

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ□□□-20□□

环境空气 颗粒物来源解析 离子色谱 法测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖 和半乳聚糖

**Ambient air—Source apportionment on particulate
matter—Determination of levoglucosan, mannosan and galactosan in
particulate matter by ion chromatography**

(二次征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	3
7 样品	3
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示	5
10 准确度	5
11 质量保证和质量控制	6
12 废物处理	6
13 注意事项	6
附录 A（资料性附录） 标准样品参考色谱图和参考条件	7
附录 B（资料性附录） 方法准确度	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，加强大气污染防治，保护和改善生态环境，保障人体健康，规范环境空气颗粒物来源解析工作中颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定方法，制定本标准。

本标准属于环境空气颗粒物来源解析系列标准之一，规定了测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的离子色谱法。

本标准的附录A和附录B为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部大气环境司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站。

本标准验证单位：中国环境科学研究院、北京市生态环境监测中心、河北省生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站、江西省生态环境监测中心、山东省青岛生态环境监测中心。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气 颗粒物来源解析 离子色谱法测定颗粒物中 左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖

1 适用范围

本标准规定了测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的离子色谱法。

本标准适用于环境空气颗粒物来源解析工作中颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定。

当试样体积 10.0 ml，进样量 200 μ l 时，左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的检出限分别为 0.09 μ g、0.08 μ g 和 0.08 μ g，测定下限分别为 0.36 μ g、0.32 μ g 和 0.32 μ g；当采样体积为 24 m³，提取液体积为 10 ml、进样量为 200 μ l 时，左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的方法检出限均为 0.004 μ g/m³，测定下限均为 0.016 μ g/m³。当颗粒物质量为 0.2 g、提取液体积为 10 ml、进样量为 200 μ l 时，左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的方法检出限分别为 0.5 μ g/g、0.4 μ g/g 和 0.4 μ g/g，测定下限分别为 2.0 μ g/g、1.6 μ g/g 和 1.6 μ g/g。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

HJ 93	环境空气颗粒物（PM ₁₀ 和 PM _{2.5} ）采样器技术要求及检测方法
HJ 194	环境空气质量手工监测技术规范
HJ/T 374	总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法
HJ 618	环境空气 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 的测定 重量法
HJ 1263	环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法
HJ 1351	环境空气 颗粒物来源解析 基于手工监测的受体模型法技术规范 《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

颗粒物样品中的左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖经水超声提取、提取液经有机物净化柱（6.6）和重金属净化柱（6.7）净化、再经离子色谱柱分离后，用安培检测器检测。根据保留时间定性，峰面积或峰高定量。

4 干扰和消除

阿拉伯糖醇和左旋葡聚糖、海藻糖和甘露聚糖的保留时间相近，不易有效分离，可通过调整淋洗液浓度和柱温等方式消除干扰。

5 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,实验用水为不含目标化合物,且电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25 °C)的去离子水。

- 5.1 氢氧化钠 (NaOH): 优级纯, 颗粒状固体小球。
- 5.2 左旋葡聚糖: $w(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \geq 99\%$, CAS 号 498-07-7。
- 5.3 甘露聚糖: $w(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \geq 99\%$, CAS 号 14168-65-1。
- 5.4 半乳聚糖: $w(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \geq 97\%$, CAS 号 644-76-8。
- 5.5 左旋葡聚糖标准贮备液: $\rho(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取左旋葡聚糖 (5.2) 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°C 以下冷藏保存, 两个月内使用。亦可购买市售有证标准溶液, 参照产品说明书保存。

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

准确称取甘露聚糖 (5.3) 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°C 以下冷藏保存, 两个月内使用。亦可购买市售有证标准溶液, 参照产品说明书保存。

- 5.7 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 (5.4) 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°C 以下冷藏保存, 两个月内使用。亦可购买市售有证标准溶液, 参照产品说明书保存。

- 5.8 氢氧化钠贮备液: $c(\text{NaOH}) = 19.1 \text{ mol/L}$ 。

准确称量 100 g 氢氧化钠 (5.1), 溶于 100 ml 水中, 搅拌至完全溶解, 并静置至完全冷却后使用, 于塑料瓶中密封可保存 3 个月。亦可购买市售合格溶液。

