

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

环境空气 颗粒物（TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘）中水溶性阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）测定 离子色谱法

Ambient air-Determination of the water soluble anions

(F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻) from atmospheric particles (TSP, PM₁₀, PM_{2.5}, dust aerosol, fall dust, sand and dust storm)-Ion chromatography

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部

发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	2
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	4
8 样品	4
9 分析步骤	5
10 结果计算与表示	6
11 精密度和准确度	7
12 质量保证与质量控制	8
13 注意事项	8
附录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限	10
附录 B（资料性附录）抽滤装置与样品瓶连接示意图	11
附录 C（资料性附录）阴离子标准溶液色谱图	12
附录 D（资料性附录）方法的精密度和准确度	13

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》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气颗粒物中水溶性阴离子的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气颗粒物（TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘）中水溶性阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的离子色谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B、附录 C 和附录 D 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：甘肃省环境监测中心站。

本标准方法验证单位：厦门大学化学化工学院、广州大学分析测试中心、中国科学院生态环境研究中心、甘肃省嘉峪关市环境保护监测站、内蒙古呼伦贝尔市环境监测站和湖北省荆门市环境保护监测站。

本标准环境保护部 2010 年 00 月 00 日批准。

本标准自 2010 年 00 月 00 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 颗粒物（TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘）中水溶性阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）测定 离子色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气颗粒物（包括 TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘）中水溶性阴离子的离子色谱分析方法。

本标准适用于环境空气颗粒物中八种水溶性阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的同时测定。

本标准的分析方法同时还适用于：

—— 大气降水中无机阴离子的测定；

—— 环境空气颗粒物连续自动监测系统（如 β 射线法），采集在滤带上的 PM₁₀ 或 PM_{2.5} 样品，亦可用本方法测定其中的水溶性阴离子；

—— 大气干湿沉降水溶物在线监测装置，采集的自然降尘或降水样品，亦可用本方法测定其中的水溶性阴离子；

—— 本方法亦适用于“在线连续自动监测（取样）装置与离子色谱联用技术”，对大气颗粒物（PM_{2.5}）水溶性阴离子的测定。

本标准对大气颗粒物（包括 TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘）中多种水溶性阴离子的测定时，当进样量为 25 μl 时以上 8 种阴离子的检出限为 2.7~19.8 μg/L。当采样体积为 60 m³ 时，本方法的检出限为 0.002 ~ 0.016 μg / m³，测定下限为：F⁻ 0.008 ~ 0.064 μg / m³，结果详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准内容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 13580.2	大气降水样品的采集与保存
GB/T 15265	环境空气 降尘的测定 重量法
GB/T 15432	环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法
HJ/T 194	环境空气质量手工监测技术规范
HJ/T 375	环境空气采样器技术要求及检验方法
HJ 618	环境空气 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 的测定 重量法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

环境空气颗粒物 ambient air atmospheric particles

指环境空气颗粒物通过采样装置，采集在各种滤膜（料）上的大气颗粒物样品（包括TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶），或通过集尘缸收集的大气自然降尘（或沙尘暴降尘）样品。

3.2

沙尘气溶胶 dust aerosol;

在发生沙尘暴、扬沙或浮尘天气时，采集的大气颗粒物样品。

3.3

大气自然降尘 atmospheric dustfall

指在正常天气状况下，靠自身重力或外力作用下（包括降水）自然沉降于地表的大气颗粒物，称为大气自然降尘。该样品通常用集尘缸（罐）收集，浓度用单位面积和时间内的沉降量（t/km²·月）来表示。

3.4

沙尘暴降尘 sand and dust storm

指沙尘暴发生期间，靠自身重力或外力作用下（包括降水）自然沉降于地表的大气颗粒物，称为沙尘暴降尘。该样品通常用集尘缸（罐）收集，浓度用单位面积和时间内的沉降量（t/km²·d）来表示。

