

# 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、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>、 沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘） 中水溶性阳离子（Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>）测定 离子色谱法

Ambient air-Determination of the water soluble cations

(Li<sup>+</sup>,Na<sup>+</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,K<sup>+</sup>,Ca<sup>2+</sup>,Mg<sup>2+</sup>) from atmospheric particles

(TSP,PM<sub>10</sub>,PM<sub>2.5</sub>, 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 质量保证和质量控制.....              | 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 ..... | 10 |
| 附录 C（资料性附录）阳离子标准溶液色谱图 .....    | 11 |
| 附录 D（资料性附录）方法的精密度和准确度 .....    | 12 |

## 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阳离子的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气颗粒物（TSP、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>、沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘）中水溶性阳离子（Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>）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、中国科学院冰冻圈科学国家重点实验室、内蒙古呼伦贝尔市环境监测站和甘肃省嘉峪关市环境保护监测站。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 环境空气 颗粒物（TSP、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>、沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘）中水溶性阳离子（Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>）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（TSP、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>、沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘）中水溶性阳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六种水溶性阳离子（Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>）的同时测定。

本标准的分析方法同时还适用于：

- 大气降水中无机阳离子的测定；
- 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PM<sub>10</sub>或PM<sub>2.5</sub>样品，亦可用本方法测定其中的水溶性阳离子；
- 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阳离子；

—— 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<sub>2.5</sub>）水溶性阳离子的测定。

本标准对大气颗粒物（包括TSP、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>、沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘）中多种水溶性阳离子的测定时，当进样量为25 μl时以上6种阳离子的检出限为2.4 ~ 21.9 μg/L。当采样体积为55 m<sup>3</sup>时，本方法的检出限为0.0020 ~ 0.0104 μg / m<sup>3</sup>，测定下限为：F<sup>-</sup> 0.008 ~ 0.040 μg / m<sup>3</sup>，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 <sub>10</sub> 和 PM <sub>2.5</sub> 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、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>、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/km<sup>2</sup>·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/km<sup>2</sup>·d）来表示。

### 3.5

**水溶性阳离子** water-soluble inorganic cations

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，分析所得的阳离子，称为水溶性阳离子。

## 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阳离子样品提取液。该提取液在甲烷磺酸淋洗液系统下，利用离子交换原理进行分离，经抑制器系统时将强电解的淋洗液转换为弱电解溶液，通过电导检测器系统进行测定。根据保留时间定性，峰面积（或峰高）定量，测定溶液中阳离子的含量，并计算出大气颗粒物中水溶性阳离子的浓度。

## 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提取液应经过脱气处理。

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

## 6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用优级纯化学试剂。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（CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H）=1.00mol/L。

准确量取 32.36ml 甲烷磺酸（CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H）溶于适量水中，再移入 500ml 容量瓶中，用水

定容，混匀。贮存于聚乙烯塑料瓶中，于冰箱 4℃内保存。

#### 6.2 淋洗使用液：c(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)=0.02mol/L。

准确量取 20.00ml 淋洗贮备液（6.1）于 1000ml 容量瓶中，用水定容，混匀。贮于聚乙烯塑料瓶中。

#### 6.3 锂标准贮备液：ρ(Li<sup>+</sup>)=1000 mg/L。

称取 9.935 g 硝酸锂（试剂使用前，105℃±5℃烘干 2h）溶于水中，溶解后移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容，混匀。贮于聚乙烯瓶中，0℃~4℃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 钠标准贮备液：ρ(Na<sup>+</sup>)=1000 mg/L。

称取 3.697 g 硝酸钠（试剂使用前，105℃±5℃烘干 2h）溶于水中，溶解后移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容，混匀。贮于聚乙烯瓶中，0℃~4℃条件下，可保存一年。

#### 6.5 铵标准贮备液：ρ(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)=1000 mg/L。

称取 2.965 g 氯化铵（试剂使用前，105℃±5℃烘干 2h）溶于水中，溶解后移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容，混匀。贮于聚乙烯瓶中，0℃~4℃条件下，可保存一年。

#### 6.6 钾标准贮备液：ρ(K<sup>+</sup>)=1000 mg/L。

称取 2.586g 硝酸钾（试剂使用前，105℃±5℃烘干 2h）溶于水中，溶解后移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容，混匀。贮于聚乙烯瓶中，0℃~4℃条件下，可保存一年。

