

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

环境空气和废气 颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 衍生化/气相色谱-质谱法（试行）

Ambient air and waste gas—Determination of levoglucosan, mannosan and galactosan in particles—Derivatization /Gas chromatography-mass spectrometry

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 干扰与消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	6
10 精密度和准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	6
12 废物处理.....	7
附录 A（资料性附录）方法检出限和测定下限.....	8
附录 B（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	9

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》，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环境空气和废气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。

本标准规定了环境空气和废气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。

本标准属于环境空气颗粒物来源解析系列标准之一。

本标准的附录A和附录B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组织制订。

本标准起草单位：北京市环境保护监测中心、中国环境监测总站。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气和废气 颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 衍生化/气相色谱-质谱法

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带防护器具，避免溶剂和标准溶液直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气和废气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环境空气和污染源颗粒物左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定。

当浓缩定容体积为 1.0 ml，进样量为 1.0 μl 时，超声提取检出限为 0.004 μg ~0.008 μg ，测定下限为 0.016 μg ~0.032 μg ；快速溶剂萃取检出限为 0.001 μg ~0.003 μg ，测定下限为 0.004 μg ~0.012 μg 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

- GB 15432 环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法
- GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
- HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范
- HJ 618 环境空气 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的测定 重量法

3 方法原理

采集环境空气和废气的颗粒物样品，经超声提取或快速溶剂萃取的方法提取富集，浓缩后，经甲基硅烷化试剂衍生，用气相色谱质谱仪测定，根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。

4 干扰和消除

环境空气和废气样品由于地域、季节和污染程度污染源种类不同，所含成分杂质干扰也不同，样品分析时可以采用选择离子扫描的方式来消除干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

- 5.1 甲醇 (CH₃OH): 农残级。
- 5.2 二氯甲烷 (CH₂Cl₂): 农残级。
- 5.3 左旋葡聚糖: $w(C_6H_{10}O_5) \geq 99\%$ 。
- 5.4 甘露聚糖: $w(C_6H_{10}O_5) \geq 99\%$ 。
- 5.5 半乳聚糖: $w(C_6H_{10}O_5) \geq 97\%$ 。
- 5.6 六甲基苯标准溶液, $\rho(C_{12}H_{18})=2000\text{ mg/L}$ 。
市售, 于 4℃ 条件下冷藏保存。
- 5.7 甲基硅烷化试剂:
N₂O-双-(三甲基硅烷基)-三氯乙酰胺+1%氯化三甲基氯硅烷 (BSTFA+1%TMCS), 市售, 常温避光保存。亦可单独购买两种试剂, 以 99:1 的比例混合使用, 此混合试剂需用现配。
- 5.8 左旋葡聚糖标准储备液: $\rho(C_6H_{10}O_5)=1000\text{ mg/L}$ 。
准确称量 0.0100 g 左旋葡聚糖标准品 (5.3), 用甲醇 (5.1) 溶解并定容至 10 ml, 4℃ 以下冷藏保存, 此储备液保存期为 6 个月。
- 5.9 甘露聚糖标准储备液: $\rho(C_6H_{10}O_5)=1000\text{ mg/L}$ 。
准确称量 0.0100 g 甘露聚糖标准品 (5.4), 用甲醇 (5.1) 溶解并定容至 10 ml, 4℃ 以下冷藏保存, 此储备液保存期为 6 个月。
- 5.10 半乳聚糖标准储备液: $\rho(C_6H_{10}O_5)=1000\text{ mg/L}$ 。
准确称量 0.0100 g 半乳聚糖标准品 (5.5), 用甲醇 (5.1) 溶解并定容至 10 ml, 4℃ 以下冷藏保存, 此储备液保存期为 6 个月。
- 5.11 混合标准使用液: $\rho=100\text{ mg/L}$ 。
分别移取 1.0 ml 左旋葡聚糖标准储备液 (5.8)、甘露聚糖标准储备液 (5.9)、半乳聚糖标准储备液 (5.10) 于 10 ml 容量瓶中, 使用甲醇 (5.1) 稀释并定容至 10 ml。此使用液保存期为 3 个月。
- 5.12 内标使用液: $\rho(C_{12}H_{18})=2.0\text{ mg/L}$ 。
准确吸取适量六甲基苯标准溶液 (5.6), 用甲醇 (5.1) 稀释, 配制成浓度为 2.0 mg/L 的内标使用液, 此使用液保存期为 6 个月。
- 5.13 十氟三苯基磷, $\rho(DFTPP)=0.05\text{ mg/L}$ 。
市售, 于 4℃ 条件下冷藏保存。
- 5.14 氮气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。
- 5.15 石英纤维滤膜: 0.45 μm 。
使用前需置于马弗炉中 500℃ 灼烧 4 h, 以去除滤膜上的有机物。滤膜直径可根据采样器规格选取。