3.5

水溶性阴离子 water-soluble anions

以上大气颗粒物样品，在不加任何化学试剂的状况下用去离子水溶解，分析所得的阴离子，称为水溶性阴离子。

4 方法原理

用滤膜或者大气自然降尘集尘缸，采集的环境空气颗粒物样品经去离子水浸泡、超声波提取、微孔滤膜过滤后，得到大气颗粒物水溶性阴离子样品提取溶液。该提取液在淋洗液系统下，利用离子交换原理进行分离，由抑制器扣除淋洗液背景电导，最后通过电导检测器进行测定。根据保留时间定性，峰面积（或峰高）定量，测定阴离子的含量，并计算出大气颗粒物中水溶性阴离子的浓度。

5 干扰和消除

5.1 分析时不能有气泡随淋洗液或样品进入离子色谱仪管路系统中，否则会干扰和影响检测。气泡不仅影响柱分离，在进入检测器后也会影响基线等。因此，进入系统的淋洗液和样品溶液，必须经过脱气处理。

5.2 对保留时间相近的两种阴离子，当浓度相差太大而影响低浓度阴离子测定时，可用加标的方法来测定低浓度阴离子。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用优级纯试剂。实验用水为新制备的电阻率大于 18.0 MΩ·cm 去离子水，并经过 0.45 μm 微孔滤膜过滤和脱气处理。

6.1 淋洗贮备液：c(Na₂CO₃)=0.30mol/L，c(NaHCO₃)=0.25mol/L。

准确称取 15.90g 无水 Na_2CO_3 (试剂使用前, $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 烘干 2h) 和 10.50g NaHCO_3 (试剂使用前, 干燥器中干燥 24 h), 分别溶于适量水中, 再移入 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。贮存于聚乙烯塑料瓶中, 于冰箱 4°C 内保存。

6.2 淋洗使用液: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=0.006\text{mol/L}$, $c(\text{NaHCO}_3)=0.005\text{mol/L}$ 。

准确移取以上淋洗贮备液 (6.1) 20.00ml 于 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 贮于聚乙烯塑料瓶中, 于冰箱 4°C 内保存。

6.3 氟标准贮备液: $\rho(\text{F}^-) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 2.210g 氟化钠 (试剂使用前, $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 烘干 2h) 溶于水中, 用水稀释定容至 1000ml 容量瓶。贮于聚乙烯瓶。 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 条件下, 可保存一年。也可使用市售有证标准物质 (注意目标形态与浓度的换算, 下同)。

6.4 氯标准贮备液: $\rho(\text{Cl}^-) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.649g 氯化钠 (试剂使用前, $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 烘干 2h) 溶于水中, 用水稀释定容至 1000ml 容量瓶。贮于聚乙烯瓶。 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 条件下, 可保存一年。

6.5 溴标准贮备液: $\rho(\text{Br}^-) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.489g 溴化钾 (试剂使用前, $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 烘干 6h) 溶于水中, 用水稀释定容至 1000ml 容量瓶。贮于聚乙烯瓶。 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 条件下, 可保存一年。

6.6 亚硝酸盐标准贮备液: $\rho(\text{NO}_2^-) = 1000\text{mg/L}$ 。

称取 1.500g 亚硝酸钠 (试剂使用前, 干燥器中干燥 24h) 溶于水中, 用水稀释定容至 1000ml 容量瓶。贮于聚乙烯瓶。 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 条件下, 可保存一年。

6.7 硝酸盐标准贮备液: $\rho(\text{NO}_3^-) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.630g 硝酸钾 (试剂使用前, $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 烘干 2h) 溶于水中, 用水稀释定容至 1000ml 容量瓶。贮于聚乙烯瓶。 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 条件下, 可保存一年。

6.8 磷酸盐标准贮备液: $\rho(\text{PO}_4^{3-}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.433g 磷酸二氢钾 (试剂使用前, $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 烘干 2h) 溶于水中, 用水稀释定容至 1000ml 容量瓶。贮于聚乙烯瓶。 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 条件下, 可保存一年。

6.9 硫酸盐标准贮备液: $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.479g 无水硫酸钠 (试剂使用前, $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 烘干 6h) 溶于水中, 用水稀释定容至 1000ml 容量瓶。贮于聚乙烯瓶。 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 条件下, 可保存一年。

