

环境空气颗粒物源解析监测技术方法指南 (试行)

2014年1月7日

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》，防治环境空气颗粒物污染，改善环境空气质量，规范全国环境空气颗粒物源解析的监测技术，制定本指南。

本指南规定了环境空气颗粒物源解析中涉及的监测技术方法，主要包括污染源样品的采集、环境受体样品采集、样品的管理、颗粒物监测项目和分析方法、全过程质量保证与质量控制等，以提高环境空气颗粒物源解析中监测结果的可靠性与可比性。

本指南由中国环境监测总站组织北京市环境保护监测中心、上海市环境监测中心、浙江省环境监测中心、江苏省环境监测中心、重庆市环境监测中心、济南市环境监测中心站共同起草。

目 录

1、适用范围	1
2、规范性引用文件	1
3、术语和定义	2
4、源样品采集	2
4.1 源分类及采样原则	2
4.2 固定源采样	3
4.2.1 稀释通道法	3
4.2.2 烟道内直接采样法	5
4.3 流动源采样	7
4.3.1 现场实验法（隧道法）	7
4.3.2 全流式稀释通道采样法	8
4.3.3 分流式稀释通道采样法	9
4.4 开放源采样	11
4.5 其他源类采样	15
4.5.1 生物质燃烧尘采样	15
4.5.2 餐饮油烟尘采样	17
4.5.3 海盐粒子采样	20
4.6 二次颗粒物前体物采样	20
5、受体样品采集	20
5.1 点位布设原则	20
5.2 采样仪器和滤膜选择	20
5.3 采样时间和周期	21
5.4 采样前准备	21
5.5 样品采集	21
5.6 采样注意事项	21
6、样品管理	22
6.1 样品标识	22
6.2 样品保存	22

6.3 样品运输	22
6.4 样品交接	22
7、样品分析	22
7.1 方法选择原则	22
7.2 颗粒物质量浓度分析	23
7.2.1 手工监测方法（重量法）	23
7.3 颗粒物化学组分分析	24
7.3.1 元素分析方法	24
7.3.1.1 铅等 24 种元素的电感耦合等离子体质谱法.....	24
7.3.1.2 铅等 24 种元素的电感耦合等离子体原子发射光谱法.....	26
7.3.1.3 铅等 24 种元素的 X 射线荧光光谱法.....	28
7.3.1.4 汞等 5 种元素的原子荧光分光光度法.....	30
7.3.2 水溶性离子分析方法	31
7.3.2.1 NO ₃ ⁻ 等 4 种阴离子的离子色谱法.....	31
7.3.2.2 Na ⁺ 等 5 种阳离子的离子色谱法	33
7.3.2.3 Na ⁺ 等 4 种阳离子的原子吸收分光光度法	35
7.3.3 碳分析方法	36
7.3.3.1 元素碳和有机碳的热-光透射法	36
7.3.4 其他标识物分析方法	37
7.3.4.1 多环芳烃分析方法	37
7.3.4.2 正构烷烃分析方法	38
7.3.4.3 水溶性有机碳分析方法.....	41
7.3.4.4 丁二酸等有机酸分析方法.....	44
7.3.4.5 正构烷酸、甾醇类、左旋葡聚糖等分析方法.....	47
7.4 二次颗粒物前体物分析方法	50

1、适用范围

本指南规定了环境空气颗粒物源解析中涉及的监测技术方法，主要包括污染源样品采集、环境受体样品采集、颗粒物样品分析、全过程质量保证与质量控制等，适用于环境空气颗粒物源解析中相关的监测工作。

本指南提供了源解析方法中主要污染源的采样技术和颗粒物中主要标识组分的分析方法，覆盖面较宽，各地应根据所采用的环境空气颗粒物源解析方法，结合本地区重点污染源排放清单、污染源颗粒物特征组分以及监测技术的可行性，科学合理地选择适合当地的监测技术方法。

2、规范性引用文件

以下标准、规范和指南所含条文，在本指南中被引用即构成本指南的条文，与本指南同效。当上述标准、规范和指南被修订时，应使用其最新版本。

GB 3095 环境空气质量标准

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范

HJ 630 环境监测质量管理技术导则

HJ 93 环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）采样器技术要求及检测方法

HJ 656 环境空气颗粒物（PM_{2.5}）手工监测方法(重量法)技术规范

HJ 618 环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法

HJ 657 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 647 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 646 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 680 土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法

HJ/T 93 PM₁₀ 采样器技术要求及检测方法

HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 393 防治城市扬尘污染技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ/T 48 烟尘采样器技术条件

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

《环境空气质量监测规范（试行）》（国家环境保护总局公告 2007 年第 4 号）

《大气颗粒物来源解析技术指南（试行）》

《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）

3、术语和定义

3.1 PM_{2.5}

空气动力学当量直径小于等于 2.5 μm 的颗粒物，也称细颗粒物。

3.2 PM₁₀

空气动力学当量直径小于等于 10 μm 的颗粒物，也称可吸入颗粒物。

3.3 颗粒物排放源

向大气环境中排放固态颗粒污染物的污染源。

3.4 固定源

燃煤、燃油、燃气的锅炉和工业炉窑以及石油化工、冶金、建材等生产过程中产生的颗粒物通过排气筒向大气排放的污染源。

3.5 流动源

沿着一定路线移动的排放源。

3.6 开放源

露天环境中无组织排放的污染源，具有源强不确定、排放随机等特点。

3.7 无组织排放源

生产过程中产生的颗粒物不通过排气筒，直接向大气排放的污染源。

3.8 一次颗粒物

由污染源直接排放到环境中的颗粒物，简称一次粒子。

3.9 二次颗粒物

由排放到环境中的气态污染物经过光化学氧化反应，气-固转化形成的颗粒物，简称二次粒子。

3.10 环境受体

受到污染物污染的环境空气统称环境受体，简称受体。

3.11 环境空气颗粒物源解析

通过化学、物理学、数学等方法定性或定量识别环境受体中颗粒物污染的来源，简称颗粒物源解析。

3.12 环境空气颗粒物源解析技术方法

用于开展环境空气颗粒物源解析的技术方法，主要包括源清单法、源模型法和受体模型法。

4、源样品采集

4.1 源分类及采样原则

颗粒物排放源可分成固定源、流动源、开放源等。固定源主要包括燃煤（油）的各类电厂锅炉、民用炉灶、建材和冶金工业炉窑等颗粒物排放源，流动源主要包括机动车、船、飞机及非道路机械等颗粒物排放源。源解析中的开放源通常包括土壤风沙尘、道路扬尘、施工扬尘、堆场扬尘和窗台尘等。特定地区的

源解析工作有时需要考虑生物质燃烧尘、餐饮油烟尘和海盐离子等颗粒物排放源。与固定源、流动源和开放源等直接排放的一次颗粒物不同，二次颗粒物是由排放到环境中的气态污染物（也称前体物）经过光化学氧化反应生成的，是环境空气颗粒物的重要组成部分。

在源样品的采集时，应注意如下两点，一是源的代表性。在采样前需通过深入的污染源调查，参考本地区的污染源清单，识别与本地区颗粒物来源相关的各种污染源类别，并保证进行采样的污染源能分别代表本地区各类颗粒物排放源。二是样品的代表性。在采样中，应合理布点，注意样品在空间和时间上的代表性，污染源应处于正常工况条件。必要时利用特殊装置模拟颗粒物进入到环境受体的真实过程。另外在采样中应尽可能远离其他类别的污染源，减少不同源类之间的交叉影响，使采集的样品具有较好的代表性。

4.2 固定源采样

对于燃煤（油）的各类电厂锅炉、民用炉灶、建材和冶金工业炉窑等颗粒物排放源等固定源的采样主要采用稀释通道法进行，当烟道内不夹杂液滴时也可直接采样。

4.2.1 稀释通道法

4.2.1.1 适用范围

本方法主要用于采集燃煤、燃油等固定源的颗粒物，通过样品的稀释、冷却和停留等过程，可初步反映颗粒物从污染源进入环境受体的过程。

4.2.1.2 采样布点

（1）采样前充分调查区域内工业及民用燃煤、燃油设施情况，根据吨位、燃烧方式（如链条炉、往复炉、煤粉炉等）、除尘方式（如静电、湿法除尘等）及燃料种类进行多级子源类分类，对主要子源类选取两个以上运行工况正常的燃烧源，并用烟道稀释混合分级采样器采集颗粒物。

（2）按每个点位每种粒径颗粒采集 3 组平行样，准备石英和聚丙烯纤维滤膜；同时至少应按 10 组样品一组空白样比例准备空白滤膜； PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 同步采集。

（3）采样点的布设具体参照《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157—1996）和《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397—2007）的相关规定。固定源采样位置选择在垂直管段，避开烟道弯头和断面急剧变化的部位。采样位置应设置在距弯头、阀门、变径管下游方向不小于 6 倍直径，和距上述部件上游方向不小于 3 倍直径处。对矩形烟道，其当量直径 $D=2AB/(A+B)$ ，式中 A, B 为边长。采样断面的气流速度在 5 m/s 以上。测试现场空间有限，难以满足上述要求时，可选择比较适宜的管段采样，采样断面与弯头等距离至少是烟道直径的 1.5 倍。采样平台应有足够的工作面积使工作人员安全、方便的操作。平台面积不小于 1.5 m²，并设有 1.1 m 高的护栏和不低于 10 cm 的脚部挡板，采样平台的承重不小于 200 kg/m²，采样孔距平台面约为 1.2 m~1.3 m。

4.2.1.3 方法原理

烟气稀释通道采样方法的原理是将高温烟气在稀释通道内用洁净空气进行稀释，并冷却至大气环境温度，稀释冷却后的混合气体进入采样舱，停留一段时间后颗粒物被采样器按一定粒度捕集。该方法模拟烟气排放到大气中几秒到几分钟内的稀释、冷却、凝结等过程，捕集的颗粒物可近似认为是燃烧源排放的一

次颗粒物，包括一次固态颗粒物和一次凝结颗粒物。

4.2.1.4 采样系统和装置

图 1 显示了某一烟气稀释通道采样系统的示意图。不同厂家生产的烟气稀释通道采样设备组成和规格各不相同，一般包括五个部分：烟气采样装置、洁净空气发生系统、烟气稀释系统、烟气停留室和稀释烟气采集系统。

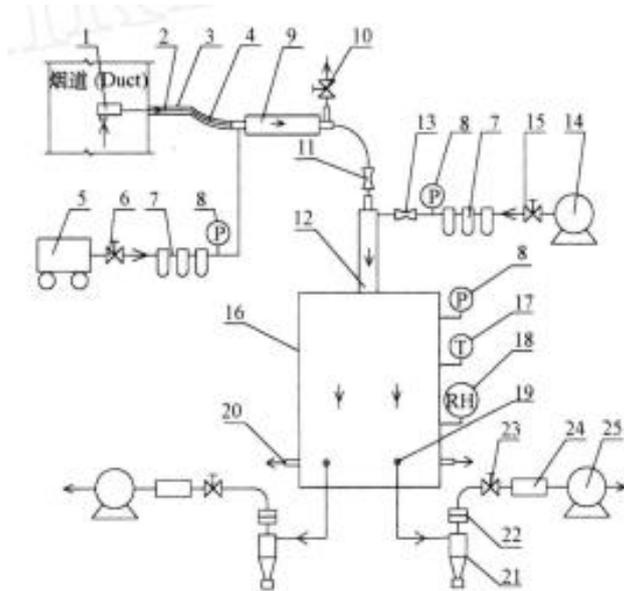


图 1 稀释通道法采样系统示意图

(1. 大颗粒切割器, 2. 采样管, 3. 加热保温套, 4. 软管, 5. 空压机, 6. 调节阀 I, 7. 空气净化器, 8. 压力表, 9. 一级稀释器, 10. 调节阀 II, 11. 气体流量计 I, 12. 二级稀释器, 13. 气体流量计 II, 14. 稀释空气泵, 15. 调节阀 III, 16. 停留室, 17. 测温计, 18. 湿度计, 19. 采样孔, 20. 压力平衡孔, 21. 切割器, 22. 采样膜, 23. 调节阀 IV, 24. 转子流量计, 25. 采样泵)

4.2.1.5 采样步骤

按每个点位每种粒径颗粒采集 3 组平行样，准备石英和聚丙烯纤维滤膜；同时应按 10 组样品一组空白样准备空白滤膜； PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 同步采集。具体操作步骤如下：

- (1) 连接稀释通道采样系统；
- (2) 计算烟气流速、密度、含湿量、等速采样流量等参数，按照 GB/T 16157—1996 规范方法采用预测流速法确定等速采样嘴的直径；
- (3) 根据烟气流速、稀释空气流速确定稀释倍数在 10~30 倍，调整好稀释空气进气口气体流量计流量；
- (4) 根据需要，选择切割头，开启采样泵，按照稀释通道采样系统进气和出气流量调整相应流量计数值，记录采样开始时间等信息。
- (5) 根据烟尘浓度确定采样时间；通过查看滤膜颜色，初步判断是否满足化学分析需要；关闭采样泵，取下滤膜，记录结束时间；根据需要更换切割头和滤膜。

4.2.1.6 采样注意事项

(1) 应根据滤膜本身的特性和采样后用于化学分析的需要来选择滤膜。滤膜的空白值应满足化学分析要求，通常用于元素分析可采用有机滤膜，如特氟龙（Teflon）、聚丙烯、醋酸纤维酯等；阴阳离子、碳组分和有机物（多环芳烃）分析等可采用石英滤膜。滤膜选择的性能指标和要求见表 1。

表1 滤膜选择性能指标

指标	性能要求
采集效率	除有选择的滤过外，在任何粒径和流速下，需收集 99%以上的空气中的颗粒物。
化学性能	化学稳定性好，滤膜不与沉积物发生化学反应，被测气体吸收效率接近 100%。
机械性能	机械稳定性好，平放在支架上保持片状，与采样系统有良好密闭性，防止泄露。
恒温恒湿性能	在特定的采样气流和分析方法所确定的温度条件下，滤膜能保持孔隙度和结构，排水性能好。
空气阻力	滤膜空气阻力小，能保证有足够空气量穿过，滤膜孔隙约 0.25~0.45 μm 。
负荷能力	滤膜负荷能力强，能保证获得足够的沉积物。
空白浓度	滤膜本身不含有待测物，待测物空白浓度在检出限以下。

(2) 所用 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 切割头要经过单颗粒气溶胶发生器的校准；

(3) 避免连续采集不同源类的样品，及时用酒精和蒸馏水清洁稀释通道采样器，防止样品之间的交叉污染；

(4) 采样结束，将采样滤膜放入便携式冰箱中冷冻保存。

4.2.2 烟道内直接采样法

4.2.2.1 适用范围

本方法适用于固定源颗粒物的分级采样，采集到的颗粒物为烟道环境状况下的颗粒物，本方法不适用于烟道内有液滴的情况。

4.2.2.2 采样布点

参考“4.2.1.2”布点。

4.2.2.3 采样原理

通过预测流速，选择采样嘴等速抽取烟道内气体，在切割器切割流量下分离烟气中的 $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2.5}$ ，分离后的颗粒物由相应滤膜进行采集，采集好的滤膜带回实验室进行称重及化学成分分析。

4.2.2.4 采样系统和装置

采样系统示意图如下所示，该图描述了本方法的核心构件，未包括实际采样时需要用到的干湿球法湿

度测量装置及毕托管、标态采样流量计量等辅助装置。

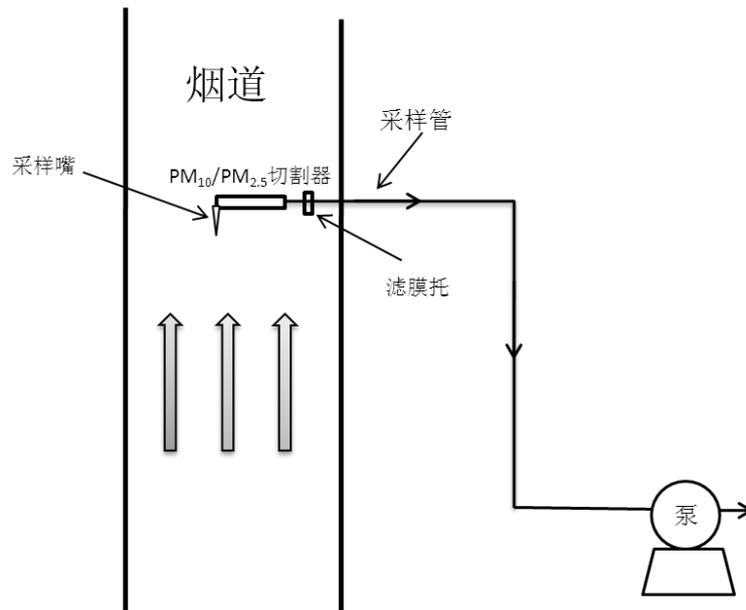


图 2 烟道内直接采样系统示意图

4.2.2.5 采样步骤

- (1) 滤膜称重及灼烧（石英滤膜应放在马弗炉中于 500℃下灼烧，去除其中的杂质）。
- (2) 采样系统气密性检查。
- (3) 加热用于湿度测量的全加热采样管，根据干、湿球温度和湿球负压计算烟气湿度。
- (4) 测量烟气温度、大气压和排气筒直径。
- (5) 测量烟气动、静压，预测流速。
- (6) 计算烟气含湿量、烟气密度、烟气流速、等速采样流量及颗粒物切割流量确定采样嘴直径。
- (7) 安装采样嘴及滤膜。
- (8) 将采样管放入烟道内，封闭采样孔。
- (9) 设置采样时间及采样流量，开动采样泵采样。采样时间的设定应使滤膜采集样品量满足后续称重、组分分析等样品量要求。
- (10) 记录采样期前后累积体积、滤膜编号、采样流量、表头负压、温度及采样时间。同时应记录采样对象工况负荷、燃料类型、耗量、空气污染控制设施及运行状况等信息。
- (11) 采样结束后取出采样滤膜，立即放入便携式冰箱内冷冻保存。

