降低时，可将金电极抛光打磨。

(3) 安培池在停止使用时应从仪器上取下保存。取下前应用去离子水冲洗安培池至中性。具体方法是：用泵将去离子水直接泵入安培池而不要经过色谱柱。将安培池上的参比电极取下，并保存在氯化钾饱和溶液中；将工作电极和安培池分别装入清洁的塑料袋中保存。

主编单位：中国环境监测总站

编写人员：朱红霞、袁懋

十七、环境空气颗粒物中甾烷、藿烷的测定热脱附-气质联用法 作业指导书

1、适用范围

本作业指导书适用于环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中甾烷、藿烷热脱附-气质联用法的测定。当使用小流量采样器及 47 mm 的石英滤膜采集环境空气中的颗粒物，采样流速为 16.7 L/min，采集时间为 24 h，体积为 24 m³ 时，本方法对颗粒物 PM_{2.5} 中甾烷类和藿烷类的检出限为（0.008~0.084）ng/m³。

2、规范性引用文件

《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》（监测函〔2020〕8号）

3、方法原理

本方法是将固体直接进样，通过热脱附技术将大气颗粒物中的甾烷类、藿烷类等化合物导入气相色谱-质谱仪进行分析测试，采用内标法定量。

4、试剂和材料

(1) 载气：氮气，纯度 99.999%。

(2) 正己烷：农残级。

(3) 二氯甲烷：农残级。

(4) 内标物：六甲基苯，于 4℃ 冰箱中保存备用。

(5) 标准物质：内标六甲基苯；4 种胆甾烷（αββ20R-胆甾烷、ααα20R-胆甾烷、αββ20R24S-甲基胆甾烷、αββ20R24R-乙基胆甾烷）和 9 种藿烷（17α(H)-22,29,30-三降藿烷、17β(H),21α(H)-30-降藿烷、17α(H),21β(H)-藿烷、17α(H),21β(H)-22R-升藿烷、17α(H),21β(H)-22S-升藿烷、17α(H),21β(H)-22R-双升藿烷、17α(H),21β(H)-22S-双升藿烷、17α(H),21β(H)-22R-三升藿烷、17α(H),21β(H)-22S-三升藿烷）。

5、仪器和设备

(1) 气相色谱-质谱仪。

(2) 色谱柱：石英毛细管柱 DB-5MS，30 m×0.25 mm×0.25 μm 或同等规格色谱柱。

(3) 多功能自动进样器，采用带热脱附和程序升温进样功能的多功能自动

进样器。

- (4) 热脱附空管，使用前应进行充分的老化，确保脱附管的清洁。
- (5) 自动进样针，1 μL 。
- (6) 三频数控超声波清洗器或同等功能设备。

6、试样的制备

分析前，将滤膜放至室温，使用正方形裁刀（1 cm*1 cm），在采集了 $\text{PM}_{2.5}$ 的石英滤膜上裁取 1 cm^2 的样品膜，折叠后装入玻璃热脱附管中，加入 2 ng 的六甲基苯作为内标至采样膜上，放入热脱附进样盘中，待测。

7、分析步骤

7.1 仪器方法参数

(1) 热脱附（TDU）条件：溶剂排空模式，初始温度 30 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 min，以 200 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 280 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 5 min，传输线温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 冷进样（CIS）条件：采用玻璃毛衬管，不分流进样，冷冻温度 -60 $^{\circ}\text{C}$ ，以 120 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 的速率升至 300 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 5 min。

(3) 色谱条件：色谱柱，DB-5MS（30 m \times 0.25mm \times 0.25 μm ）；柱温，50 $^{\circ}\text{C}$ 保存 10 min，以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$ 保存 40 min，320 $^{\circ}\text{C}$ 后运行 2 min；进样口温度，290 $^{\circ}\text{C}$ ；分流比，5:1；柱流量，0.8 mL/min；进样量，2.0 μL 。