6.10 亚硫酸盐标准溶液: $\rho(\text{SO}_3^{2-}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 0.789g 无水亚硫酸钠 (试剂使用前, 干燥器中干燥 24h), 用水稀释定容至 500ml 容量瓶。因亚硫酸盐易氧化为硫酸盐, 建议现用现配。

6.11 标准使用液 (a)

根据待测样品的浓度范围和各阴离子的检测灵敏度, 准确移取适量阴离子标准储备液, 用水稀释定容, 配制成七种阴离子的标准使用液 (a)。建议配制含有 $\text{F}^-10\text{mg/L}$ 、 $\text{Cl}^-200\text{mg/L}$ 、 $\text{Br}^-20\text{mg/L}$ 、 $\text{NO}_2^-10\text{mg/L}$ 、 $\text{NO}_3^-100\text{mg/L}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}60\text{mg/L}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}400\text{mg/L}$ 的混合标准使用液, 即分别移取 2.50 ml 氟标准贮备液、50.0 ml 氯标准贮备液、5.00ml 溴标准贮备液、2.50ml 亚硝酸盐标准贮备液、25.00ml 硝酸盐标准贮备液、15.00ml 磷酸盐标准贮备液、100.00ml 硫酸盐标准贮备液于 250ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。现用现配。

6.12 标准使用液 (b)

吸取 25ml 亚硫酸盐标准溶液于 250ml 容量瓶中，用水稀释至标线。现用现配。此溶液含有 SO_3^{2-} 100.0mg/L。

6.13 采集大气颗粒物样品使用的滤料，为超细玻璃纤维滤膜或者本底值中被测离子相对较低的其它滤料。

7 仪器和设备

7.1 离子色谱仪

离子色谱仪分析阴离子，应由下列主要部件组成。

7.1.1 淋洗液泵。

7.1.2 阴离子分离柱。

7.1.3 阴离子保护柱。

7.1.4 抑制设备或抑制系统。

7.1.5 电导检测器。

7.1.6 色谱数据记录、处理和存储系统。

7.2 小型超声波清洗器。

7.3 大气颗粒物样品采样器：采气流量80~130 L/min（包括TSP、PM₁₀和PM_{2.5}采样切割器）。

7.4 大气自然降尘样品集尘缸。

7.5 样品瓶：40ml或80 ml 带盖的硬质玻璃或聚乙烯材质。

7.6 0.45 μm微孔滤膜过滤器及抽滤装置（带1000ml抽滤瓶）。

7.7 微量注射器：1ml或5ml。

7.8 与注射器配套使用的0.22μm或0.45μmΦ13mm针筒式微孔滤膜过滤器。

7.9 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

8.1.1 大气颗粒物和降尘样品的采集

大气颗粒物中 TSP、PM₁₀、PM_{2.5} 和沙尘气溶胶样品的采集，按照 HJ 618 和 GB/T 15432 中的要求进行；大气自然降尘和沙尘暴降尘样品的采集，按照 GB/T15265 的要求进行；大气降水（包括雨水和雪水）样品的采集，按照 GB13580.2 中的要求进行。

8.1.2 大气颗粒物和降尘样品质量浓度的测定

已采集的 TSP、PM₁₀、PM_{2.5} 和沙尘气溶胶样品，在测定水溶性离子之前先进行样品的质量浓度测定，再进行水溶性离子的分析。样品质量浓度的测定，可以参照 HJ 618-2011 和 GB/T 15432 进行。

已采集的大气自然降尘和沙尘暴降尘样品，在测定水溶性离子之前先进行样品的质量浓度测定，再进行水溶性离子的分析。样品质量浓度的测定，可以参照 GB/T15265 进行。

