

附件 7

《环境空气 颗粒物来源解析 离子色谱法  
测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳  
聚糖（二次征求意见稿）》

编制说明

《环境空气 颗粒物来源解析 离子色谱法测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露  
聚糖和半乳聚糖》标准编制组

2024 年 10 月

项目名称：环境空气 颗粒物来源解析 离子色谱法测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖

项目编号：

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：朱红霞、陶雪梅、陈焯、袁懋、王超、张霖琳、薛荔栋、帕如克·阿帕儿、朱明、刘方

环境标准研究所技术管理负责人：

大气环境司项目负责人：

# 目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析.....	3
2.1	左旋葡聚糖及其立体异构体的理化性质.....	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	4
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关分析方法研究.....	5
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	6
4.1	标准修订的基本原则.....	6
4.2	标准制订的技术路线.....	6
5	方法研究报告.....	7
5.1	方法研究目标.....	7
5.2	方法原理.....	8
5.3	试剂和材料.....	8
5.4	仪器和设备.....	9
5.5	样品.....	12
5.6	分析步骤.....	18
5.7	检出限.....	22
5.8	准确度.....	23
5.9	质量控制和质量保证.....	26
5.10	方法验证.....	28
6	标准实施建议.....	31
7	参考文献.....	31
	附一： 方法验证报告.....	33

# 《环境空气 颗粒物来源解析 离子色谱法测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖（二次征求意见稿）》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

为促进环境空气颗粒物来源解析（以下简称“源解析”）研究工作的业务化，促进各地科学、规范地开展源解析研究工作，2018年，受生态环境部大气环境司委托，中国环境监测总站承担“大气颗粒物源解析监测技术体系构建及业务化技术支持”项目，组织开展环境空气颗粒物来源解析“开放源扬尘颗粒物采样技术规范”、“颗粒物滤膜自动称量技术规范”、“颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 离子色谱法”、“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”的研究，编制相应的技术规范和标准方法。

2018年9月17日，鉴于源解析工作标准化和规范化的迫切需求，大气环境司提出“关于将《开放源 扬尘颗粒物 采样技术规定》等4项大气颗粒物源解析技术文件纳入国家环保标准制修订项目的建议”，得到部领导的批准，同意将4个技术文件通过走绿色通道转化为标准规范。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组

根据工作内容，进行任务分解，成立标准编制组（以下简称编制组）。其中《颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 离子色谱法（试行）》编制组由中国环境监测总站相关技术人员组成。

#### 1.2.2 编写征求意见稿及征求意见稿编制说明

2018年4月20日，项目组在北京召开技术研讨会，生态环境部大气司和监测司相关负责人参会，编制组报告了研究内容、技术路线、技术手段等内容。2018年5月—8月，根据专家意见，编制组进一步梳理标准技术难点和疑点问题，继续开展方法研究，优化确定关键技术参数，并结合各地的实际应用经验，对技术文件进行完善，编写标准征求意见稿和征求意见稿编制说明初稿。2018年8月21日，项目组在北京召开专家研讨会，邀请来自中国环境科学研究院、中国科学院青藏高原研究所、北京市环境保护科学研究院、上海市环境监测中心、济南市环境监测中心站、广州市环境监测中心站等6家单位的专家参会。与会专家认真听取了项目组汇报，审阅了相关材料并进行质询和讨论，专家一致认为项目组在充分调研国内外源解析相关监测方法研究进展的基础上，针对存在技术难点和疑点问题进行研究，编写了

《开放源扬尘颗粒物采样技术规范（试行）》等4项技术文件，内容完整，格式规范，可为我国源解析工作的业务化提供重要支持。（2）鉴于当前源解析业务化的迫切需求，建议尽快修改完善后上报生态环境部。（3）对于本标准的意见主要是明确颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定离子色谱法、衍生化气相色谱质谱法的适用范围等。

根据专家意见，编制组对征求意见稿和编制说明进行修改完善。

**2018年9月17日**，为了满足源解析工作标准化和规范化的迫切需求，4个技术文件被生态环境部批准转化为标准规范。接到标准制修订任务后，4个编制组进一步根据标准制修订要求，修改形成标准文本及编制说明。

### 1.2.3 公开征求意见

**2018年11月14日**，生态环境部环境标准研究所讨论了4个标准文本及编制说明，分别对4个标准征求意见稿提出修改意见。标准编制组根据意见对标准文本和编制说明进行详细修改，将修改后的征求意见稿报送至生态环境部。

**2019年4月16日**，生态环境部办公厅发布《关于征求〈开放源扬尘颗粒物采样技术规范(试行)(征求意见稿)〉等4项标准意见的函》（环办标征函[2019]12号），向地方有关部门、科研机构、高等院校、有关企业及其他单位、生态环境部有关业务司局征求意见，并通过生态环境部政府网站公开向社会征求意见。截至2019年5月23日共收到40家单位的回函。

### 1.2.4 编写送审稿及送审稿编制说明

标准编制组在收到回函后对回复意见进行了汇总、处理，根据意见进行了修改，对重要的技术性修改建议或意见进行了认真考虑，部分意见给予采纳，未采纳的在征求意见汇总表中给予说明和解释。在此基础上形成送审稿和送审稿编制说明，并提交生态环境部环境标准研究所。

**2019年12月5日**，生态环境部大气环境司主持召开“《开放源扬尘颗粒物采样技术规范（试行）》等4项国家环境保护标准送审稿技术审查会”，生态环境监测司、环境标准研究所参会。专家审查委员会听取了标准主编单位关于标准送审稿的主要技术内容、编制工作过程、征求意见及对征集意见的处理情况的汇报，经质询、讨论，通过了本标准送审稿的审议，同时提出了修改意见和建议。

### 1.2.5 编写报批稿及报批稿编制说明

**2019年12月5日至2019年12月25日**，4个标准编制组根据专家意见，修改完善文本和编制说明，形成报批稿和报批稿编制说明，并于2019年12月提交生态环境部环境标准研究所。

2020年1月20日，标准编制组将报批稿报送生态环境部大气司。

2024年4月~6月，按照生态环境部大气司要求，根据颗粒物来源解析技术及标准进展，标准编制组进一步修改完善报批稿。

2024年7月，大气司征求法规司、科财司、监测司、执法局和中国环科院意见，根据意见，标准编制组进一步修改完善报批稿。

### 1.2.6 二次公开征求意见

2024年10月，标准通过大气司组织的司务会审查，编制组根据意见对标准进行了再次修改完善，形成了《环境空气 颗粒物来源解析 离子色谱法测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖（二次征求意见稿）》，拟再次征求意见。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 左旋葡聚糖及其立体异构体的理化性质