4.2.2.6 采样注意事项

- (1) 应使用竹制镊子进行滤膜安装、移除，防止污染。
- (2) 当烟道截面积较大，须多点采样时，更换采样点后应根据该点流速及切割器工作流量重新选择采样嘴，以实现等速采样，等速采样跟踪率应在 0.8~1.2 之间。
- (4) 按照质量及化学组分分析的需求，当使用两种材质滤膜采样时，应交替进行，每类滤膜采集数量至少

为3个。

(5) 本方法为单通道采样，应适当增加样品量以满足代表性与源谱不确定度分析等需求。

(6) 测试期间，测试对象工况负荷、燃料种类等应保持稳定、污染物控制设施应运行正常。

4.3 流动源采样

流动源包括重型、中型和小型卡车客车，船，摩托车，飞机等，每种源采用的燃料不同（汽油、柴油和天然气等），其排放的尾气烟尘也不同，同一源在不同工况条件下，其排放的尾气烟尘特征也有不同。目前流动源主要针对各类机动车，采样方法主要包括现场实验法（隧道法）、稀释通道采样法等。稀释通道采样法还可分为全流式稀释通道采样法和分流式稀释通道采样法。前者将全部排气引入稀释通道里，测量精度高，但体积较大，价格昂贵；后者仅将部分排气引入稀释通道里，体积较小。如条件允许，可进行台架实验，在发动机台架上或底盘测功机上模拟汽车在道路上实际行驶的状况（加速、减速、匀速、怠速等），结合稀释通道法，采集机动车在不同工况下排放的颗粒物，可提高源解析结果的精准度。

4.3.1 现场实验法（隧道法）

现场实验法一般是在较长的公路隧道、大型停车场等尾气排放较为集中的地方布设颗粒物采样点，以此颗粒物样品作为尾气尘。

4.3.1.1 适用范围

本方法适用于机动车 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 样品的采集，利用此方法采集颗粒物代表车流在真实道路和真实行驶状态下污染物的整体排放水平。

4.3.1.2 方法原理

该方法的基本原理是当扣除隧道本底的影响，隧道内除了机动车行驶所造成的污染外又没有其他的污染源时，将隧道看成一个理想的圆柱状活塞，在一定时间内活塞进出的污染物浓度差与通风量的乘积等于通过隧道的机动车污染物的总排放质量。

4.3.1.3 采样布点

应选取尽可能长、平坦且直、单向通车、具有可控式射流式风机、通风口少、交通流量大、有代表性机动车组成、各车型所占比例及车速变化幅度大的隧道进行试验。城市隧道包括地面隧道、水下隧道和公路高架隧道3种，通常地面隧道和水下隧道适合测试机动车排放因子。

根据隧道活塞机理和质量守恒原理的研究结果，在隧道内离进、出口10 m处，布设采样点。

4.3.1.4 采样装置

大气颗粒物采样器、摄像机、激光枪、三杯风向风速仪和温湿度计。

4.3.1.5 采样步骤

采用大气颗粒物采样器，使用与环境空气颗粒物相同的方式进行滤膜采样，采样步骤可参照《环境空气颗粒物($PM_{2.5}$)手工监测方法(重量法)技术规范》(HJ 656—2013)和《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 93—2013)，对有机成分的分析可选用石英滤膜进行颗粒物的采集，对无机成

分的分析可选用聚丙烯滤膜进行样品的采集。

利用摄像机、激光枪、三杯风向风速仪和温湿度计监测隧道机动车种类和数量、机动车车速分布、风速风向和温度湿度的变化。

4.3.1.6 注意事项

- ① 如果在进行试验期间隧道内通过风机换风，还必须记录风机的开启时间和通风量，同时应在风机的入口布设监测点，也就是将风机当成一个出口。
- ② 采样器经有关计量鉴定部门鉴定合格，均在有效使用期内。
- ③ 采样前，对流量进行标定，对采样体积进行校验和修正。
- ④ 采样过程中，将定期巡检采样泵的流量计，防止因采样流量误差而影响浓度的准确性。
- ⑤ 雨、雪等特殊天气不进行采样。
- ⑥ 在各个传输环节保证没有尘样丢失。
- ⑦ 每次采样后需用无水乙醇清洗一次切割头，防止先前切割器中沉积的灰尘对新采样过程的影响，干燥后切割器切割部位需涂凡士林油，以防止采样过程中沉积的灰尘反弹被气流带出，从而影响采样测量的准确性。

4.3.2 全流式稀释通道采样法

4.3.2.1 适用范围

本方法适用于机动车、船等移动源 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 样品的采集，非道路移动源样品的采集可参照此方法。

4.3.2.2 方法原理

在全流式稀释通道测量系统中，全部排放气被引入稀释通道里。用于稀释排放气的空气通过抽气泵先经过空气滤清器。空气滤清器由粗、细灰尘过滤器和活性炭过滤器组成，以过滤空气中的灰尘和不纯气体成分。经过空气滤清器过滤后的空气和排放样气在稀释通道里进行混合，形成稀释样气。

4.3.2.3 采样装置

目前我国机动车全流稀释通道取样系统有多种规格，典型全流稀释通道取样系统如图 3 所示，系统中空气滤清器的作用是去除引入空气中的颗粒物，减少稀释空气对实验的影响。组合文丘里管以及通风机的作用是对整个系统流量的控制。旋风除尘器的作用是用于去除系统混合气体中的颗粒物，防止对流量控制系统的干扰。

由于车辆发动机排量差异较大，对系统流量级别范围要求高。图中系统包含 6、9、12 m^3/min 三个临界流量文丘里管，通过组合可以实现 6、9、12、15、18、21、27 m^3/min 七种流量。稀释通道的直径为 300 mm，通道长度为 3000 mm，满足气体完全混合要求，通道材料的材料应采用导电材料，且不应与排气成分发生化学反应。

4.3.2.4 采样点

在稀释通道上距离排气口 10 倍于稀释通道直径的地方设置采样点。

4.3.2.5 采样方法

稀释后的排放气样分别被 2 个微粒取样泵引向直径大于 47 mm 的微粒取样滤纸，进行样品采集。通过

流量测量可以计算出采样气体的体积。

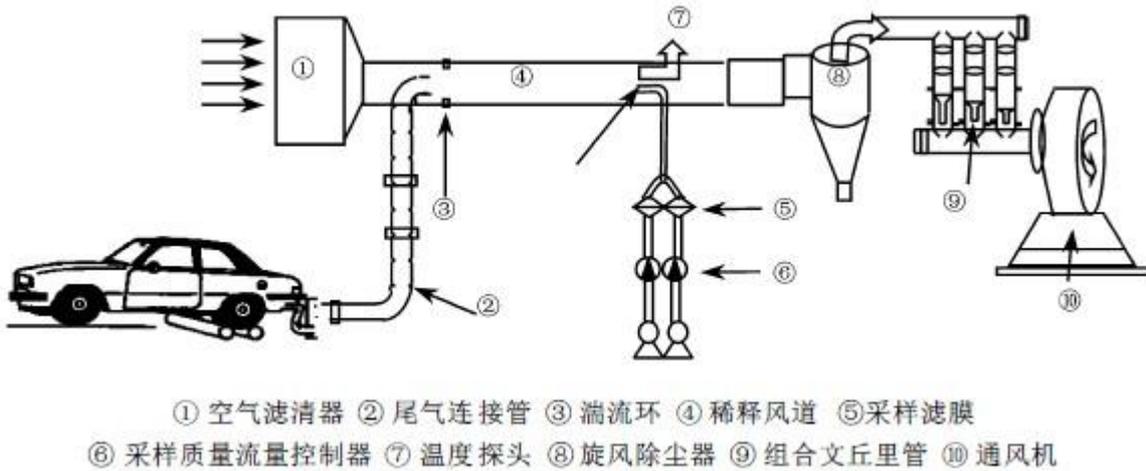


图 3 机动车全流稀释通道采样系统示意图

4.3.2.6 采样步骤

- 1) 按图 3 安装全流稀释通道采样系统。
- 2) 采样前使整个系统运行 30 min 以保证气体完全混合。
- 3) 在距离排气口 10 倍于稀释通道直径的地方布设样品采集装置。
- 4) 稀释后的排放气样被分级颗粒物采样泵引向直径大于 47 mm 的颗粒物取样滤纸，进行样品采集；

泵流量要与系统中气体流量相同，采用等速采样；通过流量测量可以计算出采集气体的体积。对有机成分的分析可选用石英滤膜，对无机成分的分析可选用聚丙烯滤膜。

4.3.3 分流式稀释通道采样法

4.3.3.1 适用范围

本方法在切割器切割流量下分流抽取机动车、船等排气，使用除去烃类及颗粒物的洁净空气以一定比例稀释后进入停留室，经过一定停留时间老化后的样气经过 $PM_{10}/PM_{2.5}$ 切割器分离，分四通道使用滤膜采集 $PM_{10}/PM_{2.5}$ 样品。采集到的滤膜回实验室后进行称重及相应的化学成分分析。

4.3.3.2 方法原理

本方法适用于机动车、船等移动源 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 样品的采集，非道路移动源样品的采集可参照此方法。本方法仅描述样品采集程序，采集对象工况等可参照相应国家标准，当条件不具备时，也可使用怠速工况，但应予以注明。

4.3.3.3 采样位置和采样点

机动车、船等排气筒内，开口端向前并位于排气管或其延长管（必要时）的轴线上。探头应位于烟气分布大致均匀的断面上，为此，探头应尽可能放置在排气管的最下游，必要时放在延长管上。设 D 为排气

管开口处的直径，探头的端部应位于直管段取样点上游直管长度至少为 6D，下游直管长至少为 3D。如果使用延长管，则接口处不允许有空气进入，当上述条件不满足时，取样探头应能插入机动车辆排气管至少 400 mm。

4.3.3.4 采样系统和装置

采样系统示意图如下所示，该图描述了本方法的核心构件，未包括尾气温度、压力等辅助装置。

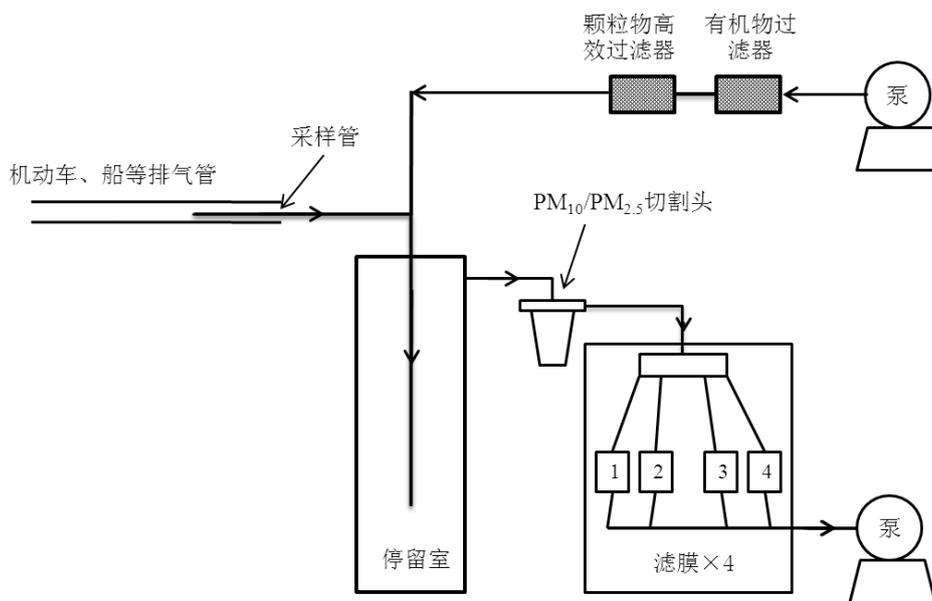


图 4 分流式稀释通道采样系统示意图

4.3.3.5 采样步骤

- 1) 滤膜称重及灼烧（石英滤膜应放在马弗炉中于 500℃ 下灼烧，去除其中的杂质）。
- 2) 采样系统气密性检查。
- 3) 开启测试对象并调整至相应工况。
- 4) 安装滤膜，将采样管按照相应规定放入排气管内。
- 6) 设置采样时间及采样流量，开动稀释空气泵及采样泵进行采样。采样时间的设定应考虑滤膜采集样品量满足后续称重、组分分析等样品量要求。采样流量的确定应根据使用切割器的切割流量。
- 7) 记录采样期前后累积体积、滤膜编号、采样流量、表头负压、温度、采样时间及稀释比。同时应记录采样对象工况、发动机型号/排量、进气方式、排气处理装置、使用燃料牌号、供油系统型式、累计行驶里程等信息。
- 8) 采样结束后取出采样滤膜，立即放入便携式冰箱内冷冻保存。

4.3.3.6 采样注意事项

- 1) 应使用竹制镊子进行滤膜安装、移除，防止污染。
- 2) 推荐该系统稀释比应不小于 10:1。

3) 采集不少于 3 组样品, 每组样品包含四个通道滤膜。

4.4 开放源采样

开放源通常包括土壤风沙尘、道路扬尘、施工扬尘、堆场扬尘和窗台尘等。由于开放源的排放面大、强度低、受周边环境干扰强, 实地采样往往难以获得具有代表性的样品, 故可以实地直接采集构成源的物质, 利用再悬浮采样器, 进行 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 源样品的采集。

4.4.1 采样布点

4.4.1.1 土壤风沙尘

土壤风沙尘主要来源于农田、干河滩、山体等裸露地面, 应根据地区特点选取代表性的采样点。一般在城市东、南、西、北 4 个方向距市区 20 km 左右范围内的郊区, 均匀布点, 分别采样。布点数量要满足样本容量的基本要求, 参照《土壤环境监测技术规范》, 一般要求每个方向最少设 3 个点, 在主导风向上要加密布点, 3~6 个点为宜。布点周围避免烟尘、工业粉尘、汽车、建筑工地等人为污染源的干扰。

4.4.1.2 道路扬尘

参照《防治城市扬尘污染技术规范》(HJ/T 393—2007), 城市道路根据其承担交通功能的不同, 可以分为主干道、次干道、支路和快速路。由于城区道路较多, 无法对所有道路都进行监测。因此, 可以选择代表性路段进行测定, 为保证样品的代表性需避开施工工地附近的路段。监测应在晴天进行, 如果出现下雨天气, 须等路面干燥 (2~7 天) 后方可进行道路积尘测定。

对每条路, 每隔 3 km (d , 图 5 所示) 采集一个样品, 每个样品至少需要三个子样品混合 (每隔 0.5~1 km 采一个子样, 继而混合成一个样品)。对长度小于 2 km 的路段, 整个路段推荐采集 3 个样品, 不做混合处理。假设路长为 RL , 则可以在 $[0, RL]$ 中选取 3 个随机数 x_1, x_2, x_3 , 然后在 x_1, x_2, x_3 距离处采样, 如下图所示。

