

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

环境空气和废气 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）

Ambient air and waste gas-Determination of levoglucosan, mannosan and galactosan in particles-Ion chromatography

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	5
12 废物处理.....	6
13 注意事项.....	6
附录 A（资料性附录） 洗液体系的参考条件.....	7
附录 B（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	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环境空气和废气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。

本标准规定了测定环境空气和废气颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的离子色谱法。

本标准属于环境空气颗粒物来源解析系列标准之一。

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组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站。

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。

环境空气和废气 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

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气和污染源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左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定。

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 。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 15432 环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法

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 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ 618 环境空气 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的测定 重量法

3 方法原理

采集的环境空气和废气的颗粒物样品，以去离子水超声提取出目标化合物，用 C_{18} 柱去除疏水性有机物、 Na^+ 柱去除重金属离子，阴离子色谱柱分离后，用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 干扰和消除

实际样品中阿拉伯糖醇和左旋葡聚糖的保留时间相近，海藻糖和甘露聚糖的保留时间相近，不易有效分离，可适当调整淋洗液浓度和柱温消除干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为不含目标物，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: $w(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \geq 99\%$ 。
- 5.3 甘露聚糖: $w(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \geq 99\%$ 。
- 5.4 半乳聚糖: $w(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \geq 97\%$ 。

5.5 左旋葡聚糖标准贮备液： $\rho(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) = 1000 \text{ mg/L}$ 。准确称取左旋葡聚糖（5.2）0.1010 g，用水溶解后稀释定容至 100 ml，4℃以下冷藏保存，转移至试剂瓶，两个月内使用。

5.6 甘露聚糖标准贮备液： $\rho(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) = 1000 \text{ mg/L}$ 。准确称取甘露聚糖（5.3）0.1010 g，用水溶解后稀释定容至 100 ml，4℃以下冷藏保存，转移至试剂瓶，两个月内使用。

5.7 半乳聚糖标准贮备液： $\rho(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) = 1000 \text{ mg/L}$ 。准确称取半乳聚糖（5.4）0.1031 g，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。

5.8 氢氧化钠淋洗液贮备液： $w/w = 50\%$ 。

准确称取 100.0 g 氢氧化钠（5.1），加入 100 ml 水，搅拌至完全溶解，于聚乙烯瓶中静置 24 h，密封保存。亦可购买市售溶液。

5.9 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（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，混匀后用水稀释定容至标线，转移至试剂瓶，4℃以下冷藏、避光和密封保存。

5.10 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（5.8），加入到含有 800 ml 水的 1000 ml 容量瓶中，准确定容至标线。使用时需用氮气（5.12）保护。

5.11 石英纤维滤膜：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。滤膜直径可根据采样器规格选取。

5.12 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 颗粒物采样器：切割头可调换，能实现环境空气和废气中颗粒物的采集。

6.2 离子色谱仪：离子色谱仪，可连接脉冲安培检测器（配套金电极和 pH-Ag/AgCl 复合参比电极），电极为易耗品，可根据 pH 监测的准确度判断电极的使用情况，适时更换电极。

6.3 阴离子色谱柱：可用于糖的分离，长 250 mm，内径 4 mm，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，见附录 A。

6.4 样品瓶：聚乙烯、玻璃等材质。

6.5 针式微孔滤膜过滤器：孔径 0.22 μm 。

6.6 净化柱：Na 柱和 C₁₈ 柱，1g，使用前需按照使用说明书活化，Na 柱用水活化，C₁₈ 柱用甲醇和水活化。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集的保存

按照 GB/T 16157、GB 15432、HJ 618 和 HJ 194 的相关规定进行样品的采集。样品采集后，置于洁净的滤膜盒或用一次性密封袋或用锡纸包裹，放在冰箱中 -18℃ 冷冻保存，在 1

