

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 799-2016

环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（ F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ）的测定 离子色谱法

Ambient Air-Determination of the water soluble anions (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) from atmospheric particles-
Ion chromatography

（发布稿）

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2016-05-13发布

2016-08-01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 干扰及消除	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 废物处理	8
14 注意事项	8
附录 A (规范性附录) 方法的检出限和测定下限	9
附录 B (资料性附录) 方法的精密度和准确度	10
附录 C (资料性附录) 阴离子标准溶液色谱图	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（TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、降尘等）中 8 种水溶性阴离子（F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、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 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。

本标准的验证单位：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、广东环境保护工程职业学院和湖北省荆门市环境保护监测站。

本标准环境保护部 2016 年 5 月 13 日批准。

本标准自 2016 年 8 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 颗粒物中水溶性阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) 的测定 离子色谱法

警告：实验中所使用的氯化钠、亚硝酸钠等化学试剂对人体健康有害，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气颗粒物中水溶性阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) 的离子色谱法。

本标准适用于环境空气颗粒物 (包括 TSP、 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 、降尘等) 中 8 种水溶性阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) 的测定。

环境空气颗粒物滤膜样品，当采样体积为 60 m^3 (标准状态)，提取液体积为 100 ml，进样体积为 25 μl 时，本方法的检出限为 $0.010\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.085\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.040\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.340\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；降尘样品，当取样量为 0.100 g，提取液体积为 100 ml，进样体积为 25 μl 时，本方法的检出限为 $0.006\text{ mg}/\text{g} \sim 0.051\text{ mg}/\text{g}$ ，测定下限为 $0.024\text{ mg}/\text{g} \sim 0.204\text{ mg}/\text{g}$ 。详见附录 A。

注 1：本方法也适用于在特殊天气下，采集的颗粒物 (如沙尘气溶胶和沙尘暴降尘) 样品的分析。

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/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 93	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 618	环境空气 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 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 374	总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法
HJ/T 375	环境空气采样器技术要求及检测方法

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

通过采样装置，采集在滤膜上的环境空气颗粒物 (包括 TSP、 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 等)，或通过集尘缸等收集装置采集的环境空气降尘。

3.2 水溶性阴离子 water-soluble anions

环境空气颗粒物样品，在不加化学试剂的情况下用去离子水溶解的阴离子。本方法测定

的水溶性阴离子包括 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 。

4 方法原理

采集的环境空气颗粒物样品，经去离子水超声提取、阴离子色谱柱交换分离后，用抑制型电导检测器检测。根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

5 干扰及消除

5.1 对保留时间相近的 2 种阴离子，当其浓度相差较大而影响低浓度离子的测定时，可通过稀释、调节流速、改变碳酸钠和碳酸氢钠浓度比例，或选用氢氧化根淋洗等方式消除和减少干扰。

5.2 当选用碳酸钠和碳酸氢钠淋洗液，水负峰干扰 F^- 的测定时，可在样品与标准溶液中分别加入适量相同浓度和等体积的淋洗液，以减小水负峰对 F^- 的干扰。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。实验用水为电阻率 $\geq 18 M\Omega \cdot cm$ ($25^\circ C$)，并经过 $0.45 \mu m$ 微孔滤膜过滤的去离子水。

6.1 氟化钠 (NaF)：优级纯，使用前应于 $105^\circ C \pm 5^\circ C$ 干燥恒重后，置于干燥器中保存。

6.2 氯化钠 ($NaCl$)：优级纯，使用前应于 $105^\circ C \pm 5^\circ C$ 干燥恒重后，置于干燥器中保存。

6.3 溴化钾 (KBr)：优级纯，使用前应于 $105^\circ C \pm 5^\circ C$ 干燥恒重后，置于干燥器中保存。

6.4 亚硝酸钠 ($NaNO_2$)：优级纯，使用前应置于干燥器中平衡 24 h。

6.5 硝酸钾 (KNO_3)：优级纯，使用前应于 $105^\circ C \pm 5^\circ C$ 干燥恒重后，置于干燥器中保存。

6.6 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)：优级纯，使用前应于 $105^\circ C \pm 5^\circ C$ 干燥恒重后，置于干燥器中保存。

