

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1414—2025

环境空气 颗粒物来源解析 衍生化/气相色谱-质谱法测定颗粒物中 左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖

Ambient air—Source apportionment on particulate matter—Determination
of levoglucosan, mannosan and galactosan in particulate matter by
derivatization/gas chromatography-mass spectrometry

本电子版为正式标准文件，由生态环境部标准研究所审校排版。

2025-05-21发布

2025-08-01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 试剂和材料 2

5 仪器和设备 3

6 样品 3

7 分析步骤 4

8 结果计算与表示 6

9 准确度 8

10 质量保证和质量控制 8

11 注意事项 9

附录A（资料性附录） 方法准确度 10

前 言

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

本标准属于环境空气颗粒物来源解析系列标准之一，规定了测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的衍生化/气相色谱-质谱法。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部大气环境司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：北京市生态环境监测中心、中国环境监测总站。

本标准验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所、国家地质实验测试中心、国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司、北京市门头沟区生态环境监测站、北京市朝阳区生态环境监测中心、华测检测认证集团北京有限公司。

本标准生态环境部 2025 年 5 月 21 日批准。

本标准自 2025 年 8 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气 颗粒物来源解析 衍生化/气相色谱-质谱法测定 颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖

警告：试验中所使用的溶剂、标准溶液均有一定的毒性，样品前处理过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免溶剂和标准溶液直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的衍生化/气相色谱-质谱法。

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

当试样体积为 1.0 mL，进样量为 1.0 μL 时，采用选择离子扫描方式，左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的检出限分别为 0.02 μg 、0.01 μg 和 0.007 μg ，测定下限分别为 0.08 μg 、0.04 μg 和 0.028 μg ；当采样体积为 24 m^3 ，提取液浓缩定容体积为 1.0 mL，进样量为 1.0 μL 时，采用选择离子扫描方式，左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的检出限分别为 0.000 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.000 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 0.000 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限分别为 0.003 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.001 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 0.001 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；当颗粒物质量为 0.2 g，提取液浓缩定容体积为 1.0 mL，进样量为 1.0 μL 时，采用选择离子扫描方式，左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的检出限分别为 0.1 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、0.05 $\mu\text{g}/\text{g}$ 和 0.04 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，测定下限分别为 0.40 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、0.20 $\mu\text{g}/\text{g}$ 和 0.16 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

2 规范性引用文件

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

HJ 93 环境空气颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）采样器技术要求及检测方法

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 374 总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法

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

HJ 1263 环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法

HJ 1351 环境空气 颗粒物来源解析 基于手工监测的受体模型法技术规范

《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》（监测函〔2020〕8号）

3 方法原理

颗粒物样品中的左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖，经超声波提取或加压流体萃取，对萃取液进行浓缩后，用甲基硅烷化试剂衍生，生成的甲基硅烷化聚糖衍生物用气相色谱-质谱法分离、检测，根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。

4 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。

4.1 甲醇 (CH_3OH): 农残级。

4.2 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 农残级。

4.3 二氯甲烷-甲醇混合溶液: $\varphi=80\%$ 。

用二氯甲烷 (4.2) 和甲醇 (4.1) 按 4:1 的体积比混合。

4.4 左旋葡聚糖: $w(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \geq 99\%$, CAS 号 498-07-7。

4.5 甘露聚糖: $w(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \geq 99\%$, CAS 号 14168-65-1。

4.6 半乳聚糖: $w(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \geq 97\%$, CAS 号 644-76-8。

4.7 左旋葡聚糖- $^{13}\text{C}_6$, $w(^{13}\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \geq 98\%$, CAS 号 1375293-81-4。

4.8 甲基硅烷化试剂 (BSTFA+1%TMCS): $\varphi=99\%$ 。

N,O -双(三甲基硅烷基)-三氟乙酰胺+1%氯化三甲基硅烷。按照产品说明书要求保存。

注: 亦可单独购买 N,O -双(三甲基硅烷基)-三氟乙酰胺和氯化三甲基硅烷, 将二者以 99:1 ($V:V$) 的比例混合配制成甲基硅烷化试剂, 临用现配。

4.9 左旋葡聚糖标准储备液: $\rho(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \approx 1\,000\text{ mg/L}$ 。