个月内测定。

7.2 试样的制备

取适量颗粒物样品置于 20 ml 玻璃瓶中，加入 10 ml 纯水，超声 30 min 后用针式微孔滤膜过滤器（6.5）过滤、C₁₈ 柱和 Na 柱（6.6）净化，弃掉先流出的 3 倍柱体积滤液，其余转入进样瓶中待测。

注：为防止糖类被微生物代谢，建议提取液尽快测定。

7.3 空白试样的制备

取与样品相同面积的同批次石英纤维滤膜（5.11），按照试样的制备（7.2）的相同步骤处理，得到滤液后待测。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

阴离子色谱柱（6.3），淋洗液梯度程序分析条件见表 1，流速：0.4 ml/min，进样量：200 μ l，柱温：30℃，安培池温度：30℃。

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：可根据被测样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围。

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。按照仪器参考条件（8.1），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。

注：可根据被测样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围。

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。

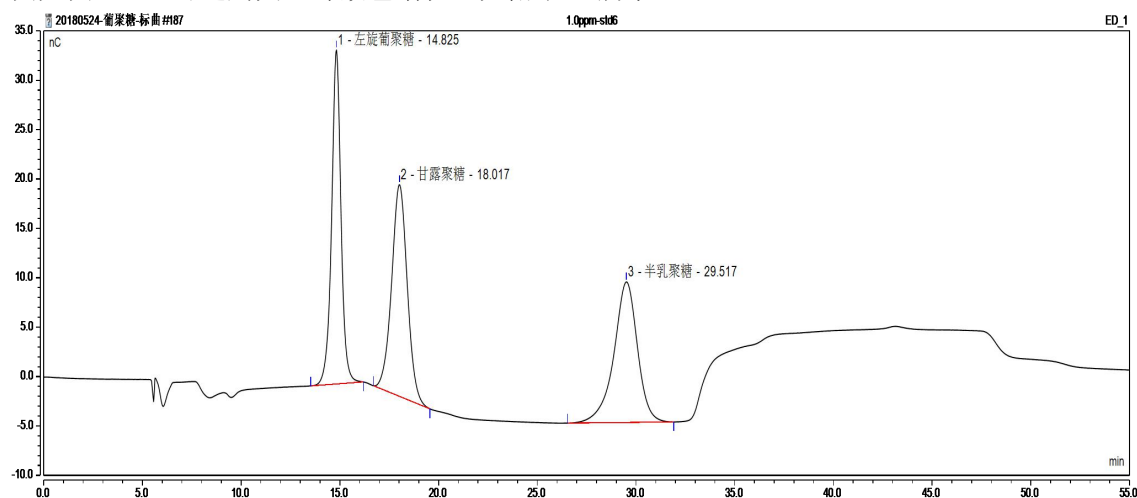
8.4 空白试验

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 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 1。也可选用其它等效色谱柱, 如附录 A 所示。

图 1 三种糖的离子色谱图 ($\rho=1.0 \text{ mg/L}$)

9.2 结果计算

环境空气和废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, 可按下列式计算:

$$C = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_2 \times D}$$

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

ρ_1 ——根据内标法标准曲线计算得到目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

V_1 ——提取液体积， ml ；

V_2 ——环境空气或废气样品的采集体积， m^3 ；

D ——取样滤膜面积占整张滤膜面积的比例。

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

9.3 结果表示

当测定结果单位用 μg 表示时，小数点位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

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

10 精密度和准确度

10.1 精密度

对左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖加标量均为 $0.10 \mu\text{g}$ 、 $0.50 \mu\text{g}$ 和 $5.00 \mu\text{g}$ 的三个不同浓度空白膜加标样品进行测定，平行测定6次，相对标准偏差为 $6.8\% \sim 12\%$ 。方法精密度测试结果参见附录B中表B.1。