- 5.9 混合标准使用液: $\rho(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

分别准确移取适量 (约 1.0 ml) 左旋葡聚糖标准贮备液 (5.5)、甘露聚糖标准贮备液 (5.6) 和半乳聚糖标准贮备液 (5.7), 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, 其中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖浓度均为 10.0 mg/L, 转移至试剂瓶, 4°C 以下冷藏、避光和密封保存, 两个月内使用。

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

移取 52 ml 氢氧化钠贮备液 (5.8), 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 (5.13) 保护。

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

移取 15.6 ml 氢氧化钠淋洗液贮备液 (5.8), 加入到含有 800 ml 水的 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线。混匀后立即转移至淋洗液瓶, 加氮气 (5.13) 保护。

- 5.12 石英滤膜: 使用前需用铝箔包好置于马弗炉中 500°C 灼烧 4 h。选用能满足颗粒物采样技术要求的产品。每次实验应使用同批次滤膜, 并经同批次灼烧处理。

- 5.13 滤膜盒: 聚乙烯 (PE) 或聚苯乙烯 (PS) 等塑料材质。

- 5.14 针式微孔滤膜过滤器: 孔径 0.22 μm 。亲水聚四氟乙烯 (PTFE)、聚醚砜、混合纤维、尼龙等不干扰目标物测试的材质。

- 5.15 有机物净化柱：填料为反相 C₁₈ 或具大孔结构的聚二乙烯基苯聚合物反相填料等，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。
- 5.16 重金属净化柱：填料为 Na 型强酸性阳离子交换树脂等，可去除水中重金属，规格 1 g。按照使用说明书活化后使用。
- 5.17 氮气：纯度 ≥99.999%。

6 仪器和设备

- 6.1 颗粒物采样器：切割头可调换，能够实现环境空气颗粒物来源解析中涉及的颗粒物采集，性能和技术指标应符合 HJ 93、HJ/T 374 和《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》的规定。
- 6.2 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（工作电极为金电极，配套 Ag/AgCl 或 Pd 参比电极等，可满足三种目标化合物的测定）。
- 6.3 阴离子色谱柱：可用于糖的分离，填料氯甲基苯乙烯-二乙烯基苯聚合物或聚苯乙烯-二乙烯基苯聚合物等，季铵官能团，配相应阴离子保护柱。或其他等效色谱柱。
- 6.4 超声波清洗器。
- 6.5 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集的保存

环境空气颗粒物样品的采集参照 HJ 194、HJ 618 和 HJ 1263 执行。污染源颗粒物样品采集参照 HJ 1351 和《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》执行。

采样结束后，经石英滤膜（5.12）采集的样品置于洁净滤膜盒（5.13）或用锡纸包裹，避免折叠或挤压，冷藏运输，带回实验室后 -18℃ 冷冻保存，在 1 个月内完成测定。

7.2 试样的制备

取适量颗粒物样品，放入样品管中，加入 10 ml 水浸没，置于超声波清洗器（6.4）中，冰水浴超声提取 30 min。提取液经针式微孔滤膜过滤器（5.14）过滤，再用有机物净化柱（5.15）和重金属净化柱（5.16）净化，弃去 3 ml 初滤液后待测。

注：为防止糖类被微生物代谢，试样需在 12 h 内完成测定。

7.3 空白试样的制备

取相同面积的同批次空白石英滤膜（5.12），按照试样的制备（7.2）相同的步骤制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

阴离子色谱柱（长 250 mm，内径 4 mm，填料为氯甲基苯乙烯-二乙烯基苯聚合物，官能团为季铵），淋洗液浓度梯度程序见表 1，流速：0.4 ml/min，进样量：200 μ l，柱温：30℃，安培池温度：30℃。此参考条件下的标准样品色谱图参见附录 A 中图 A.1。

表 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（5.10））/%
0	55	45
8.5	55	45
8.6	80	20
25	80	20
25.1	20	80
40	20	80
40.1	55	45
55	55	45

注：可根据色谱柱尺寸和填料调整离子色谱条件，参见附录 A 图 A.2。

8.2 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（5.9）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 2（此为参考浓度，可根据被测样品中目标化合物浓度，在线性范围内调整标准系列浓度范围）。按照仪器参考条件（8.1），从低浓度到高浓度依次测定。以质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，建立标准曲线。

表 2 标准系列质量浓度的配制

单位：mg/L

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

8.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（8.2）相同的条件和步骤，进行试样（7.2）的测定。

8.4 空白试验

按照与标准曲线的建立（8.2）相同的条件和步骤，进行空白试样（7.3）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的质量浓度按照公式（1）计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{1,i} \times V_2 \times A}{V_1 \times A_1} \times D \quad (1)$$