准确称取左旋葡聚糖 (4.4) 0.10 g (精确到 0.1 mg), 用甲醇 (4.1) 溶解稀释, 并准确定容至 100 mL, 4℃以下冷藏保存, 6 个月内使用。亦可购买市售有证标准溶液, 按照标准溶液证书要求保存。

4.10 甘露聚糖标准储备液: $\rho(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \approx 1\,000\text{ mg/L}$ 。

准确称取甘露聚糖 (4.5) 0.10 g (精确到 0.1 mg), 用甲醇 (4.1) 溶解稀释, 并准确定容至 100 mL, 4℃以下冷藏保存, 6 个月内使用。亦可购买市售有证标准溶液, 按照标准溶液证书要求保存。

4.11 半乳聚糖标准储备液: $\rho(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \approx 1\,000\text{ mg/L}$ 。

准确称取半乳聚糖 (4.6) 0.10 g (精确到 0.1 mg), 用甲醇 (4.1) 溶解稀释, 并准确定容至 100 mL, 4℃以下冷藏保存, 6 个月内使用。亦可购买市售有证标准溶液, 按照标准溶液证书要求保存。

4.12 混合标准使用液: $\rho = 100\text{ mg/L}$ 。

分别准确移取适量左旋葡聚糖标准储备液 (4.9)、甘露聚糖标准储备液 (4.10)、半乳聚糖标准储备液 (4.11), 用二氯甲烷 (4.2) 稀释, 并准确定容至 100 mL, 4℃以下冷藏、避光和密封保存, 3 个月内使用。

4.13 内标标准储备液: $\rho(^{13}\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \approx 1\,000\text{ mg/L}$ 。

准确称取左旋葡聚糖- $^{13}\text{C}_6$ (4.7) 0.10 g (精确到 0.1 mg), 用甲醇 (4.1) 溶解稀释, 并准确定容至 100 mL, 4℃以下冷藏保存。亦可购买市售有证标准溶液, 按照标准溶液证书要求保存。

4.14 内标标准使用液: $\rho(^{13}\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \approx 100\text{ mg/L}$ 。

准确移取适量 (约 1.0 mL) 内标标准储备液 (4.13), 用二氯甲烷 (4.2) 稀释, 并准确定容至 10 mL, 4℃以下冷藏、避光和密封保存。

4.15 十氟三苯基膦 (DFTPP) 溶液: $\rho(\text{DFTPP}) = 0.05\text{ mg/L}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液, 或自行配制, 在-18℃下冷冻保存。

4.16 石英纤维滤膜: 符合 HJ 93、HJ 618 和 HJ 1263 的要求, 使用前需用铝箔包好置于马弗炉中 500℃灼烧 4 h, 以去除有机物。每次实验应使用同批次滤膜, 并经同批次灼烧处理。

4.17 玻璃微纤维滤膜: 孔径 0.45 μm , 使用前需用铝箔包好置于马弗炉中 500℃灼烧 4 h, 以去除有机物。每次实验应使用同批次滤膜, 并经同批次灼烧处理。

4.18 滤膜盒: 聚乙烯 (PE) 或聚苯乙烯 (PS) 等塑料材质。

4.19 氮气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.20 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 颗粒物采样器：性能和技术指标满足 HJ 93、HJ/T 374 和《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》的要求。

5.2 气相色谱-质谱仪：具有毛细管柱和分流/不分流进样口，可程序升温，质谱配有电子轰击离子（EI）源。

5.3 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m（长） $\times$ 250 μ m（内径） $\times$ 0.25 μ m（膜厚），固定相为 5%苯基甲基聚硅氧烷，或其他等效的色谱柱。