#### 6.7 钙标准贮备液：ρ(Ca<sup>2+</sup>)=1000 mg/L。

称取 5.892g 硝酸钙(试剂使用前，在干燥器中平衡 24h)，溶于水中，溶解后移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容，混匀。贮于聚乙烯瓶内，在 0℃~4℃条件下，可保存一年。

#### 6.8 镁标准贮备液：ρ(Mg<sup>2+</sup>)=1000 mg/L。

称取 10.584g 硝酸镁(试剂使用前，干燥器中平衡 24h)，溶于水中，溶解后移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容，混匀。贮于聚乙烯瓶中，0℃~4℃条件下，可保存一年。

#### 6.9 混合标准中间液

可以根据被测样品的浓度范围和阳离子的检测灵敏度，分别准确量取适量的上述阳离子标准贮备液，用水定容，混匀。建议配制含有 Li<sup>+</sup> 4.00mg/L、Na<sup>+</sup> 100.00mg/L、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 100.00 mg/L、K<sup>+</sup> 100.00mg/L、Ca<sup>2+</sup> 400.00mg/L、Mg<sup>2+</sup> 50.00mg/L 的混合标准中间液，即分别量取 2.00 ml 锂标准贮备液（6.3）、50.00 ml 钠标准贮备液（6.4）、50.00ml 铵标准贮备液（6.5）、50.00 ml 钾标准贮备液（6.6）、200.00ml 钙标准贮备液（6.7）、25.00ml 镁标准贮备液（6.8）于 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线。贮于聚乙烯塑料瓶中，于冰箱内 4℃保存，可使用 1 个月。

#### 6.10 混合标准使用液

量取一定量的混合标准中间液（6.9）于 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，得到混合标准使用液。例如：吸取 50.00ml 混合标准中间液（6.9）于 100ml 容量瓶中，再加入 0.1ml 硝酸溶液（C(HNO<sub>3</sub>)=1 mol/L) 用水稀释至标线，得到阳离子标准混合使用液。则此混合标准使用液中，各种离子的浓度分别为 Li<sup>+</sup> 2.00mg/L、Na<sup>+</sup> 50.00mg/L、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 50.00mg/L、K<sup>+</sup> 50.00mg/L、Ca<sup>2+</sup> 200.00mg/L、Mg<sup>2+</sup> 25.00mg/L。将此溶液贮存于聚乙烯瓶中，置于 2℃~6℃可以稳定保存一周。

6.11 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 大气颗粒物样品采样器：采气流量80~130 L/min(包括TSP、PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>采样切割器)。

7.2 大气自然降尘样品集尘缸。

7.3 离子色谱仪

离子色谱仪分析阳离子，应由下列主要部件组成。

7.3.1 淋洗液泵。

7.3.2 阳离子分离柱。

7.3.3 阳离子保护柱。

7.3.4 抑制设备或抑制系统。

7.3.5 电导检测器。

7.3.6 色谱数据记录、处理和存储系统。

7.4 小型超声波清洗器。

7.5 0.45 μm微孔滤膜过滤器及抽滤装置(带1000ml抽滤瓶)。

7.6 样品瓶：40ml或80 ml，带盖的硬质玻璃或聚乙烯材质。

7.7 微量注射器：1ml和5ml。

7.8 针筒式微孔滤膜过滤器：规格为0.22μm或0.45μmΦ13mm，配套注射器使用。

7.9 实验室一般常用仪器和设备。

## 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、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 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/T 15265 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、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 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、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>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 $\mu\text{m}$  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，可采用附录 B 图 B.1 的方法，用悬挂在大型抽滤瓶内的样品瓶直接抽取抽滤后的样品提取液。

### 8.2.2 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、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 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：

淋洗液浓度：0.020mol/L 甲烷磺酸；可自动清洗柱塞输液泵，淋洗液流速：1.0ml/min；阳离子分离柱：粒径 8.5 $\mu\text{m}$ ，丙烯酸为填料，羧酸基功能基的分离柱（4 $\times$ 250mm）或其他一次进样能充分分离以上六种阳离子的分离柱；阳离子保护柱（4 $\times$ 50mm），能与其他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：59mA；电导检测器，数字信号输出范围 0~15000  $\mu\text{S}$ ，分辨率小于 0.1nS；进样量：25 $\mu\text{l}$ ；柱温：控制在 30 $^{\circ}\text{C}\pm 0.1$ 。