(4) 质谱条件：采用电子轰击电离方式（EI）进行离子化，EI 电离能量 70 eV；质谱接口温度，300 $^{\circ}\text{C}$ ；离子源温度，300 $^{\circ}\text{C}$ ；四级杆温度，150 $^{\circ}\text{C}$ ；溶剂延迟，5.0 min。目标化合物、内标化合物及替代物保留时间、定量离子及定性离子见表 17-1。

表 17-1 各目标化合物名称，色谱保留时间及质谱条件

化合物	英文及简称	分子式	分子量	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
$\alpha\beta\beta 20\text{R}$ -胆甾烷	$\alpha\beta\beta 20\text{R}$ -Cholestane, Z1	$\text{C}_{27}\text{H}_{48}$	372	49.157	218	217
$\alpha\alpha\alpha 20\text{R}$ -胆甾烷	$\alpha\alpha\alpha 20\text{R}$ -Cholestane, Z2	$\text{C}_{27}\text{H}_{48}$	372	49.535	217	149
$\alpha\beta\beta 20\text{R}24\text{S}$ -甲基胆甾烷	$\alpha\beta\beta 20\text{R}24\text{S}$ -Methylcholestane, Z3	$\text{C}_{28}\text{H}_{50}$	386	50.342	218	217
$\alpha\beta\beta 20\text{R}24\text{R}$ -乙基胆甾烷	$\alpha\beta\beta 20\text{R}24\text{R}$ -Ethylcholestane, Z5	$\text{C}_{29}\text{H}_{52}$	400	51.278	218	217
17 α (H)-22,29,30-三降霍烷	17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopane, H4	$\text{C}_{27}\text{H}_{46}$	370	50.392	191	95
17 β (H),21 α (H)-30-降霍烷	17 β (H),21 α (H)-29-Norhopane, H6	$\text{C}_{29}\text{H}_{50}$	398	52.452	177	191

化合物	英文及简称	分子式	分子量	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
17 α (H),21 β (H)-霍烷	17 α (H),21 β (H)- Hopane, H7	C ₃₀ H ₅₂	412	52.890	191	95
17 α (H),21 β (H)-22S-升霍烷	17 α (H),21 β (H)-22S-Homohopane, H8	C ₃₁ H ₅₄	426	54.224	191	95
17 α (H),21 β (H)-22R-升霍烷	17 α (H),21 β (H)-22R-Homohopane, H9	C ₃₁ H ₅₄	426	54.374	191	95
17 α (H),21 β (H)-22S-双升霍烷	17 α (H),21 β (H)-22S-Bishomohopane,H10	C ₃₂ H ₅₆	440	55.369	191	95
17 α (H),21 β (H)-22R-双升霍烷	17 α (H),21 β (H)-22R-Bishomohopane,H11	C ₃₂ H ₅₆	440	55.658	191	95
17 α (H),21 β (H)-22S-三升霍烷	17 α (H),21 β (H)-22S-Trishomohopane,H12	C ₃₃ H ₅₈	454	57.002	191	95
17 α (H),21 β (H)-22R-三升霍烷	17 α (H),21 β (H)-22R-Trishomohopane,H13	C ₃₃ H ₅₈	454	57.440	191	95
六甲基苯 (内标)	Hexamethylbenzene, IS	C ₁₂ H ₁₈	284	28.038	147	162