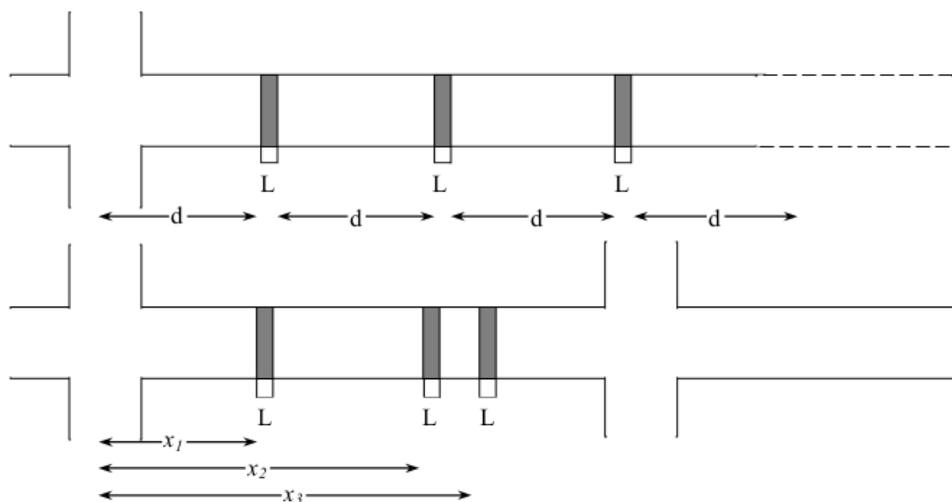


图 5 道路积尘采样点布置图

4.4.1.3 施工扬尘

采集不同标号的水泥，选择正在施工的施工现场，收集散落在施工作业面上的建筑尘混合样品。

4.4.1.4 堆场扬尘

采用梅花布点法，根据堆场的表面积大小，每个堆场采集 5~10 个样品，以四分法混合为一个样品；对于特大型储料堆或废料堆，制定一个横切面采样计划，采集大量的样品，通过混合形成一个可代表整个堆料的综合样品。如果从不同的地点采集大量的样品，而事先并不能确定其成分是否相似，则可采用 X 射线荧光光谱法对样品进行半定量分析，对成分相似的样品进行混合。

4.4.1.5 窗台尘

选择临街两边的居住区、商业区楼房、工业区厂房等区域的建筑物，分别采集窗台、橱窗、台架等处长期积累的灰尘，一般采样高度 5~20 m。

4.4.2 采样装置

真空吸尘器、配套纸袋、配套电源，推荐使用专门的道路积尘采样装置。

4.4.3 采样步骤

4.4.3.1 采样前准备

- ① 人员准备：具有野外、工况调查经验且掌握土壤采样技术规程和环境空气采样技术规程的技术人员组成采样组，采样前组织学习有关技术文件，了解监测技术规范。
- ② 资料收集：包括采样区域的交通图、土壤图、地质图、地形图、建筑施工图等资料，供采样工作图和标注采样点位用；包括采样区域土壤信息资料；包括施工建设过程中对空气造成影响的环境研究资料；包括采样地点环境空气的历史资料和相应法律法规；包括采样区域气候资料（风向、温度和降水），等等。
- ③ 现场调查：现场勘查，将调查得到的信息进行整理和利用，丰富采样工作图的内容。
- ④ 采样器具准备：参照《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166—2004）准备工具和器材；再悬浮采样装置。
- ⑤ 文具类用品：样品标签、采样记录表、铅笔、资料夹等。
- ⑥ 安全防护用品：工作服、安全帽、药品箱等。
- ⑦ 采样用车辆等。

4.4.3.2 现场采样

(1) 土壤风沙尘

参照《土壤环境监测技术规范》，采用梅花点位法，每个点使用木铲或竹铲分别采集地表土和地表 20 cm 以下的土样。取样时，若样品量较多，应混合弄碎，在簸箕或塑料布上铺成 4 方形，用 4 分法对角取 2 份再分，一直分至所需数量。分取到的土壤样品放在洗净的干布袋或纸袋内（新布要先洗净去浆），一袋土样填写两张标签，内外各具，记录采样信息，带回实验室。

(2) 道路扬尘

参照《防治城市扬尘污染技术规范》(HJ/T 393—2007)附录 B 进行,在确认采样安全的情况下,视道路洁净程度,用带状标识物横跨道路标出 0.3~3m 宽的区域,如图 3 所示,用真空吸尘器吸扫路面积尘,按照 1 min/m² 的速度均匀清扫,积尘较多路段或采用刷扫方式,道路尘样品是道路各部位的混合样,样品量不低于 500 g。采样完毕后,将样品装入一个密封袋或容器中,记录采样信息,带回实验室。

(3) 施工扬尘

选择当地较大的水泥生产企业,采集不同标号的水泥。另外可选择几个典型建筑施工场所,收集散落在施工作业面(如建筑楼层水泥地面、窗台、楼梯、水泥搅拌场地等)上的建筑尘混合样品,每袋样品不少于 500 g,做好采样记录。

(4) 堆场扬尘

根据堆场种类不同,参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)或《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20—1998)选取适宜的采样工具,按梅花采样法采集堆场表层(1~2 cm)样品,以四分法混合成整个堆料的综合样品,装袋,每袋样品不少于 500 g,做好采样记录。

(5) 窗台尘

用毛刷将窗台、橱窗、台架等处长期积累的尘刷入袋内,或在窗台和楼顶上铺置收集降尘的容器如纸盒、纸板之类,铺放时间根据具体收集样品量而决定,避免雨天进行。相邻区域的样品可以考虑合并,每袋样品不少于 500 g,做好采样记录。

4.4.4 样品制备与再悬浮采样

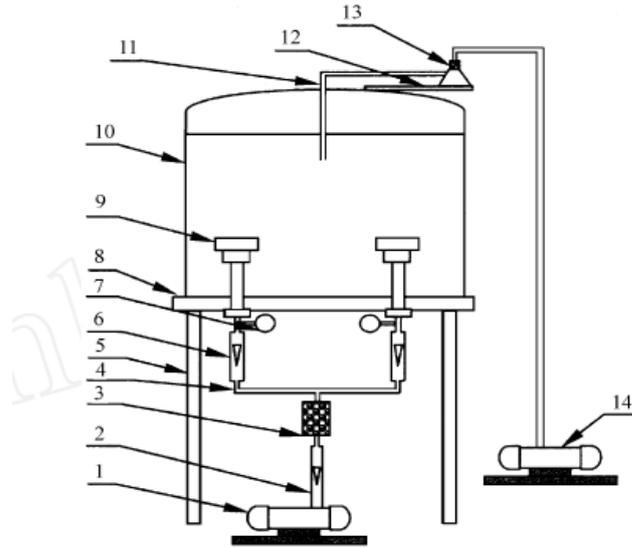
收集的样品过 150 目标准筛以获取粒径 <100 μm 的组分,过筛后的样品置于恒温恒湿箱(20℃,湿度 20%)中干燥 24 h 以上以去除其中的水分,避免高温烘烤以尽量减少硝酸盐和有机碳等挥发性组分的流失,待再悬浮重采样。

4.4.4.1 方法原理

将样品经过载气吹入混合箱中,使颗粒物再悬浮(具体参数视不同再悬浮仪器设置而定),由特氟龙滤膜和石英滤膜平行采集分级收集 PM_{2.5}、PM₁₀ 样品。

4.4.4.2 再悬浮采样装置

典型的颗粒物再悬浮采样器(见图 6 所示)包括送样系统、再悬浮箱、切割器以及采样气路,其中送样系统是将已干燥、筛分好的颗粒物进行悬浮并送至再悬浮箱中和洁净空气混合,为颗粒物再悬浮采样提供原始样品;再悬浮箱是悬浮颗粒物的容纳场所,通过顶部开口向采样器提供洁净空气,切割器是进行分级采样的执行元件,由不同切割头来完成对原始样品中 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 样品的采集。



1—采样泵;2—总流量计;3—过滤器;4—采样气路;5—支架;
6—分支流量计;7—真空表;8—采样平台;9—切割器;
10—再悬浮箱;11—送样气路;12—平板;
13—送样瓶;14—送样泵。

图 6 颗粒物再悬浮采样器结构示意图

4.4.4.3 操作步骤

- (1) 将过筛后的尘样品（0.5 g 左右）放入 250 mL 带有侧孔的锥形瓶中，并由过滤后的洁净空气吹入再悬浮舱，流量一般为 5 L/min；
- (2) 不同型号的再悬浮仪器存在流量不同或滤膜直径不同的情况，其对应的尘样品采集时长也不同。确定采样时长的原则是应保证滤膜上的尘重既要能保证后续分析的需要，又要避免超重过载，颗粒物采样量一般在 5~30 mg 之间。

4.4.5 采样注意事项

- ① 粉末样品过筛应选择尼龙筛，以减少对样品的影响；
- ② 每一类样品过筛完毕后，用蒸馏水充分清洗尼龙筛并晾干，防止交叉污染。
- ③ 样品在晾晒和过筛过程中应注意不破坏样品的自然粒度。
- ④ 使用颗粒物再悬浮采样器时，注意及时清洗，防止交叉污染。
- ⑤ 采样器每次使用前需进行流量校准，校准方法按《环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法》（HJ 618—2011）附录 A 执行；所用 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 切割头要经过单颗粒气溶胶发生器的校准。
- ⑥ 滤膜使用前均需进行检查，不得有针孔或任何缺陷。滤膜称量时要消除静电的影响。
- ⑦ 取清洁滤膜若干张，在恒温恒湿箱，按平衡条件平衡 24 h，称重。参照《环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法》（HJ 618—2011）的要求检查该批样品滤膜是否称量合格。
- ⑧ 要经常检查采样头是否漏气。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，如出现界限模糊时，则表明应更换滤膜密封垫。

- ⑨ 对电机有电刷的采样器，应尽可能在电机由于电刷原因停止工作前更换电刷，以免使采样失败。更换时间视以往情况确定。更换电刷后要重新校准流量。新更换电刷的采样器应在负载条件下运转 1h，待电刷与转子的整流子良好接触后，再进行流量校准。
- ⑩ 采样过程中保存完整的采样记录。

4.5 其他源类采样

4.5.1 生物质燃烧尘采样

4.5.1.1 适用范围

本方法建议用于采集木材、小麦、水稻、玉米和其它农作物的秸秆开放性燃烧产生的颗粒物。

4.5.1.2 布点方法

由于木材尘、小麦秸秆尘，水稻秸秆尘、玉米秸秆尘等都属于开放性燃烧而产生的颗粒物，采样位置和采样点可以采用同样的方式。

开放环境下，采样布点参照《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55—2000)中一般情况下设置监控点和参照点的方法，在排放源与其下风向的单位周界之间有一定的距离，可以不考虑排放源的高度、大小和形状因素，将排放源看作点源。监控点（最多可设置 4 个，不少于 2 个）应设置于平均风向轴线的两侧，监控点与无组织排放源所形成的夹角不超出风向变化标准差 ($\pm S^\circ$) 的范围。如图 7 所示。同时，参照点最好设置在被监测无组织排放源的上风向，以排放源为圆心，以距排放源 2 m 和 50 m 为圆弧，与排放源 120° 夹角所形成的扇形范围内设置。如图 8 所示，由 CDEF 围成的扇形，即设置参照点的适宜范围。

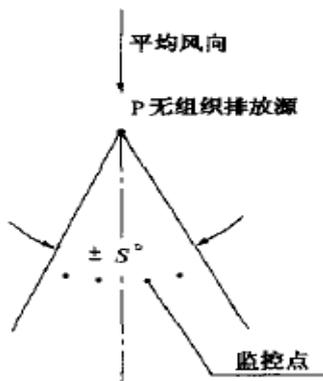


图 7 监控点的设置范围

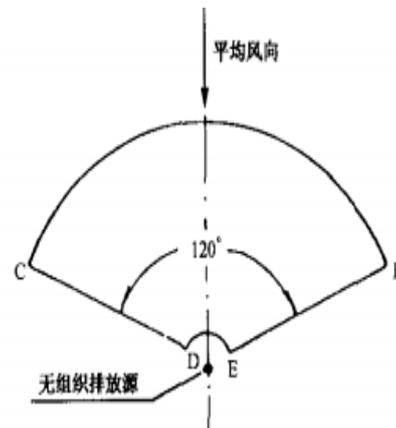


图 8 参照点的设置范围

4.5.1.3 采样装置

(1) 采样系统由颗粒物切割器，滤膜、滤膜夹和颗粒物采样器组成，或者由滤膜、滤膜夹和具有符合切割特性要求的采样器组成，仪器要求参照《环境空气 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的测定 重量法》(HJ 618—2011)。

(2) 根据监测目的选择玻璃纤维滤膜、石英滤膜等无机滤膜供有机组分分析，聚四氟乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、混合纤维等有机滤膜供无机组分分析。所用滤膜对 0.3 μm 标准粒子的截留效率不低于 99.7%。

4.5.1.4 采样步骤

(1) 采样前准备

①人员准备：具有野外、工况调查经验且掌握环境空气采样技术规程的技术人员组成采样组，采样前组织学习有关技术文件，了解监测技术规范。

②需要收集的主要资料有：采样区域气候资料（风向、风速、温度和降水）；采样区域的交通图、土壤图、地质图、地形图；采样地点环境空气的历史资料和相应法律法规等。

③现场调查：现场勘查，将调查得到的信息进行整理和利用，丰富采样工作图的内容并确认采样当天是否有生物质燃烧条件；

④采样器具准备：采样前需校准采样器流量和处理滤膜，参照《环境空气 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的测定 重量法》（HJ 618—2011）准备工具和器材。

⑤文具类：样品标签、采样记录表、签字笔、资料夹等。

⑥安全防护用品：工作服、安全帽、药品箱等。

⑦采样车辆等。

(2) 采样步骤

采用间断采样，采样步骤参照《环境空气质量手工检测技术规范》（HJ/T 194—2005）颗粒物监测。生物质燃烧时开始采样，燃烧完毕立即停止采样。

① 采样器安放在入口距离地面高度不得低于 1.5 m，不宜在风速大于 8 m/s 的天气下进行。实验地点应在远离公路，避开障碍物，且附近无大的污染源排放点，采样时间应选择春夏之交及秋冬之交，注意错开村民做饭时间。

② 打开采样头顶盖，取出滤膜夹，用清洁干布擦掉采样头内滤膜夹及滤膜支持网表面的灰尘，将采样滤膜毛面向上，平放在滤膜支持网上。同时核查滤膜编号，放在滤膜夹上，拧紧螺丝，以不漏气为宜，安好采样头顶盖。启动采样器进行采样。记录采样流量、时间、大气温度和压力等参数。

③ 采样结束后，取下滤膜夹，用镊子轻轻夹取边缘取下样品滤膜，并检查滤膜是否有破损或边缘轮廓不清晰的现象。若有，则作废，重新采样。而后将滤膜采样面向里对折两次放入样品盒或纸袋，并做好采样记录。

4.5.1.5 注意事项

① 采样器每次使用前需进行流量校准。校准方法按《环境空气 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的测定 重量法》（HJ 618—2011）附录 A 执行。

② 滤膜使用前均需进行检查，不得有针孔或任何缺陷。滤膜称量时要消除静电的影响。

③ 取清洁滤膜若干张，在恒温恒湿箱，按平衡条件平衡 24h，称重。参照《环境空气 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的测定 重量法 HJ 618》的要求检查该批样品滤膜是否称量合格。

④ 经常检查采样头是否漏气。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，如出现界限模糊时，则表明应更换滤膜密封垫。

- ⑤ 对电机有电刷的采样器，应尽可能在电机由于电刷原因停止工作前更换电刷，以免使采样失败。更换时间视以往情况确定。更换电刷后要重新校准流量。新更换电刷的采样器应在负载条件下运转 1h，待电刷与转子的整流子良好接触后，再进行流量校准。
- ⑥ 采样时应避免其它污染源排放的干扰，附近应无大的点源，远离公路，同时错开居民做饭时段。
- ⑦ 生物质燃烧时，风速不能过大或过小，风向稳定。为确定采样点的位置和采样高度，应进行燃烧预实验。
- ⑧ 采样时间应保证滤膜上的颗粒物负载量充足，采样至燃烧完毕后滤膜表面颜色变化仍太小的，样品无效。
- ⑨ 采样过程中保存完整的采样记录。

4.5.2 餐饮油烟尘采样

餐饮油烟尘指食物烹饪、加工过程中挥发的油脂、有机质及其加热分解的产物等颗粒物，包括餐饮企业厨房、居民厨房等产生的餐饮尘。餐饮油烟尘采样方法主要有抽取式分级采样法和无组织采样法。

4.5.2.1 抽取式分级采样法

(1) 适用范围

本方法建议适用于安装有除尘设施的餐饮源有组织排放废气中颗粒物样品的采集。

(2) 方法原理

等速抽取餐饮源排气中颗粒态物质，经过一定停留时间使颗粒物老化，而后通过 $PM_{10}/PM_{2.5}$ 切割器分离，分四通道使用滤膜采集 $PM_{10}/PM_{2.5}$ 样品。采集到的滤膜回实验室后进行称重及相应的化学成分分析。