6 仪器和设备

- 6.1 气相色谱质谱仪: 配有电子轰击离子源 (EI)。
- 6.2 色谱柱: 石英毛细管色谱柱, 30 m (长) \times 250 μm (内径) \times 0.25 μm (膜厚), 固定相为 5% 苯基甲基聚硅氧烷, 或其他等效的色谱柱。

- 6.3 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹仪、全自动浓缩仪或其他性能相当的浓缩装置。
- 6.4 微量注射器或移液器：10 μ l、50 μ l、100 μ l、1.0 ml。
- 6.5 提取装置：超声萃取仪、快速加压流体萃取仪。
- 6.6 超声提取瓶：50mL 具塞玻璃瓶。
- 6.7 烘箱。
- 6.8 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 GB/T 16157、GB 15432、HJ 618 和 HJ 194 的相关规定进行样品的采集。样品采集后，置于洁净的滤膜盒或用一次性密封袋或用锡纸包裹，放在冰箱中-18℃冷冻保存，在 1 个月内测定。

7.2 试样的制备

7.2.1 超声提取

取适量颗粒物样品，放入超声提取瓶（6.6）中，加入 20 ml 二氯甲烷（5.2）和甲醇（5.1）的混合溶液（体积比为 4:1），超声提取 20 min，收集萃取液。重复萃取 2 次，合并所有萃取液，待浓缩。

注：如果萃取液有明显的悬浮颗粒物，收集萃取液时需要用玻璃纤维滤膜（5.15）过滤。

7.2.2 快速溶剂萃取

取适量颗粒物样品，放入萃取釜中，进行快速溶剂萃取。快速溶剂萃取条件为：温度：120℃，压力：1500 psi，萃取溶剂：二氯甲烷（5.2）和甲醇（5.1）的混合溶液（体积比为 4:1），循环次数：2 次。收集萃取液，待浓缩。

7.2.3 浓缩

将萃取液（7.2.1 或 7.2.2）转移至浓缩瓶中，用浓缩装置（6.3）浓缩到 1.0 ml 以下，完全转移到进样小瓶中。

7.2.4 甲基硅烷化衍生反应

上述浓缩后的萃取液，经氮气吹干后，迅速加入 100 μ l 甲基硅烷化试剂（5.7），密封，在 70℃的烘箱中反应 60 min。取出小瓶冷却至室温，再次经氮气吹干后准确加入 1.0 ml 二氯甲烷（5.2）定容，加入 10 μ l 内标使用液（5.12），待测。

注 1：如果天气湿度比较大，取用甲基硅烷化试剂以及进行衍生反应的过程中，操作需要迅速，尽量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，应尽快分析衍生样品。

7.3 空白试样的制备

用空白石英纤维滤膜（5.15）代替实际样品，按照试样的制备（7.2）相同的操作步骤，制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 气相色谱质谱仪参考条件