式中： ρ_i ——颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的含量， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\rho_{1,i}$ ——试样中左旋葡聚糖、甘露聚糖或半乳聚糖的质量浓度， mg/L ；

V_1 ——根据相关规定采用相应状态下的采样体积， m^3 ；

V_2 ——提取液体积， ml ；

A_1 ——前处理时截取的样品滤膜面积， cm^2 ；

A ——滤膜面积， cm^2 ；

D ——试样稀释倍数。

颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的含量按照公式（2）计算。

$$w_i = \frac{\rho_i \times V}{m} \times D \quad (2)$$

式中： w_i ——颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的含量， $\mu\text{g}/\text{g}$ ；

ρ_i ——试样中左旋葡聚糖、甘露聚糖或半乳聚糖的质量浓度， mg/L ；

V ——提取液体积， ml ；

m ——称取颗粒物样品的质量， g ；

D ——试样稀释倍数。

9.2 结果表示

测定结果小数点位数的保留与对应方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

6家实验室对低、中、高3种统一浓度的空白滤膜加标样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为0.3%~9.2%；实验室间相对标准偏差范围为1.5%~17%；重复性限范围为0.02 μg ~0.60 μg ；再现性限范围为0.06 μg ~3.1 μg 。

6家实验室对低、高两种浓度的非统一总悬浮颗粒物样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为0%~28%。6家实验室对一种生物质燃烧源颗粒物样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为1.4%~28%；实验室间相对标准偏差范围为9.4%~31%；重复性限范围为0.3 $\mu\text{g}/\text{g}$ ~3.2 $\mu\text{g}/\text{g}$ ；再现性限范围为0.6 $\mu\text{g}/\text{g}$ ~5.9 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

方法精密度测试结果参见附录B中表B.1、B.2和B.3。

10.2 正确度

6 家实验室对低、中、高 3 种统一浓度的空白滤膜加标样品进行 6 次重复测定，加标回收率范围是 74.6%~119%。

6 家实验室对低、高两种浓度的非统一总悬浮颗粒物样品以及一种生物质燃烧源颗粒物样品进行 6 次重复测定，加标回收率范围是 72.5%~128%。

方法精密度测试结果参见附录 B 中表 B.4 和 B.5。

11 质量保证和质量控制

11.1 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。

11.2 标准曲线至少需 5 个浓度系列（不含零浓度点），标准曲线相关系数 ≥ 0.999 ，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。

11.3 每 20 个或每批次（ ≤ 20 个/批）样品应至少测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

注：可在同一张样品滤膜上选取面积相同的 2 块颗粒物分布均匀且颜色无明显差异的样品做平行样。

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

12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，做好标识，分类管理和依法处置。

13 注意事项

13.1 使用可读取 pH 的 Ag/AgCl 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。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。