10.2 准确度

对左旋葡聚糖浓度为 $0.183 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.426 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、甘露聚糖浓度为 $0.029 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.054 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、半乳聚糖浓度为 $12.2 \text{ng}/\text{m}^3 \sim 17.6 \text{ng}/\text{m}^3$ 的环境空气 $\text{PM}_{2.5}$ 样品和加标样品进行平行6次测定，加标回收率为 $73.2\% \sim 86.1\%$ 。

对左旋葡聚糖浓度为 $0.040 \mu\text{g}/0.08 \text{g}$ 、甘露聚糖和半乳糖为未检出的废气颗粒物样品和加标样品进行平行6次测定，加标量均为 $0.100 \mu\text{g}/0.08 \text{g}$ ，加标回收率为 $94.3\% \sim 113\%$ 。

方法准确度测试结果参见附录B中表B.2~B.5。

11 质量保证和质量控制

11.1 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。

11.2 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。

11.3 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：由于环境空气和废气样品无法采集平行样，建议样品前处理时选取相同面积。

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

12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，做好标识，分类管理和处置。

13 注意事项

13.1 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。

13.2 安培检测器灵敏度降低时，可将金电极抛光打磨。

13.3 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。

附录 A
(资料性附录)
洗液体系的参考条件

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，官能团为季铵盐），淋洗液浓度见表 A.1，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。色谱图见图 A.1。

表 A.1 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	95%	5%
20	95%	5%
20.1	10%	90%
30	10%	90%
30.1	95%	5%
45	95%	5%

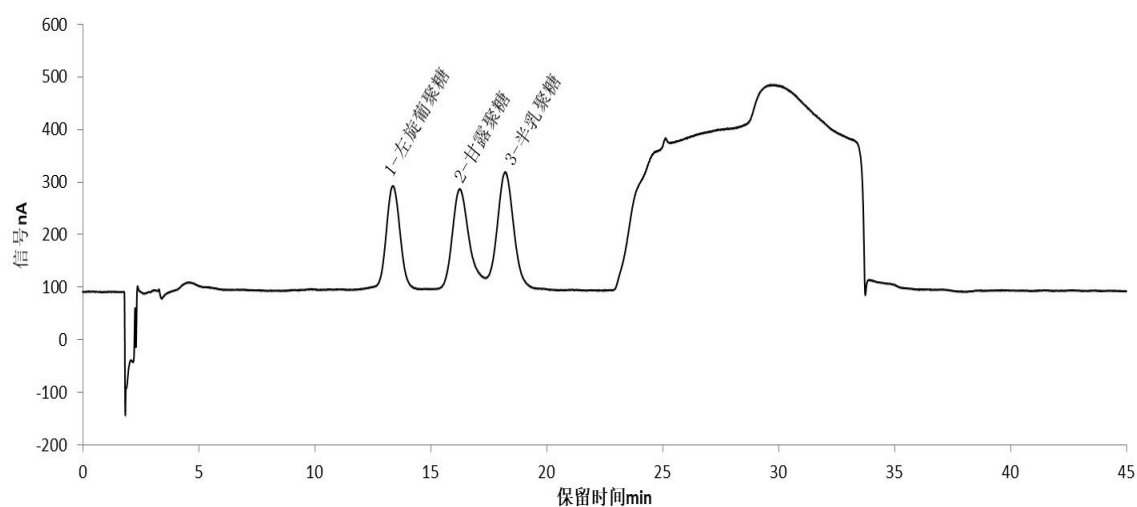


图 A.1 三种糖的离子色谱图 ($\rho=0.2$ mg/L)

