

颗粒物采样及组分分析方法

1、采样方法

依据《环境空气质量监测规范》（试行）的相关要求布设受体采样点，采用有机膜和无机膜进行颗粒物样品采集，每天连续采样时间设置为 24 小时。根据滤膜本身特性和后续化学分析的需要确定采样滤膜，在每个采样点设置两台采样器，使用石英纤维滤膜（90mm, Whatman）和聚四氟乙烯滤膜（90mm, Whatman）同步采样。碳组分（有机碳 OC、元素碳 EC）和有机物（如多环芳烃、正构烷烃等）采用石英滤膜，无机金属元素分析使用四氟乙烯滤膜，水溶性离子采用聚四氟乙烯或石英滤膜等。

（1）采样前准备

颗粒物采样采用丹东百特环境空气颗粒物采样器，为小流量采样器，采样流量为 16.67L/min。

切割器清洗:切割器应定期清洗，清洗周期视当时空气质量状况而定。一般情况下累计采样 168h 应清洗一次切割器，如遇扬尘、沙尘暴等恶劣天气，应及时清洗。

环境温度检查和校准:用温度计检查采样器的环境温度测量示值误差，每次采样前检查一次，若环境温度测量示值误差超过 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，应对采样器进行温度校准。

环境大气压检查和校准:用气压计检查采样器的环境大气压测量示值误差，每次采样前检查一次，若环境大气压测量示值误差超过 $\pm 1\text{kPa}$ ，应对采样器进行压力校准。

气密性检查:应定期检查。

采样流量检查:用流量校准器检查采样流量，一般情况下累计采

样 168h 检查一次，若流量测量误差超过采样器设定流量的士 2%，应对采样流量进行校准。

滤膜检查:滤膜应边缘平整、厚薄均匀、无毛刺，无污染，不得有针孔或任何破损。

采样前空滤膜称量:将滤膜进行平衡处理至恒重，称量，记录称量环境条件和滤膜质量，将称量后的滤膜放入滤膜保存盒中备用。

(2) 样品采集

① 采样环境

采样器入口距地面或采样平台的高度不低于 1.5m，切割器流路应垂直于地面。

当多台采样器平行采样时，若采样器的采样流量 $\leq 200\text{L}/\text{min}$ 时，相互之间的距离为 1m 左右:若采样器的采样流量 $> 200\text{L}/\text{min}$ 时，相互之间的距离为(2~4)m。

② 采样时间

测定 $\text{PM}_{2.5}$ 日平均浓度，每日采样时间应不少于 20h，本次采样分白天和晚上进行，计划白天采样时间为 9:00-20:00，晚上采样时间为 21:00-次日 8:00，每次采样时间为 11h，一天采集时间为 22h。

采样时间应保证滤膜上的颗粒物负载量不少于称量天平检定分度值的 100 倍。例如，使用的称量天平检定分度值为 0.01mg 时，滤膜上的颗粒物负载量应不少于 1mg。

(3) 采样操作

采样时，将已编号、称量的滤膜用无锯齿状镊子放入洁净的滤膜夹内，滤膜毛面应朝向进气方向。将滤膜牢固压紧。

将滤膜夹正确放入采样器中，设置采样时间等参数，启动采样器采样。

采样结束后，用镊子取出滤膜，放入滤膜保存盒中，记录采样体积等信息。

(4) 样品保存

样品采集完成后，滤膜应尽快平衡称量；如不能及时平衡称量，应将滤膜放置在 4°C 条件下密闭冷藏保存，最长不超过 30d。

(5) 样品制备

将滤膜放在恒温恒湿设备中平衡至少 24h 后进行称量。平衡条件为：温度应控制在(15~30)°C 范围内任意一点，控温精度±1°C；湿度应控制在(50 ± 5)%RH。天平室温、湿度条件应与恒温恒湿设备保持一致。

记录恒温恒湿设备平衡温度和湿度，应确保滤膜在采样前后平衡条件一致。

滤膜平衡后用分析天平对滤膜进行称量，记录滤膜质量和编号等信息。

滤膜首次称量后，在相同条件平衡 1h 后需再次称量。当使用中流量或小流量采样器时，同一滤膜两次称量质量之差应小于 0.04mg；以两次称量结果的平均值作为滤膜称重值。同一滤膜前后两次称量之差超出以上范围则该滤膜作废。

(6) 结果计算与表述

PM_{2.5} 浓度按下面公式计算：

$$\rho = (w_1 - w_2 / V) * 1000$$

式中：ρ-----PM_{2.5} 浓度，μg/m³；

w₂ -----采样后滤膜的质量，mg；

w₁-----采样前滤膜的质量，mg；

V-----标准状态下的采样体积，m³。

PM_{2.5} 浓度计算结果保留到整数位(单位:ug/m)。

采样、分析人员应及时准确记录各项采样、分析条件参数，记录内容应完整，字迹清晰、书写工整、数据更正规范。

(7) 质量保证与质量控制

① 监测仪器管理

建立监测仪器管理制度，操作中使用的仪器设备应定期检定、校准和维护。

② 采样过程质量控制

当滤膜安放正确，采样系统无漏气时，采样后滤膜上颗粒物与四周白边之间界限应清晰；如出现界线模糊时，则表明有漏气，应检查滤膜安装是否正确，或者更换滤膜密封垫、滤膜夹。该滤膜样品作废。

采样时，采样器的排气应不对 $PM_{2.5}$ 浓度测量产生影响。

向采样器中放置和取出滤膜时，应佩戴乙烯基手套等实验室专用手套，使用无锯齿状镊子。

2、水溶性离子分析方法

(1) 分析方法依据

水溶性离子分析方法参考《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》(HJ 799-2016)和《环境空气 颗粒物中水溶性阳离子(Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})的测定 离子色谱法》(HJ 800-2016)。