6.7 亚硫酸钠 (Na_2SO_3)：优级纯，使用前应置于干燥器中平衡 24 h。

6.8 甲醛 (CH_2O)：纯度 40%。

6.9 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)：优级纯，使用前应于 $105^\circ C \pm 5^\circ C$ 干燥恒重后，置于干燥器中保存。

6.10 碳酸钠 (Na_2CO_3)：使用前应于 $105^\circ C \pm 5^\circ C$ 干燥恒重后，置于干燥器中保存。

6.11 碳酸氢钠 ($NaHCO_3$)：使用前应置于干燥器中平衡 24 h。

6.12 氢氧化钠 ($NaOH$)：优级纯。

6.13 氟离子标准贮备液： $\rho(F^-) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 2.2100 g 氟化钠 (6.1) 溶于适量水中，全量转入 1000 ml 容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀。转移至聚乙烯瓶中，于 $4^\circ C$ 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

6.14 氯离子标准贮备液： $\rho(Cl^-) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 1.6485 g 氯化钠 (6.2) 溶于适量水中，全量转入 1000 ml 容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀。转移至聚乙烯瓶中，于 $4^\circ C$ 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

6.15 溴离子标准贮备液： $\rho(Br^-) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 1.4875 g 溴化钾 (6.3) 溶于适量水中, 全量转入 1000 ml 容量瓶, 用水稀释定容至标线, 混匀。转移至聚乙烯瓶中, 于 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

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

准确称取 1.4997 g 亚硝酸钠 (6.4) 溶于适量水中, 全量转入 1000 ml 容量瓶, 用水稀释定容至标线, 混匀。转移至聚乙烯瓶中, 于 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存 1 个月。亦可购买市售有证标准物质。

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

准确称取 1.6304 g 硝酸钾 (6.5) 溶于适量水中, 全量转入 1000 ml 容量瓶, 用水稀释定容至标线, 混匀。转移至聚乙烯瓶中, 于 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

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

准确称取 1.4316 g 磷酸二氢钾 (6.6) 溶于适量水中, 全量转入 1000 ml 容量瓶, 用水稀释定容至标线, 混匀。转移至聚乙烯瓶中, 于 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存 1 个月。亦可购买市售有证标准物质。

6.19 亚硫酸根标准贮备液: $\rho(\text{SO}_3^{2-}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 1.5750 g 亚硫酸钠 (6.7) 溶于适量水中, 全量转入 1000 ml 容量瓶, 加入 1 ml 甲醛 (6.8) 进行固定(为防止 SO_3^{2-} 氧化), 用水稀释定容至标线, 混匀。转移至聚乙烯瓶中, 于 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存 1 个月。

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

准确称取 1.4792 g 无水硫酸钠 (6.9) 溶于适量水中, 全量转入 1000 ml 容量瓶, 用水稀释定容至标线, 混匀。转移至聚乙烯瓶中, 于 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

6.21 混合标准使用液

分别移取 10.0 ml 氟离子标准贮备液 (6.13)、100.0 ml 氯离子标准贮备液 (6.14)、10.0 ml 溴离子标准贮备液 (6.15)、10.0 ml 亚硝酸根标准贮备液 (6.16)、100.0 ml 硝酸根标准贮备液 (6.17)、50.0 ml 磷酸根标准贮备液 (6.18)、50.0 ml 亚硫酸根标准贮备液 (6.19)、200.0 ml 硫酸根标准贮备液 (6.20) 于 1000 ml 容量瓶中, 用水稀释定容至标线, 混匀。配制成含有 10 mg/L 的 F^- 、100 mg/L 的 Cl^- 、10 mg/L 的 Br^- 、10 mg/L 的 NO_2^- 、100 mg/L 的 NO_3^- 、50 mg/L 的 PO_4^{3-} 、50 mg/L 的 SO_3^{2-} 和 200 mg/L 的 SO_4^{2-} 的混合标准使用液。

6.22 淋洗液

根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制。以下给出的淋洗液条件供参考。

6.22.1 碳酸盐淋洗液 I: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 6.0 \text{ mmol/L}$, $c(\text{NaHCO}_3) = 5.0 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 1.2720 g 碳酸钠 (6.10) 和 0.8400 g 碳酸氢钠 (6.11), 分别溶于适量水中, 全量转入 2000 ml 容量瓶, 用水稀释定容至标线, 混匀。