5.4 浓缩装置：氮吹仪或其他性能相当的浓缩装置。

5.5 微量注射器或移液器：10 μ L、50 μ L、100 μ L、1.0 mL。

5.6 超声波清洗器：频率 80 kHz $\sim$ 100 kHz。

5.7 加压流体萃取装置。

5.8 真空冷冻干燥仪：空载真空度达 13 Pa 以下。

5.9 超声提取瓶：50 mL 具塞玻璃瓶。

5.10 烘箱。

5.11 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集和保存

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

采样结束后，经滤膜（4.16）采集的样品置于洁净滤膜盒（4.18）或用锡纸包裹，避免折叠或挤压，冷藏运输，带回实验室后-18℃冷冻保存，在 1 个月内完成测定。

6.2 试样的制备

6.2.1 样品准备

颗粒物样品送回实验室后，需放于恒温恒湿箱（室）中平衡 24 h，经称重后进行样品提取，称量方法按照 HJ 618 执行。如果颗粒物样品中含水量过高，需将颗粒物样品放入真空冷冻干燥仪（5.8）中，干燥脱水后再进行样品提取。

6.2.2 样品提取

6.2.2.1 超声提取

取适量颗粒物样品（6.2.1），放入超声提取瓶（5.9）中，加入 20 mL 二氯甲烷-甲醇混合溶液（4.3），超声提取 20 min，收集提取液。重复提取 2 次，合并所有提取液，待浓缩。

注：如果提取液中有明显的悬浮颗粒物，需用玻璃微纤维滤膜（4.17）过滤。

6.2.2.2 加压流体萃取

取适量颗粒物样品（6.2.1），放入萃取釜中，采用加压流体萃取装置（5.7）萃取。提取液为二氯甲烷-甲醇混合溶液（4.3），萃取温度为 120℃，萃取压力为 1 500 psi（约 10.3 MPa），循环萃取 2 次，收集萃取液，待浓缩。

6.2.2.3 浓缩

将提取液（6.2.2.1 或 6.2.2.2）转移至 K-D 浓缩管中，用浓缩装置（5.4）浓缩至 1.0 mL 以下，完全转移至 2.0 mL 进样小瓶中。

6.2.2.4 甲基硅烷化衍生反应

向浓缩液（6.2.2.3）中，加入 10 μ L 内标标准使用液（4.14），经氮气吹干后，迅速加入 100 μ L 甲基硅烷化试剂（4.8），密封，在 70 $\pm$ 2℃的烘箱（5.10）中反应 60 min。取出进样小瓶冷却至室温，加入适量二氯甲烷（4.2）溶解并准确定容至 1.0 mL，待测。

注 1：如果空气湿度较大，取用甲基硅烷化试剂时，需迅速操作，避免将甲基硅烷化试剂长时间暴露于空气中。

注 2：由于衍生反应是可逆过程，衍生后样品应在 12 h 内尽快分析。

6.3 空白试样的制备

取相同面积的同批次石英纤维滤膜（4.16），按照试样的制备（6.2）相同的步骤制备实验室空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

气相色谱条件：进样量 1.0 μ L，不分流进样；进样口温度：280℃；流速：1.0 mL/min；程序升温：100℃保持 2 min，以 13℃/min 升至 300℃，保持 3 min。