(2) 分析方法原理

小心剪取 1/4 张颗粒物滤膜样品，放入样品瓶，加入 100.0ml 实验用水浸没滤膜，加盖浸泡 30min 后，置于超声波清洗器中超声提取 20min。提取液经抽气过滤装置过滤后，倾入样品管通过离子色谱仪的自动进样器直接进样测定。

实验室空白样品：使用与样品采集同批次的空白滤膜，按照与颗粒物滤膜样品的制备相同步骤制备。

全程序空白样品：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要求，与样品一起带回实验室，按照与颗粒物滤膜样品处理制备步骤相同。

(3) 仪器运行方法

①水溶性阳离子分析

进入瑞士万通离子色谱仪操作系统，并设置适用本研究的分析条件和参数如下。一般情况下，等待仪器基线稳定后然后添加样品进行测定。阳离子淋洗液：2mmol/L HNO₃（需经 0.45μm 水系滤膜过滤，超声波清洗器脱气）；

流量：1.0mL/min

压力最大：10Mpa

压力最小：0Mpa

样品注射定量体积:20μL

②水溶性阴离子分析

进入瑞士万通离子色谱仪操作系统，并设置适用本研究的分析条件和参数如下。一般情况下，等待仪器基线稳定后然后添加样品进行测定。

阴离子淋洗液。1.8mmol/L Na₂CO₃/1.7 mmol/L NaHCO₃（需经 0.45μm 水系滤膜过滤，超声波清洗器脱气）

阴离子再生液:0.05mol/L H₂SO₄

流量: 0.5mL/min

压力最大: 10Mpa

压力最小: 0Mpa

样品注射定量体积: 20 μ L

(4) 标准曲线绘制

根据样品浓度范围, 配置不同梯度的标准样品。

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下表。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。

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

阳离子标准系列浓度

阳离子名称	标准系列浓度 (mg/L)					
Li ⁺	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
Na ⁺	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0
NH ₄ ⁺	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
K ⁺	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0
Ca ²⁺	0.00	2.50	5.00	12.5	25.0	50.0
Mg ²⁺	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0

(5) 质量控制与质量保证

每批次(≤20 个)颗粒物滤膜样品, 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%。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。每批次(≤20 个)颗粒物滤膜样品, 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。

3、金属元素分析方法

(1) 分析方法依据

采用微波消解方法对大气颗粒物样品进行前处理, 利用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定样品中金属元素的含量。

(2) 分析方法原理

将 1/4 面积的聚四氟乙烯滤膜剪碎在消解罐内, 依次加入 9ml HNO (65%, Merck, Germany)、0.9ml HF (40%, Merck, Germany), 将消解罐拧好放入微波消解仪 (MARS, CEM Corporation, USA) 采用逐步升温的方法进行微波消解, 先升温至 120°C, 保持 10min, 然后升温至 180°C, 保持 10min, 最后升温至 200°C, 保持 40min。每批消

解样品加入空白膜以控制分析质量；消解结束后冷却至室温，取出消解罐，将其转移到 180°C 赶酸仪上赶酸，待冷却后，用一级水多次洗涤消解罐，定容至 30ml，并将消解液经 0.45 μm 滤头转移至聚乙烯瓶中，4°C 保存待测。

(3) 仪器运行方法

消解后的样品使用电感耦合等离子体质谱仪进行元素分析，ICP-MS 测试样中金属成分经过雾化由载气送入 ICP 炬焰中，经过蒸发、解离、原子化、电离等过程，转化为带正电荷的正离子，经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据质荷比进行分离。对于一定的质荷比，质谱积分面积与进入质谱仪中的离子数成正比。即样品中金属元素的浓度与质谱的积分面积成正比，通过测量质谱的峰面积来测定样品中金属元素的浓度。

(4) 标准曲线绘制

在每个样品(包括标准溶液、供试品溶液和试剂空白)中添加相同浓度的内标(ISTD)元素，以标准溶液待测元素分析峰响应值与内标元素参比峰响应值的比值为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线，计算回归方程。利用供试品中待测元素分析峰响应值和内标元素参比峰响应值的比值，扣除试剂空白后，从标准曲线或回归方程中查得相应的浓度，计算样品中各待测元素的含量。使用内标可有效地校正响应信号的波动，内标校正的标准曲线法为最常用的测定法。选择内标时应考虑如下因素:1)待测样品中不含有该元素:2)与待测元素质量数接近:3)电离能与待测元素电离能相近:4)元素的化学特性。内标的加入可以通过在每个样品和标准溶液中分别加入，也可通过蠕动泵在线加入。

(5) 质量控制与质量保证

每个样品重复测试 3 次,根据内标元素的相对标准偏差(RSD)控制仪器的稳定性。样品测试过程中在线加入内标溶液 (Part #5183-4680, Agilent), 保证信号采集结束后内标元素 (45 Sc, 73 Ge, 115 In, 209 Bi) 的 RSD 小于 3%, 否则重新采集数据。样品测试过程中每批样品均用标准样品(Environmental Calibration Standard, Part#5183-4688, Agilent)和空白样品控制分析质量, 从而保证样品测试结果的准确性。其中 ICP/MS 分析中每组样品 (n=24) 测试结束后测试一次标准溶液, 若 RSD>5%, 对仪器进行重新调谐、标定, 该组样品重测。

4、有机化学组分分析

有机化学组分包括多环芳烃、正构烷烃、有机酸等。剪取适量石英滤膜, 用适量的二氯甲烷超声萃取, 萃取液经旋转蒸发浓缩, 再经硅胶和氧化铝层析柱分离净化, 最后氮气吹脱定容。采用 GC-MS 进行分析定量。