左旋葡聚糖及其立体异构体甘露聚糖及半乳聚糖均为无水单糖，极性较强，易溶于水，挥发性低，是含纤维素生物质高温热解的产物，结构式如图1所示。纤维素分子是由7000~12000个右旋葡聚糖单体组成的长链线性聚合物，当温度高于300℃时发生断裂和不均匀反应，产生独特的热解产物，主要是左旋葡聚糖，还有少量的半乳糖醛和甘露糖醛。左旋葡聚糖在碳水化合物水解或微生物转化过程中不能形成；在煤燃烧过程中也没有被发现。左旋葡聚糖的化学性质比较稳定，暴露在大气光化学氧化剂下不会发生显著的分解反应<sup>[1]</sup>。

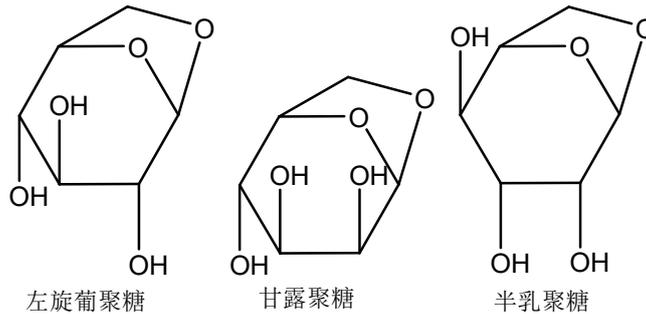


图1 左旋葡聚糖及其立体异构体甘露糖及半乳糖的结构式

左旋葡聚糖在碳水化合物水解或微生物转化过程中不能形成，在煤燃烧过程中也没有被发现，通常的烹饪、烘烤过程不足以热解碳水化合物产生左旋葡聚糖。Locker<sup>[2]</sup>研究了在气态氧化剂存在的条件下左旋葡聚糖的大气稳定性，含有一定浓度左旋葡聚糖的滤膜暴露在建筑物屋顶的阳光下，左旋葡聚糖在8小时内没有降解，因此作者认为左旋葡聚糖在大气中足够稳定。Fraser和Lakshmanan研究了左旋葡聚糖在大气中的酸催化水解<sup>[3,4]</sup>，研究显示即使在酸度很强的条件下左旋葡聚糖在10天内也未出现降解。左旋葡萄糖是由木质素热解产生的，有较好的专属性，因其具有标识作用强、大气化学稳定性好、在污染源和大气颗粒物中含量高等特点，被认为是一种极好的示踪含纤维素生物质燃烧的分子标志物，并已被广泛用于源解析研究，其理化性质见表1。

表1 左旋葡聚糖及其异构体化合物理化性质

中文名	英文名	外观	熔点	溶解度	分子量	CAS
左旋葡聚糖	levoglucosan	白色粉末	182-184℃	易溶于甲醇和水	162.14	498-07-7

中文名	英文名	外观	熔点	溶解度	分子量	CAS
甘露聚糖	Mannosan	白色结晶固体	182-184℃	易溶于甲醇和水	162.14	14168-65-1
半乳聚糖	Galactosan	白色粉末	226℃	易溶于甲醇和水	162.14	644-76-8

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

含大量纤维素的生物质有秸秆、木材和新闻用纸等，2017年北京市公布的最新源解析结果表明PM<sub>2.5</sub>本地排放贡献中，移动源、扬尘源、工业源、生活面源和燃煤源分别占45%、16%、12%、12%和3%，农业及自然源等其他约占12%。其中占比12%的农业及自然源中里就有生物质燃烧的贡献，尤其是秸秆燃烧。

已有研究者对国内外主要城市环境空气PM<sub>2.5</sub>中典型生物质燃烧示踪物的平均浓度水平进行了汇总，结果如表2所示。可以通过左旋葡聚糖和甘露糖的浓度比值来鉴别软木、硬木和农作物残余物燃烧所释放的颗粒物。软木燃烧释放的颗粒物中两者的比值为3~6，硬木燃烧排放的颗粒物中两者的比值为7~23，农作物（如水稻秸秆）残余物燃烧排放的颗粒物中两者的比值为26~56。

因此，左旋葡聚糖及其立体异构体被认为是含纤维素生物质燃烧源的有机示踪物。通过监测环境空气和废气颗粒物中左旋葡聚糖及其立体异构体的浓度水平，判断生物质燃烧源的管控情况。

表2 国内外主要城市环境空气PM<sub>2.5</sub>中左旋葡聚糖和甘露糖两种生物质燃烧示踪物的浓度水平

单位: ng/m <sup>3</sup>				
地点	季节	左旋葡聚糖	甘露糖	左旋葡聚糖/甘露糖
广州	夏季	73	6	12.1
	秋季	272	17	15.9
成都	春季	235	19	12.4
	夏季	152	9	16.9
	秋季	659	36	18.3
	冬季	635	80	7.9
北京	夏季	230	10	23.0
	冬季	640	70	9.1
西安	春季	178	/	/
	夏季	85	/	/
	秋季	370	/	/
	冬季	935	/	/
美国东南部	春季	180	/	/
	夏季	19	/	/
	秋季	56	/	/
	冬季	170	/	/
英国伯明翰	夏季	10	/	/

地点	季节	左旋葡聚糖	甘露糖	左旋葡聚糖/甘露糖
	冬季	31	/	/
奥地利维也纳	寒季	270	67	4.1
	暖季	50	/	/

### 3 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

经调研，尚未查到国外有关左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖测定的标准方法，有相关的文献方法，Guenter Engling 等<sup>[5]</sup>选用 ICS-3000 离子色谱仪和 MA1 柱测定了左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖，氢氧化钠淋洗液浓度为 400 mmol/L，流速为 0.4 ml/min，三者检出限分别为 4.1 ng、0.2 ng 和 2.0 ng。Amanda S. Holden 等<sup>[6]</sup>选用配有脉冲安培检测器的高效离子交换色谱（HPAEC-PAD）测定左旋葡聚糖，色谱柱为 PA1。