8.2 试样的制备

8.2.1 大气颗粒物滤膜样品溶液的制备

大气颗粒物（TSP、PM₁₀、PM_{2.5} 和沙尘气溶胶）水溶物样品溶液的制备步骤，推荐

如下：

根据分析工作需要选取整张或 1/2 张大气颗粒物滤膜样品（制备过程中尽量防止尘粒被抖落）。用干净的不锈钢剪刀将滤膜样品剪碎到 40ml 样品瓶内。加水 30.0ml 浸泡 30 分钟，盖上盖后将几个样品瓶捆扎在一起放入超声波清洗器内，在不加热的条件下超声提取 20 min。待提取液冷却至室温后，倒入装有 0.45 μ m 微孔滤膜的抽滤装置，过滤后的提取液直接进入悬挂在抽滤瓶中的样品瓶内。再将提取液移入 50.0ml 容量瓶中，并用少量去离子水对样品瓶和抽滤装置中样品残液洗涤 1-2 次，洗涤液并入容量瓶定容。也可采用其他成熟等效的制备方法与步骤。

注 1：为防止样品瓶在超声器内倾倒，可将装满水的瓶子与样品瓶捆扎在一起，以增加其稳定性。

注 2：由于每抽滤一个样品后需用水对抽滤瓶清洗。为防止样品浪费和频繁清洗抽滤瓶的麻烦，可参考附录 B 中图 B.1 的方法，用悬挂在大型抽滤瓶内的样品瓶直接接取抽滤后的样品提取液。

8.2.3 大气自然降尘和沙尘暴降尘样品溶液的制备

称取 0.100g 降尘或沙尘暴降尘样品放入 40ml 样品瓶内，加入 30ml 水浸泡 30min。然后按照大气颗粒物样品溶液的制备相同步骤（8.3.1），制备成大气自然降尘样品溶液。如果样品不足 0.100g 时，按 0.010g 称取。

8.2.3 大气颗粒物空白滤膜溶液的制备

取与样品同批次的滤膜（2~3）个，与现场采集样品同时返回实验室。并按照大气颗粒物滤膜样品溶液的制备步骤（8.3.1），制备大气颗粒物空白滤膜溶液。

8.2.4 大气降水样品的制备

对已采集的大气降水（包括雨水和雪水）样品的制备，按照 GB13580.2 中要求进行。

8.3 样品的保存

大气颗粒物 TSP、PM₁₀、PM_{2.5} 和沙尘气溶胶滤膜样品，应采用一个样品一个盒子单独放置，尽量不折叠或被挤压；大气自然降尘和沙尘暴降尘样品经干燥处理后放入样品瓶内，同时在瓶体用标签纸详细记录样品的采集信息，可长期保存。

样品放置环境应在干燥、无刺激性气体、避免阳光照射的常温环境条件下密封保存。同时避免样品潮解、霉变对分析产生干扰。必要时可放入干燥器内保存。在南方由于湿度较大，可将以上样品密封后再放入干燥器内保存。

大气降水（雨水和雪水）样品中不同离子的保存要求，按照 GB13580.2 进行。

9 分析步骤

9.1 离子色谱分析参考条件

本标准推荐的色谱分析工作条件如下：

淋洗液：碳酸钠和碳酸氢钠混合溶液（6.2）；可自动清洗淋洗液的柱塞输液泵，淋洗液流速：1.0ml/min；阴离子分离柱：粒径 7 μ m，苯乙烯-二乙烯基苯为填料，烷醇基季铵盐作交换基团，具有氢氧化物和碳酸盐双选择性的分离柱或其他一次进样能充分分离以上八种阴离子的分离柱；阴离子保护柱（4 \times 50mm），能与分析柱配套的保护柱；连续自循环电解再生微膜抑制器或其他自再生电解微膜抑制器，抑制器电流：43mA；电导检测器，数字信号输出范围 0~15000 μ S，分辨率小于 0.1nS；进样量：25 μ l；柱温：控制在 30 $^{\circ}$ C \pm 0.1。