6.22.2 碳酸盐淋洗液 II: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3.2 \text{ mmol/L}$, $c(\text{NaHCO}_3) = 1.0 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 0.6784 g 碳酸钠 (6.10) 和 0.1680 g 碳酸氢钠 (6.11), 分别溶于适量水中, 全量转入 2000 ml 容量瓶, 用水稀释定容至标线, 混匀。

6.22.3 氢氧根淋洗液（由仪器自动在线生成或手工配制）

6.22.3.1 氢氧化钾淋洗液：由淋洗液自动电解发生器在线生成。

6.22.3.2 氢氧化钠淋洗液： $c(\text{NaOH}) = 100 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 100.0 g 氢氧化钠（6.12），加入 100 ml 水，搅拌至完全溶解，于聚乙烯瓶中静置 24 h，制得氢氧化钠贮备液，于 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存 3 个月。

移取 5.20 ml 上述氢氧化钠贮备液于 1000 ml，用水稀释定容至标线，混匀后立即转移至淋洗液瓶中，可加氮气保护，以减缓碱性淋洗液吸收空气中的 CO_2 而失效。

7 仪器和设备

7.1 环境空气颗粒物采样器：采样装置由采样头、采样泵和流量计组成。采样头配备不同切割器可采集 TSP、 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒物；流量计为中流量，量程 60 L/min ~125 L/min；流量示值误差 $\leq 2\%$ ；其他性能和技术指标应符合 HJ 93、HJ/T 194、HJ/T 374、HJ/T 375 的有关规定。

7.2 环境空气降尘样品集尘缸。

7.3 采样滤膜：选用优质空白值较低的玻璃纤维、石英或其它材质的滤膜，并能满足颗粒物采样技术要求的产品。

7.4 离子色谱仪：由离子色谱仪、操作软件及所需附件组成的分析系统。

7.4.1 色谱柱：阴离子分离柱（聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯/聚乙烯醇基质，具有烷基季铵或烷醇季铵功能团、亲水性、高容量色谱柱）和阴离子保护柱。一次进样可测定本方法规定的 8 种水溶性阴离子，峰的分离度不低于 1.5。

7.4.2 阴离子抑制器。

7.4.3 电导检测器。

7.5 滤膜盒：聚四氟乙烯（PTFE）或聚苯乙烯（PS）材质。

7.6 样品瓶：硬质玻璃或聚乙烯材质，容积 $\geq 100 \text{ ml}$ ，带螺旋盖。

7.7 超声波清洗器：频率 40 KHz ~ 60 KHz。

7.8 抽气过滤装置：配有孔径 $\leq 0.45 \mu\text{m}$ 的醋酸纤维或聚乙烯滤膜。

7.9 样品管：聚丙烯（PP）或聚四氟乙烯（PTFE）材质，具螺旋盖。

7.10 一次性水系微孔滤膜针筒过滤器：孔径 $0.45 \mu\text{m}$ 。

7.11 一次性注射器：1 ml ~10 ml。

7.12 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 环境空气颗粒物滤膜样品的采集

按照 HJ 618、GB/T 15432 和 HJ/T 194 的相关规定执行。采样流量 100 L/min，采样时间 $24 \text{ h} \pm 1 \text{ h}$ 。

8.2 环境空气颗粒物降尘样品的采集

采样前不能在集尘缸内加入硫酸铜、防冻液等化学试剂，采样时间 $30 \text{ d} \pm 2 \text{ d}$ ；其它采样要求按照 GB/T 15265 的相关规定执行。

8.3 样品的运输和保存

环境空气颗粒物滤膜样品：在运输和保存时应存放于滤膜盒（7.5）中，避免折叠或挤压；并在无刺激性气体、避免阳光照射的常温环境条件下，置于干燥器内密封保存，7 d 内完成测定。环境空气降尘样品：置于样品瓶中，在干燥器内保存，30 d 内完成测定。