13.2 安培检测器灵敏度降低时，可将金电极抛光打磨。

13.3 三种糖保留时间易偏移，每天使用前需用梯度淋洗液条件下的高浓度淋洗液冲洗体系 1~2 h 后使用。

附录 A
(资料性附录)
标准样品参考色谱图和参考条件

图 A.1~图 A.2 给出了 2 种参考条件下, 0.100 mg/L 左旋葡聚糖、半乳聚糖和甘露聚糖混合标准溶液的离子色谱图。

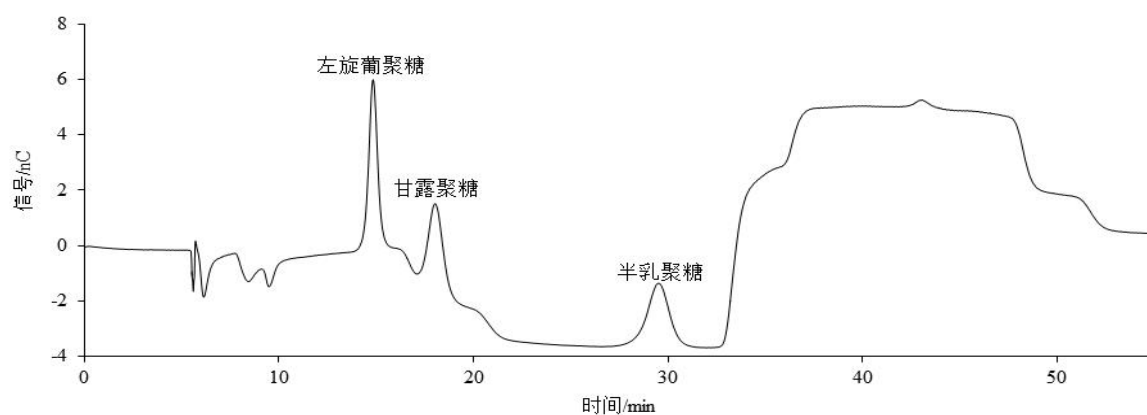


图 A.1 左旋葡聚糖、半乳聚糖和甘露聚糖标准样品的参考色谱图 ($\rho=0.100 \text{ mg/L}$)

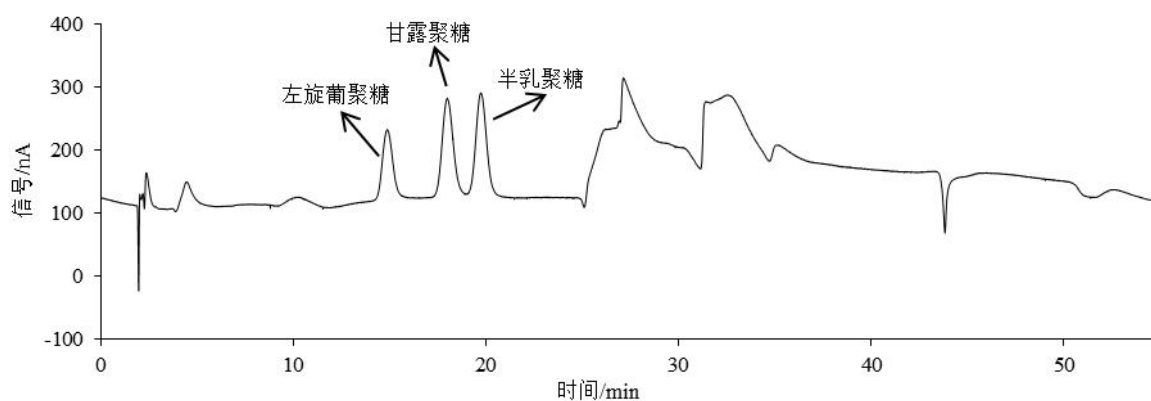


图 A.2 左旋葡聚糖、半乳聚糖和甘露聚糖标准样品的参考色谱图 ($\rho=0.100 \text{ mg/L}$)

注: 该色谱图的参考色谱条件: 阴离子色谱柱 (长 150 mm, 内径 4 mm, 填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯聚合物, 官能团为季铵), 淋洗液流速: 0.5 ml/min, 进样量: 250 μl , 柱温: 45 $^{\circ}\text{C}$, 安培池温度: 35 $^{\circ}\text{C}$ 。淋洗液 A 为水, B 为 300 mmol/L 氢氧化钠, 梯度条件为 0 min ~22 min A 95% B 5%, 22.1 min ~40 min A 10% B 90%, 40.1 min ~55 min A 95% B 5%。

附录 B
(资料性附录)
方法准确度

6 家实验室测定的精密度和正确度数据汇总见表 B.1、表 B.2、表 B.3、表 B.4 和表 B.5。

表 B.1 方法的精密度数据（加标空白滤膜）

序号	目标化合物名称	加标量 (μg)	平均值 (μg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (μg)	再现性限 (μg)
1	左旋葡聚糖	0.50	0.48	1.9~8.1	17	0.07	0.24
		2.00	1.96	0.29~3.9	14	0.12	0.78
		9.00	8.71	1.2~3.4	13	0.60	3.10
2	甘露聚糖	0.50	0.47	0.97~9.2	13	0.06	0.18
		2.00	1.99	0.74~6.4	1.5	0.18	0.18
		9.00	8.75	0.90~2.5	3.9	0.37	1.02
3	半乳聚糖	0.50	0.49	0.83~8.8	6.6	0.02	0.06
		2.00	1.92	1.3~3.9	5.3	0.13	0.31
		9.00	8.65	1.1~2.5	3.4	0.39	0.87