不同型号仪器的测定条件有所不同，可根据仪器使用说明书调至最佳工作状态。

若离子色谱仪带有梯度功能时，可用该功能得到较短分析周期、较高响应值的色谱图（色谱梯度分析工作条件，参见本“标准编制说明”）。

9.2 校准

9.2.1 标准曲线的绘制

根据待测样品的浓度配制适当浓度范围的校准溶液。例如，由标准使用液（a）（6.11）中移取 2.50ml、5.00ml、10.00ml、15.00ml、25.00ml 分别至编号为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#] 的 5 个 100ml 容量瓶中；再由标准使用液（b）（6.12）中分别移取 2.50ml、5.00ml、10.00ml、15.00ml、25.00ml，依次至以上 5 个 100ml 容量瓶内，用水稀释至标线。配制成 5 种不同浓度的 8 种离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）混合标准溶液，标准系列浓度见表 1。也可用微量移液器和相应容积的容量瓶配制。按照从低浓度到高浓度的次序和离子色谱推荐的分析条件（9.1），测定混合标准液的峰面积（或峰高）。以各离子的测定浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制标准曲线。

表 1 阴离子标准系列浓度表 单位: mg/L

离子名称	标准系列				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
F ⁻	0.25	0.50	1.00	1.50	2.50
Cl ⁻	5.00	10.00	20.00	30.00	50.00
Br ⁻	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00
NO ₂ ⁻	0.25	0.50	1.00	1.50	2.50
NO ₃ ⁻	2.50	5.00	10.00	15.00	25.00
PO ₄ ³⁻	1.50	3.00	6.00	9.00	15.00
SO ₃ ²⁻	2.50	5.00	10.00	15.00	25.00
SO ₄ ²⁻	10.00	20.00	40.00	60.00	100.00

9.2.2 标准色谱图

使用本方法推荐的色谱条件，完成的水溶性阴离子标准溶液色谱图，详见附录 C。

注 3：淋洗顺序和保留时间与色谱柱型号及淋洗液组成不同，可能会有所变化。

9.3 样品测定

使用与绘制校准曲线相同的色谱条件，分别测量大气颗粒物、自然降尘、沙尘暴降尘和大气降水样品的峰面积或峰高。

10 结果计算与表示

环境空气颗粒物样品（TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘）中各类水溶性阴离子可分别用 ρ_{TSP} 、 ρ_{PM10} 、 $\rho_{PM2.5}$ 、 $\rho_{\text{沙尘气溶胶}}$ 、 $\rho_{\text{降尘}}$ 、 $\rho_{\text{沙尘暴降尘}}$ 和 $\rho_{\text{降水}}$ 来表示。而某一种被测水溶性阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的浓度用以下方式来表示。例如 F⁻ 可分别用 ρ_{TSP-F} 、 ρ_{PM10-F} 、 $\rho_{PM2.5-F}$ 、 $\rho_{\text{沙尘气溶胶-F}}$ 、 $\rho_{\text{降尘-F}}$ 、 $\rho_{\text{沙尘暴降尘-F}}$ 和 $\rho_{\text{降水-F}}$ 。

10.1 TSP、PM₁₀、PM_{2.5} 和沙尘气溶胶样品中水溶性阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、

PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻) 体积质量浓度 (ρ , $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 计算, 按照公式 (1) 进行:

$$\rho_i = \frac{\rho_{xi} \times V \times 1000}{V_{nd}} \quad (1)$$

式中:

ρ_i —— 分别表示 TSP、PM₁₀、PM_{2.5} 和沙尘气溶胶样品中组分 i 的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

ρ_{xi} —— 从校准曲线中查得组分 i 的质量浓度, mg/L ;

v —— 试样定容后的体积, L;

V_{nd} —— 标准状态下 (0°C, 101.325 kPa) 采样总体积, m^3 。按 HJ/T 194 中 4.7 计算。

10.2 大气自然降尘和沙尘暴降尘样品中水溶性阴离子浓度计算

降尘和沙尘暴降尘样品中水溶性阴离子 (F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻) 质量分数 (ω , mg/g) 计算, 按照公式 (2) 进行:

$$\omega_i = \frac{\omega_{xi} \times V}{m} \quad (2)$$

式中:

ω_i —— 分别表示降尘或沙尘暴降尘样品中组分 i 的质量分数, mg/g ;