8.4 试样的制备

8.4.1 颗粒物滤膜试样的制备

小心剪取 1/4 张~1 张颗粒物滤膜样品，放入样品瓶（7.6），加入 100.0 ml 实验用水浸没滤膜，加盖浸泡 30 min 后，置于超声波清洗器（7.7）中超声提取 20 min。提取液经抽气过滤装置（7.8）过滤后，倾入样品管（7.9）通过离子色谱仪的自动进样器直接进样测定。也可用带有水微米孔滤膜针筒过滤器（7.10）的一次性注射器（7.11）手动进样测定。

8.4.2 降尘试样的制备

准确称取 0.1000 g 降尘样品，全量转入样品瓶（7.6）中，加水总量为 100.0 ml。将其置于超声波清洗器（7.7）内超声提取 20 min。提取液经抽气过滤装置（7.8）过滤后，制备成环境空气降尘试样，待测。当降尘样品不足 0.1000 g 时，可酌量称取。

8.5 实验室空白试样的制备

颗粒物滤膜实验室空白试样：使用与样品采集同批次的空白滤膜，按照与颗粒物滤膜试样的制备（8.4.1）相同步骤制备。降尘实验室空白试样：不称取降尘样品，按照与降尘试样的制备（8.4.2）相同步骤制备。

8.6 全程序空白试样的制备

将与样品采集同批次的空白滤膜带至采样现场，不采集颗粒物样品，按照样品的运输和保存（8.3）要求，与样品一起带回实验室，按照与颗粒物滤膜试样的制备（8.4.1）相同步骤制备。

9 分析步骤

9.1 离子色谱分析参考条件

根据仪器使用说明书优化测量条件或参数，可按照实际样品的基体及组成优化淋洗液浓度。以下给出的离子色谱分析条件供参考。

9.1.1 参考条件 1

阴离子分离柱（7.4.1）。碳酸盐淋洗液 I（6.22.1），流速：1.0 ml/min，抑制型电导检测器，连续自循环再生抑制器；或者碳酸盐淋洗液 II（6.22.2），流速：0.7 ml/min，抑制型电导检测器，连续自循环再生抑制器，CO₂ 抑制器。进样量：25 μl。此参考条件下的标准溶液色谱图见附录 C 中的图 C.1 和图 C.2。

9.1.2 参考条件 2

阴离子分离柱（7.4.1）。氢氧根淋洗液（6.22.3），流速：1.2 ml/min，梯度淋洗条件见表 1，抑制型电导检测器，连续自循环再生抑制器。进样量：25 μl。此参考条件下的标准溶液色谱图见附录 C 中的图 C.3。

表 1 氢氧根淋洗液梯度程序分析条件

时间/min	A(H ₂ O)	B(100 mmol/L NaOH)
0	90%	10%
25	40%	60%
25.1	90%	10%
30	90%	10%

9.2 标准曲线的绘制

分别准确移取 0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、5.00 ml、10.0 ml、20.0 ml 混合标准使用液(6.21) 置于一组 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。配制成 6 个不同浓度的混合标准系列，标准系列质量浓度见表 2。可根据被测样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围。按其浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪，记录峰面积(或峰高)。以各离子的质量浓度为横坐标，峰面积(或峰高)为纵坐标，绘制标准曲线。

表 2 阴离子标准系列浓度

阴离子名称	标准系列浓度 (mg/L)					
F ⁻	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
Cl ⁻	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0
Br ⁻	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
NO ₂ ⁻	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
NO ₃ ⁻	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0
PO ₄ ³⁻	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0
SO ₃ ²⁻	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0
SO ₄ ²⁻	0.00	2.00	4.00	10.0	20.0	40.0

9.3 试样的测定

按照与绘制标准曲线相同的色谱条件(9.1)和步骤(9.2)，将试样(8.4)注入离子色谱仪测定阴离子浓度，以保留时间定性，仪器响应值定量。

注 2：若待测阴离子的浓度超出标准曲线，则试样与实验室空白应稀释相同倍数后测定，记录稀释倍数(D)。

9.4 实验室空白试样的测定

按照与绘制标准曲线相同的色谱条件(9.1)和步骤(9.2)，将实验室空白试样(8.5)注入离子色谱仪测定阴离子浓度，以保留时间定性，仪器响应值定量。

9.5 全程序空白试样的测定

按照与绘制标准曲线相同的色谱条件(9.1)和步骤(9.2)，将全程序空白试样(8.6)注入离子色谱仪测定阴离子浓度，以保留时间定性，仪器响应值定量。

10 结果计算与表示

10.1 环境空气颗粒物(滤膜样品)中水溶性阴离子含量计算

滤膜样品中水溶性阴离子（F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的质量浓度（ ρ ， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）按照公式（1）计算：