由上述色谱条件得到的各目标化合物的标准样品色谱图如图 17-1 和图 17-2。

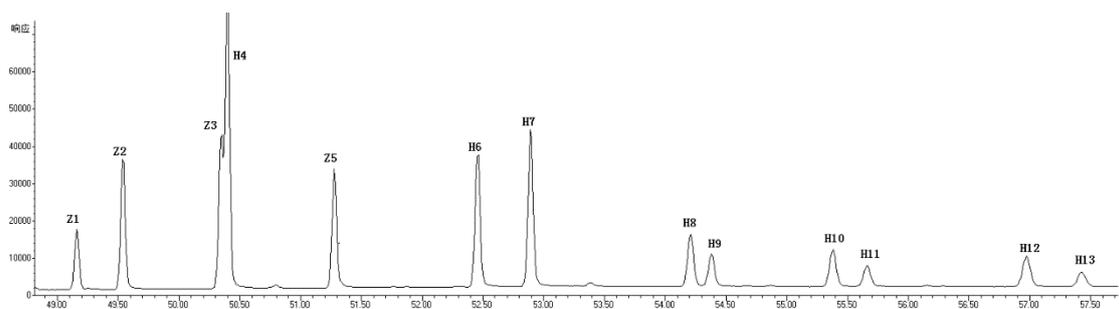


图 17-1 甾烷类和藿烷类总离子流图

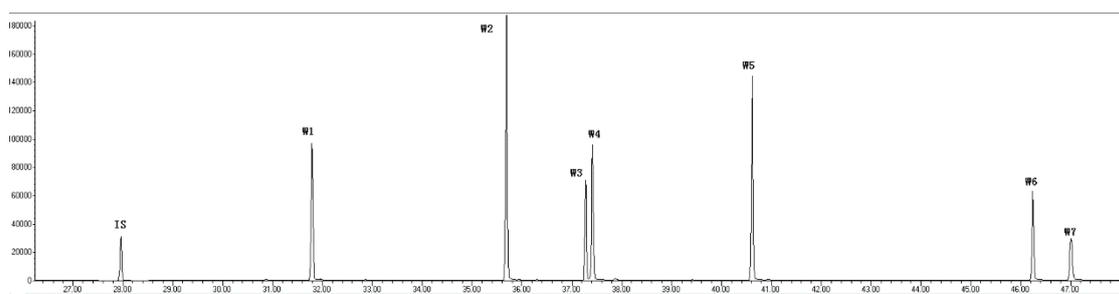


图 17-2 其他非极性化合物的总离子流图

7.2 校准曲线的建立

使用微量注射器，在裁好的空白石英滤膜上分别加载 10 μL 不同浓度的标准系列，得到空白膜上含量分别为 10、5、2.5、1、0.5、0.25、0.1 ng 的高浓度工作曲线及 1.25、0.5、0.25、0.125、0.05 ng 的低浓度工作曲线。同时在每一块空白石英膜上分别加入 10.0 μL 的 200 ng/mL 的内标液（六甲基苯）。按照仪器参考条件依次进行分析。

采用内标法，以待测组分与内标物的响应值之比为纵坐标，标准物质和内标

物的质量之比（或浓度比）为横坐标作图，绘制校准曲线。

7.3 样品的测试

取待测样品，对样品膜进行前述预处理，放入热脱附进样盘中，按照气相色谱-质谱仪参考条件进行测定。

7.4 空白实验

7.4.1 空白样品实验

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。

7.4.2 空白加标样品测试

在空白滤膜上加入一定量标准溶液，待溶剂挥发后，按与样品测定相同步骤分析，计算各组分的回收率。

8、结果计算与表示

8.1 定性分析

通过样品中目标化合物与标准系列中目标物的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比等信息比较，对目标物进行定性。应多次分析标准样品得到的目标物的保留时间均值，以平均保留时间 ± 3 倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标物的保留时间应在其范围内。

样品中目标物的定性离子相对于定量离子的相对丰度与最近获得的标准样品的相对丰度比较，其相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

8.2 定量分析

通过色谱峰面积，在标准曲线上查出各组分的浓度，按下式计算：

$$c = m \times A / (A_0 \times V_m) \quad (17-1)$$

式中：

c —— 标准曲线上查出各组分的浓度， ng/m^3 ；

m —— 样品膜中测定的质量， ng ；

A_0 —— 截取的样品膜面积， cm^2 ；

A —— 样品膜总面积， cm^2 ；

V_m —— 累计实况采样体积， m^3 。

8.3 结果表示

测定结果单位用 ng/m^3 表示，小于 $1.0 \text{ ng}/\text{m}^3$ 时小数点后位数保留两位，大于

1.0 ng/m³ 时保留三位有效数字。

9、质量保证与质量控制

9.1 滤膜空白

所使用的滤膜进行空白检查，滤膜空白测试结果中目标物浓度应不超过方法检出限。

9.2 全程序空白

每批样品（不超过 20 个样品）做一个空白试验，前处理条件或试剂变化时均要重新做全程序空白，全程序空白测定结果中目标物浓度应不超过方法检出限。

全程序空白中每个内标特征离子的峰面积要在同批连续校准点中内标特征离子的峰面积的（-50~100）%。其每个内标的保留时间与在同批连续校准点中相应内标保留时间相比，偏差要求在 30 s 以内。