不同型号仪器的最佳测定条件有所不同，可根据仪器使用说明书调至最佳工作状态。

### 9.2 校准

#### 9.2.1 校准曲线的绘制



根据被测样品的浓度配制适当浓度范围的校准溶液。例如，由分别移取 5.00ml、10.00ml、20.00ml、30.00ml、50.00ml 混合标准使用液（6.10）至 5 个 100ml 容量瓶中，配制成 5 种不同浓度包含 6 种离子（Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>）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。依次从低浓度至高浓度顺序，按照参考色谱条件（9.1）进行测定，记录混合标准使用液的峰面积（或峰高）。以各离子的质量浓度（mg/L）为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制校准曲线。

表 1 阳离子标准系列浓度表 单位：mg/L

| 离子名称                         | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> |
|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Li <sup>+</sup>              | 0.10           | 0.20           | 0.40           | 0.60           | 1.00           |
| Na <sup>+</sup>              | 2.50           | 5.00           | 10.00          | 15.00          | 25.00          |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 2.50           | 5.00           | 10.00          | 15.00          | 25.00          |
| K <sup>+</sup>               | 2.50           | 5.00           | 10.00          | 15.00          | 25.00          |
| Ca <sup>2+</sup>             | 10.00          | 20.00          | 40.00          | 60.00          | 100.0          |
| Mg <sup>2+</sup>             | 1.25           | 2.50           | 5.00           | 7.50           | 12.50          |

### 9.2.2 标准色谱图

使用本方法推荐的色谱条件，完成的水溶性阳离子标准溶液色谱图，详见附录 C。

注：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、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>、沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘）中各类水溶性阳离子可分别用  $\rho_{TSP}$ 、 $\rho_{PM10}$ 、 $\rho_{PM2.5}$ 、 $\rho_{\text{沙尘气溶胶}}$ 、 $\rho_{\text{降尘}}$ 、 $\rho_{\text{沙尘暴降尘}}$  和  $\rho_{\text{降水}}$  来表示。而某一种被测水溶性阳离子（Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>）的浓度用以下方式来表示。例如，Na<sup>+</sup>可分别用  $\rho_{TSPNa^+}$ 、 $\rho_{PM10Na^+}$ 、 $\rho_{PM2.5Na^+}$ 、 $\rho_{\text{沙尘气溶胶 Na}^+}$ 、 $\rho_{\text{降尘 Na}^+}$  和  $\rho_{\text{沙尘暴降尘 Na}^+}$ 。

10.1 TSP、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 和沙尘气溶胶样品中水溶性阳离子（Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>）体积质量浓度（ $\rho$ ， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）计算，按照公式（1）进行：

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

式中：

$\rho_i$  —— 分别表示 TSP、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 和沙尘气溶胶样品中组分 i 的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\rho_{xi}$  —— 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℃，101.325 kPa）采样总体积，m<sup>3</sup>。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阳离子浓度计算

降尘和沙尘暴降尘样品中水溶性阳离子（Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>）质量分数（ $\omega$ ，mg/g）计算，按照公式（2）进行：

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

式中：

$\omega_i$  —— 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；

$\omega_{xi}$  —— 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 大气降水中阳离子浓度计算

大气降水样品中阳离子 ( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ) 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 —— 分别表示被测某种阳离子的含量，mg/L；

M —— 由校准曲线上查得样品中被测某种阳离子的含量，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阳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 1mg/L 时，保留 3 位有效数字；当质量浓度小于 1mg/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空白和基体加标样品相对标准偏差均  $\leq 12\%$ 。

对加标浓度为 0.2~2.0mg/L、1.0~5.0mg/L、2.0~10.0mg/L 空白加标样品测定的实验室内相对标准偏差分别为 0.3~4.9%、0.2~4.2%、0.2~4.1%；实验室间相对标准偏差分别为 3.5~10.1%、2.5~5.2%、1.0~5.2%；重复性限 (r) 范围为 0.0014~0.0361 mg/L、0.0023~0.0463 mg/L、0.0041~0.0595 mg/L；再现性限 (R) 范围为 0.0062~0.0650 mg/L、0.0060~0.0801 mg/L、0.0100~0.0678mg/L。