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times N \times D}{V_{\text{nd}}} \quad (1)$$

式中： ρ —— 滤膜样品中阴离子的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ_1 —— 试样中阴离子的质量浓度， mg/L ；

ρ_0 —— 滤膜实验室空白试样中阴离子质量浓度平均值， mg/L ；

V —— 提取液体积，100.0 ml；

N —— 滤膜切取份数，取整张滤膜超声提取则 $N=1$ ，取 1/4 张滤膜则 $N=4$ ；

D —— 试样稀释倍数；

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

10.2 环境空气颗粒物（降尘样品）中水溶性阴离子含量计算

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

$$\omega = \frac{(\omega_1 - \omega_0) \times V \times 10^{-3} \times D}{m} \quad (2)$$

式中： ω —— 降尘样品中阴离子的质量分数， mg/g ；

ω_1 —— 试样中阴离子的质量浓度， mg/L ；

ω_0 —— 降尘实验室空白试样中阴离子质量浓度平均值， mg/L ；

V —— 提取液体积，100.0 ml；

D —— 试样稀释倍数；

m —— 称取降尘样品的质量， g 。

10.3 结果表示

当样品含量小于 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （或 mg/g ）时，结果保留至小数点后三位；当样品含量大于或等于 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （或 mg/g ）时，结果保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

7 家实验室对含 F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻ 不同浓度水平的环境空气颗粒物统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差范围在 0.1%~5.7% 之间；实验室间相对标准偏差范围在 1.1%~5.8% 之间。方法精密度测试结果见附录 B 中的表 B.1。

11.2 准确度

7 家实验室对不同类型的环境空气颗粒物统一样品进行了加标回收测定，加标回收率范围在 81.7%~118.3% 之间。方法准确度测试结果见附录 B 中的表 B.2。

12 质量保证和质量控制

12.1 环境空气颗粒物采样设备（7.1）在每次采样前须进行流量校准和气密性检查，其它质量保证和质量控制措施按照 HJ/T 194中相关要求执行。

12.2 每批次（≤20个）颗粒物滤膜样品或降尘样品，应至少分析2个实验室空白，实验室空白测定结果应低于方法测定下限，空白平行样测定值的相对偏差应≤20%。

12.3 每批次（≤20个）颗粒物滤膜样品，应至少做1个全程序空白，全程序空白测定结果应低于方法测定下限。否则应查明原因，重新采样分析直至合格之后才能测定样品。

12.4 标准曲线的相关系数应≥0.995。每批次（≤20个）颗粒物滤膜样品或降尘样品，应分析一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度之间的相对误差应≤10%。否则，应重新绘制标准曲线。

12.5 每批次（≤20个）颗粒物滤膜样品或降尘样品，应至少测定10%的平行双样，样品数量少于10个时，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≤20%。

12.6 每批次（≤20个）颗粒物滤膜样品或降尘样品，应至少做一个加标回收率测定，实际样品加标回收率应控制在80%~120%之间。

13 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，妥善保管，委托有资质的单位处理。

14 注意事项

14.1 环境空气颗粒物采样滤膜应选用空白较低且数值稳定的产品。若空白滤膜中待测离子含量高出方法检出限时，玻璃纤维滤膜可用超纯水超声处理 2 min ~ 5 min，在洁净环境中晾干，并在干燥器中平衡 24 h 后使用；石英滤膜可通过 450 °C 高温加热处理 1 h ~ 2 h，在干燥器中平衡 24 h 后使用。处理后的滤膜应在 7 d 内使用。

14.2 由于 SO_3^{2-} 在环境中极易氧化成 SO_4^{2-} ，为防止其氧化，可在配制 SO_3^{2-} 贮备液时，加入 0.1% 甲醛进行固定。标准系列可采用 7+1 方式制备，即配制成 7 种阴离子混合标准系列和 SO_3^{2-} 单独标准系列。