(3) 源采样位置和采样点

参考“4.2.1.2”布点。当排气管截面积小于 $0.5 m^2$ 时，只测一个点，取动压中位值处；超过上述截面积时，则根据 GB 16157 中相应规定取点。

(4) 采样系统和装置

采样系统示意图如下所示，该图描述了本方法的核心构件，未包括实际采样时需要用到的干湿球法湿度测量装置及毕托管、标态采样流量计量等辅助装置。

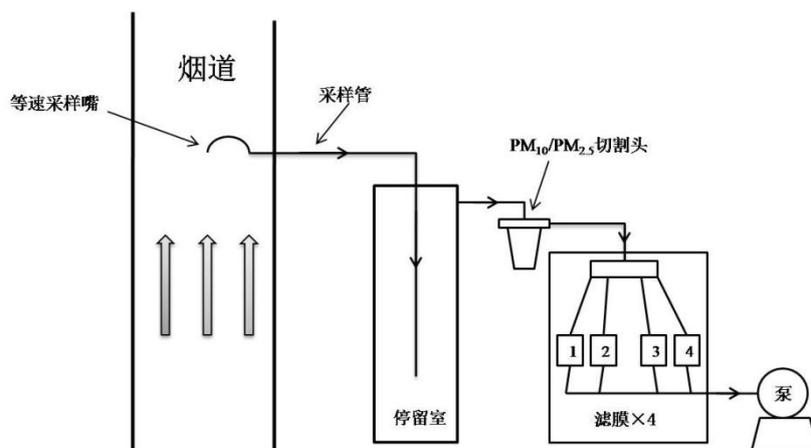


图 9 抽取式分级采样系统示意图

(5) 采样步骤

- 1) 滤膜称重及灼烧（石英滤膜应放置于马弗炉中于 500℃ 下灼烧，去除其中的杂质）。
- 2) 系统气密性检查。
- 3) 加热用于湿度测量的全加热采样管，根据干、湿球温度和湿球负压计算烟气湿度。
- 4) 测量烟气温度、大气压和排气筒直径。
- 5) 测量烟气动、静压，预测流速。
- 6) 计算烟气含湿量、烟气密度、烟气流速、等速采样流量及颗粒物切割流量确定采样嘴直径。
- 7) 安装采样嘴及滤膜。
- 8) 将采样管放入烟道内，封闭采样孔。
- 9) 设置采样时间及采样流量，开动采样泵采样。采样时间的设定应使滤膜采集样品量满足后续称重、组分分析等样品量要求。
- 10) 记录采样期前后累积体积、滤膜编号、采样流量、表头负压、温度及采样时间。同时应记录采样对象工况负荷、燃料类型、耗量、空气污染控制设施及运行状况等信息。
- 11) 采样结束后取出采样滤膜，立即放入便携式冰箱内冷冻保存。

(6) 采样注意事项

- 1) 应使用竹制镊子进行滤膜安装、移除，防止污染。
- 2) 本方法适用于除尘设施后的样品采集（颗粒物浓度小于 2 mg/m³），采样过程中应保证餐饮除尘设施工作正常。
- 3) 采样气体在停留室内停留时间应在 10 s 以上，以给颗粒物提供足够的老化时间。
- 4) 当烟道截面积较大须多点采样时，更换采样点后应根据该点流速及切割器工作流量重新选择采样嘴，以实现等速采样。
- 5) 测试期间，测试对象工况应稳定、污染物控制设施应运行正常。
- 6) 采集不少于 3 组样品，每组样品包含四个通道滤膜。

4.5.2.3 餐饮无组织源采样法

(1) 适用范围

本方法建议适用于火锅店、烧烤店以及其他排烟灶头没有经过油烟净化设施净化排放的无组织排放源颗粒物采样。

(2) 布点方法

由于空间有限、排放源众多、分布零散的关系，火锅、烧烤店内等无组织排放源采样布点参考《室内空气质量标准》（GB/T18883—2002）要求采集：

采样点的数量根据监测室内面积大小和现场情况而确定，以能正确反映场地内颗粒物水平，在对角线上或梅花式均匀分布。

采样点应避开通风口，离墙壁距离应大于 0.5 m。

采样高度距离地面高度不得低于 1.5 m，采样点应避开障碍物。

(3) 采样装置（同 4.5.1.3）

(4) 采样步骤

1) 采样前准备

- ① 人员准备：具有野外、工况调查经验且掌握环境空气采样技术规程及大气污染物无组织排放监测技术的技术人员组成采样组，采样前组织学习有关技术文件，了解监测技术规范。
- ② 资料收集：采样区域的交通图、地形图、餐馆建筑设计图等资料，供采样工作图和标注采样点位用；采样地点环境空气的历史资料和相应法律法规；包括采样区域气候资料（风向、风速、温度和降水）等。
- ③ 现场调查：现场勘查，将调查得到的信息进行整理和利用，丰富采样工作图的内容。
- ④ 采样器具准备：无组织排放源采样前需校准采样器流量和处理滤膜，参照《环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法》（HJ 618—2011）准备工具和器材。
- ⑤ 文具类：样品标签、采样记录表、签字笔、资料夹等。
- ⑥ 安全防护用品：工作服、安全帽、药品箱等。
- ⑦ 采样用车辆等。

2) 采样步骤

采样时间基本与餐馆营业高峰期保持一致，避免非餐饮排放颗粒物的干扰。中午和晚上两次采样，每次采样 2 h。采样步骤参照《环境空气质量手工检测技术规范》（HJ/T 194—2005）颗粒物监测。

- ① 打开采样头顶盖，取出滤膜夹，用清洁干布擦掉采样头内滤膜夹及滤膜支持网表面的灰尘，将采样滤膜毛面向上，平放在滤膜支持网上。同时核查滤膜编号，放在滤膜夹上，拧紧螺丝，以不漏气为宜，安好采样头顶盖。启动采样器进行采样。记录采样流量、时间、温度和压力等参数。
- ② 采样结束后，取下滤膜夹，用镊子轻轻夹取边缘取下样品滤膜，并检查滤膜是否有破损或边缘轮廓不清晰的现象。若有，则作废，重新采样。而后将滤膜采样面向里对折两次放入样品盒或纸袋，并做好采样记录。

(5) 注意事项

- ① 采样器每次使用前需进行流量校准。校准方法按《环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法》（HJ 618—2011）附录 A 执行。
- ② 滤膜使用前均需进行检查，不得有针孔或任何缺陷。滤膜称量时要消除静电的影响。
- ③ 取清洁滤膜若干张，在恒温恒湿箱，按平衡条件平衡 24h，称重。参照《环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法》（HJ 618—2011）的要求检查该批样品滤膜是否称量合格。
- ④ 要经常检查采样头是否漏气。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，如出现界限模糊时，则表明应更换滤膜密封垫。
- ⑤ 对电机有电刷的采样器，应尽可能在电机由于电刷原因停止工作前更换电刷，以免使采样失败。更换时间视以往情况确定。更换电刷后要重新校准流量。新更换电刷的采样器应在负载条件下运转 1h，待电刷与转子的整流子良好接触后，再进行流量校准。

- ⑥ 采样时间应保证滤膜上的颗粒物负载量充足，当 PM_{10} 或 $PM_{2.5}$ 含量很低时，采样时间不能过短。
- ⑦ 采样过程中保存完整的采样记录。

4.5.3 海盐粒子采样

4.5.3.1 适用范围

本方法建议用于沿海地区空气中海盐粒子的采样。

4.5.3.2 布点方法

采样点一般设在海上（有稳定电源的海岛）或者是近海岸地区。样品要在夜间且风吹向内陆时采集，以避免白天城市中的排放源（如尾气尘、煤烟尘等）的影响。

4.5.3.3 采样装置

可参考“4.5.1.3”。

4.5.3.4 采样方法

海盐粒子直接采样法与环境大气颗粒物采样方式相同，采样步骤可参照《环境空气颗粒物($PM_{2.5}$)手工监测方法(重量法)技术规范》(HJ 656—2013)和《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 93—2013)。

4.5.3.5 注意事项

参考“4.3.1.6”。

4.6 二次颗粒物前体物采样

二次颗粒物前体物主要包括硫氧化物、氮氧化物、氨和挥发性有机物等气态污染物，主要由固定源、流动源和无组织源排放，其采样方法可分别参考《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397—2007)、《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157—1996)、《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55—2000)、《空气和废气监测分析方法 第四版》(增补版)进行。

5、受体样品采集

5.1 点位布设原则

环境受体样品监测点位应当位于城市的建成区内，且点位数量应根据研究的目的、城市功能区的划分、人口密度、环境敏感程度以及经费等方面综合考虑来确定。采样布点应首选国家环境空气监测点。

5.2 采样仪器和滤膜选择

5.2.1 环境受体样品采样器由切割器、滤膜夹、流量测量及控制部件、抽气泵等组成。应根据研究需要选择采样仪器开展对颗粒物的质量浓度、离子、元素、有机碳和元素碳等的监测，采样仪器的选择及性能要求可参见《环境空气颗粒物 ($PM_{2.5}$) 手工监测方法 (重量法) 技术规范》(HJ 656—2013) 的要求及规定。

5.2.2 滤膜的选择应根据滤膜本身特性和分析的化学组分的需要来确定。总体应遵循分析无机元素采用有机滤膜（聚四氟乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、混合纤维等有机滤膜），分析碳组分和有机物采用石英滤膜，分

析水溶性离子采用聚四氟乙烯或石英滤膜等；此外，要求以上所有滤膜对 0.3 μm 标准粒子的截留效率均不低于 99.7%。

5.3 采样时间和周期

5.3.1 每次受体样品的采样时间应不少于 20 h。否则，该日均值无效。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。

5.3.2 受体样品采样时间与频次依据颗粒物浓度、排放源的季节性变化特征及气象因素确定，典型污染过程加密采样频次。样品的采集数量应符合受体模型的要求。

5.4 采样前准备

5.4.1 应对采样仪器的切割器进行清洗，并对采样器的环境温度、大气压力、气密性、采样流量等进行检查和校准，检查频率和方法详见《环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范》(HJ 656—2013)。

5.4.2 采样前应将空滤膜进行平衡、称量，具体要求详见《环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范》(HJ 656—2013)。

5.4.3 滤膜的检查应包括边缘平整、厚薄均匀、无毛刺，无污染，不得有针孔或任何破损，将滤膜放入滤膜保存盒中备用。

5.4.4 用于分析 OC/EC 及其它有机物的石英膜需在高温灼烧，具体步骤为将石英膜放入事先折好的铝箔袋中，将装有石英膜的铝箔袋敞口放到马弗炉中，在 450℃ 条件下保持 4 h，烧好后关掉马弗炉电源，将炉门打开一小缝，待石英膜自然冷却后再取出，取出后将铝箔袋的口封好。

5.5 样品采集

5.5.1 样品采集时，需考虑采样器的安装合理性、多台采样器平行采样的间距等要求安放采样器，具体详见《环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范》(HJ 656—2013)。

5.5.2 采样时，采样人员佩戴乙烯基等实验室专用手套，将已编号、称量的滤膜用非锯齿状镊子放入洁净的滤膜夹内，滤膜毛面应朝向进气方向。将滤膜牢固压紧。

5.5.2 将滤膜夹正确放入采样器中，设置采样时间等参数，启动采样器采样。

5.5.3 采样结束后，用镊子取出滤膜，放入滤膜保存盒中，记录采样体积等信息。

5.6 采样注意事项

5.6.1 一般情况下，大气环境样品采集的点位可选择城市代表性强、人口密集度较高的区域设立一点位，并结合受体模型需要开展监测分析；若条件允许，可考虑在城市不同功能区开展多点位的监测分析。

5.6.2 在利用手工仪器进行采样时，必须确保所采用多通道仪器的不同通道或不同仪器的平行性进行比对。

5.6.3 在实际采样及分析过程中发现，由于聚四氟乙烯(Teflon)滤膜本底更低，建议选择 Teflon 滤膜来对颗粒物离子组分进行分析。

5.6.4 滤膜的编号不能直接标记在滤膜上，可直接使用带编号的滤膜或者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。

5.6.5 若在具体样品的采集时应满足采样及样品分析检出限要求，同时应避免滤膜负荷过载，若于污染较重时应将单个样品的采样时间缩短。

5.6.6 某城市区域所有点位的采样仪器应尽量选用同一厂家同一型号的仪器设备，以确保结果的可比性。

5.6.7 所选用的滤膜建议在采样之前分别随即抽取 3 张，进行空白实验，确保所选用的滤膜的待测物空白浓度均在检出限以下。

5.6.8 未使用过的样品应存放在避光阴凉干燥的环境中，注意密封保存，防止吸附污染。

5.6.9 用于保存 OC/EC 的特制滤膜盒的盒内铝箔也需在 450℃ 烧 4h，且为避免镊子直接接触石英膜，滤膜准备过程中使用的镊子需用以上铝箔包好镊子尖头与膜接触的部分。

5.6.10 采样时，采样器的排气应不对颗粒物采样产生影响。

5.6.11 采样过程中，应配置空白滤膜对采样过程进行质量控制，详见《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）手工监测方法（重量法）技术规范》（HJ 656—2013）；同时应根据源解析模型需要，定期进行平行采样，以评估采样的不确定性。

6、样品管理

6.1 样品标识

每个样品应当进行标识，标示应至少包括点位名称、采样日期、滤膜材质等信息。

6.2 样品保存

样品采集完成后，应用镊子取出滤膜并放于专用滤膜盒内，且放置在 4℃ 条件下密封冷藏保存。其中分析 OC/EC 的滤膜需置于特制滤膜盒（盒内需放一层铝箔覆盖）中密封冷藏保存。

6.3 样品运输

若样品需要运输，应将样品和冰盒（事先应冷冻 24 h 以上）一起放入冷藏箱中，确保运输过程中样品性质稳定。

6.4 样品交接

样品的接收、核查和发放各环节应受控。样品交接记录、样品标签及其包装应完整。若发现样品有异常或处于损坏状态，应如实记录。

7、样品分析

7.1 方法选择原则

7.1.1 各地根据污染源颗粒物组分特征，结合当地监测的实际条件，科学选择适合实际的项目和方法。

7.1.2 优先推荐使用国家标准方法或《空气和废气的监测方法》（第四版增补版），其次其他国家的标准分析方法及 ISO 等国际标准方法，对于目前没有标准方法的，提供较成熟的文献方法供参考使用。

7.1.3 在源解析过程中，源和受体的样品分析方法尽量保持一致。

7.1.4 无论是标准方法还是文献方法，在使用时均需要考察分析方法的性能和适用性，然后才用于源解析监测分析。

7.2 颗粒物质量浓度分析

7.2.1 手工监测方法（重量法）

（1）适用范围

本方法规定了测定环境空气中 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的重量法，适用于环境空气中 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 浓度的手工测定。本方法的检出限为 0.010 mg/m^3 （以感量 0.1 mg 分析天平，样品负载量为 1.0 mg ，采集 108 m^3 空气样品计）。

（2）方法原理

分别通过具有一定切割特性的采样器，以恒速抽取定量体积空气，使环境空气中 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 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采样体积，计算出 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 浓度。

（3）仪器和设备

1) 分析天平：感量 0.1 mg 或 0.01 mg 。

2) 恒温恒湿箱（室）：箱（室）内空气温度在 $(15\sim30)^\circ\text{C}$ 任意一点，控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。箱（室）内空气相对湿度应控制在 $(50\pm 5)\%$ 。恒温恒湿箱（室）可连续工作。

3) 干燥器：内盛变色硅胶。

（4）分析步骤

将滤膜放在恒温恒湿箱（室）中平衡至少 24 h 后称量，平衡条件为：温度取 $15^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ 中任何一点，相对湿度控制在 $45\%\sim 55\%$ 范围内，记录平衡温度与湿度。在上述平衡条件下，用感量为 0.1 mg 或 0.01 mg 的分析天平称量滤膜，记录滤膜重量。同一滤膜在恒温恒湿箱（室）中相同条件下再平衡 1 h 后称重。对于 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 颗粒物样品滤膜，两次重量之差分别小于 0.4 mg 或 0.04 mg 为满足恒重要求。