对加标浓度分别为 0.1~10.0mg/L 的大气颗粒物  $\text{PM}_{10}$  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 0.1~6.6% 和 0.5~14.0%；实验室间相对标准偏差分别为 4.0~12.5% 和 0.7~8.0%；重复性限 (r) 范围为 0.0097~0.3350 mg/L 和 0.0099~1.4967 mg/L；再现性限 (R) 范围为 0.1342~1.0274mg/L 和 0.0161~1.3978mg/L。

### 11.2 准确度

6 个方法验证实验室的方法准确度测试结果，空白加标回收率在 95.9~106.4% 之间，基体加标回收率在 94.8~103.2% 之间。

加标浓度分别为 0.2~2.0mg/L、1.0~5.0mg/L、2.0~10.0mg/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：98.6~102.2%，99.4~101.1%，99.1~100.9%。

加标浓度分别为 0.1~10.0mg/L 的大气颗粒物 PM<sub>10</sub> 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：96.4~102.3%和 87.7~102.1%。

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和流量校准。

12.3 每批样品应做空白滤膜实验，空白滤膜溶液测定值不得大于方法检出限。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 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 $\geq 0.999$ 。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，应用标准样品重新校准。如果其测定结果仍大于 $\pm 10\%$  时，则需要重新绘制校准曲线。

12.5 加标试验和精密度测定试验的测定频次要求与指标控制要求相等。

## 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 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 m<sup>3</sup> 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<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 检出限<br>( $\mu\text{g/m}^3$ ) | 测定下限<br>( $\mu\text{g/m}^3$ ) |
|----|------------------------------|-----------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 1  | Li <sup>+</sup>              | Lithium   | 2.0                           | 0.0020                       | 0.008                         |
| 2  | Na <sup>+</sup>              | Sodium    | 11.0                          | 0.0098                       | 0.040                         |
| 3  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Ammonium  | 11.0                          | 0.0096                       | 0.040                         |
| 4  | K <sup>+</sup>               | Potassium | 11.0                          | 0.0097                       | 0.040                         |
| 5  | Ca <sup>2+</sup>             | Calcium   | 22.0                          | 0.0200                       | 0.080                         |
| 6  | Mg <sup>2+</sup>             | Magnesium | 11.0                          | 0.0104                       | 0.040                         |

## 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。

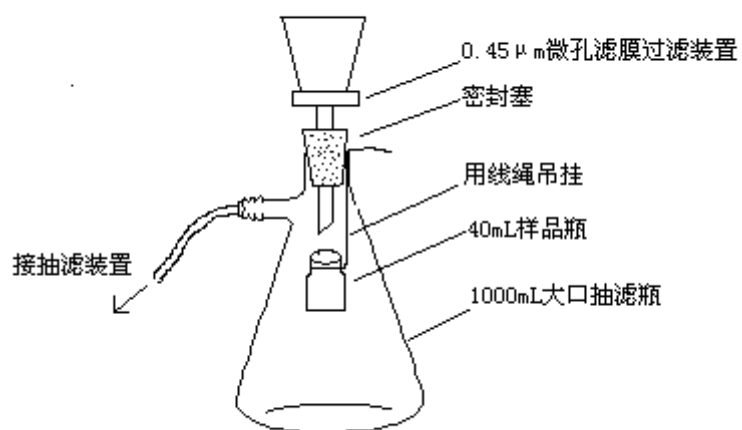


图 B.1 抽滤装置与样品瓶连接示意图

## 附录 C

(资料性附录)