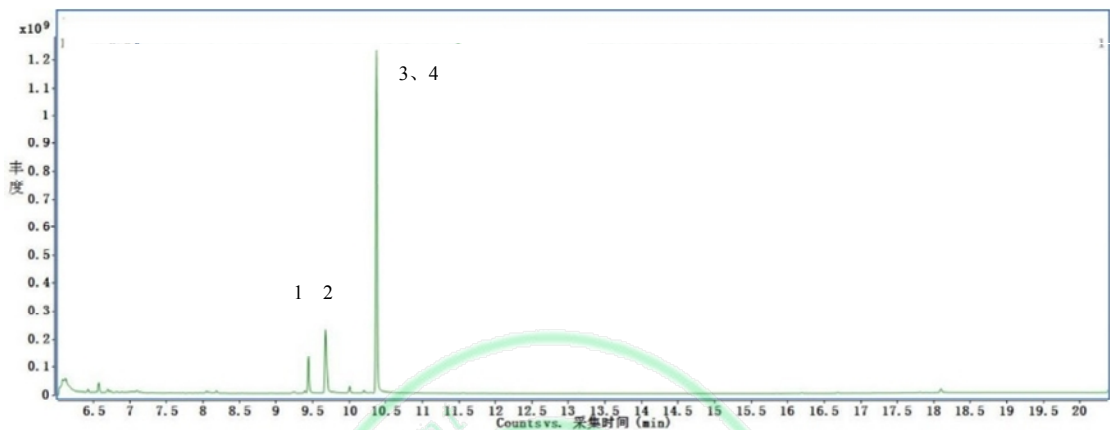
质谱条件：离子源温度：230℃；四极杆温度：150℃；全扫描（SCAN）或选择离子扫描（SIM）；离子源离子化能量：70 eV；溶剂延迟：8.0 min，传输线温度：280℃，扫描范围：50~500 amu。各目标化合物离子参数见表 1。

注：不同型号仪器的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书进行操作，本标准给出的是仪器的参考条件。

表 1 目标化合物衍生物及内标衍生物的定量和定性离子

化合物	定量离子 (m/z)	辅助离子 (m/z)
左旋葡聚糖衍生物	217	333、204
甘露聚糖衍生物	129	217、333
半乳糖聚糖衍生物	217	129、333
左旋葡聚糖- $^{13}\text{C}_6$ 衍生物（内标化合物）	220	338、206

由上述色谱条件得到的各目标化合物衍生物及内标化合物衍生物在气相色谱-质谱仪上的总离子流图见图 1。



1——甘露聚糖衍生物；2——半乳聚糖衍生物；3——左旋葡聚糖衍生物；4——左旋葡聚糖-¹³C₆衍生物

图1 目标化合物衍生物及内标化合物衍生物总离子流图

7.2 校准

7.2.1 仪器性能检查

用微量注射器移取 1.0 μL 十氟三苯基膦（DFTPP）溶液（4.15），直接注入气相色谱-质谱仪（5.2）进行分析，得到的十氟三苯基膦（DFTPP）关键离子丰度应符合表 2 中规定的标准，否则应对气相色谱-质谱仪（5.2）的参数进行调整或者考虑清洗离子源。

注：使用离子阱或其他类型质谱仪时，十氟三苯基膦（DFTPP）关键离子丰度标准可参照仪器制造商的说明执行。

表 2 十氟三苯基膦（DFTPP）调谐关键离子及离子丰度标准

质荷比（m/z）	丰度标准	质荷比（m/z）	丰度标准
51	基峰的 30%~60%	199	质量 198 的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于 198 峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于 198 峰的 1%	442	基峰或大于 198 峰的 40%
198	基峰，丰度 100%	443	442 的 17%~23%

7.2.2 标准系列的配制

分别准确移取 0.02 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.0 mL 混合标准使用液（4.12）于 10 mL 容量瓶中，用二氯甲烷（4.2）定容。左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的标准系列质量浓度均为 0.20 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L（此为参考浓度），可根据被测样品中目标化合物的预估浓度水平确定合适的标准系列浓度。标准系列须现用现配。

7.2.3 工作曲线的建立

分别准确移取 100 μL 上述标准系列（7.2.2）溶液于 2.0 mL 进样小瓶中，加入 10 μL 内标标准使用液（4.14），甲基硅烷化衍生反应（6.2.2.4）后，按照气相色谱-质谱仪参考条件（7.1），由低浓度到高浓度依次测定，得到浓度分别为 0.02 mg/L、0.10 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L 的工作曲线。以目标化合物浓度为横坐标，以目标化合物定量离子峰面积与内标化合物定量离子峰面积