（5）结果计算与表示

$PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 质量浓度按下式计算：

$$\rho = \frac{w_2 - w_1}{V} \times 1000$$

式中： ρ —— PM_{10} 或 $PM_{2.5}$ 质量浓度， mg/m^3

w_2 ——采样后滤膜的重量， g ；

w_1 ——空白滤膜的重量， g ；

V ——已换算成标准状态（ 101.325 kPa , 273 K ）下的采样体积， m^3 。

计算结果保留 3 位有效数字。小数点后数字可保留到第 3 位。

(6) 注意事项

- 1) 取清洁滤膜若干张，在恒温恒湿箱（室），按平衡条件平衡 24 h，称重。每张滤膜非连续称量 10 次以上，求每张滤膜的平均值为该张滤膜的原始质量。以上述滤膜作为“标准滤膜”。每次称滤膜的同时，称量两张“标准滤膜”。若标准滤膜称出的重量在原始质量 ± 5 mg（大流量）， ± 0.5 mg（中流量和小流量）范围内，则认为该批样品滤膜称量合格，数据可用。否则应检查称量条件是否符合要求并重新称量该批样品滤膜。
- 2) 对于感量为 0.1 mg 和 0.01 mg 的分析天平，滤膜上颗粒物负载量应分别大于 1 mg 和 0.1 mg，以减少称量误差。
- 3) 采样前后，滤膜称量应使用同一台分析天平。

7.3 颗粒物化学组分分析

7.3.1 元素分析方法

7.3.1.1 铅等 24 种元素的电感耦合等离子体质谱法

(1) 适用范围

本方法适用于环境空气、无组织排放和污染源废气颗粒物中的锑(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)，银(Ag)，铊(Tl)，钍(Th)，铀(U)，钒(V)，锌(Zn)，铋(Bi)，锶(Sr)，锡(Sn)，锂(Li)等 24 种元素的测定。

(2) 方法原理

使用滤膜采集环境空气中颗粒物，滤筒或滤膜采集污染源废气中颗粒物，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。

(3) 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，比电阻 ≥ 18 M Ω ·cm。

使用的试剂和材料详见《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）。

(4) 仪器

本方法涉及到的仪器及要求详见《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）。

(5) 步骤

1) 样品的保存和取用

滤膜样品的保存同受体环境样品的保存方法一致；滤筒样品采集后将封口向内折叠，竖直放回原采样套筒中密闭保存。

用来分析元素的样品最长保存期限为 180 天。

2) 微波/电热板消解

取适量滤膜样品，然后用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐/Teflon 烧杯中，加入适量硝酸-盐酸混合液，使

滤膜浸没其中，然后消解；消解过程详见《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）。

3) 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进行质量校正和分辨率校验。质谱仪调谐溶液必须测定至少 4 次，以确认所测定的调谐溶液中所含元素信号强度的相对标准偏差≤5%。必须针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 amu 以上，则必须依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 5%波峰高度时的宽度约为 1 amu。

4) 校准曲线的绘制

在分析颗粒物元素时，不同颗粒物浓度水平含有的元素浓度不同，仪器需在不同的浓度点位绘制校准曲线，绘制步骤详见《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）。

5) 样品测定

每个样品测定前，先用洗涤空白溶液冲洗系统直到信号降至最低（通常约 30 秒），待分析信号稳定后（通常约 30 秒）才可开始测定样品。样品测定时应加入内标标准品溶液。若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围，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，并且减少各种同重多原子离子干扰。此外，当试样溶液中含有盐酸时，会存在多原子离子的干扰，可通过校正方程进行校正，校正方法见《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）。

6) 空白/平行样分析

用超纯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。

应尽可能抽取（10~20）%的样品进行平行样测定，平行样测定值的差值应小于各元素对应的重复性限值。

（6） 结果计算与表示

1) 结果计算

颗粒物中金属元素的浓度按下式计算：

$$\rho_m = (\rho \times V \times 10^{-3} \times n - F_m) / V_{std}$$

式中： ρ_m —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， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V —样品消解后的试样体积， mL ；

n —滤纸切割的份数。若为小张圆滤膜或滤筒，消解时取整张，则 $n=1$ ；若为大张滤膜，消解时取八分之一，则 $n=8$ ；

F_m —空白滤膜（滤筒）的平均金属含量， μg 。对大批量滤膜（滤筒），可任意选择 20~30 张进行测定以计算平均浓度；而小批量滤膜（滤筒），可选择较少数量（5%）进行测定

V_{std} —标准状态下（273 K，101.325 kPa）采样体积， m^3 。对污染源废气样品， V_{std} 为标准状态下干烟气的采样体积， m^3 。

2) 结果表示

最终结果保留三位有效数字。

(7) 注意事项

- ① 考虑到受体模型对输入数据不确定性的要求，需对元素采样及分析过程的不确定性进行评估，建议对采样的空白样品或平行样品（每个采样阶段采集 3 个以上的平行样）选取部分样品进行元素分析。
- ② 仪器检出限建议根据受体模型的需要，定期进行更新和校正。
- ③ 铊、砷、铅、镍等金属元素有毒性，实验过程中做好安全防护工作。

7.3.1.2 铅等 24 种元素的电感耦合等离子体原子发射光谱法

(1) 适用范围

本方法规定了环境空气、无组织排放和固定源废气颗粒物中铝(Al)、硼(B)、钡(Ba)、铍(Be)、钙(Ca)、镉(Cd)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、铁(Fe)、钾(K)、锂(Li)、镁(Mg)、锰(Mn)、钼(Mo)、钠(Na)、镍(Ni)、磷(P)、铅(Pb)、硅(Si)、锶(Sr)、钛(Ti)、钒(V)、锌(Zn) 等 24 种元素的测定。

本方法采用等离子体发射光谱法（ICP-AES）可同时测定上述多种元素。本方法测定元素的检出限：滤膜为 0.002~0.022 mg/m^3 ，滤筒为 0.001~0.011 mg/m^3 。

(2) 方法原理

电感耦合等离子体原子发射光谱法（以下简称 ICP-AES）可测定溶液中的金属和非金属元素。本方法用于测定环境空气颗粒物中无机组分时，先用玻璃纤维、聚丙烯、过氯乙烯、石英等材质滤膜或滤筒时采集颗粒物样品，样品经酸消解等预处理后进行测定。将经酸消解处理的样品溶液直接雾化引入电感耦合等离子体炬中，分析物在高温等离子体炬中激发并发射出元素的特征谱线，根据谱线的强度，确定待测样品中元素的浓度。

(3) 干扰及消除

- ① 电感耦合等离子体发射光谱法干扰包括光谱干扰和非光谱干扰，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。实际分析中两类干扰很难截然分开。
- ② 选择合适的分析波长避免谱线重叠干扰，采用背景扣除法、干扰系数校正等校正光谱干扰，通过稀释可扣除物理干扰等，基体匹配法或标准加入法等消除化学干扰等。总之，优化实验条件、选择最佳工作参数等均可消除非光谱干扰，实际分析中，根据待测样品溶液的基体状况选择最佳的去干扰方法。

(4) 试剂

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 1h。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 双氧水 (H_2O_2), 约 30%。
- ④ 1+1 硝酸溶液, 用 5.1 配制。
- ⑤ 硝酸-盐酸混合溶液: 于约 500 mL 试剂水中加入 55.5 mL 硝酸 (5.1) 及 167.5 mL (5.2) 盐酸, 再用试剂水稀释至 1 L。
- ⑥ 氩气, 钢瓶气, 纯度不低于 99.9%。
- ⑦ 单元素标准贮备液: Al、B、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、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。
- ⑧ 单元素标准使用液: 分取上述单元素标准贮备液稀释配制。稀释时补加一定量的酸。
- ⑨ 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。

(5) 仪器和设备

- ① 电感耦合等离子体发射光谱仪
- ② 微波消解装置
- ③ 电热板 (温度可调)
- ④ 石英滤膜、滤筒; 聚丙烯或过氯乙烯滤膜、滤筒; 玻璃纤维滤膜、滤筒

(6) 分析步骤

1) 样品处理

① 电热板消解-盐酸硝酸体系

取适量滤膜或滤筒样品 (大张滤膜可取 1/8, 小张圆滤膜取整张, 滤筒取整个), 用陶瓷剪刀剪成小块置于 Teflon 烧杯中, 加入 10.0 mL 硝酸-盐酸混合溶液, 使滤膜 (筒) 浸没其中, 盖上表面皿, 在 100℃ 加热回流 2.0 h, 然后冷却。以试剂水淋洗烧杯内壁, 加入约 10 mL 试剂水, 静置 0.5 h 进行浸提, 过滤, 定容至 25 mL 或 50.0 mL, 待测。

② 电热板消解-硝酸高氯酸消解体系

将适量样品滤膜或滤筒剪碎放入 100 mL-250 mL 锥形瓶中, 加入 20 mL HNO_3 , 5 mL HClO_4 , 盖上小漏斗, 放置过夜。于电热板上加热溶解, 保持微沸至冒白烟时, 取下小漏斗, 待蒸至近干取下冷却。加入 5 mL 1+1 HNO_3 , 水冲洗小漏斗及瓶壁, 再放到电热板上, 保持微沸 10 min。用定量滤纸过滤后移入 25 mL-50 mL 容量瓶中, 定容后移至聚乙烯塑料瓶中, 待测。

注: 玻璃纤维滤膜或滤筒铅含量较高, 使用前可先用 (1+1) 硝酸溶液浸泡处理, 烘干后使用。

2) 仪器分析参数:

不同型号的仪器最佳测试条件不同，可根据仪器使用说明书进行选择。下列条件为参考分析条件：观察方式有自动、水平、垂直等模式选择；发射功率为1150 W左右；辅助气流量为1.0 L/min左右；雾化器压力0.14 Mpa。

(7) 结果计算

1) 结果计算

颗粒物中金属元素的浓度按下式计算：

$$\rho' = (\rho - \rho_0) \times V_s \times n / V_{std}$$

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 ；

V_s —样品消解后的试样体积， mL ；

n —滤膜（筒）切割的份数（或采样滤膜负载有颗粒物的面积与消解时截取的面积之比）。

ρ_0 —与消解时截取颗粒物样品同样面积空白滤膜（滤筒）的平均金属含量， mg/L 。

V_{std} —标准状态下（273 K，101.325 kPa）采样体积， m^3 。

2) 结果表示

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。

(8) 精密度和准确度

实验室内模拟不同浓度混合样品分析，实验室内相对偏差为0.058%~10.42%。分析了两个标准样品（微孔滤膜，硝酸-过氧化氢消解），分析了镉、铅、锌和锰，其标准相对偏差为0.43%~5.36%。

(9) 注意事项

- ① 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。
- ② 如样品基体有变化，分析其中元素时，对新的分析技术要做比对试验，如与原子吸收方法做比对等。
- ③ 每批试样分析至少带一个实验室空白、方法空白。
- ④ 在进行样品分析时，每分析10个样品（少于10个，完成样品分析后）需分析一个校准样品以检查校准曲线，如果得到的浓度超过标准值的 $\pm 10\%$ ，则需找出问题并纠正后，重置校准曲线，再进行分析。
- ⑤ 每半年至少要做一次仪器谱线的校对以及元素间干扰系数的测定，或环境条件有大的变化，要做仪器谱线的校正。

7.3.1.3 铅等24种元素的X射线荧光光谱法

(1) 适用范围

本方法适用于大气颗粒物中原子序数（11）钠元素至（92）铀元素的测定，其中准确定量测定钠(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。

(2) 方法原理

X-射线荧光光谱分析是样品元素受到高能辐射激发，即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，即能量色散和波长色散光谱仪。

(3) 试剂和材料

X 荧光光谱仪专用薄膜标准样品。

(4) 仪器及参数

波长色散型X荧光光谱仪。

(5) 样品制备

用直径为47 mm 的专用圆口刀裁剪颗粒物样品滤膜或直接购买滤膜产品。

采样滤膜应首选微孔滤膜（醋酸乙酯纤维）和Nuclepore 膜。实验中发现，Teflon 膜在测试过程中出现破裂，这直接影响到样品的测定结果。

(6) 测定步骤

1) 大气颗粒物样品各元素测试条件

各元素对应于最大计数的色散角是值得重视的测试参数之一。应定期通过对标样的定性扫描，检查此参数的变化，特别是Al、Si的色散角。日常分析中，应经常测量标样的X-射线强度值，如有明显变化，则需检查元素的色散角。

2) 定量分析方法

定量分析用标准直接使用购买的元素标准薄膜。限于元素标样的数目，定量分析时用到的校准工作曲线采用五点或四点法，一点为Nuclepore膜空白，另四点为各元素标准薄膜。定量分析结果应同时给出不确定度，一般用多次测定值平均值的标准偏差表示。不确定度由下列因素的误差传递决定：1) 标准样品校正的不准确性（±5%）；2) 仪器的长期稳定性（±5%）；3) 特征峰及背景计数误差；4) 样品基体吸收系数校正误差；5) 重叠峰校正误差；6) 采样器流速误差等。考虑到上述因素，XRF 测试精度一般为±10%。含量高的元素相对标准误差低，含量低的元素相对标准误差高。如果样品测试次数仅为一次，其不确定度的计算可根据方法积累的数据估算。

3) 检测下限通过测试空白样的标准偏差，经元素的校正曲线计算而得。本方法测得的检测下限0.0016~0.024 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 之间。

(7) 结果计算

$$X(\mu\text{g}/\text{cm}^2)=I_x/I_s$$

X—被测元素浓度

I_x —样品净强度

I_s —标准净强度

(8) 质量控制

为保证测试结果的准确性，应考虑选用下列质量控制措施：

- 1) 仪器的性能指标要达到国家质量技术监督总局标准：《波长色散X-射线荧光光谱仪检定规程》（JJG 810—93）。仪器性能指标一年应全面检查一次。
- 2) 有代表性的元素，如Al、Pb、Si、Cu、Zn、Fe，其标样的X-射线强度在样品测量前（或测量后）复核测定一次。其相对变化应不大于10%。每次测定结果记入仪器技术档案，备查。此值可用于测定结果的不确定度的计算。
- 3) 对混合标样（STG2、SQ1N、SQ2N、SQ3N、含Al,Fe,Pb,Cu,Zn,Mn,Sr等）的测定在样品测量前进行，测定值与标准值的相对变化应小于15%。
- 4) 积极创造条件，制作合适滤膜样品进行无机元素测试比对活动，其测试结果与其他实验手段的结果进行比较。这些样品可同时与石墨炉原子吸收光谱仪（GF-AAS）、等离子体发射光谱仪（ICP-AES）和等离子质谱仪（ICP-MS）测定结果进行比较。

7.3.1.4 汞等5种元素的原子荧光分光光度法

(1) 适用范围

适用于大气颗粒物中Hg、As、Se、Bi、Sb的测定。

(2) 方法原理

将采集颗粒物的玻璃（或石英）纤维滤膜/筒，进行微波消解或电热板消解，利用原子荧光分光光度法或冷原子吸收分光光度法测定。

(3) 样品提取

微波消解或电热板消解是颗粒物中元素前处理的常见方法。具体条件可参考《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》。由于在消解过程中Hg、As会挥发损失，建议使用密封的消解管/罐。

(4) 仪器分析

Hg、As、Se、Bi、Sb同时分析的方法可参考《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》（HJ 680—2013）。Hg可单独使用冷原子荧光分光光度法或冷原子吸收分光光度法测定，分析方法可参考《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）。

(5) 注意事项

- 1) 每批样品至少测定2个全程空白，空白样品需使用和样品完全一致的消解程序，测定结果应低于方法测定下限。
- 2) 根据批量大小，每批样品需测定1~2个含目标元素的标准物质，测定结果必须在可以控制的范围内。
- 3) 在每批次（小于10个）或每10个样品中，应至少做10%样品的重复消解。
- 4) 若样品消解过程产生压力过大造成泄压而破坏其密闭系统，则此样品数据不应采用。

5) 本标准规定校准曲线的相关系数应不小于 0.999。

7.3.2 水溶性离子分析方法

7.3.2.1 NO₃⁻等 4 种阴离子的离子色谱法

(1) 适用范围

本方法适用于固定源、无组织排放源以及环境空气中采集的颗粒物中 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻分析，本方法的适宜浓度范围和最低检出浓度依仪器的不同灵敏度档而定。

(2) 方法原理

通过加入一定量的二次去离子超声萃取，将水溶性阴离子从颗粒物转移至水中，过滤后进入离子色谱仪分析。离子色谱法测定阴离子是利用离子交换原理进行分离。由抑制器抑制淋洗液，扣除背景电导，然后利用电导检测器进行测定。根据混合标准溶液中各阴离子出峰的保留时间以及峰高（或峰面积）可定性和定量样品中的 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻。

(3) 干扰及消除

任何与待测阴离子保留时间相同的物质均干扰测定。淋洗位置相近的离子浓度相差太大，不能准确测定。采用适当稀释或加入标准等方法可以达到定量的目的。高浓度的有机酸对测定有干扰。水能形成负峰或使峰高降低或倾斜，在 F 和 Cl 间经常出现，采用淋洗液配制标准和稀释样品可以消除水负峰的干扰。