#### 3.2 国内相关分析方法研究

《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）中提到测定左旋葡聚糖的参考方法为衍生化气相色谱质谱法，选用 N,O-双(三甲基硅)三氟代乙酰胺(BSTFA)作为衍生化试剂，对其进行硅烷化处理后用气相色谱质谱仪测定。由于衍生反应是可逆过程，需要严格控制前处理条件，且需要尽快分析衍生样品。随着分析仪器的进一步发展，也可使用多维色谱及多级质谱分析颗粒物中的左旋葡聚糖及其异构体，Sang XF 等使用热解析冷阱-二维色谱进行分离<sup>[7]</sup>，配合同位素质谱（TD-2DGC-IRMS）分析了燃烧硬木、软木及农耕废料后的大气中的左旋葡聚糖、甘露聚糖及半乳聚糖，样品中的目标化合物经加温解析、冷阱浓缩，直接进入色谱，比溶剂提取、衍生化有很大优势，减少了样品前处理时间，避免了污染，提高了测定灵敏度。

除气相色谱外，还有液相色谱质谱法，2005年 Dye C 等首次使用 HPLC 与高分辨飞行时间质谱串联（TOF-HRMS）分析了气溶胶中的左旋葡聚糖及其异构体<sup>[8]</sup>。该方法使用 C18 反相柱及同种填料的预柱，以水和乙腈做流动相，检测器采用电喷雾（ESI）负离子电离模式，离子源 125℃，解析温度为 350℃，扫描荷质比从 50 至 600。研究比较了 4 种色谱柱的分离效果，优化了锥孔电压、碰撞能量等，同时用常见的萃取溶剂进行了比对实验，最终选择了四氢呋喃作为样品提取溶剂。该方法对于左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖单次进样的定量限在 20~40 pg 之间。

根据左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的化学性质，即极性较强，易溶于水，挥发性低，可选用离子色谱与脉冲安培检测器联用测定。2008 年李仁勇等<sup>[9]</sup>应用 ICS-3000 型离子色谱仪，选用 ED3000 电化学检测器，CarboPac PA10 色谱柱，Au 工作电极，pH/Ag/AgCl 复合参比电极，钛金属对电极等对酵母细胞壁样品中的甘露糖、葡萄糖和半乳糖等 6 种糖进行测定，实现了 6 种糖的有效分离。近年来，齐炜红等<sup>[10]</sup>选用 ICS-5000 型离子色谱仪，选用脉冲安培检测器，CarboPac MA1 色谱柱，Au 工作电极，Ag/AgCl 复合参比电极等实现了大气颗粒物 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的有效测定，样品经 10ml 20mmol/L

叠氮化钠溶液震荡提取 30min，过 0.22 $\mu$ m 微孔滤膜和 RP 柱净化后直接进离子色谱测定，对于加标量为 300ng 的实际样品，加标回收率在 89%~104%之间，平行测定 6 次相对标准偏差在 1.2%~7.1%之间。

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《标准编写规则 第 4 部分：化学分析方法》（GB/T 20001.4-2001）、《标准化工作导则》（GB/T 1.1-2000）及《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ/T 168-2020）的要求，结合国内同行业已使用的较成熟的参考文献。制定符合我国现阶段分析能力的分析方法。标准制订的基本原则如下：

（1）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

根据优化后的实验条件确定方法的精密度和准确度。

（2）方法具有普遍适用性，易于推广使用

本方法所需的离子色谱仪在全国范围内的地市级环境监测部门、高校、科研院所等非常普及，且灵敏度高、检出限低，满足标准限值要求，操作简单易掌握；故该标准分析方法在全国范围内，具备良好的普适性。

（3）方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求

虽然目前国内《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）和《环境空气质量标准》（GB3095-2012）均未见左旋葡聚糖及其异构体的限值说明。按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）要求测定方法检出限和测定范围，以现有离子色谱法测定左旋葡聚糖及其异构体的标准和文献方法为参考，通过实验室方法验证的测定结果确定本方法的检出限，确保本标准方法能满足后续国内相关环保标准和环保工作的要求。

### 4.2 标准制订的技术路线

本标准的制定工作依据《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求来严格执行。首先对国内外的分析方法进行调研，分析标准建立的可行性，然后进行五部分内容的细致研究：采集与保存、样品前处理、分析测试方法、干扰和消除、质量控制和质量保证。最后进行方法验证，技术路线见图 2。

简单易操作的标准分析方法在环境监测实际工作中有明显的优势，离子色谱法操作简单易掌握，所需的分析仪器在全国范围内的地市级环境监测部门、高校、科研院所等非常普及，标准分析方法在全国范围内具备良好的普适性。