的比值乘以内标化合物浓度为纵坐标，建立内标法工作曲线。

7.3 试样测定

按照与工作曲线的建立（7.2.3）相同的条件和步骤，进行试样（6.2）的测定，当试样浓度超出工作曲线浓度范围时，减少颗粒物样品取样量，按照试样的制备（6.2）重新制样测定。

7.4 空白试验

按照与工作曲线的建立（7.2.3）相同的条件和步骤，进行空白试样（6.3）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

通过样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比等信息比较，对目标化合物进行定性。应多次分析标准溶液得到的目标化合物的保留时间均值，以平均保留时间±3倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标化合物的保留时间应在其范围内。

目标化合物标准质谱图中相对丰度高于30%的所有离子应在样品质谱图中存在，且样品质谱图中的相对丰度与标准质谱图中的相对丰度的偏差的绝对值应小于30%。分子离子峰，即使其相对丰度低于30%，也应该作为判别化合物的依据。如果实际样品存在明显的背景干扰，应扣除背景影响。

8.2 结果计算

8.2.1 平均相对响应因子（ $\overline{RRF}$ ）的计算

8.2.1.1 目标化合物的相对响应因子 RRF_i

工作曲线系列第*i*点中目标化合物的相对响应因子（ RRF_i ），按照公式（1）计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中：

RRF_i ——标准系列中第*i*点目标化合物的相对响应因子；

A_i ——标准系列中第*i*点目标化合物定量离子的响应值；

A_{ISi} ——标准系列中第*i*点内标化合物定量离子的响应值；

ρ_i ——标准系列中第*i*点目标化合物的质量浓度，mg/L；

ρ_{ISi} ——标准系列中内标化合物的质量浓度，mg/L。

8.2.1.2 目标化合物的平均相对响应因子（ $\overline{RRF}$ ）

工作曲线中目标化合物的平均相对响应因子 $\overline{RRF}$ ，按照公式（2）计算。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中：

$\overline{RRF}$ ——工作曲线中目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i ——工作曲线系列中第*i*点目标化合物的相对响应因子；

n ——工作曲线系列点数。

8.2.2 试样中目标化合物浓度的计算

8.2.2.1 工作曲线法

当目标化合物采用工作曲线进行校准时，试样中目标化合物浓度 ρ (mg/L) 通过工作曲线得到。

8.2.2.2 平均响应因子法

当目标化合物采用平均响应因子法进行校准时，试样中目标化合物浓度 ρ (mg/L) 按照公式 (3) 进行计算。

$$\rho = \frac{A_x \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \quad (3)$$

式中：

ρ ——试样中目标化合物的浓度，mg/L；

A_x ——试样中目标化合物定量离子的峰面积；

A_{IS} ——试样中内标化合物定量离子的峰面积；

ρ_{IS} ——试样中内标化合物的浓度，mg/L；

$\overline{RRF}$ ——工作曲线中目标化合物的平均相对响应因子。

8.2.3 样品中目标化合物浓度的计算

颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的质量浓度 ρ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 按照公式 (4) 进行计算。

$$\rho_i = \frac{A_2 \times \rho_1 \times V_1}{A_1 \times V_2} \quad (4)$$

式中：

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

ρ_1 ——试样中左旋葡聚糖、甘露聚糖或半乳聚糖的质量浓度，mg/L；

V_1 ——试样定容体积，mL；

V_2 ——根据相关质量标准或排放标准采用相应状态下的采样体积， m^3 ；

A_1 ——滤膜面积， cm^2 ；

A_2 ——前处理时截取的样品滤膜面积， cm^2 。

颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的含量 w ($\mu\text{g}/\text{g}$) 按照公式 (5) 进行计算。