(4) 试剂

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) 标准溶液：F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻标准溶液

(5) 仪器

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

5) 0.45 μm 微孔滤膜过滤器

(6) 分析步骤

1) 色谱条件

不同型号的仪器，可根据仪器说明书自行选定。

2) 标准曲线的制备

准确配制 4 种阴离子的至少 5 个浓度水平混合标准溶液，按样品测定步骤操作。记录相应的电导强度值，以电导强度值对阴离子的浓度绘制标准曲线，计算出标准曲线的回归方程。

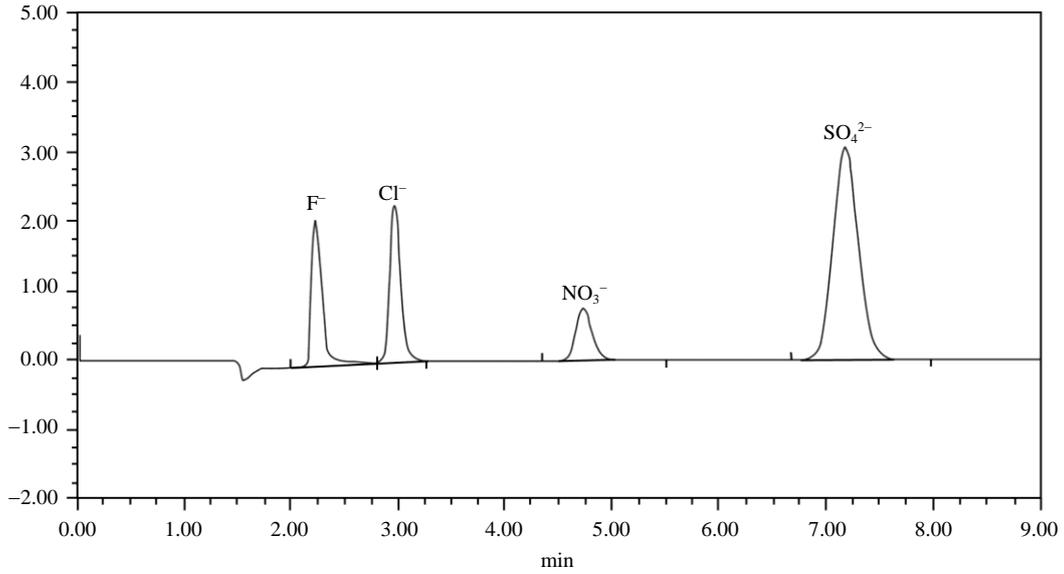


图 10 4 种阴离子标准色谱图

3) 样品的测定

将滤膜放入 20 mL 玻璃瓶里，加入 15 mL 二次去离子水，超声萃取 10 min，经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后进行色谱分析。

4) 空白试验

取同批号空白滤筒或滤膜两个，按样品处理相同步骤同时操作，制备成空白溶液，进行色谱分析。

5) 标准曲线的校准

用标准样品对标准曲线进行校准。

(7) 结果计算

按下式计算样品中阴离子的浓度：

$$\text{阴离子 } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = 15 \cdot (h - h_0 - a) / (b \cdot V_{\text{nd}})$$

式中：h：样品的峰高（或峰面积）；

h₀：空白溶液的峰高（或峰面积）；

15：样品溶液体积，mL；

V_{nd}：标准状态下采集体积，m³；

a：回归方程的斜率

b：回归方程的截距

(8) 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 μS/cm，样品需经 0.45 μm 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) 环境整个系统不要进气泡，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。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。
- 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可引入污染干扰测定，因此要特别注意防止污染。

7.3.2.2 Na^+ 等 5 种阳离子的离子色谱法

(1) 适用范围

本方法适用于固定源、无组织排放源以及环境空气中采集的颗粒物中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 分析，本方法的适宜浓度范围和最低检出浓度依仪器的不同灵敏度档而定。

(2) 方法原理

通过加入一定量的二次去离子超声萃取，将水溶性阳离子从颗粒物转移至水中，过滤后进入离子色谱仪分析。离子色谱法测定阳离子是利用离子交换原理进行分离。由抑制器抑制淋洗液，扣除背景电导，然后利用电导检测器进行测定。根据混合标准溶液中各阳离子出峰的保留时间以及峰高（或峰面积）可定性和定量样品中的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 。

(3) 试剂

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。

甲基磺酸：优级纯

标准溶液： Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 标准溶液

(4) 仪器

- 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) 超声波清洗仪
- 5) $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤器

(5) 分析步骤

1) 色谱条件

不同型号的仪器，可根据仪器说明书自行选定。

2) 标准曲线的制备

准确配制 5 种阳离子至少 5 个浓度水平的混合标准溶液，按样品测定步骤操作。记录相应的电导强度值，以电导强度值对阳离子的浓度绘制标准曲线，其中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的标准曲线为一次曲线。 NH_4^+ 的标准曲线，在浓度范围跨度大于 10 倍时，由于铵根离子存在离解平衡，其标准曲线呈二次线性关系。计

算出标准曲线的回归方程。

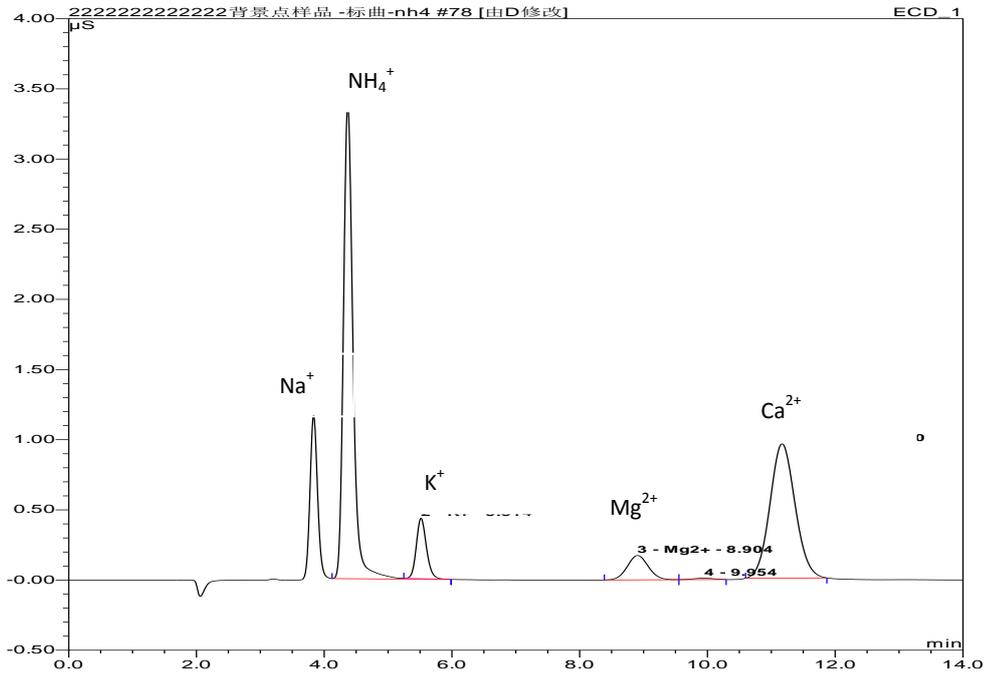


图 11 5 种阳离子标准色谱图

3) 样品的测定

将滤膜放入 20 mL 玻璃瓶里，加入 15 mL 二次去离子水，超声萃取 10 min，经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后进行色谱分析。

4) 空白试验

取同批号空白滤筒或滤膜两个，按样品处理相同步骤同时操作，制备成空白溶液，进行色谱分析。

5) 标准曲线的校准

用标准样品对标准曲线进行校准。

(6) 结果计算

按下式计算样品中阳离子的浓度

$$\text{阳离子 } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = 15 \cdot (h - h_0 - a) / (b \cdot V_{\text{nd}})$$

式中： h ：样品的峰高（或峰面积）；

h_0 ：空白溶液的峰高（或峰面积）；

15：样品溶液体积，mL；

V_{nd} ：标准状态下采集体积， m^3 ；

a ：回归方程的斜率

b ：回归方程的截距

(7) 注意事项

同 7.3.2.1 中的“注意事项”

7.3.2.3 Na⁺等 4 种阳离子的原子吸收分光光度法

(1) 适用范围

本方法适用于固定源、无组织排放源以及环境空气中采集的颗粒物中 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺分析，本方法的适宜浓度范围和最低检出浓度依仪器的不同灵敏度档而定。

(2) 方法原理

通过加入一定量的二次去离子超声萃取，将水溶性阳离子从颗粒物转移至水中，过滤后进入火焰原子吸收分光光度计分析。火焰原子吸收分光光度法是根据某元素的基态原子对该元素的特征波长辐射产生选择性吸收进行测定的分析方法。将萃取液试验喷入空气-乙炔火焰中，分别于波长 766.4 nm 处测定钾、钠的吸光度，于 422.7 nm 和 285.2 nm 处测定钙、镁的吸光度，用标准曲线法进行测定。

(3) 干扰及消除

由于钾、钠易电离，有干扰，可在试样中加入消电离剂（氯化铯和硝酸铯）消除干扰。样品若有 Al、Be、Ti 等元素存在会产生负干扰，可加入释放剂氯化镧、硝酸镧或氯化锶予以消除。

(4) 试剂

- 1) 钾、钠、钙、镁标准液
- 2) 硝酸镧溶液
- 3) 硝酸铯溶液

(5) 仪器

- 1) 原子吸收分光光度计
- 2) 钾、钠、钙、镁元素空心阴极灯

(6) 分析步骤

- 1) 样品前处理：将滤膜放入 20 mL 玻璃瓶里，加入一定体积二次去离子水，超声萃取 10 min，经 0.45 μm 微孔滤膜过滤。
- 2) 仪器条件：根据不用型号的原子吸收分光光度计说明书，选择最佳仪器参数。开机预热，待仪器稳定后，进行测量。
- 3) 钾和钠标准曲线绘制：取 10 mL 比色管，配制 10 mL 不同浓度钾和钠混合标准溶液，再加入 0.5 mL 硝酸铯溶液（10 mg/mL），摇匀。喷入空气-乙炔火焰中，测量吸光度，分别以钾、钠的吸光度对其相应的含量作图，绘制标准曲线。
- 4) 钙和镁标准曲线绘制：取 10 mL 比色管，配制 10 mL 不同浓度钙和镁混合标准溶液，再加入 0.2 mL 硝酸镧溶液（10%），摇匀。喷入空气-乙炔火焰中，测量吸光度，分别以钙、镁吸光度对其相应的含量作图，绘制标准曲线。
- 5) 样品测定：吸取一定量的萃取液于 10 mL 比色管，稀释至 10 mL，加入 0.5 mL 硝酸铯溶液（10 mg/mL）

或 0.2 mL 硝酸镧溶液（10%），摇匀，按照标准曲线的步骤测量吸光度，通过标准曲线分别测定钾和钠、钙和镁的含量。

（7） 结果计算

从标准曲线计算钾和钠、钙和镁的含量后，计算滤膜中总含量，然后除以标况的采样体积，得到环境空气颗粒物中的钾和钠、钙和镁含量。

7.3.3 碳分析方法

7.3.3.1 元素碳和有机碳的热-光透射法

（1） 适用范围

本方法适用于颗粒物中元素碳（EC）和有机碳（OC）的测定。本方法的检出限为 0.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

（2） 方法原理

用石英等滤膜采集环境空气中颗粒物，用裁膜刀切出 1.5 cm^2 的样品放入样品炉中，使用热光法 OC/EC 分析仪进行测定。当炉内通 He 时，程序升温开始，直到 850 $^{\circ}\text{C}$ ，同时吸收有机碳和分解产物进入二氧化锰氧化炉。随着碳进入到二氧化锰氧化炉，碳被定量转化为二氧化碳。在氦气流中，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。在石英炉中第一次升温结束后，炉温降到 600 $^{\circ}\text{C}$ ，载气变为 He/O₂ 的混合体。第二个升温程序开始，O₂ 把元素碳都从采样膜中氧化处理，随后进入到 CO₂ 转化炉，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 He/CH₄ 气体，对系统的二氧化锰氧化炉、甲烷转化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打在石英膜上，并透射光（或反射光）在 OC 炭化时会减弱。随着 He 切换成 He/O₂，同时温度升高，EC 会被氧化分解，激光束的透射光（或反射光）的光强会逐渐增强，当恢复到最初的透射（或反射）光强时，这一刻就认为是 OC、EC 的分割点，既：此时刻检测出的碳都认为是 OC，之后检测出的碳为 EC。

（3） 试剂和气体

- 1) 高纯氦：纯度 99.9999%。
- 2) 氦氧混合气：纯度 10% 氧气，90% 高纯氦。
- 3) 氦甲烷混合气：纯度 5% 甲烷，95% 高纯氦。
- 4) 高纯氦：纯度 99.9999%。
- 5) 空气：无碳氢化合物。
- 6) 蔗糖：分析纯。
- 7) 碳酸钠：分析纯。
- 8) 去离子水。

（4） 蔗糖的配制

将玻璃仪器放入洗液中浸泡，再用自来水和蒸馏水冲洗，放入烘干箱中烘干，除去有机物。用天平称

量所需的蔗糖 x 克，放入烧杯，用蒸馏水溶解蔗糖并移入容量瓶，定容。在检测低浓度的样品时，可以把蔗糖溶液的浓度稀释 1~10 倍；在进蔗糖标液之前，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。

(5) 仪器

- 1) 有机碳/元素碳气溶胶分析仪。
- 2) 取样切刀：可从滤膜上切取 1.5 cm^2 样品。
- 3) $10\text{ }\mu\text{L}$ 注射器。
- 4) 夹膜专用镊子。

(6) 分析步骤

- 1) 空白试验：做样品之前要先运行清洗炉子的程序，以保证仪器的空白。
- 2) 根据实际需要选择方法参数文件。
- 3) 用打孔器取 1.5 cm^2 的样品，用镊子把石英样品架从前炉中拉出一部分，去除上个样品的石英膜，放上待测样品进行分析。
- 4) 一个样品分析结束之后，要待到前炉温度降到 75°C 以下，才可以放入下一个样品，并开始分析。

(7) 数据处理

1) 配置标准蔗糖溶液

蔗糖溶液作为外标，用来测定 He/CH_4 标气及其定量管，进一步的确保试验的准确性。但是在做标准溶液时，由于仪器本身的测量会有一定误差，使得测出来的标准溶液浓度会和实际配制出来的浓度有一定的差值，因此需要人为的把测量值修改为配制溶液的浓度。

2) 结果表示

结果单位为 μg ，折算至空气中的浓度时，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。

(8) 精密度及准确度

实验室内用空白膜 5 次分析蔗糖标准样品 ($28.0\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$)，其相对标准偏差（精密度）为 0.72%，加标回收率（准确度）98.9%~100.7%之间。

7.3.4 其他标识物分析方法

除上述测定的化学组分外，为进一步提高源解析结果的精准度，可在有条件的情况下，针对特征源开展部分示踪组分的测定，如测定餐饮源中的胆固醇、生物质燃烧源中的左旋葡聚糖、石油排放源中的正构烷等。但该部分化合物的含量一般较低，测定方法复杂、难度较大，各地可根据自身的分析技术能力以及源解析模型的需要，选择性地开展该部分化合物的测定。

7.3.4.1 多环芳烃分析方法

(1) 适用范围

本方法适用于环境空气、固定源排气和无组织排放空气颗粒物中 16 种多环芳烃的测定。16 种多环芳烃

包括萘、蒽、芘、苝、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]花和茚[1,2,3-cd]芘。

(2) 方法原理

将采集颗粒物的玻璃（或石英）纤维滤膜/筒，进行超声萃取或者索式提取，提取液经过浓缩、硅胶柱或弗罗里硅土柱等方式净化后，用具有荧光/紫外检测器的高效液相色谱仪或气相色谱质谱仪检测。

(3) 样品提取

索式提取和超声萃取是颗粒物中多环芳烃提取的常见方法。索式提取条件可参考《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) 或环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 646—2013)。超声萃取条件可参考《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版)。如果其他方法（如自动索氏提取、快速溶剂萃取）能达到参考标准规定的质量控制要求，亦可采用。

(4) 样品净化

提取液一般不需净化，直接氮吹浓缩后上机分析。如在液相色谱法或气相色谱质谱法检测中，发现存在杂质干扰，则需净化直到消除干扰。

(5) 仪器分析

液相色谱法分析中，蒽烯不产生荧光信号，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。气相色谱质谱法分析中，采用选择离子模式（SIM）分析 16 种 PAHs。不同型号仪器的分析条件，需具体优化。