### 阳离子标准溶液色谱图

图 C.1 给出了阳离子标准溶液色谱图。

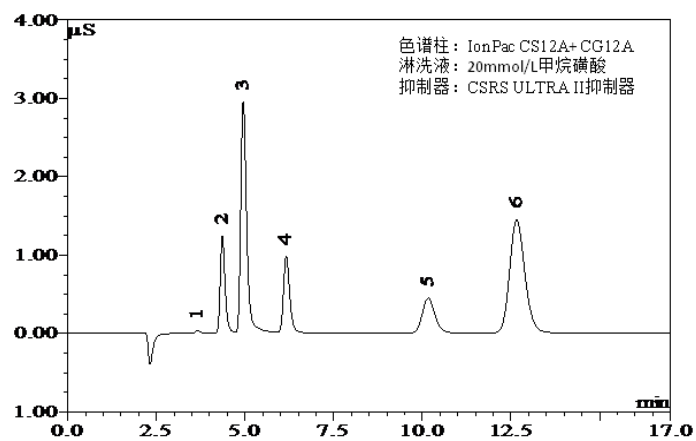


图 C.1 六种水溶性阳离子标准溶液色谱图

(1- $\text{Li}^+$ 、2- $\text{Na}^+$ 、3- $\text{NH}_4^+$ 、4- $\text{K}^+$ 、5- $\text{Mg}^{2+}$ 、6- $\text{Ca}^{2+}$ )

## 附录 D

(资料性附录)

### 方法的精密度和准确度

精密度和准确度的汇总数据，见表 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<br>(mg/L) | 实验室内<br>相对标准<br>偏差 (%) | 实验室<br>间相对<br>标准偏<br>差(%) | 重复<br>性<br>r<br>(mg/L) | 再现性<br>限 R<br>(mg/L) | 加标量<br>(mg/L) | $\bar{P}$ (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | 加标回收率<br>最终值 (%)<br>$\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ |
| Li <sup>+</sup>              | 0.022         | 0.5~4.9                | 10.1                      | 0.0014                 | 0.0062               | 0.20          | 101.3         | 2.90              | 100.6±3.26                                      |
|                              | 0.041         | 0.4~3.7                | 4.9                       | 0.0023                 | 0.0060               | 1.00          | 100.0         | 0.85              |   |
|                              | 0.063         | 1.0~3.6                | 5.20                      | 0.0041                 | 0.0100               | 2.00          | 100.4         | 1.14              |   |
| Na <sup>+</sup>              | 0.245         | 0.4~3.8                | 3.5                       | 0.0125                 | 0.0267               | 1.00          | 99.9          | 2.67              | 99.5±4.00                                       |
|                              | 0.278         | 0.5~3.3                | 5.2                       | 0.0156                 | 0.0426               | 5.00          | 99.1          | 2.33              |   |
|                              | 0.344         | 0.7~3.2                | 4.5                       | 0.0193                 | 0.0468               | 10.00         | 99.6          | 1.00              |   |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 0.130         | 1.2~3.2                | 7.3                       | 0.0078                 | 0.0277               | 1.00          | 102.1         | 1.82              | 100.1±3.94                                      |
|                              | 0.194         | 0.9~4.2                | 5.0                       | 0.0151                 | 0.0303               | 2.50          | 99.3          | 2.19              |   |
|                              | 0.263         | 0.9~4.1                | 2.1                       | 0.0212                 | 0.0249               | 5.00          | 98.9          | 1.90              |   |
| K <sup>+</sup>               | 0.123         | 0.6~4.7                | 5.9                       | 0.0092                 | 0.0220               | 2.00          | 98.5          | 2.05              | 99.6±4.55                                       |
|                              | 0.240         | 0.7~3.3                | 2.9                       | 0.0124                 | 0.0226               | 5.00          | 100.1         | 2.91              |   |
|                              | 0.474         | 0.2~3.4                | 2.4                       | 0.0242                 | 0.0384               | 10.00         | 100.3         | 1.86              |   |
| Ca <sup>2+</sup>             | 0.558         | 0.3~3.6                | 3.6                       | 0.0361                 | 0.0650               | 1.00          | 100.4         | 2.05              | 100.8±2.74                                      |
|                              | 0.984         | 0.2~3.2                | 2.5                       | 0.0463                 | 0.0801               | 5.00          | 101.0         | 1.02              |   |
|                              | 1.491         | 0.2~1.0                | 1.0                       | 0.0595                 | 0.0678               | 10.00         | 101.0         | 1.04              |   |
| Mg <sup>2+</sup>             | 0.199         | 0.5~4.4                | 5.3                       | 0.0147                 | 0.0325               | 1.00          | 100.8         | 2.02              | 100.5±2.88                                      |
|                              | 0.305         | 0.3~3.3                | 3.3                       | 0.0155                 | 0.0312               | 5.00          | 100.0         | 1.74              |   |
|                              | 0.614         | 0.3~3.3                | 1.9                       | 0.0252                 | 0.0406               | 10.00         | 100.6         | 0.56              |   |