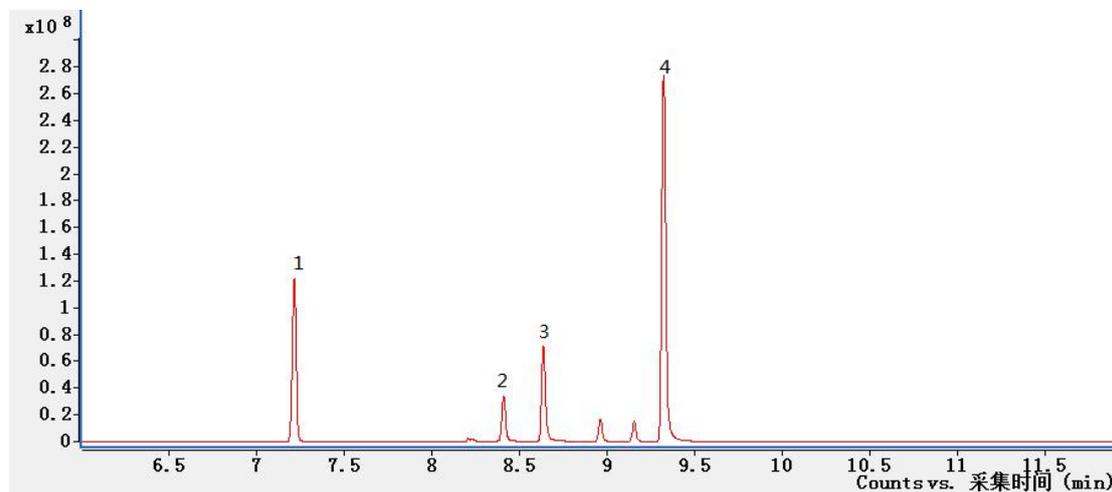
气相色谱条件：进样量 1.0 μl ，不分流进样；进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；流速：1.0 ml/min；柱温：100 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min，以 13 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 3 min。

质谱条件：离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$ ；四级杆温度：150 $^{\circ}\text{C}$ ；选择离子扫描方式（SIM）；电压：70 eV；溶剂延迟：4.5 min，传输线温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ，各目标化合物离子参数见表 1。

表 1 目标化合物衍生物及内标物的定量和定性离子

化合物	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
左旋葡聚糖衍生物	217	333
甘露聚糖衍生物	129	217
半乳聚糖衍生物	129	217
六甲基苯（内标物）	147	162

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



1.六甲基苯（内标物） 2.甘露聚糖衍生物 3.半乳聚糖衍生物 4.左旋葡聚糖衍生物

图 1 目标化合物衍生物及内标物总离子流图

8.2 校准

8.2.1 仪器性能检查

样品分析前，用 1.0 μl DFTPP 溶液（5.13）对气相色谱质谱系统进行性能检查。DFTPP 关键离子丰度应满足表 2 中规定。

表 2 DFTPP 调谐关键离子及离子丰度标准

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

8.2.2 标准系列的配制

分别取一定量的目标化合物混合标准使用液（5.11）于适量甲醇（5.1）中，配制 0.5 mg/L、1.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L 共 6 个浓度点的标准系列。

8.2.3 工作曲线的建立

分别取 100 μl 上述标准系列溶液于 1.0 ml 进样小瓶中，按照步骤 7.2.4 衍生化后，按照气相色谱/质谱参考条件（8.1），分别由低浓度到高浓度依次进气相色谱质谱仪测定，得到浓度为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、5.0 mg/L、10 mg/L 的工作曲线。以目标物浓度与内标物浓度的比值为横坐标，以目标物峰面积与内标物峰面积的比值为纵坐标，建立内标法工作曲线。

注：可根据被测样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围。

8.3 试样的测定

取待测试样（7.2），按照气相色谱/质谱参考条件（8.1）进行测定，当试样浓度超出工作曲线浓度范围时，用二氯甲烷（5.2）稀释测定，记录稀释倍数 f 。

8.4 空白试样的测定

按照与试样的测定（8.3）相同的步骤，进行空白试样（7.3）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据试样中目标化合物的保留时间（RRT）和辅助定性离子与目标峰面积比（Q）与标准样品比较来定性。样品中目标物的保留时间与标准样品中该化合物保留时间的差值应在±0.03s以内。样品中目标物定性离子相对于定量离子的相对丰度与通过最近校准标准获得的相对丰度的相对偏差应小于30%。