14.3 在使用超声波清洗器时，禁止在水槽无水的情况下开机。清洗器水槽内加入的水量，不应超过总深度的 2/3。

14.4 对日常采集的环境空气颗粒物滤膜样品和降尘样品，可预先按照 GB/T 15432 和 GB/T 15265 的要求完成其质量浓度的测定，再按照本标准进行水溶物的测定。

附录 A

(规范性附录)

方法的检出限和测定下限

表 A 给出了本方法中目标阴离子的检出限和测定下限。滤膜样品，采样体积以 60 m^3 (标准状态) 计；降尘样品，取样量以 0.1000 g 计。

表 A 方法的检出限和测定下限

序号	离子名称	英文名称	滤膜样品		降尘样品	
			检出限/ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	测定下限/ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	检出限/ mg/g	测定下限/ mg/g
1	F^-	Fluoride	0.010	0.040	0.006	0.024
2	Cl^-	Chloride	0.012	0.048	0.007	0.028
3	NO_2^-	Nitrite	0.027	0.108	0.016	0.064
4	Br^-	Bromate	0.027	0.108	0.016	0.064
5	NO_3^-	Nitrate	0.027	0.108	0.016	0.064
6	PO_4^{3-}	Phosphate	0.085	0.340	0.051	0.204
7	SO_3^{2-}	Sulfite	0.077	0.308	0.046	0.184
8	SO_4^{2-}	Sulfate	0.030	0.120	0.018	0.072

附录 B

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

7 家实验室测定的精密度和准确度数据汇总见表 B.1 和表 B.2。

表 B.1 方法的精密度

序号	离子名称	精 密 度				
		平均值/ (mg/L)	实验室内相对标准偏差/ %	实验室间相对标准偏差/ %	重复性限 r / (mg/L)	再现性限 R / (mg/L)
1	F ⁻	0.048	0.4~5.0	4.0	0.004	0.006
		0.740	0.4~2.6	2.0	0.033	0.052
		3.01	0.3~4.6	1.7	0.150	0.199
2	Cl ⁻	0.518	0.6~2.6	3.3	0.025	0.053
		1.49	0.2~2.7	1.5	0.059	0.084
		4.52	0.1~1.2	1.4	0.078	0.195
3	NO ₂ ⁻	0.174	0.3~2.5	4.4	0.009	0.023
		2.00	0.1~1.9	2.5	0.053	0.148
		6.04	0.1~1.7	3.4	0.142	0.587
4	Br ⁻	0.150	1.2~3.8	2.8	0.010	0.015
		2.46	0.1~1.5	1.9	0.062	0.144
		4.51	0.1~1.2	1.1	0.072	0.158
5	NO ₃ ⁻	0.516	0.3~2.3	5.1	0.030	0.080
		2.46	0.1~1.4	2.7	0.052	0.190
		4.46	0.1~2.3	2.0	0.125	0.278
6	PO ₄ ³⁻	0.467	0.4~4.1	1.8	0.027	0.034
		3.97	0.1~0.2	2.3	0.208	0.316
		10.0	0.1~1.8	1.9	0.278	0.596
7	SO ₃ ²⁻	0.217	1.1~5.7	2.6	0.021	0.025
		2.45	0.1~4.2	2.3	0.133	0.201
		9.86	0.1~1.5	1.6	0.225	0.484
8	SO ₄ ²⁻	0.424	0.3~4.6	5.8	0.028	0.073
		4.98	0.1~1.2	2.5	0.103	0.362
		20.2	0.1~0.6	1.8	0.201	1.06