$$w_i = \frac{\rho_i \times V}{m} \times D \quad (5)$$

式中：

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

ρ_i ——试样中左旋葡聚糖、甘露聚糖或半乳聚糖的质量浓度，mg/L；

V ——提取液体积，mL；

m ——颗粒物的质量，g；

D ——试样稀释倍数。

8.3 结果表示

测定结果小数点后位数与对应方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

9 准确度

9.1 精密度

6家实验室对低、中、高3种统一浓度的空白滤膜加标样品进行6次重复测定,实验室内相对标准偏差范围:超声提取分别为1.9%~14%、2.2%~6.2%、0.5%~5.1%,加压流体萃取分别为0.0%~10%、1.6%~5.5%、1.5%~9.7%。实验室间相对标准偏差范围:超声提取分别为11%~13%、2.0%~7.9%、11%~16%,加压流体萃取分别为18%~19%、0.7%~7.8%、11%~18%。重复性限范围:超声提取分别为 $0.0005\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3\sim 0.001\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.003\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3\sim 0.006\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.002\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3\sim 0.05\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,加压流体萃取分别为 $0.0005\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3\sim 0.003\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.003\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3\sim 0.006\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.05\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3\sim 0.06\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。再现性限范围:超声提取分别为 $0.002\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3\sim 0.03\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.003\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3\sim 0.006\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.2\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3\sim 0.3\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,加压流体萃取分别为 $0.002\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3\sim 0.004\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.003\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3\sim 0.006\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.2\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3\sim 0.3\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

6家实验室对低、高两种浓度的非统一总悬浮颗粒物样品进行6次重复测定,实验室内相对标准偏差范围:超声提取分别为1.7%~17%、1.5%~14%,加压流体萃取分别为1.0%~13%、0.5%~11%。实验室间相对标准偏差范围:超声提取分别为3.6%~14%、6.4%~11%,加压流体萃取分别为11%~20%、13%~15%。

6家实验室对一种生物质燃烧源颗粒物样品进行6次重复测定,实验室内相对标准偏差范围:超声提取为1.9%~6.6%,加压流体萃取为2.2%~5.3%。实验室间相对标准偏差范围:超声提取为3.0%~11%,加压流体萃取为1.4%~5.1%。重复性限范围:超声提取为 $0.4\text{ }\mu\text{g}/\text{g}\sim 0.8\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$,加压流体萃取为 $0.4\text{ }\mu\text{g}/\text{g}\sim 0.6\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ 。再现性限范围:超声提取为 $0.4\text{ }\mu\text{g}/\text{g}\sim 0.8\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$,加压流体萃取为 $0.4\text{ }\mu\text{g}/\text{g}\sim 0.6\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ 。

方法精密度测试结果参见附录A中A.1、A.2和A.3。

9.2 正确度

6家实验室对低、中、高3种统一浓度的空白滤膜加标样品进行6次重复测定,加标回收率范围:超声提取分别为62.6%~116%、67.9%~120%、64.8%~110%,加压流体萃取分别为64.6%~110%、81.2%~120%、63.5%~117%。

6家实验室对低、高2种浓度的非统一总悬浮颗粒物样品以及一种生物质燃烧源样品进行6次重复测定,加标回收率范围:超声提取为60.1%~120%,加压流体萃取为62.4%~120%。

方法正确度测试结果参见附录A中A.4、A.5和A.6。

10 质量保证和质量控制

10.1 每20个或每批次样品(≤ 20 个/批)应至少测定一个实验室空白样品,空白试验的测试结果应低于方法检出限。

10.2 工作曲线至少需5个浓度系列(不含零浓度点),工作曲线中目标化合物的相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 30\%$,或者工作曲线相关系数 ≥ 0.990 ,否则应查找原因或重新建立工作曲线。每20个或每批次样品(≤ 20 个/批)需重新绘制工作曲线。

10.3 每20个或每批次(≤ 20 个/批)样品应至少测定一个平行双样,平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 25\%$ 。