9.2 结果计算

样品中目标物浓度 C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 按式 (1) 进行计算

$$C = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_2 \times D} \times f \quad (1)$$

式中： C ——样品中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ_1 ——根据内标法工作曲线计算得到目标化合物的质量浓度， mg/L ；

V_1 ——试样的浓缩定容体积， ml ；

V_2 ——环境空气或废气样品的采集体积， m^3 ；

D ——取样滤膜面积占整张滤膜面积的比例；

f ——稀释倍数。

注： V_2 中环境空气为实际状态下的采样体积，废气样品为标准状况下的采集体积。

9.3 结果表示

当测定结果单位用 μg 表示时，小数点位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

当测定结果单位用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示时，小于 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时小数点后位数保留一位，大于 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时保留两位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

对空白滤膜加标为 $0.100 \mu\text{g}$ 和 $10.0 \mu\text{g}$ 的统一样品，平行测定6组，计算相对标准偏差。超声提取方式的实验室内相对标准偏差为 $6.1\% \sim 9.6\%$ 和 $1.3\% \sim 3.5\%$ ，快速溶剂萃取方式的实验室内相对标准偏差为 $4.4\% \sim 9.9\%$ 和 $1.4\% \sim 5.2\%$ ，精密度结果参见附录B。

10.2 准确度

对空白滤膜加标为 $0.100 \mu\text{g}$ 和 $10.0 \mu\text{g}$ 的统一样品，平行测定6组，计算空白加标回收率。超声提取各目标物的回收率范围分别为 $80.0\% \sim 100\%$ 、 $90.0\% \sim 99.0\%$ ；快速溶剂萃取各目标物的回收率范围分别为 $90.0\% \sim 120\%$ 、 $92.0\% \sim 104\%$ 。准确度结果参见附录B。

对加标量为 $0.500 \mu\text{g}$ 的废气颗粒物样品，平行测定6组，计算实际样品加标回收率。超

声提取各目标物的回收率范围 67.4%~120%，快速溶剂萃取各目标物的回收率范围 74.2%~120%。

11 质量保证和质量控制

11.1 工作曲线至少需 5 个浓度系列（不含零浓度点），工作曲线相关系数大于等于 0.99，否则应查找原因或重新建立工作曲线。

11.2 选择工作曲线的浓度中间点进行连续校准，每分析 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）进行 1 次连续校准，测定值与工作曲线中间点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ ，否则应重新建立工作曲线。样品中每个内标特征离子的峰面积要在同批连续校准中内标特征离子的峰面积的 $-50\% \sim 100\%$ 。

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

11.4 5%的样品进行 GC/MS 重复分析，其相对偏差小于 25%。

11.5 每批次样品（ ≤ 20 个/批）应至少做 1 个加标回收测定。其中加标回收率在 60%~120% 之间。

12 废物处理

实验操作过程中产生的废液及分析后的高浓度样品应分类收集和保管，委托有资质的单位妥善处理。

附录 A

(资料性附录)

方法检出限和测定下限

采用超声提取或者快速溶剂萃取的提取方式，当浓缩定容体积为 1.0 ml，进样体积为 1.0 μ l 时，本方法目标化合物的检出限和测定下限结果见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	CAS	英文简称	超声提取		快速溶剂萃取	
				方法检出限 (μ g)	测定下 限 (μ g)	方法检出 限 (μ g)	测定下 限 (μ g)
1	左旋葡聚糖	498-07-7	Levoglucozan	0.004	0.016	0.001	0.004
2	甘露聚糖	14168-65-1	Mannosan	0.008	0.032	0.003	0.012
3	半乳聚糖	644-76-8	Galactosan	0.008	0.032	0.002	0.008