ω_{xi} —— 从校准曲线上查得组分 i 的质量浓度, mg/L ;

v —— 试样定容后的体积, L;

m —— 称取降尘或沙尘暴降尘样品的质量数, g。

10.3 大气降水中阴离子浓度计算

大气降水样品中阴离子 (F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻) 的质量浓度 (C, mg/L), 按照公式 (3) 进行计算。

$$C = M \times D \quad (3)$$

式中:

C —— 分别表示被测某种阴离子的含量, mg/L ;

M —— 由校准曲线上查得样品中被测某种阴离子的含量, mg/L ;

D —— 样品稀释倍数。

10.4 结果表示

环境空气颗粒物样品中的待测水溶性阴离子的体积质量浓度 (或质量分数), 测定结果用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (或 mg/g) 表示。当质量浓度大于 $1\text{mg}/\text{L}$ 时, 保留 3 位有效数字; 当质量浓度小于 $1\text{mg}/\text{L}$ 时, 保留至小数点后 3 位。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

对大气颗粒物实际加标样品精密度测试结果显示, 6 个方法验证实验室的方法精密度结果达到预期拟定要求, 空白和基体加标样品相对标准偏差均 $\leq 6.3\%$ 。

对加标浓度为0.75~5.00mg/L、1.50~10.00mg/L、3.00~20.0mg/L空白加标样品测定的实验室内相对标准偏差分别为0.3~5.7%、0.1~3.7%、0.1~4.8%；实验室间相对标准偏差分别为2.0~6.3%、1.4~4.6%、1.4~4.1%；重复性限(r)范围为0.0042~0.0266 mg/L、0.0054~0.0361mg/L、0.0124~0.1132 mg/L；再现性限(R)范围为0.0063~0.0835 mg/L、0.0078~0.2116 mg/L、0.0147~0.3876mg/L。

对加标浓度分别为 0.12~10.0mg/L 和 0.20~20.0mg/L 的大气颗粒物 PM₁₀ 和沙尘气溶胶加标样品测定结果，它们的实验室内相对标准偏差分别为 0.1~9.7%和 0.1~7.5%；实验室间相对标准偏差分别为 0.5~6.9%和 1.5~3.8%；重复性限(r)范围为 0.0115~0.4818mg/L 和 0.0257~1.3663 mg/L；再现性限(R)范围为 0.0139~0.8034mg/L 和 0.0240~2.2380mg/L。

11.2 准确度

6 个方法验证实验室的方法准确度结果达到预期拟定要求，空白加标回收率在 94.9~107.6%之间，基体加标回收率在 94.8~104.2%之间。

6 个实验室对加标浓度分别为 0.75~5.00mg/L、1.50~10.00mg/L、3.00~20.0mg/L 的空白加标样品进行了测定和加标回收测定：平均加标回收率分别为：94.9~104.2%，94.4~105.9%，94.6~107.6%。

6 个实验室对加标浓度分别为 0.12~10.0mg/L 和 0.20~20.0mg/L 的大气颗粒物 PM₁₀ 和沙尘气溶胶实际样品进行了测定和加标回收测定：平均加标回收率分别为：98.5~100.4% 和 98.5~100.1%。

精密度和准确度的数据汇总结果，详见附录 D。

12 质量保证和质量控制

12.1 参照 GB/T 15432 和 GB/T15265 中的相关规定，做好质量保证和质量控制工作。

12.2 在大气颗粒物样品采样前，应按照 HJ/T 194 和 HJ/T 375 的相关要求，对采样器进行气密性检查、流量校准和采气量的计算。

12.3 每批样品必须做空白滤膜实验，空白滤膜溶液测定值不得大于规定检出限。大气颗粒物空白滤膜溶液的制备和分析分别参照8.3.2和9.1的要求进行。

12.4 加标试验和精密度测定试验的测定频次要求和指标控制要求相同。

12.5 当第一次或间隔一段时间后再次使用仪器时，应建立新的校准曲线方程，校准曲线的相关系数应 ≥ 0.999 。假如任何一种离子的响应值或保留时间大于预期值 $\pm 10\%$ 时，必须用标样重新校准。如果其测定结果仍大于 $\pm 10\%$ 时，则需要重新绘制标准曲线。