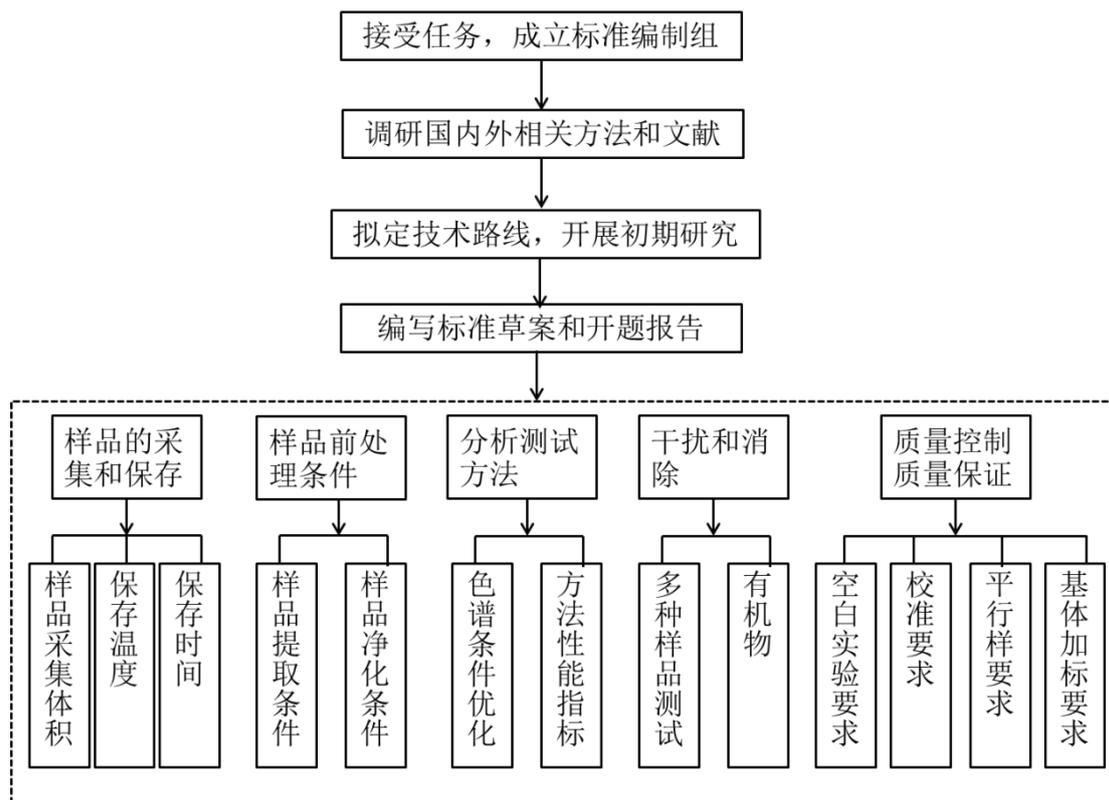


图2 标准制订技术路线图

左旋葡聚糖及其立体异构体被认为是含纤维素生物质燃烧源的有机示踪物，故可通过监测环境空气和废气颗粒物中左旋葡聚糖及其立体异构体的浓度水平，判断生物质燃烧源的管控情况。本标准选用离子色谱法对采集的环境空气和废气颗粒物样品中的左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖进行测定，以去离子水超声提取、C<sub>18</sub>柱去除疏水性有机物、Na柱去除重金属离子，阴离子色谱柱分离后，用脉冲安培检测器检测。根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

本方法依据《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）的要求，首先对国内外的分析方法进行调研，确定了分析标准建立的可行性，主要就样品保存、前处理以及分析测试方法进行研究，具体如下。

## 5. 方法研究报告

### 5.1 方法研究目标

本标准适用于环境空气和废气颗粒物中左旋葡聚糖及其立体异构体甘露聚糖和半乳聚糖的测定。目前国内《大气污染物综合排放标准》（GB 16297—1996）和《环境空气质量标准》（GB 3095—2012）均未见到有关颗粒物中左旋葡聚糖及其立体异构体甘露聚糖和半乳聚糖的限值说明，鉴于左旋葡聚糖及其立体异构体被认为是含纤维素生物质燃烧源的有机示踪物，故可通过监测环境空气和废气颗粒物中左旋葡聚糖及其立体异构体的浓度水平，判断生物质燃烧源的管控情况。根据现阶段文献中目标化合物的含量水平、相关文献方法以及实验室验证数据确定本方法的检出限。确保本标准方法能满足后续国内相关环保标准和环保

工作的要求。

## 5.2 方法原理

采集的环境空气和废气的颗粒物样品，以去离子水超声提取、C<sub>18</sub>柱去除疏水性有机物、Na柱去除重金属离子，阴离子色谱柱分离后，用脉冲安培检测器检测。根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

## 5.3 试剂和材料

本标准所用试剂除另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂。实验用水为不含目标物的去离子水。

5.3.1 氢氧化钠：优级纯，颗粒状固体小球状。用于淋洗液的配制。

5.3.2 左旋葡聚糖： $w \geq 99\%$ 。CAS号 498-07-7。

5.3.3 甘露聚糖： $w \geq 99\%$ 。CAS号 14168-65-1。

5.3.4 半乳聚糖： $w \geq 97\%$ 。CAS号 644-76-8。

5.3.5 左旋葡聚糖标准贮备液： $\rho \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。4℃以下冷藏保存。

5.3.6 甘露聚糖标准贮备液： $\rho \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。4℃以下冷藏保存。

5.3.7 半乳聚糖标准贮备液： $\rho \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。4℃以下冷藏保存。

测定前用贮备液配制浓度为 10.0 mg/L 的混合标准溶液，在两个月之内连续测定，测定浓度变化不大，故贮备液可在两个月内使用。

5.3.8 氢氧化钠淋洗液贮备液： $c(\text{NaOH}) = 19.1 \text{ mol/L}$ 。

准确称取 100.0 g 氢氧化钠（5.3.1），加入 100 ml 水，搅拌至完全溶解，于聚乙烯瓶中静置 24 h，4℃以下冷藏、避光和密封，可保存 3 个月。亦可购买市售溶液。配制所得溶液的密度为 1.53 g/ml。保存时间参照 HJ 799—2016。

5.3.9 混合标准使用液： $\rho = 10 \text{ mg/L}$ 。

量取适量（约 1.0 ml）左旋葡聚糖标准贮备液、甘露聚糖标准贮备液和半乳聚糖贮备液，移入装有少量水的 100 ml 容量瓶中，混均后用水稀释定容至标线，于 4℃以下冷藏、避光和密封保存。

混合标准使用液的保存通过在不同时间内测定 10.0 mg/L 的标准使用液实现，以放置天数为横坐标，测定浓度为纵坐标绘制趋势线，其中在 0、1、7、14、30、60 d 测定，结果如图 3 所示，可见混合标准溶液在 4℃以下冷藏、避光和密封的保存条件下较稳定，结合贮备液的保存时间，混合标准使用液的保存时间为 2 个月。

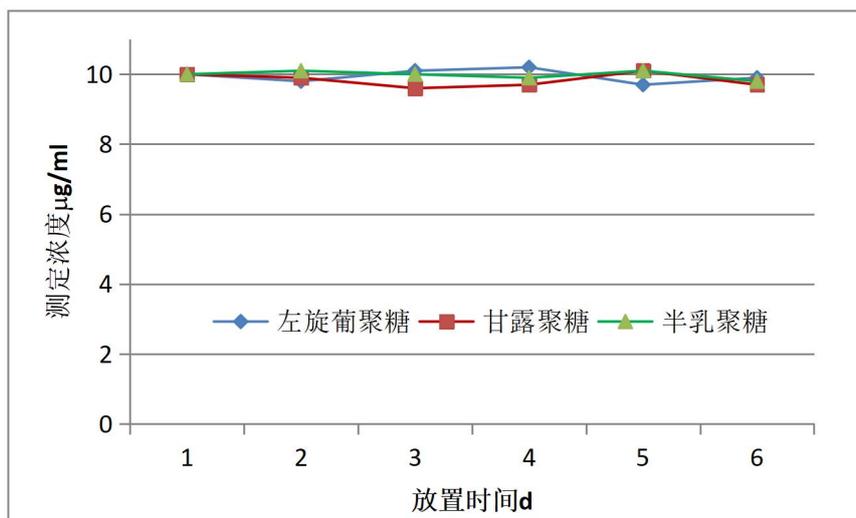


图3 标准使用液的保存时间

5.3.10 石英滤膜或滤筒：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。选用能满足颗粒物采样技术要求的产品。