表 B.2 方法的准确度

序号	离子名称	样品类型	原始浓度/ (μg)	加标量/ (μg)	加标回收率 P_i / %	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}} / \%$
1	F^-	TSP	29.1	20	83.3~110.8	98.0 \pm 16.6
		PM ₁₀	40.6	50	95.5~103.9	99.6 \pm 7.2
		PM _{2.5}	18.6	20	92.0~113.0	101.6 \pm 16.4
		降尘	34.6	50	96.9~111.5	103.4 \pm 10.4
2	Cl^-	TSP	71.9	100	88.3~106.7	99.4 \pm 9.8
		PM ₁₀	92.4	100	94.8~108.0	97.2 \pm 11.4
		PM _{2.5}	105	100	92.5~111.7	101.4 \pm 13.2
		降尘	26.7	50	90.9~100.4	95.7 \pm 6.0
3	NO_2^-	TSP	ND	20	96.1~109.2	102.8 \pm 11.8
		PM ₁₀	ND	20	95.4~114.6	104.3 \pm 12.0
		PM _{2.5}	ND	20	95.3~118.3	106.1 \pm 7.8
		降尘	ND	20	91.8~113.8	104.5 \pm 13.8
4	Br^-	TSP	ND	20	86.7~108.1	100.0 \pm 14.2
		PM ₁₀	ND	20	89.3~103.2	97.9 \pm 9.0
		PM _{2.5}	ND	20	85.9~102.8	97.3 \pm 11.4
		降尘	ND	20	97.2~116.7	102.9 \pm 14.0
5	NO_3^-	TSP	536	500	96.0~111.6	101.6 \pm 11.0
		PM ₁₀	504	500	85.0~106.7	99.3 \pm 14.6
		PM _{2.5}	619	500	95.4~104.0	99.6 \pm 6.2
		降尘	91.9	100	88.3~102.8	99.5 \pm 10.4
6	PO_4^{3-}	TSP	ND	100	92.3~108.0	99.0 \pm 12.8
		PM ₁₀	ND	100	86.5~104.8	96.1 \pm 12.8
		PM _{2.5}	ND	100	86.8~106.0	95.9 \pm 12.6
		降尘	ND	100	85.6~100.2	96.7 \pm 10.2
7	SO_3^{2-}	TSP	ND	100	87.3~97.2	92.7 \pm 7.4
		PM ₁₀	ND	100	91.9~99.4	95.8 \pm 6.2
		PM _{2.5}	ND	100	90.6~97.9	95.4 \pm 5.0
		降尘	ND	100	89.1~100.9	93.5 \pm 9.8
8	SO_4^{2-}	TSP	367	500	93.0~105.9	100.5 \pm 7.6
		PM ₁₀	554	500	91.3~105.3	99.6 \pm 11.0
		PM _{2.5}	666	500	94.3~105.7	100.3 \pm 7.6
		降尘	1810	1000	95.7~108.2	104.1 \pm 8.2

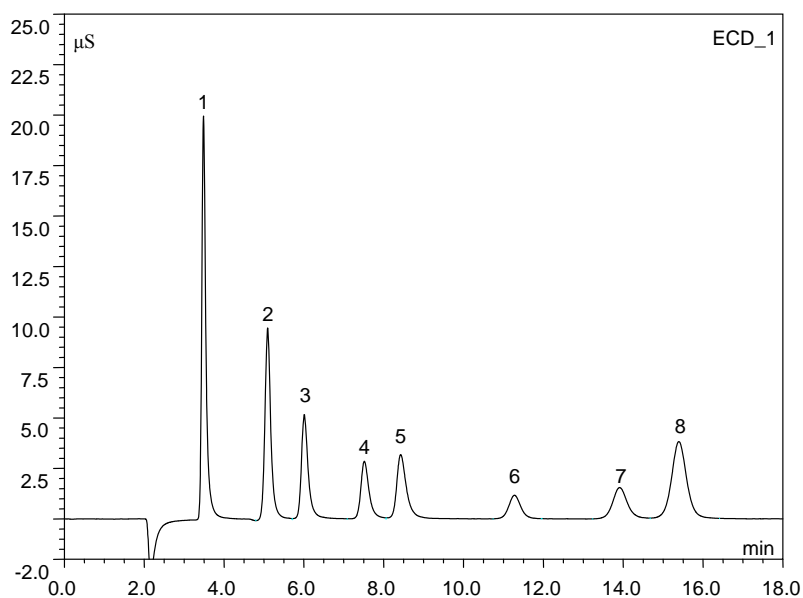
注：ND 表示未检出。

附录 C

(资料性附录)