附录 B

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

采用超声提取和快速溶剂萃取两种前处理方式，测定两种不同浓度的统一加标滤膜样品，方法的精密度结果见表 B.1、B.2，方法准确度结果见表 B.3、B.4。

表 B.1 精密度实验汇总表（超声提取）

组分名称	加标量 (μg)	测定结果 (μg)						平均值 \bar{x}_i (μg)	相对标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
左旋葡聚糖	0.100	0.080	0.090	0.090	0.090	0.080	0.090	0.090	6.1
	10.0	9.60	9.00	9.20	9.90	9.20	9.70	9.40	3.5
甘露聚糖	0.100	0.080	0.080	0.100	0.080	0.100	0.080	0.090	9.6
	10.0	9.30	9.20	9.30	9.60	9.20	9.60	9.40	1.7
半乳聚糖	0.100	0.090	0.090	0.080	0.090	0.090	0.100	0.090	6.9
	10.0	9.50	9.30	9.20	9.30	9.20	9.20	9.3	1.3

表 B.2 精密度实验汇总表（快速溶剂萃取）

组分名称	加标浓度 (μg)	测定结果 (μg)						平均值 \bar{x}_i (μg)	相对标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
左旋葡聚糖	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.090	0.100	4.4
	10.0	10.0	9.70	10.0	9.80	10.0	9.80	9.90	1.4
甘露聚糖	0.100	0.100	0.120	0.090	0.100	0.120	0.110	0.1	9.9
	10.0	9.20	9.20	9.80	10.2	10.3	10.2	9.8	5.2
半乳聚糖	0.100	0.090	0.100	0.100	0.110	0.100	0.100	0.1	5.6
	10.0	10.4	9.40	9.40	10.0	10.1	9.40	9.8	4.6

表 B.3 准确度汇总表（超声提取）

组分名称	样品浓度 (μg)	加标浓度 (μg)	测定结果 (μg)						回收率范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
			1	2	3	4	5	6		
左旋葡聚糖	ND	0.100	0.080	0.090	0.090	0.090	0.080	0.090	80.0~90.0	86.7 \pm 10.3
	ND	10.0	9.60	9.00	9.20	9.90	9.20	9.70	90.0~99.0	94.3 \pm 7.0
	0.800	0.500	1.40	1.40	1.30	1.30	1.20	1.20	80.1~116	98.7 \pm 31.5
甘露聚糖	ND	0.100	0.080	0.080	0.100	0.080	0.100	0.080	80.0~100	86.7 \pm 20.7
	ND	10.0	9.30	9.20	9.30	9.60	9.20	9.60	92.0~96.0	93.7 \pm 3.7
	0.400	0.500	0.800	0.700	0.800	0.900	0.800	0.800	67.4~107	84.4 \pm 27.6
半乳聚糖	ND	0.100	0.090	0.090	0.080	0.090	0.090	0.100	80.0~100	90.0 \pm 12.6
	ND	10.0	9.50	9.30	9.20	9.30	9.20	9.20	92.0~95.0	92.8 \pm 2.3
	0.200	0.500	0.700	0.800	0.700	0.700	0.700	0.800	96.2~120	108 \pm 19.7

表 B.4 准确度汇总表（快速溶剂萃取）

组分名称	样品浓度 (μg)	加标浓度 (μg)	测定结果 (μg)						回收率范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
			1	2	3	4	5	6		
左旋葡聚糖	ND	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.090	90.0~100	98.3 \pm 8.2
	ND	10.0	10.0	9.70	10.0	9.80	10.0	9.80	97.0~100	98.8 \pm 2.7
	0.800	0.500	1.30	1.40	1.20	1.20	1.30	1.40	74.2~119	98.7 \pm 33.3
甘露聚糖	ND	0.100	0.100	0.100	0.090	0.100	0.100	0.100	90.0~120	107 \pm 24.2
	ND	10.0	9.20	9.20	9.80	10.2	10.3	10.2	92.0~103	98.2 \pm 10.2
	0.400	0.500	0.900	0.900	1.00	1.00	0.800	0.800	85.0~120	103 \pm 31.3
半乳聚糖	ND	0.100	0.090	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	90.0~110	100 \pm 12.6
	ND	10.0	10.4	9.40	9.40	10.0	10.1	9.40	94.0~104	97.8 \pm 8.8
	0.200	0.500	0.800	0.800	0.700	0.700	0.600	0.600	80.0~117	98.7 \pm 27.8