注:可在同一张样品滤膜上选取面积相同的2块颗粒物分布均匀的样品做平行样。

10.4 每20个或每批次样品(≤ 20 个/批)应至少做一个加标样品,加标回收率在50%~130%。

10.5 样品中内标化合物的保留时间与当天校准或最近绘制的标准曲线中内标化合物保留时间偏差应

不超过 0.5 min，定量离子峰面积变化应在 50%~150%之间。

11 注意事项

甲基硅烷化衍生试剂能够与带有羟基或者胺基的物质发生反应，颗粒物样品提取液在进行甲基硅烷化衍生反应之前，必须要用氮气将提取溶剂吹干。配制工作曲线时，也需用氮气将溶剂吹干，再进行甲基硅烷化衍生反应。



附 录 A
(资料性附录)
方法准确度

采用超声波提取或者加压流体萃取的方式，测定不同浓度加标样品的精密度和正确度，方法精密度测试结果见表 A.1、A.2、A.3，方法正确度测试结果见表 A.4、A.5、A.6。

表 A.1 精密度汇总表（空白滤膜）

前处理 方式	化合物名称	加标量 (μg)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	实验室内相对标 准偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	再现性限 R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
超声 提取	左旋葡聚糖	0.1	0.003 9	2.3~14	13	0.001	0.002
		1.0	0.034	2.4~3.2	7.9	0.003	0.003
		10.0	0.38	1.4~5.1	11	0.05	0.3
	甘露聚糖	0.1	0.003 5	3.3~4.6	11	0.001	0.002
		1.0	0.046	2.9~6.2	2.0	0.006	0.006
		10.0	0.37	1.5~4.6	16	0.03	0.2
	半乳聚糖	0.1	0.003 3	1.9~6.1	11	0.000 5	0.002
		1.0	0.047	2.2~5.5	3.2	0.005	0.005
		10.0	0.37	0.5~3.0	11	0.03	0.2
加压流 体萃取	左旋葡聚糖	0.1	0.004 2	3.3~7.1	18	0.003	0.004
		1.0	0.036	2.2~3.5	0.7	0.003	0.003
		10.0	0.4	1.5~9.7	18	0.05	0.2
	甘露聚糖	0.1	0.003 5	0.0~10	18	0.001	0.002
		1.0	0.045	1.6~4.8	7.8	0.005	0.005
		10.0	0.38	2.5~5.8	17	0.05	0.2
	半乳聚糖	0.1	0.003 4	2.9~7.1	19	0.000 5	0.002
		1.0	0.046	3.6~5.5	4.5	0.006	0.006
		10.0	0.35	2.0~8.9	11	0.06	0.3

表 A.2 精密度汇总表（环境空气总悬浮颗粒物样品）

前处理 方式	化合物名称	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标量 (μg)	加标后样品 浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	再现性限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
超声 提取	左旋葡聚糖	ND	0.1	0.004 4	4.0~17	13	0.001	0.001
			10.0	0.42	1.8~10	11	0.05	0.15
	甘露聚糖	ND	0.1	0.004 2	2.5~12	14	0.000 8	0.000 8
			10.0	0.43	1.8~13	8.1	0.09	0.11
	半乳聚糖	ND	0.1	0.004 6	1.7~10	3.6	0.000 7	0.000 7
			10.0	0.44	1.5~14	6.4	0.10	0.11
加压流 体萃取	左旋葡聚糖	ND	0.1	0.003 6	3.9~13	20	0.000 9	0.000 9
			10.0	0.30	0.5~11	13	0.05	0.10
	甘露聚糖	ND	0.1	0.004 0	3.5~11	17	0.000 8	0.000 8
			10.0	0.36	1.5~7.6	14	0.05	0.17
	半乳聚糖	ND	0.1	0.004 3	1.0~10	11	0.000 8	0.000 8
			10.0	0.37	1.0~7.8	15	0.05	0.21