(6) 注意事项

- 1) 每个工作日应测定曲线中间点溶液，来检验标准曲线。
- 2) 每批大约 20 个玻璃纤维滤膜或滤筒测定一个空白。
- 3) 每次采样至少带一个全程序空白和运输空白。
- 4) 每批试剂均应分析试剂空白。
- 5) 每批样品至少带一个实验室空白。

7.3.4.2 正构烷烃分析方法

(1) 适用范围

本方法适用于大气颗粒物中 $C_8 \sim C_{40}$ 正构烷烃的测定。当采样体积为 11 m^3 时，本方法对颗粒物中 35 种正构烷烃的检出限为 $0.4 \sim 3 \text{ ng/m}^3$ 。

(2) 方法原理

本方法分别用二氯甲烷:正己烷(v/v)2:1 控温超声提取和加速溶剂提取颗粒物采样膜，用气相色谱质谱仪测定上述正构烷烃，采用内标法定量，同时测定替代物，以校正结果。

(3) 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：正二十四烷-d50 (n-Tetracosane-d50, 纯度 98%), 用正己烷和二氯甲烷稀释成 10.0 µg/mL 内标混合物溶液, 于 4°C 冰箱中保存备用。
- 5) 替代物：正十四烷-d30 (n-Tetradecane-d30, 纯度 98%)、正二十三烷-d48 (n-Tricosane-d48, 纯度 98%)、正三十六烷-d74 (n-Hexatriaconta-d74, 纯度 98%), 分别取三种替代物质, 用正己烷和二氯甲烷稀释成 10.0 µg/mL 替代物混合物溶液, 于 4°C 冰箱中保存备用。
- 6) 正构烷烃标准物：正构烷烃混标 (N-alkanes, 500 µg/mL), 用正己烷逐级稀释, 配成标准系列于 4°C 冰箱中保存备用。

(4) 仪器设备

- 1) 气相色谱质谱联用仪。
- 2) 色谱柱：石英毛细管柱 HP-5MS, 30 m×0.25 mm×0.25 µm 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。
- 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。
- 8) 加速溶剂萃取仪。

(5) 操作步骤

1) 样品的采集和保存

样品采集后, 用铝箔纸包装, 在超低温冰箱冷冻保存, 尽快分析。

2) 试样的预处理

①低温超声提取

采样膜小心的放到 100 mL 平底玻璃萃取瓶中, 有颗粒物的一面朝上, 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, 放入超声振荡器振荡 20 min。使用聚四氟过滤器过滤后, 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。超声过程中在水中加入冰块, 控制温度在 15°C 以下。提取液在自动浓缩仪上浓缩并用正己烷换相, 最终定容到 1 mL 待上机。

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 PAHs, 加速溶剂提取仪条件设定二氯甲烷: 正己烷为 2:1 (V:V), 120°C 萃取温度, 在 1500 psi 的压力下萃取 3 次, 收集到的萃取液在全自动浓缩仪上浓缩至 1 mL 以下, 用正己烷换相并定容到 1 mL, 转移到色谱小瓶中加入一定量的内标物, 上机待测。

3) 分析条件

进样口温度: 300°C;

进样方式：不分流进样。

柱箱温度：柱箱起始温度 60℃，保持 10 min，以 6℃/min 升温到 300℃，保持 40 min。

质谱用 SCAN 和 SIM 同时扫描方式。

离子源温度：290℃。

扫描范围：40-550。

溶剂延迟时间：4.0 min。

4) 校准：内标法定量。

标准曲线绘制：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，回归得到一条过原点的标准工作曲线；

调节仪器的重复性条件：一个样品连续进样两次，其峰面积相对偏差不大于 5%，即认为仪器处于稳定状态。

5) 样品分析

样本按照步骤（2）选择一种前处理方式进行预处理，定量后上机进行测定。

6) 总离子流图

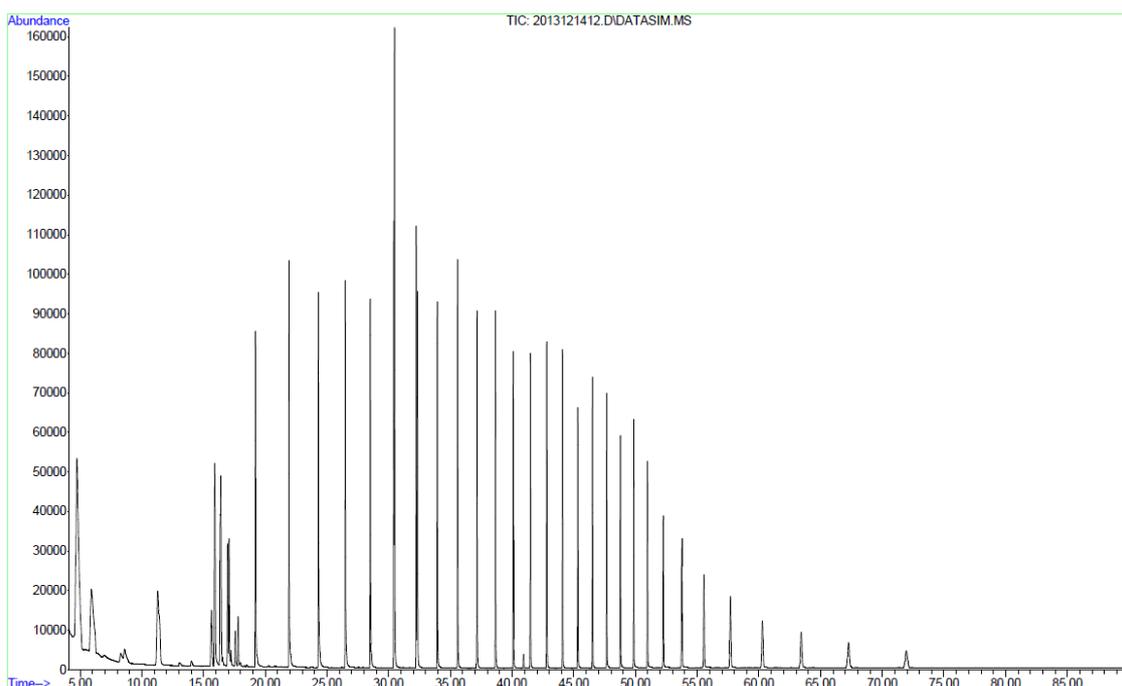


图 12 正构烷烃标准 TIC 图

7) 定性分析：

各组分与标准谱图相对照以保留时间定性。

8) 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：

$$\text{浓度 (ng/m}^3\text{)} = (C - C_0) \times V / V_m$$

式中： C——采样膜中经过替代物校正的正构烷烃浓度， ng/mL；
C₀——空白膜中经过替代物校正的正构烷烃浓度， ng/mL；
V——浓缩后样品溶液定容体积， mL；
V_m——标态下采样体积， m³。

(6) 精密度及准确度

实验室内对含空白膜进行加标和加替代物，按照步骤(2)重复测定6次，计算其精密度，相对标准偏差在0.5%~9.8%之间。

实验室内对空白膜进行高、中两个浓度的加标实验，每个浓度重复测定2次，取平均值计算加标回收率，超声萃取回收率分别在74%~113%、77%~121%之间，ASE提取回收率分别在71%~108%、56%~118%之间。

7.3.4.3 水溶性有机碳分析方法

(1) 适用范围

本方法规定了测定颗粒物中水溶性有机碳的超声提取-总有机碳分析法；本方法适用于颗粒物中水溶性有机碳的测定，当采样体积为11 m³时，本方法检出限为0.08 μg/m³。

(2) 方法原理

用石英滤膜采集环境空气中颗粒物，使用去离子水在超声条件下，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测定。

1) 差减法测定 TOC

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。

2) 直接法测定 TOC

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，可直接测定总有机碳。

(3) 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) 硫酸 (H_2SO_4): $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/mL}$ 。
- 3) 氢氧化钠溶液: $\omega(\text{NaOH})=1\%$ 。
- 4) 邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$): 优级纯。
- 5) 无水碳酸钠(Na_2CO_3): 优级纯。
- 6) 碳酸氢钠(NaHCO_3): 优级纯。
- 7) 总碳标准贮备液: $\rho(\text{TC, C})=400 \text{ mg/L}$ 。称取邻苯二甲酸氢钾(预先在 110-120 °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, 或从环保部标准物质研究所直接购买。
- 8) 无机碳标准贮备液: $\rho(\text{IC, C})=400 \text{ mg/L}$ 。称取无水碳酸钠(预先在 105 °C 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。
- 9) 差减法标准贮备液: $\rho(\text{TC, C})=40 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{IC, C})=40 \text{ mg/L}$ 。用 25 mL 单标线吸量管吸取一定量的总碳标准贮备液至 250 mL 容量瓶中, 用无二氧化碳水(3.1)稀释至标线, 可制取浓度为 40 mg/L 的总碳(TC)标准溶液; 用 10 mL 单标线吸量管吸取一定量的无机碳标准贮备液至 100 mL 容量瓶中, 用无二氧化碳水(3.1)稀释至标线, 可制取浓度为 40 mg/L 的无机碳(IC)标准溶液。此两种标准贮备液在 4 °C 条件下贮存可稳定保存一周。
- 10) 直接法标准使用液: $\rho(\text{TC, C})=40 \text{ mg/L}$ 。同总碳标准溶液。
- 11) 25%(w/w)磷酸: 将浓磷酸(85%, 比重约 1.69)按体积稀释 5 倍。取 50 mL 磷酸入 250 mL 容量瓶中, 用超纯水定容至容量瓶刻度。转移配好的磷酸溶液至仪器专配的试剂瓶中, 吸液管插入磷酸溶液中, 为维持仪器运行所用。
- 12) 2M 盐酸: 将浓盐酸(约 37%, 相当于 12 M)按体积稀释 6 倍。转移配好的盐酸溶液至仪器专配的试剂瓶中, 吸液管插入盐酸溶液中, 为维持仪器运行所用。
- 13) 载气: 空气或氧气, 纯度大于 99.99%。

(4) 仪器设备

- 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、单标线吸量管: 符合 GB 12803-12808 A 级要求。
- 5) 0.45 μm 滤膜
- 6) 注射器
- 7) 50 mL 离心管
- 8) 镊子
- 9) 试管架

(5) 干扰及消除

水样中常见共存离子超过下列浓度时： SO_4^{2-} >400 mg/L； Cl^- >400 mg/L； NO_3^- >100mg/L； PO_4^{3-} >100 mg/L； S^{2-} >100 mg/L，可用无二氧化碳水稀释水样，至诸共存离子浓度低于其干扰允许浓度后，再进行分析。

TOC(空白膜)-TOC(水空白)<4 倍检出限

(6) 样品保存和制备

1) 样品膜的保存

样品膜应于 0~4℃干燥避光保存，一周内提取，或在-30℃下保存，30 天内提取。

2) 样品的制备

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，离心管静置过夜。第二天将装有离心管的试管架置于超声仪中超声 1 h，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 的膜过滤，滤液为进 TOC 仪分析的样品。

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

1) 仪器条件

按 TOC 分析仪说明书进行调试，选择高温氧化炉温度(680℃)及载气流量，仪器通电预热至基线趋于稳定。

设置程序样品注入次数为 2/3 次，标准偏差不大于 0.1。清洗次数为 2。直接法(NPOC)测量时，酸添加量为 1.5%，喷射时间为 1.5 分钟。

2) 标准曲线绘制

① 差减法标准曲线的绘制

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，以标准系列溶液的浓度对应仪器响应值，绘制总碳和无机碳标准曲线。

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，以标准系列溶液的浓度对应仪器响应值，绘制有机碳标准曲线。

3) 空白试验

用无二氧化碳水（3.1）代替试样，直接进行测定。

4) 样品测定

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。样品分析前，先进行无 CO_2 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。将试样瓶插入自动进样器的样品盘，放入仪器，测量样品。

5) 样品保存

提取出的样品应尽快分析；若不能进行及时分析，需将样品避光保存在 4℃的冰箱中，并在提取后的

2~3 天内分析完毕。

(8) 结果计算

1) 结果计算

样品含量(μg)=(检测浓度-空白膜浓度)(mg/L) \times 定容体积(50 mL)

空气中浓度(ng/m^3)=样品含量(μg)/采样气体体积(m^3)

2) 结果表示

报出单位为 mg/L ，折算至空气中的浓度时，单位为 ng/m^3 ，当数据小于 1.0 ng/m^3 时，保留至小数点后 2 位，大于 1.0 ng/m^3 时，保留 3 位有效数字。

(9) 注意事项

- ① 用一系列的实验室和现场空白，实验室预配制的标准样品来评估仪器的干扰和测量的精度性（分析方法均同于正式样品）。
- ② 每 10 张滤膜样品分析后，穿插一个无 CO_2 水空白，一个梯度的标准样品（单标，与环境样品值相当者）。
- ③ 直至 TOC 值达到去离子水中的本底值才能进行下一个样品的操作。
- ④ 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。
- ⑤ 本方法测定 TOC 分为差减法 and 直接法。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。
- ⑥ 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。
- ⑦ 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。
- ⑧ 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。

7.3.4.4 丁二酸等有机酸分析方法

(1) 适用范围

本方法适用于颗粒物中甲酸、乙酸、甲烷磺酸、丁二酸、戊二酸、丙二酸、乙二酸的测定。

当采样体积为 11 m^3 时，本方法对颗粒物中甲酸、乙酸、甲烷磺酸、丁二酸、戊二酸、丙二酸、乙二酸的检出限为 $0.06 \sim 0.034 \mu\text{g/m}^3$ 。

(2) 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 $0.45 \mu\text{m}$ 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。

(3) 试剂和材料

- 1) 载气：氮气，纯度 99.999%。
- 2) 甲酸 (Formate)：46.03 g/L；
乙酸 (Acetate)：60.05 g/L；

甲烷磺酸 (Methane Sulphonate): 96.11 g/mol;

戊二酸 (Glutarate) 132.11 g/mol;

丁二酸 (琥珀酸 Succinate);

丙二酸 (Malonate); 品牌:

乙二酸 (草酸 Oxalate);

3) 贮备液的配制

甲酸、乙酸标准贮备液 I: 分别取 1mL 甲酸标准溶液和乙酸标准溶液于 100mL 容量瓶内, 定容摇匀。此时, 甲酸溶液浓度为 460.3mg/L, 乙酸溶液浓度为 600.5mg/L, 储存于聚乙烯塑料瓶中, 现用现配。

甲烷磺酸标准储备液 I: 取 1mL 甲烷磺酸标准溶液于 100mL 容量瓶内, 定量摇匀。此时甲烷磺酸溶液浓度为 14800mg/L。储存于聚乙烯塑料瓶中, 现用现配。

乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、甲烷磺酸混合标准储备液 II: 准确称取 0.25 g 乙二酸, 0.10 g 丙二酸、丁二酸、戊二酸溶解于少量蒸馏水中, 转移至 500 mL 容量瓶内, 取 10mL 甲烷磺酸标准储备液 I 于此容量瓶中, 用水稀释至标线。储存于聚乙烯塑料瓶中, 现用现配。

7 种水溶性有机酸混合标准储备液 III: 取 5mL 甲酸、乙酸标准贮备液 I、5 mL 乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、甲烷磺酸标准储备液 II 于 500 mL 容量瓶内, 定容摇匀。此时甲酸溶液浓度为 4.6 mg/L、乙酸溶液浓度为 6.0 mg/L、乙二酸溶液浓度为 5.0 mg/L、丁二酸/丙二酸/戊二酸溶液浓度为 2.0 mg/L、甲烷磺酸溶液浓度为 2.96 mg/L。储存于聚乙烯塑料瓶中, 现用现配。

4) 孔径为 0.45 μm 的微孔滤膜过滤器。

5) 一次性注射器: 10 mL。

6) 旋盖式聚乙烯密封管: 50 mL。

(4) 仪器设备

1) 超声波清洗器: 功率范围: (100~600) W。

2) 离子色谱仪, 配有淋洗液自动发生器、电导检测器; 分离柱 (250 mm \times 4 mm); 保护柱 (50 mm \times 4 mm); 阴离子抑制器; CO₂ 去除模块; 实验室超纯水系统。

(5) 操作步骤

1) 样品采集和保存

用滤膜采集颗粒物样品, 如用石英滤膜, 应在采样前经过高温焙烧并在干燥皿中保存待用。样品应于 (0~4) °C 干燥保存, 一周内提取, 或在 -30°C 下保存, 30 天内提取。