5.3.11 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

#### 5.4 仪器和设备

##### 5.4.1 颗粒物采样器

切割头可调换，可用于环境空气和废气中颗粒物的采集。

##### 5.4.2 离子色谱仪

离子色谱仪，可连接脉冲安培检测器，金电极，pH-Ag/AgCl 复合参比电极。电极易为易耗品，可根据 pH 监测的准确度判断电极的使用情况，适时更换电极。

##### 5.4.3 色谱柱的选择

目前各大离子色谱厂家均有分析糖醇类物质的色谱柱，如 CarboPao 系列为糖分析柱，型号有 PA1、PA10、PA20、PA100、PA200 以及 MA1，Metrosep Carb2 和 Hamilton RCX-30 系列为糖分析柱，分别有 150 mm 和 250 mm 的长度，以及 4.0  $\mu\text{m}$  和 2.0  $\mu\text{m}$  的孔径。国产离子色谱厂家未见糖分析色谱柱。各种色谱柱的分离特点见表 3。鉴于本实验主要测定的目标物为左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖，三种目标物为脱水单糖，属糖醇，选用通用的糖分析柱即可满足要求，结合本实验室仪器设备状况，最终拟选用 CarboPao MA1 柱做后续实验。

表 3 主流离子色谱厂家糖分析色谱柱汇总

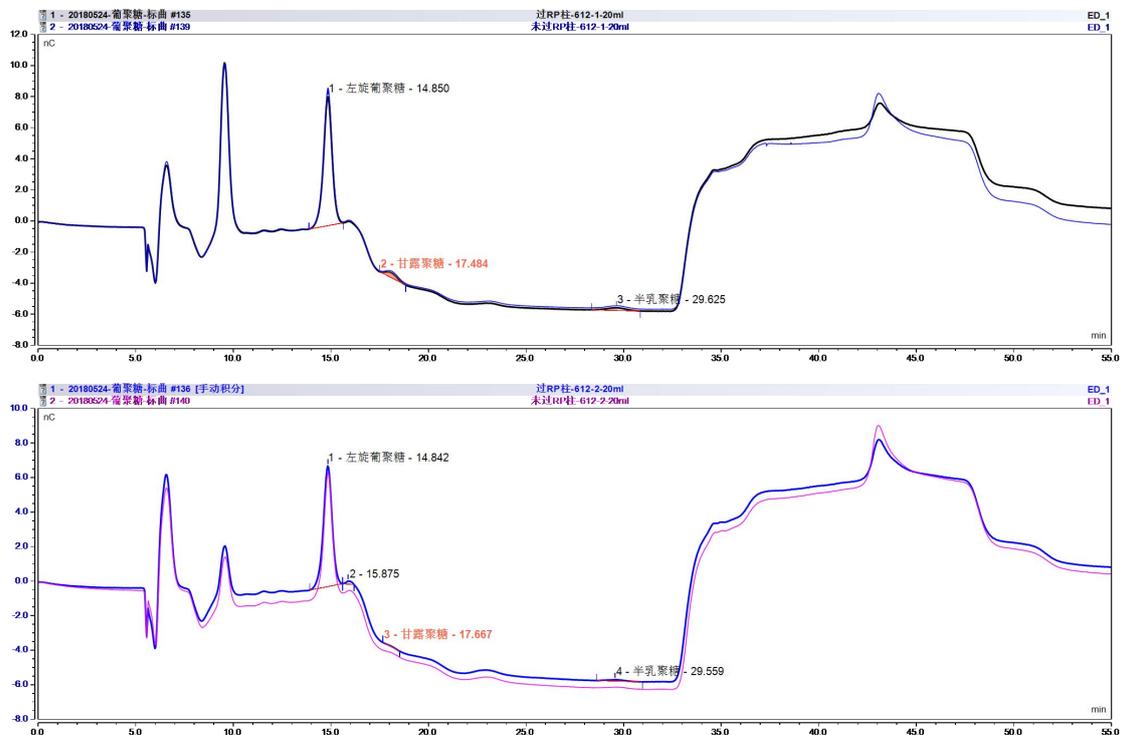
赛默飞糖柱 CarboPao 系列型号	PA1	PA10	PA20	PA100	PA200	MA1
主要适用范围	单糖、二糖、寡糖分析	唾液酸、单糖和二糖高分辨率确定	单糖快速分析柱	寡糖的分离	寡糖的高分辨率的分离	糖醇分析
填料	氯甲基苯乙烯-二乙烯基苯聚合物或乙基苯乙烯/二乙烯基苯基质等，键合季胺官能团					
万通糖柱 Carb 型号	Metrosep Carb2-150/4.0 Metrosep Carb2-250/4.0	Metrosep Carb2-150/2.0 Metrosep Carb2-250/2.0	Hamilton RCX-30 – 250/4.6 Hamilton RCX-30 – 150/4.6			
主要适用范围	在 pH=0 至 pH=14 的范围内较稳定，可分离单糖和双糖。此外还可用于分析糖醇、脱水糖和低聚糖等。如木糖、果糖、蔗糖、肌糖、阿拉伯醇、山梨醇、葡萄糖、乳糖。粒径小、柱长抗干扰能力更强。			能出色地分离果糖和乳糖。另外，该分离柱还允许使用最高达 2 mL/min 的流速，以加速色谱分析。测定小碳水化合物（单糖、二糖和糖醇）时，首选使用长型分离柱（250 mm）。		
填料	聚苯乙烯-二乙烯基苯聚合物等，键合季胺官能团。					

#### 5.4.4 超声提取器

用于环境空气颗粒物样品的超声提取。

#### 5.4.5 净化柱

安培检测器电极周围会发生氧化还原反应产生电流，通过检测电流的变化实现目标物的测定，样品提取后基质复杂，一些容易发生氧化还原反应的杂质会干扰糖的测定，使检测器钝化，灵敏度降低，因此样品前处理时需用 C<sub>18</sub> 柱去除疏水性有机物，用 Na 柱去除重金属离子。通过比较不同样品过柱前后的色谱图差异，讨论两种净化柱对目标物的测定的干扰情况。如图 4 所示，可见过柱前后各样品的色谱图差异不大，对目标物测定不产生影响。