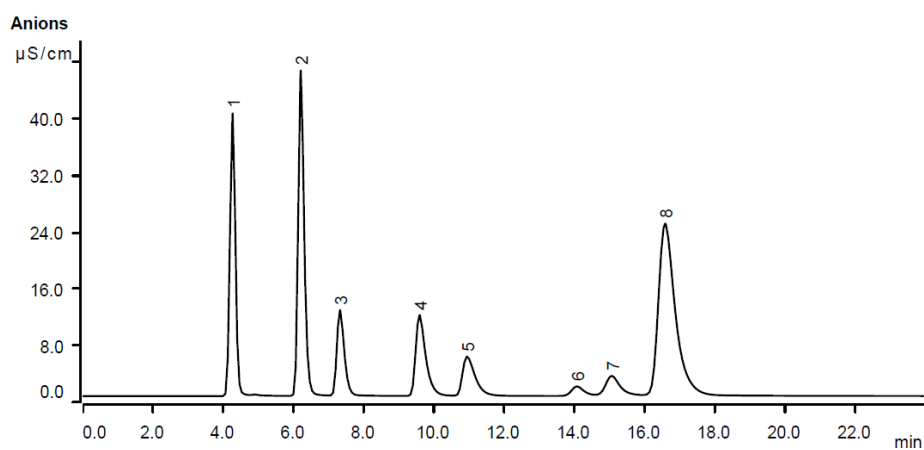
阴离子标准溶液色谱图

图 C.1~图 C.3 给出了 3 种参考条件对应的阴离子标准溶液色谱图。



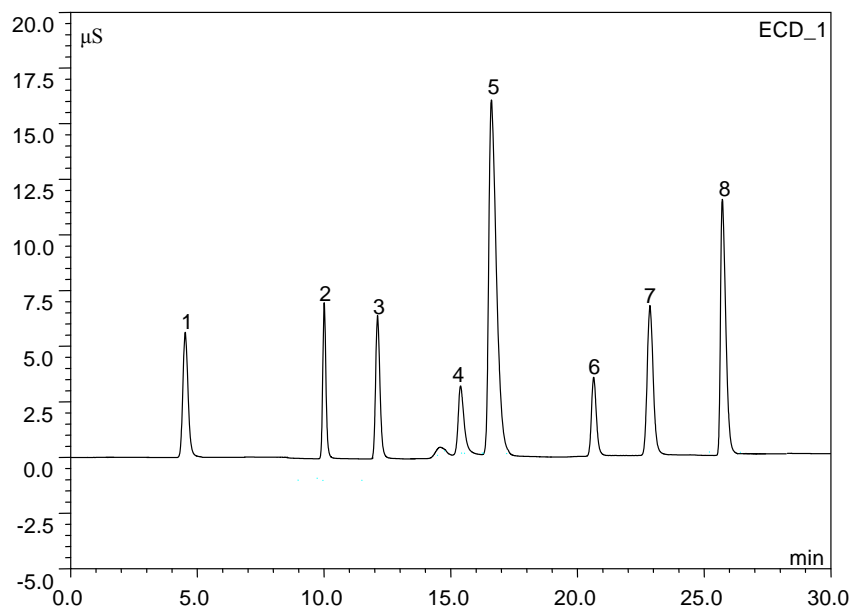
1— F^- ; 2— Cl^- ; 3— NO_2^- ; 4— Br^- ; 5— NO_3^- ; 6— HPO_4^{2-} ; 7— SO_3^{2-} ; 8— SO_4^{2-}

图 C.1 8 种阴离子标准溶液色谱图 (碳酸盐体系 I)



1— F^- ; 2— Cl^- ; 3— NO_2^- ; 4— Br^- ; 5— NO_3^- ; 6— HPO_4^{2-} ; 7— SO_3^{2-} ; 8— SO_4^{2-}

图 C.2 8 种阴离子标准溶液色谱图 (碳酸盐体系 II)



1— F^- ; 2— Cl^- ; 3— NO_2^- ; 4— SO_3^{2-} ; 5— SO_4^{2-} ; 6— Br^- ; 7— NO_3^- ; 8— PO_4^{3-}

图 C.3 8 种阴离子标准溶液色谱图（氢氧根体系）