2) 试样的制备

①溶解: 用镊子将样品膜放入 50 mL 旋盖式聚乙烯密封管中, 加入 50 mL 蒸馏水, 浸泡过夜, 或用超声波提取 60 min。注意, 超声水浴温度保持室温。如水浴温度过高需要放入冰块降温。

②过滤: 样品混合均匀后, 用塑料针筒吸取样品, 在针头处连接上 0.45 μm 微孔滤膜过滤器, 最初 1~2 mL 滤液弃去不留, 其余滤液滤入进样瓶中密封保存。

3) 全程序空白

以空白滤膜代替样品，带到现场，与样品在相同的条件下保存，运输，直至送交实验室分析，运输过程中应注意防止污染，要求每次采样至少做 2 个全程序空白。空白试样制备同 2)。

4) 分析条件

流动相：KOH 梯度淋洗液；

梯度淋洗程序见下表。

流速： 1.00 mL/min；

进样量： 200 μ L；

电导检测器检测：以峰面积定量；

色谱柱柱箱温度： 30 $^{\circ}$ C。

表 2 梯度淋洗程序

T/min	KOH 浓度 (mmol/L)	T/min	KOH 浓度 (mmol/L)	T/min	KOH 浓度 (mmol/L)
0.0	1.00	9.0	1.00	20.0	8.0
45.0	25.0	45.01	1.00	50.0	1.00

5) 校准曲线：外标法定量。

绘制标准曲线：将混合标准储备液III以 5 倍、10 倍、20 倍、50 倍、100 倍的比例用水稀释，配制标准系列。

6) 样品分析

将进样瓶放入样品盘中，按 4) 设置好分析条件，建立样品批，进行测定。

7) 色谱图

标准色谱图见下图。

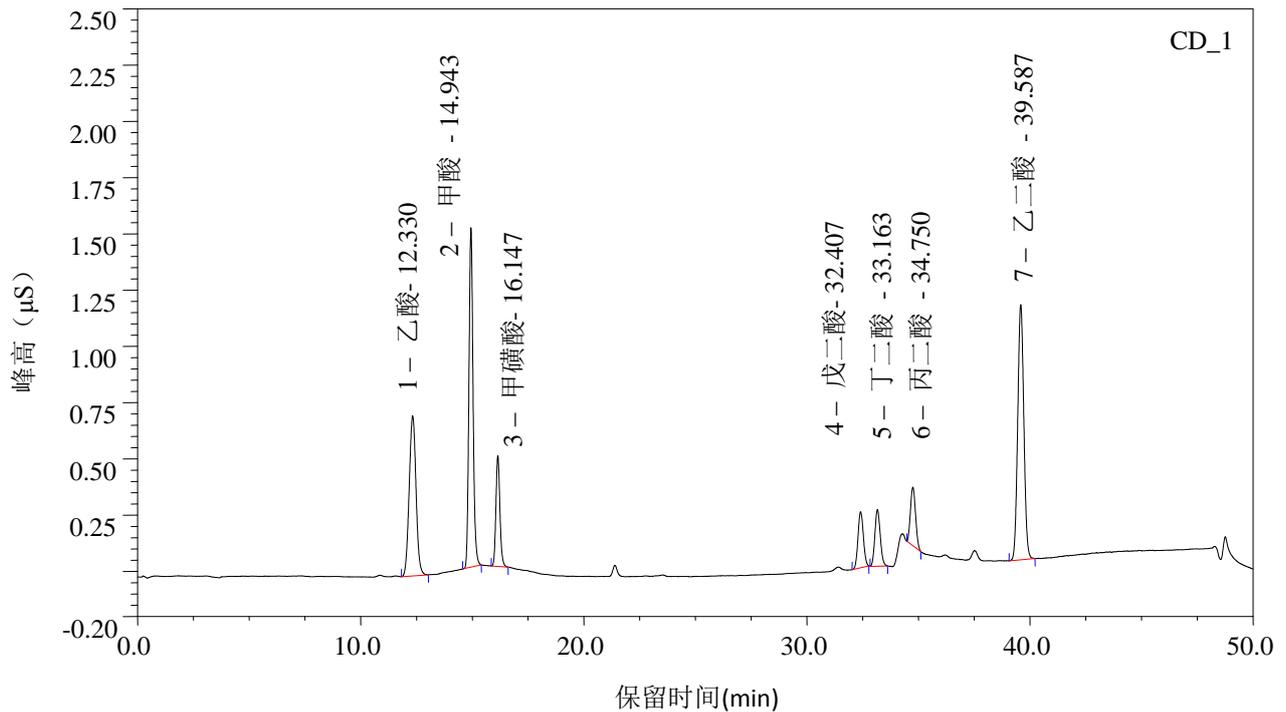


图 13 二元羧酸标准色谱图

8) 定性分析:

各组分与标准谱图相对照以保留时间定性, 保留时间见上图。

9) 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:

$$\text{浓度} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = (\text{C}-\text{C}_0) \times \text{V}/\text{V}_m$$

式中: C----样品膜中 7 种水溶性有机酸浓度, mg/L;

C₀----空白膜中 7 种水溶性有机酸浓度, mg/L;

V-----样品溶液定容体积, mL。

V_m-----标态下采样体积, m³。

(6) 精密度及准确度

实验室内对含甲酸、乙酸、甲磺酸、丁二酸、戊二酸、丙二酸、乙二酸的统一样品重复测定 7 次, 计算其精密度及准确度, 实验室内相对误差在-0.5%~2.3%之间, 实验室内相对标准偏差范围在 0.5%~2.4% 之间。

7.3.4.5 正构烷酸、甾醇类、左旋葡聚糖等分析方法

(1) 适用范围

本方法适用于环境空气颗粒物中正构烷酸、糖类和甾醇等极性化合物分析。

(2) 方法原理

本方法二氯甲烷/甲醇(3:1, v/v)混合溶剂超声提取采样膜, 经 N,O-双(三甲基硅)三氟代乙酰胺(BSTFA) 硅烷化处理, 使用气相色谱质谱仪测定。

(3) 试剂和材料

- 1) 载气: 氦气, 纯度 99.999%。
- 2) 燃烧气: 氮气, 纯度 99.999%。
- 3) 甲醇: 农残级。
- 4) 二氯甲烷: 农残级。
- 5) 正己烷: 农残级。
- 6) 标准物质: 正构烷酸、左旋葡聚糖、甾醇, 包括壬酸、癸酸、十一酸、十二酸、十三酸、十四酸、十五酸、十六酸、十七酸、十八酸、十九酸、二十酸、二十一酸、二十二酸、二十三酸、二十四酸、二十五酸、二十六酸、二十七酸、二十九酸、三十酸、胆固醇、豆甾醇、 β -谷固醇、1,6-酞-B-D-吡喃(型)葡萄糖。
- 7) 内标化合物: 癸酸-d19, 98.9%; 十八烷酸-d35, 98%; 二十四烷酸-9、9、10、10-d4, 99.2%; 二十六烷酸-d4, 99%; 1,6-脱水吡喃葡萄糖-13C6, 98%; 胆固醇-4-13C, 99%;。
- 8) 衍生化试剂: N,O-双(三甲基硅)三氟代乙酰胺(BSTFA), 三甲基氯硅烷;
- 9) 储备溶液: 以甲醇、乙腈和二氯甲烷为溶剂, 分别准确称取一定量的标准样品, 配置储备液。

(4) 仪器设备

- 1) 气相色谱质谱仪: 离子源: EI 源。
- 2) 超声提取仪: 45 khz、700 w。
- 3) 自动浓缩仪或其他溶剂浓缩仪器。
- 4) 聚四氟过滤器: 负压, 12 位。
- 5) 烘箱。
- 6) 微量注射器, 5 μ L、10 μ L、100 μ L、1.0 mL。
- 7) 100 mL 平底玻璃萃取瓶。
- 8) 细长玻璃吸管。
- 9) 铝箔纸。
- 10) 衍生瓶。

(5) 操作步骤

1) 全程序空白

以空白使用滤膜代替样品, 带到现场, 与样品在相同的条件下保存, 运输, 直至送交实验室分析, 运输过程中应注意防止沾污, 要求每次采样至少做2个全程序空白。

2) 样品的保存

采集到颗粒物样品的滤膜应于(0~4) °C干燥保存, 一周内提取, 或在-30°C下保存, 30 天内提取。

3) 试样的制备

提取样品前, 需截取一部分石英膜, 测定OC浓度。剩余的滤膜小心的放到100 mL平底玻璃萃取瓶中,

有颗粒物的一面朝上，然后用微量注射器在样品滤膜的表面加入一定量的内标化合物，内标物的加入量以OC含量为标准，内标物在其中起到校正仪器和前处理损失的作用。内标物加完之后，往萃取瓶中加入20 mL 氯甲烷/甲醇（3:1，v/v）混合溶剂浸没滤膜。将提取瓶用铝箔密封后，放入超声振荡器振荡20 min。使用聚四氟过滤器过滤后，将溶液过滤转移至浓缩瓶中，继续向提取瓶内加入20 mL提取液，再重复2次，合并所有的提取溶液。每次超声结束后，更换新水，保持较低的温度，或加冰块降温。

过多的甲醇容易破坏色谱柱柱头的涂层，使色谱柱变性。此外，衍生化的部分样品中如果有大量的甲醇，甲醇中的羟基将会消耗掉大量的衍生化试剂，因此需要将提取液转化为二氯甲烷相。

待萃取完毕，使用自动浓缩仪浓缩至 1.0 mL 以下，氮吹至尽干。用微量注射器加入一定量的二氯甲烷（保证 1 μg OC/ μL ），充分清洗 K-D 瓶壁，取 100 μL 于用来衍生测定极性组分。

4) 衍生化

采用 TMCS: BSTFA 为 1: 99 的衍生化试剂使目标化合物硅烷化，生成非极性衍生产物，从而进行分析。取部分浓缩液于衍生瓶中，准确记录样品体积。加入衍生剂和乙腈（增加溶解度），体积比为试样: 乙腈: 衍生化试剂=1:1:2，密封。在 85 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中，反应 2 h。

将衍生瓶进行氮吹，至剩余体积在 100 μL 以下后，用微量注射器准确移取剩余液体至进样小瓶中，并用适量 CH_2Cl_2 润洗衍生瓶 2 次，并用微量注射器准确转移至进样瓶。混匀小瓶，衍生样品最终体积为三次转移体积之和，控制体积为 100 μL 或 300 μL 左右。衍生反应是可逆过程，应尽快分析衍生样品。

5) 分析条件

进样口温度: 290 $^{\circ}\text{C}$; 进样方式: 不分流进样;

色谱柱: HP-5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) 或等效色谱柱;

柱箱温度: 柱初始温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 10 min; 以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$ ，并保持 20 分钟;

载气流速: 1.0 mL/min。

MS 接口: 290 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度: 290 $^{\circ}\text{C}$

扫描方式: 全扫描模式 (SCAN); SCAN 扫描范围 50~550 amu，扫描速率 1.5 scan/s。

6) 校准: 内标法定量。

使用微量注射器移取一定体积 (5、10、15、20、50 μL) 的标准储备液，加入一定体积的内标液 (30 μL)，氮吹至尽干，用微量注射器加入一定量的二氯甲烷，充分清洗 K-D 瓶壁，加入衍生剂和乙腈（增加溶解度），体积比为试样: 乙腈: 衍生化试剂=1:1:2，密封，在 85 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中，反应 2 h，配制标准系列。

标准样品进样体积与试样进样体积相同，标准样品的响应值应接近试样的响应值；使用标准样品周期性的重复校准。视仪器的稳定性决定周期长短一般可在测定 20 个试样后校准一次。标准样品与试样尽可能同时进样分析。

调节仪器的重复性条件: 一个样品连续注射进样两次，其峰高相对偏差不大于 5%，即认为仪器处于稳定状态。

7) 样品分析

用洁净微量注射器于待测样品中抽吸几次后，排出气泡，取 1.0 μL 样品迅速注射至色谱仪中，进行测定。

(8) 色谱图

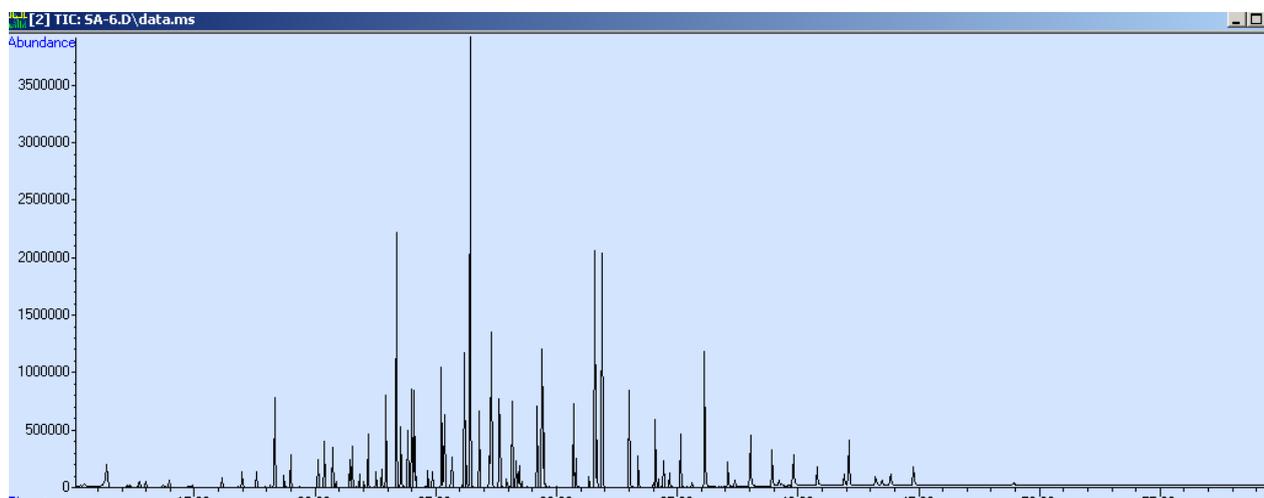


图 14 正构烷酸、甾醇类、左旋葡聚糖等的标准色谱图

7) 定性分析

各组分与标准谱图相对照以保留时间和质谱图定性。

8) 定量分析:

通过色谱峰高或峰面积，在标准曲线上查出各组分的浓度，按下式计算：

$$C=C_i \times V_i \times S / (V \times S_i)$$

式中：C——水样中的各组分的浓度，单位为毫克每升 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

C_i ——相当于标准各组分的浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

V_i ——萃取液定容体积，单位为毫升 (mL)；

S——标准曲线加入内标量 (μg)；

S_i ——实际样品加入内标量 (μg)；

V——采样体积，单位为立方米 (m^3)。

(6) 注意事项

所有接触样品的玻璃容器、镊子、滴管、铝箔、滤膜都经高温灼烧 (550°C , 6 h)。

清洗：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，然后马弗炉烧。金属过滤头经上述水洗超声后用正己烷、丙酮和提取液各超声清洗一次。

7.4 二次颗粒物前体物分析方法

7.4.1 二氧化硫

二氧化硫的分析方法主要 6 种方法，可参考使用的方法：(1) 碘量法，按 HJ/T 56—2000 规定，(2) 定电位电解法，按 HJ/T 57—2000 规定，(3) 非分散红外吸收法，按 HJ 629—2011 规定，(4) 自动滴定碘量

法，按《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）规定，（5）甲醛缓冲溶液吸收-副玫瑰苯胺分光光度法，按《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）规定，（6）溶液电导率法，按《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）规定。其他方法可通过与标准方法进行比对，比对合格后亦即可采用。

7.4.2 氮氧化物

氮氧化物的分析方法主要 5 种方法，可参考使用的方法：（1）盐酸萘乙二胺分光光度法，按 HJ/T43—1999 规定，（2）紫外分光光度法，按 HJ/T 42—1999 规定，（3）酸碱滴定法，按 HJ 675—2013 规定，（4）定点电位电解法，按《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）规定，（5）非分散红外吸收法，按《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）规定。其他方法可通过与标准方法进行比对，比对合格后亦即可采用。

7.4.3 氨

氨化物的分析方法主要 3 种方法，可参考使用的方法：（1）离子选择电极法，按 GB/T 14669—93 规定，（2）纳氏试剂分光光度法，按 HJ 533—2009 规定，（3）次氯酸钠-水杨酸分光光度法，按 HJ 534—2009 规定。其他方法可通过与标准方法进行比对，比对合格后亦即可采用。

7.4.4 挥发性有机物

挥发性有机物主要分析方法：（1）吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法，按 HJ 644—2013 规定，（2）采样管采样/气相色谱-质谱法，按《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）规定，（3）醛酮类化合物的 2,4-DNPH 吸附管吸附高效液相色谱法，按《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）规定。其他方法可通过与标准方法进行比对，比对合格后亦即可采用。