注：ND 表示未检出。

表 A.3 精密度汇总表（生物质燃烧源颗粒物样品）

前处理方式	化合物名称	样品浓度 ($\mu\text{g/g}$)	加标量 (μg)	加标后样品 浓度 ($\mu\text{g/g}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/g}$)	再现性限 ($\mu\text{g/g}$)
超声提取	左旋葡聚糖	ND	0.1	3.5	2.6~5.2	11	0.4	0.4
	甘露聚糖	ND	0.1	5.5	3.2~6.6	3.1	0.8	0.8
	半乳聚糖	ND	0.1	5.6	1.9~4.8	3.0	0.5	0.5
加压流体萃取	左旋葡聚糖	ND	0.1	3.8	2.9~4.7	5.1	0.4	0.4
	甘露聚糖	ND	0.1	5.5	2.7~5.3	3.4	0.6	0.6
	半乳聚糖	ND	0.1	5.6	2.2~4.8	1.4	0.6	0.6

注：ND 表示未检出。

表 A.4 正确度汇总表（空白滤膜）

前处理方式	加标量 (μg)	化合物名称	加标回收率范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
超声提取	0.1	左旋葡聚糖	73.6~105	91.4 $\pm$ 20
		甘露聚糖	64.8~116	83.5 $\pm$ 33
		半乳聚糖	62.6~109	81.0 $\pm$ 30
	1.0	左旋葡聚糖	67.9~88.7	80.5 $\pm$ 13
		甘露聚糖	101~119	111 $\pm$ 4.0
		半乳聚糖	102~120	113 $\pm$ 7.0
	10.0	左旋葡聚糖	64.8~110	91.3 $\pm$ 37
		甘露聚糖	64.9~105	88.1 $\pm$ 30
		半乳聚糖	82.3~106	92.4 $\pm$ 16
加压流体萃取	0.1	左旋葡聚糖	68.2~108	97.3 $\pm$ 27
		甘露聚糖	74.6~110	89.3 $\pm$ 29
		半乳聚糖	64.6~105	82.0 $\pm$ 30
	1.0	左旋葡聚糖	81.2~89.9	86.2 $\pm$ 1.0
		甘露聚糖	87.3~119	109 $\pm$ 17
		半乳聚糖	95.3~120	110 $\pm$ 10
	10.0	左旋葡聚糖	75.9~117	96.9 $\pm$ 32
		甘露聚糖	76.1~115	91.0 $\pm$ 29
		半乳聚糖	63.5~107	86.3 $\pm$ 33

表 A.5 正确度汇总表（环境空气总悬浮颗粒物样品）

前处理方式	样品浓度 ($\mu\text{g/m}^3$)	加标量 (μg)	化合物名称	加标回收率范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
超声提取	ND	0.1	左旋葡聚糖	73.5~120	105 $\pm$ 27
			甘露聚糖	72.4~120	101 $\pm$ 28
			半乳聚糖	89.5~120	110 $\pm$ 8.0
	ND	10.0	左旋葡聚糖	64.3~117	101 $\pm$ 22
			甘露聚糖	81.0~118	104 $\pm$ 17
			半乳聚糖	78.0~118	105 $\pm$ 13
加压流体萃取	ND	0.1	左旋葡聚糖	65.8~119	86.2 $\pm$ 34
			甘露聚糖	67.3~120	95.9 $\pm$ 32
			半乳聚糖	81.7~120	104 $\pm$ 22
	ND	10.0	左旋葡聚糖	62.4~103	72.4 $\pm$ 18
			甘露聚糖	66.9~103	85.5 $\pm$ 24
			半乳聚糖	70.3~107	88.4 $\pm$ 26

注：ND 表示未检出。

表 A.6 正确度汇总表（生物质燃烧源颗粒物样品）

前处理方式	样品浓度（μg/g）	加标量（μg）	化合物名称	加标回收率范围（%）	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ （%）
超声提取	ND	1.0	左旋葡聚糖	60.1~82.4	67.9±15
			甘露聚糖	97.9~120	110±7.0
			半乳聚糖	101~118	112±7.0
加压流体萃取	ND	1.0	左旋葡聚糖	70.4~88.7	76.9±8.0
			甘露聚糖	100~119	109±7.0
			半乳聚糖	102~119	112±3.0
注：ND 表示未检出。					