附录 B
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

方法编制组测定的精密度和准确度数据汇总见表 B.1、B.2、B.3、B.4 和 B.5。

表 B.1 空白膜加标样品精密度测试数据

平行号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3
测定结果 (μg)	1	0.15	0.80	4.75	0.10	0.59	5.51	0.12	0.72	4.98
	2	0.15	0.78	4.69	0.10	0.61	5.46	0.13	0.71	4.93
	3	0.13	0.70	4.66	0.09	0.55	5.49	0.12	0.64	4.92
	4	0.13	0.63	4.63	0.09	0.51	5.43	0.12	0.59	4.85
	5	0.14	0.62	4.63	0.10	0.49	5.48	0.13	0.58	4.89
	6	0.13	0.65	4.66	0.08	0.51	5.51	0.11	0.60	4.91
平均值 \bar{x}_i (μg)		0.14	0.68	4.83	0.10	0.53	5.63	0.13	0.63	5.04
加标量 (μg)		0.10	0.50	5.00	0.10	0.50	5.00	0.10	0.50	5.00
标准偏差 S_i (μg)		0.01	0.08	0.42	0.01	0.05	0.39	0.01	0.06	0.34
相对标准偏差 RSD_i		8.3	11	8.6	12	10	7.0	11	9.5	6.8

表 B.2 三种 $\text{PM}_{2.5}$ 滤膜样品中左旋葡聚糖测定的方法准确度 (以 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 计)

		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	0.191	0.416	0.401	1.02	0.253	0.450
	2	0.191	0.395	0.426	0.897	0.237	0.414
	3	0.189	0.382	0.411	0.922	0.234	0.433
	4	0.188	0.392	0.391	0.957	0.245	0.462
	5	0.183	0.416	0.411	0.953	0.180	0.444
	6	0.184	0.388	0.389	0.821	0.190	0.416
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.187	0.398	0.405	0.928	0.223	0.437

	样品 1		样品 2		样品 3	
	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
1/12 滤膜上的加标量 μ (μg)	2.00		5.00		2.00	
加标回收率 P_i	86.1		85.4		87.3	

表 B.3 三种 $\text{PM}_{2.5}$ 滤膜样品中甘露聚糖测定的方法准确度 (以 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 计)

		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	0.053	0.135	0.030	0.138	0.033	0.135
	2	0.053	0.143	0.031	0.127	0.031	0.125
	3	0.053	0.157	0.030	0.132	0.032	0.125
	4	0.054	0.154	0.029	0.132	0.034	0.122
	5	0.053	0.148	0.031	0.139	0.037	0.136
	6	0.053	0.140	0.029	0.138	0.039	0.131
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.053	0.146	0.030	0.134	0.034	0.129
1/12 滤膜上的加标量 μ (μg)		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P_i		76.5		84.7		77.3	

表 B.4 三种 $\text{PM}_{2.5}$ 滤膜样品中半乳聚糖测定的方法准确度 (以 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 计)

		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果 (ng/m^3)	1	12.6	33.3	17.6	37.2	14.7	33.2
	2	13.0	33.2	17.6	34.5	13.3	30.1
	3	12.2	31.7	17.6	35.1	13.8	34.0
	4	12.5	31.2	17.0	34.4	13.6	32.2

		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
	5	12.5	34.8	17.6	34.7	12.4	34.2
	6	12.9	32.8	16.9	34.4	11.8	32.0
平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)		12.6	32.8	17.4	35.1	13.3	32.6
1/12 滤膜上的加标量 μ (μg)		0.200		0.200		0.200	
加标回收率 P_i		84.1		73.2		78.2	

表 B.5 南宁生物质锅炉废气颗粒物样品中三种糖类测定的方法准确度

		左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果 (μg)	1	0.043	0.130	ND	0.116	ND	0.097
	2	0.039	0.140	ND	0.116	ND	0.095
	3	0.042	0.147	ND	0.112	ND	0.093
	4	0.036	0.124	ND	0.109	ND	0.093
	5	0.041	0.143	ND	0.110	ND	0.098
	6	0.037	0.125	ND	0.115	ND	0.090
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		0.040	0.135	ND	0.113	ND	0.094
废渣上的加标量 μ (μg)		0.100		0.100		0.100	
加标回收率均值 P_i		94.8		113		94.3	