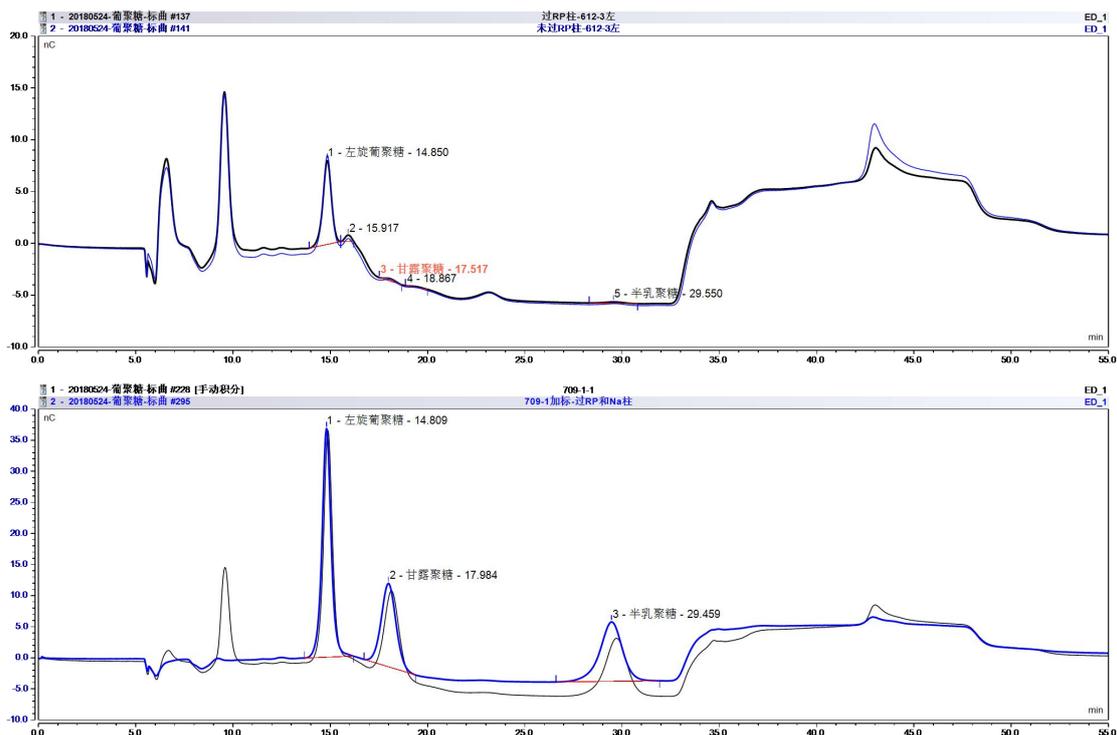


图 4 不同样品过前处理净化柱前后色谱图的比较

#### 5.4.6 针式微孔滤膜过滤器

选用两种实际环境空气颗粒物样品讨论不同材质及孔径的针式微孔滤膜对目标物测定结果的影响，用 90 mm 的石英滤膜采集样品，将其中 1/12 浸于 10 ml 纯水中，超声提取后用不同滤膜过滤，结果如表 4 所示。可见滤膜材质和孔径对三种葡聚糖测定结果的影响不大，但样品前处理后基质复杂，建议选用孔径小的 0.22 μm 微孔滤膜。

表 4 针式微孔滤膜对测定结果的影响

单位：μg/ml

样品	0.45μm 亲水 PTFE	0.22μm 亲水 PTFE	0.22μm 聚醚枫 1	0.22μm 聚醚枫 2	0.45μm 聚醚枫 2	0.22μm 混合纤维	0.22μm 尼龙
样品 1	左旋葡聚糖	0.148	0.147	0.141	0.138	0.161	0.152
	甘露聚糖	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	0.002
	半乳糖	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
样品 2	左旋葡聚糖	0.213	0.208	0.182	/	0.235	0.190
	甘露聚糖	0.019	0.018	0.015	/	0.023	0.018
	半乳糖	0.011	0.011	0.010	/	0.012	0.010

#### 5.4.7 样品前处理瓶

选用聚乙烯、PET 等塑料材质的样品瓶进行超声提取。

#### 5.4.8 一般实验室常用仪器和设备

如移液器、容量瓶、烧杯等。

## 5.5 样品

### 5.5.1 样品的采集和保存

环境空气颗粒物样品的采集参照 HJ 194、HJ 618 和 HJ 1263 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》执行。记录采样流量、采样时长和采样总体积。

样品采集后置于洁净的滤膜盒或用锡纸包裹，避免折叠或挤压，冷藏运输，带回实验室后放在冰箱中 -18℃ 冷冻保存，在 1 个月内测定，目标物测定值变化不大。

对同一个样品均分 4 份，分别于采样后立即测定，一周后测定，两周后测定，1 个月后测定，所得数据与采样后立即测定的结果进行比较，计算百分比，如表 5 所示，可见 1 个月内三种目标物含量稳定。

表 5 不同保存时间下样品的稳定性数据 单位：%

	采样后立即测定	一周后测定	两周后测定	一个月后测定
左旋葡聚糖	100	107	106	95
甘露聚糖	100	91	86	103
半乳聚糖	100	94	110	91

### 5.5.2 样品的前处理

#### (1) 提取方式的选择

根据目标物易溶于水的物理性质，结合 HJ 799 和 HJ 800 对环境空气颗粒物中水溶性阴阳离子的提取方式，选用便捷的超声提取方式进行样品的提取。

#### (2) 提取剂的选择

因糖类易溶于水，根据文献调研情况比较纯水、20 mg/L 叠氮化钠水溶液和 200 mmol/L 氢氧化钠溶液（低浓度淋洗液）的提取效果。

首先用三种提取剂配制 0.05 mg/L 和 0.2 mg/L 的标准溶液，比较三种溶剂中三种目标物的峰面积，结果如表 6 所示，可见三种目标物在 200 mmol/L 氢氧化钠溶液（低浓度淋洗液）中的响应值较低，在叠氮化钠和纯水中的测定值相当，因此，后续仅讨论纯水和 20 mg/L 叠氮化钠溶液的提取效果。

表 6 不同提取剂配制的标准溶液中目标物的峰面积比较

样品	20 mg/L 叠氮化钠	纯水	200 mmol/L 氢氧化钠溶液	
0.05 mg/L	左旋葡聚糖	2.0507	2.0663	1.8406
	甘露聚糖	1.1468	1.2007	0.8528
	半乳聚糖	1.6238	1.6868	1.5382
0.2 mg/L	左旋葡聚糖	8.2586	7.9989	6.5972
	甘露聚糖	6.2107	6.0111	4.4315
	半乳聚糖	7.3867	7.1641	5.8450