9.3 仪器性能检查

用空的热脱附管上机，按照样品分析的仪器条件做一个空白，TIC 谱图中应没有干扰物。干扰较多或样品浓度较高的进针后也应做一个这样的空白检查，如果出现较多的干扰峰或高温区出现干扰峰或流失过多，应检查污染来源，必要时采取清洗离子源或保养、更换色谱柱等措施。

9.4 校准曲线检查

计算每种目标化合物的平均相对响应因子，如果校准化合物的相对标准偏差超过 30%，说明系统活跃而不能分析，应进行必要的维护。

9.5 精密度

对加标量为 1 ng 和 2.5 ng 的空白滤膜，平行测定 6 组，计算相对标准偏差。甾烷类化合物的实验室内相对标准偏差为（2.6~4.7）%和（1.9~4.4）%，藿烷类化合物的实验室内相对标准偏差为（3.2~7.9）%和（1.6~8.3）%。

9.6 准确度

对加标量为 1 ng 和 2.5 ng 的空白滤膜，平行测定 6 组，计算空白加标回收率。在低浓度下，甾烷类化合物的空白加标回收率为（90.9~119.8）%，藿烷类化合物的空白加标回收率为（83.1~117.8）%；在较高浓度下，甾烷类化合物的空白加标回收率为（92.8~101.8）%，藿烷类化合物的空白加标回收率为（81.4~102.3）%。

对加标量为 2.5 ng 的实际颗粒物样品，平行测定 6 组，计算实际样品加标回

收率。甾烷类化合物的回收率范围为（81.3~102.9）%，藿烷类化合物的回收率范围为（79.1~112.9）%。

表 17-2 各目标物的精密度和准确度

化合物	空白加标 (加标 1ng)回收 率(%)	RSD (%)	空白加标 (加标 2.5ng)回 收率(%)	RSD (%)	实际样品 含量(ng)	实际样品 加标(加标 2.5ng)回收 率(%)	RSD (%)
Z1	97.4	2.6	95.6	1.9	0.9	86.6	12.4
Z2	119.8	3.4	101.8	2.1	0.4	91.2	11.8
Z3	100.3	4.2	98.0	4.4	0.4	102.9	10.8
H4	91.0	5.1	102.3	6.4	2.2	82.5	12.7
Z5	90.9	4.7	92.8	2.8	0.8	81.3	6.7
H6	101.3	3.2	94.7	2.0	11.8	112.9	7.2
H7	83.1	6.7	92.0	8.3	16.4	98.5	8.2
H8	87.4	7.9	93.2	6.8	12.3	87.9	8.3
H9	80.9	6.8	100.6	6.4	26.5	110.0	3.0
H10	89.5	5.5	95.2	1.6	17.9	97.4	12.6
H11	117.8	6.1	89.1	4.0	27.5	101.2	7.2
H12	92.9	3.9	84.9	5.0	14.9	95.3	4.2
H13	104.4	7.4	81.4	5.0	3.4	79.1	13.1

10、其他注意事项

- (1) 采样和分析过程中不要用手指触摸滤膜，防止带入污染。
- (2) 石英滤膜都经高温烘烤（ $\geq 500^{\circ}\text{C}$ ，4 h）。
- (3) 彻底清洗所用的热脱附管，以消除干扰物质。

主编单位：北京市生态环境监测中心

编写人员：沈秀娥、王小菊、董瑞、张琳、丁萌萌