13 注意事项

13.1 要注意器皿的清洁，防止引入污染而干扰最终测定结果。

13.2 大气自然降尘样品在采集前，不应在集尘缸内加入硫酸铜、防冻液等其他化学试剂。

13.3 在使用超声波清洗器时，禁止在水槽内无水的情况下开机。清洗器水槽内加入的水量，不应超过总深度的 2/3。超声波清洗器在连续工作一段时间后水温会正常升温，此时应冷却或换水后再继续使用。

13.4 由于 SO_3^{2-} 极易氧化成 SO_4^{2-} ，在配制混合标准液时，可采用配制成 7+1 的标准使用

液的形式进行，即分别配置出混合 7 种离子标准使用液 (a) 和 SO_3^{2-} 为单标的标准使用液 (b)。使用前再将这两种标准使用液配制成 8 种离子的混合标准使用液。此液现用现配，建议从配制到标准曲线绘制完成，应控制在 2 小时内。

为防止其氧化，也可以在配制 SO_3^{2-} 贮备液时，在其中加入 0.1% 的甲醛水溶液，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。贮于聚乙烯瓶。在 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 条件下可存放 180d。

13.5 样品测定时的色谱条件应与校准曲线相同，包括使用同样大小的样品环。在每次进样时，必须用新的样品彻底冲洗进样环路。

附录 A

(规范性附录)

方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了本方法中目标离子的检出限和测定下限，采样体积以 60 m³ 计。

表 A.1 方法的检出限和测定下限

序号	离子名称	英文名称	最小检出浓度 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g/m}^3$)
1	F ⁻	Fluoride	2.7	0.002	0.008
2	Cl ⁻	Chloride	4.0	0.005	0.020
3	NO ₂ ⁻	Nitrite	14.9	0.012	0.048
4	Br ⁻	Bromate	5.7	0.005	0.020
5	NO ₃ ⁻	Nitrate	13.8	0.012	0.048
6	PO ₄ ³⁻	Phosphate	14.4	0.012	0.048
7	SO ₃ ²⁻	Sulfite	19.8	0.016	0.064
8	SO ₄ ²⁻	Sulfate	6.9	0.006	0.024

附录 B

(资料性附录)

抽滤装置与样品瓶连接示意图

图 B.1 给出了抽滤装置与样品瓶连接示意图。

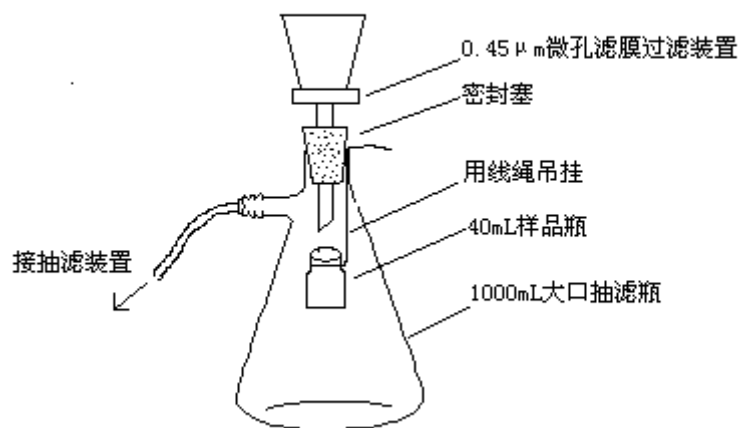


图 B.1 抽滤装置与样品瓶连接示意图

附录 C

(资料性附录)