讨论纯水和 20 mg/L 叠氮化钠溶液对目标物提取效率的影响，选用四种不同地点和区域

采集的 PM<sub>2.5</sub> 实际样品（编号为：611-1、611-2、611-3 和 611-4），三个浓度水平的空白滤膜加标样品进行实验。比较使用两种提取剂所得目标物的峰面积，结果如图 5~图 7 所示，可见纯水与 20 mg/L 叠氮化钠水溶液的提取效果相当，因叠氮化钠有爆炸性且有剧毒，购置手续复杂，因此鉴于方法的普适性，选用纯水作为提取剂。为防止糖类被微生物代谢，建议提取液尽快测定。

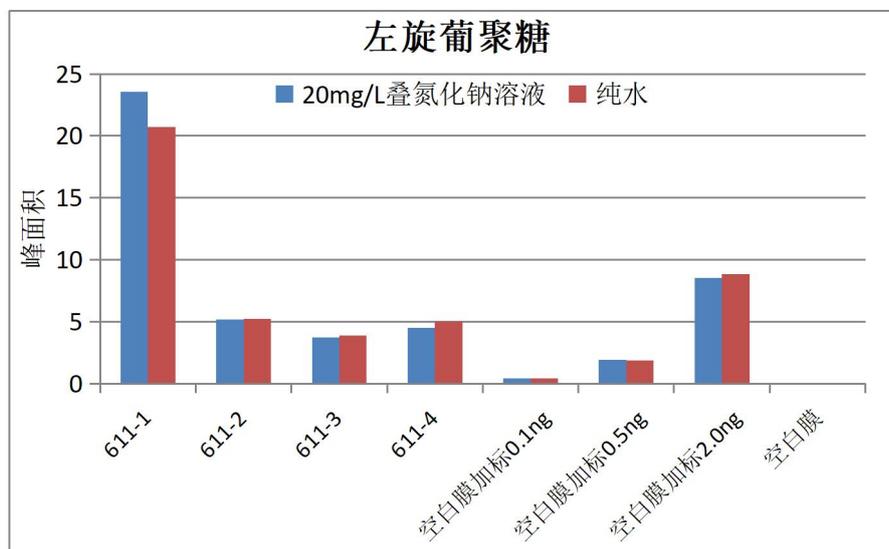


图 5 两种提取剂对左旋葡聚糖测定的影响

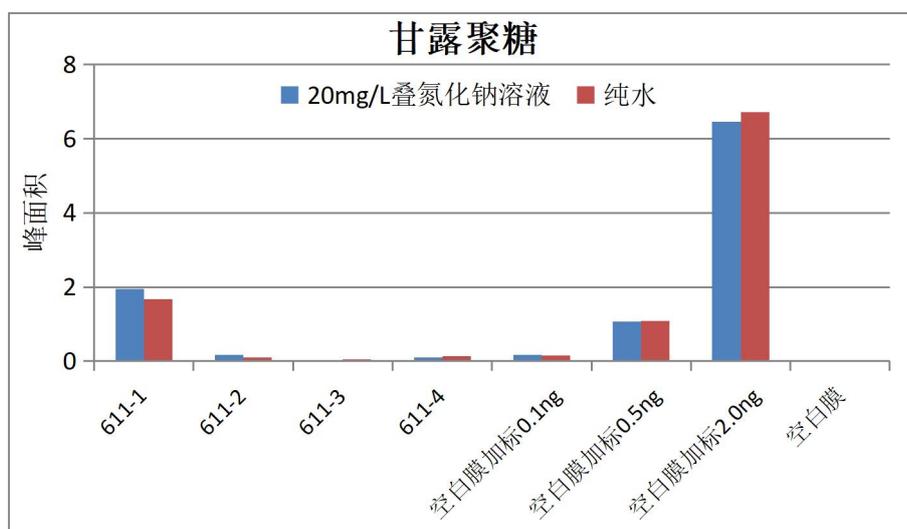


图 6 两种提取剂对甘露聚糖测定的影响

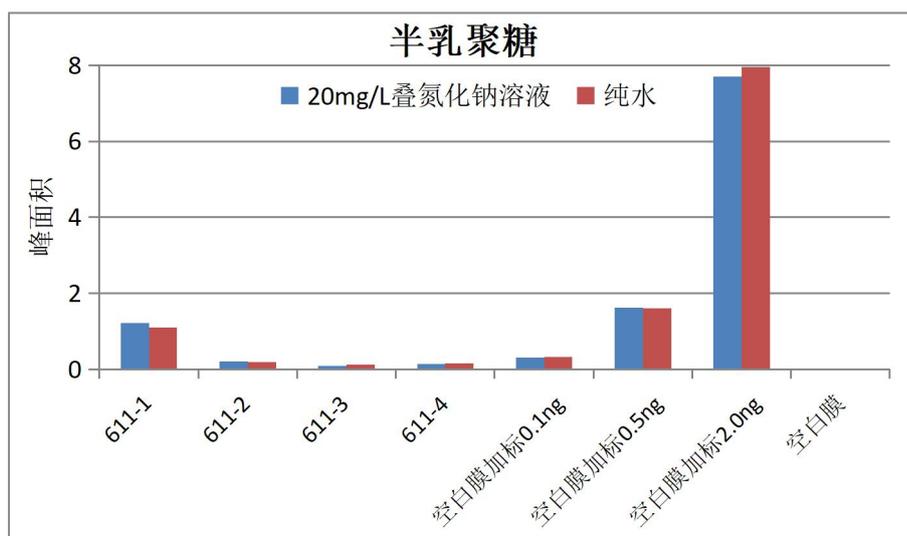


图7 两种提取剂对半乳聚糖测定的影响

### (3) 提取时间的选择

超声时间的选择试验也是选用两种 PM<sub>2.5</sub> 实际样品进行，提取剂体积为 15 ml，放入超声提取中进行超声，在 10 min、20 min、30 min、40 min、60 min 和 65 min 的时间节点上取 1ml 提取液进行测定，以提取时间为横坐标，提取所得目标物的总质量为纵坐标绘制趋势线，结果如图 8~图 10 所示，可见仅 10 min 时目标物的测定结果偏低，20~40 min 内目标物测定量变化不大，40 min 后样品测定量略有降低，因此最终选用的超声时长为 30 min。

