

# 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：实验中所使用的氟化钠、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（标准状态）为  $60\text{ m}^3$ ，提取液体积为 100 ml，进样体积为  $25\text{ }\mu\text{l}$  时，本方法的检出限为  $0.010\sim 0.085\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为  $0.040\sim 0.340\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；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  $25\text{ }\mu\text{l}$  时，本方法的检出限为  $0.006\sim 0.051\text{ mg}/\text{g}$ ，测定下限为  $0.024\sim 0.204\text{ mg}/\text{g}$ 。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

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

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和分析纯试剂。实验用水为电阻率 ( $25^\circ C$ )  $\geq 18 m\Omega \cdot cm$ ，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:  $\rho(F^-) = 1\ 000\ mg/L$ 。

准确称取 2.210 0 g 氟化钠 (6.1) 溶于适量水中，全量转入 1 000 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:  $\rho(Cl^-) = 1\ 000\ mg/L$ 。

准确称取 1.648 5 g 氯化钠 (6.2) 溶于适量水中，全量转入 1 000 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:  $\rho(Br^-) = 1\ 000\ mg/L$ 。

准确称取 1.487 5 g 溴化钾 (6.3) 溶于适量水中，全量转入 1 000 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。

6.16 亚硝酸根标准贮备液:  $\rho(NO_2^-) = 1\ 000\ mg/L$ 。

准确称取 1.499 7 g 亚硝酸钠 (6.4) 溶于适量水中，全量转入 1 000 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 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： $\rho(\text{NO}_3^-) = 1\ 000\ \text{mg/L}$ 。

准确称取 1.630 4 g 硝酸钾 (6.5) 溶于适量水中，全量转入 1 000 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： $\rho(\text{PO}_4^{3-}) = 1\ 000\ \text{mg/L}$ 。

准确称取 1.431 6 g 磷酸二氢钾 (6.6) 溶于适量水中，全量转入 1 000 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： $\rho(\text{SO}_3^{2-}) = 1\ 000\ \text{mg/L}$ 。

准确称取 1.575 0 g 亚硫酸钠 (6.7) 溶于适量水中，全量转入 1 000 ml 容量瓶，加入 1 ml 甲醛 (6.8) 进行固定 (为防止  $\text{SO}_3^{2-}$  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： $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 1\ 000\ \text{mg/L}$ 。

准确称取 1.479 2 g 无水硫酸钠 (6.9) 溶于适量水中，全量转入 1 000 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 1 000 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  $\text{F}^-$ 、100 mg/L 的  $\text{Cl}^-$ 、10 mg/L 的  $\text{Br}^-$ 、10 mg/L 的  $\text{NO}_2^-$ 、100 mg/L 的  $\text{NO}_3^-$ 、50 mg/L 的  $\text{PO}_4^{3-}$ 、50 mg/L 的  $\text{SO}_3^{2-}$  和 200 mg/L 的  $\text{SO}_4^{2-}$  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 1.272 0 g 碳酸钠 (6.10) 和 0.840 0 g 碳酸氢钠 (6.11)，分别溶于适量水中，全量转入 2 000 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 0.678 4 g 碳酸钠 (6.10) 和 0.168 0 g 碳酸氢钠 (6.11)，分别溶于适量水中，全量转入 2 000 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 1 000 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  $\text{CO}_2$  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、 $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  颗粒物；流量计为中流量，量程 60~125 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。