阴离子标准溶液色谱图

图 C.1 给出了阴离子标准溶液色谱图。

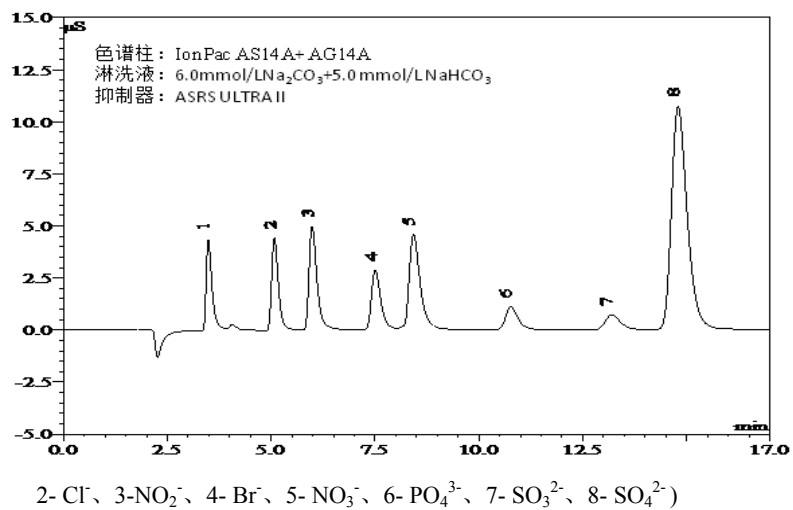


图 C.1
八种水
溶性阴
离子标
准溶液
色谱图
(1-F、

附录 D

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

由 6 家单位参加了方法验证，其精密度和准确度的汇总数据，见附表 D.1。

表 D.1 方法的精密度和准确度数据汇总表

离子名称	精 密 度					准 确 度			
	总均值 (mg/L)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差(%)	重复 性 r (mg/L)	再现性 限 R (mg/L)	加标量 (mg/L)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率 最终值 (%) $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$
F ⁻	0.047	0.4~5.0	3.8	0.0042	0.0063	0.75	98.9	2.12	99.4±3.55
	0.074	0.2~3.7	2.9	0.0054	0.0078	1.50	99.2	1.65	
	0.158	1.2~4.8	2.1	0.0124	0.0147	3.00	100.1	1.55	
Cl ⁻	0.519	0.6~2.6	3.6	0.0266	0.0575	1.50	99.5	1.67	99.7±2.53
	0.664	0.3~2.0	1.6	0.0201	0.0344	2.50	99.5	0.86	
	1.158	0.1~1.5	2.0	0.0425	0.0760	4.50	100.0	1.27	
NO ₂ ⁻	0.173	0.3~2.2	4.5	0.0075	0.0229	2.00	100.5	2.50	100.9±5.95
	0.394	0.3~1.7	2.4	0.0093	0.0189	4.00	100.7	3.23	
	0.613	0.2~2.0	1.4	0.0189	0.0291	6.00	101.4	3.19	
Br ⁻	0.149	1.2~3.8	2.4	0.0103	0.0127	2.50	98.5	2.08	99.2±4.01
	0.447	0.4~2.0	1.4	0.0133	0.0212	3.50	98.8	2.74	
	0.625	0.6~2.6	2.6	0.0280	0.0529	4.50	100.4	1.19	
NO ₃ ⁻	0.516	0.3~2.3	5.6	0.0206	0.0835	2.50	98.8	2.52	98.8±5.10
	1.610	0.1~1.4	4.6	0.0346	0.2116	3.50	98.7	2.96	
	2.007	0.2~1.3	3.7	0.0365	0.2122	4.50	99.0	2.17	
PO ₄ ³⁻	0.467	0.4~1.2	2.0	0.0242	0.0339	4.00	99.8	2.27	100.2±3.13
	1.520	0.2~0.8	2.5	0.0215	0.1065	5.00	100.0	1.50	
	4.691	0.1~1.9	2.8	0.1132	0.3876	10.00	100.9	0.92	
SO ₃ ²⁻	0.218	1.2~5.7	2.4	0.0197	0.0230	2.50	98.7	1.49	99.1±2.96
	0.885	0.3~1.8	4.4	0.0275	0.1128	5.00	99.7	1.51	
	1.437	0.2~2.1	3.1	0.0435	0.1308	10.00	98.9	1.44	
SO ₄ ²⁻	0.424	0.3~2.7	6.3	0.0265	0.0787	5.00	100.1	2.23	100.4±4.53
	1.610	0.1~1.6	3.0	0.0361	0.1386	10.00	100.1	2.76	
	2.024	0.2~0.9	4.1	0.0288	0.2354	20.00	101.0	1.81	