表 B.2 方法的精密度数据（环境空气总悬浮颗粒物样品）

序号	目标化合物名称	样品类型	样品浓度 (μg/cm ³)	单位滤膜面积上的含量 (μg/cm ²)	加标后单位滤膜面积上的含量 (μg/cm ²)	加标样品实验室内相对标准偏差 (%)
1	左旋葡聚糖	低浓度总悬浮颗粒物	0.020~0.102	0.003~0.044	0.024~0.167	2.3~9.6
		高浓度总悬浮颗粒物	0.021~0.065	0.111~0.187	0.372~0.652	1.8~8.7
2	甘露聚糖	低浓度总悬浮颗粒物	ND~0.019	ND~0.189	0.016~0.031	2.3~9.6
		高浓度总悬浮颗粒物	ND~0.006	ND~0.017	0.025~0.042	4.3~8.1
3	半乳聚糖	低浓度总悬浮颗粒物	ND~0.037	ND~0.037	0.016~0.182	2.3~9.6
		高浓度总悬浮颗粒物	ND~0.073	ND~0.021	0.013~0.246	1.8~8.7

注：ND 表示未检出。

表 B.3 方法的精密度数据（生物质燃烧源颗粒物样品）

序号	目标化合物名称	样品类型	样品浓度 (μg/g)	测定均值 (μg/g)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (μg/g)	再现性限 (μg/g)
1	左旋葡聚糖	生物质燃烧源颗粒物	5.4~9.7	7.6	4.8~26	24	3.2	5.9
		加标生物质燃烧源颗粒物	14.9~19.0	17.4	1.4~8.1	9.4	2.7	5.2
2	甘露聚糖	生物质燃烧源颗粒物	0.5~1.2	0.9	2.6~28	23	0.5	0.7
		加标生物质燃烧源颗粒物	1.5~2.2	1.9	1.7~9.1	12	0.4	0.7
3	半乳聚糖	生物质燃烧源颗粒物	0.4~0.9	0.7	3.9~20	31	0.3	0.6
		加标生物质燃烧源颗粒物	1.3~1.8	1.6	4.4~10	11	0.4	0.6

表 B.4 方法的正确度数据（加标空白滤膜）

序号	目标化合物名称	加标量 (μg)	加标回收率 范围%	实验室间加标 回收率均值%	加标回收率 标准偏差%	加标回收率 最终值%
1	左旋葡聚糖	0.50	74.6~119	96.6	17	96.6 \pm 34
		2.00	93.0~115	98.1	14	98.1 \pm 28
		9.00	82.9~117	97.1	13	97.1 \pm 26
2	甘露聚糖	0.50	79.0~107	94.8	12	94.8 \pm 24
		2.00	97.0~102	99.4	1.7	99.4 \pm 3.4
		9.00	89.9~99.9	97.2	3.8	97.2 \pm 7.6
3	半乳聚糖	0.50	90.0~107	97.8	6.4	97.8 \pm 13
		2.00	86.5~100	96.3	5.1	96.3 \pm 10
		9.00	91.1~98.7	96.2	3.3	96.2 \pm 6.6

表 B.5 方法的正确度数据（环境空气总悬浮颗粒物样品和生物质燃烧源颗粒物样品）

序号	目标化合物名称	样品类型	样品浓度	加标量 (μg)	加标回收率范围%	实验室间加标回收率均值%	加标回收率标准偏差%	加标回收率最终值%
1	左旋葡聚糖	低浓度总悬浮颗粒物	0.020 μg/cm ³ ~0.102 μg/cm ³	0.20	72.5~118	/	/	/
		高浓度总悬浮颗粒物	0.021 μg/cm ³ ~0.065 μg/cm ³	2.00	80.6~128	/	/	/
		生物质燃烧源颗粒物	5.4 μg/g~9.7 μg/g	2.00	94.0~112	99.0	7.4	99.0±15
2	甘露聚糖	低浓度总悬浮颗粒物	ND~0.019 μg/cm ³	0.10~0.20	85.5~118	/	/	/
		高浓度总悬浮颗粒物	ND~0.006 μg/cm ³	0.10~0.20	75.4~107	/	/	/
		生物质燃烧源颗粒物	0.59 μg/g~1.22 μg/g	0.20	88.2~105	94.9	5.6	94.9±11
3	半乳聚糖	低浓度总悬浮颗粒物	ND~0.037 μg/cm ³	0.10~0.20	80.5~122	/	/	/
		高浓度总悬浮颗粒物	ND~0.073 μg/cm ³	0.10~0.20	91.6~108	/	/	/
		生物质燃烧源颗粒物	0.4 μg/g~0.9 μg/g	0.20	88.3~107	96.2	7.8	96.2±16
注：ND 表示未检出。								