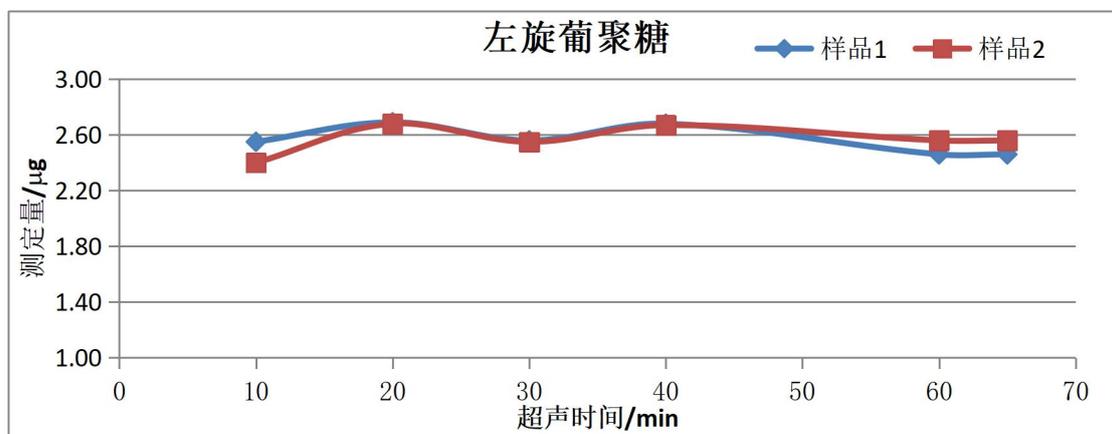


图8 提取时间对左旋葡聚糖测定的影响

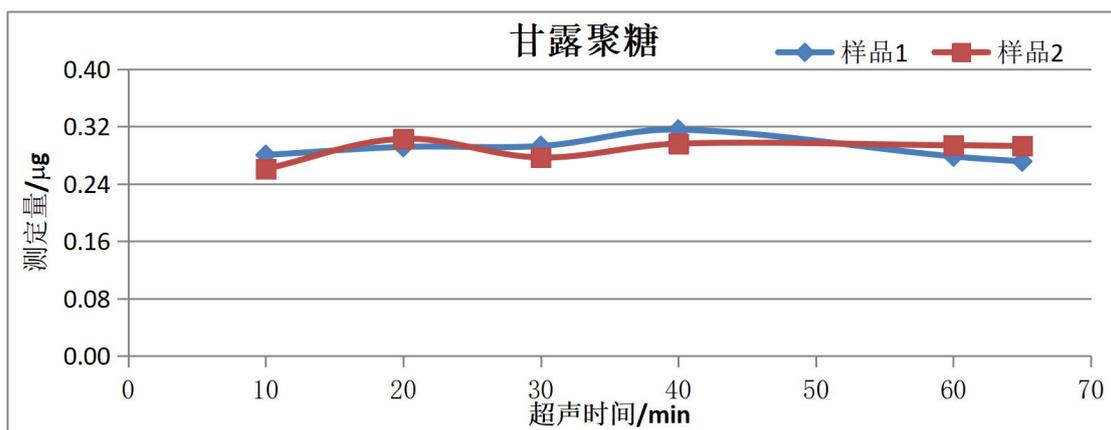


图 9 提取时间对甘露聚糖测定的影响

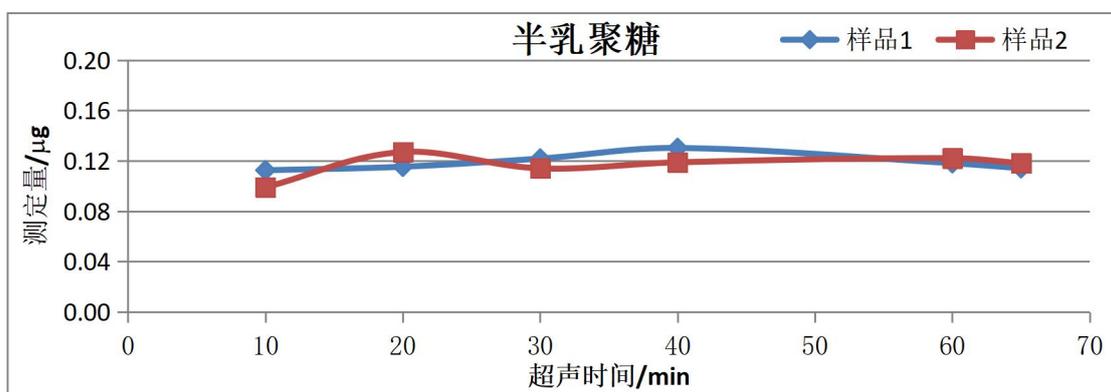


图 10 提取时间对半乳聚糖测定的影响

#### (4) 提取剂用量的选择

选用同一样品，取相同面积的 PM<sub>2.5</sub> 滤膜样品，用 5 ml、10 ml、15 ml 和 20 ml 的纯水进行超声提取 30 min，结果如表 7 所示，可见提取体积为 10 ml 时效果最佳，故最终选用的样品提取体积为 10 ml。

表 7 提取液用量对目标物测定结果的影响

提取液体积/ml	左旋葡聚糖/μg	甘露聚糖/μg	半乳聚糖/μg
5	2.999	0.626	0.178
10	3.464	0.653	0.202
15	3.379	0.589	0.196
20	3.187	0.492	0.185

#### (5) 提取温度的影响

选用超声提取不可避免的是温度升高问题，因此选用空白膜加标样品和实际样品作温度影响实验，选用的超声提取器工作时温度可控。选用的空白膜加标样的加标量为 0.5 ng 和 1.0 ng，四种实际样品的编号分别为 614-1、614-2、614-3 和 614-4。结果如表 8 所示，可见空白膜加标样和编号为 614-1、614-3 和 614-4 的样品在不同温度下测定值变化不大，仅编号

为 614-2 的样品在 20℃时与其他温度差异较大，其中左旋葡聚糖偏高约一倍，半乳聚糖偏高约 1.4 倍，甘露聚糖偏低约 1/2，因此超声提取尽量在室温下进行，为避免温度升高可在容器内加入冰块。

表 8 提取温度对目标物测定的影响

样品编号	温度/℃	左旋葡聚糖/ $\mu\text{g}$	甘露聚糖/ $\mu\text{g}$	半乳聚糖/ $\mu\text{g}$
空白膜加标 0.50 $\mu\text{g}$	20	0.468	0.515	0.500
	35	0.455	0.506	0.498
	50	0.484	0.540	0.523
	65	0.462	0.513	0.496
空白膜加标 1.00 $\mu\text{g}$	20	1.047	1.262	1.110
	35	0.940	1.138	0.978
	50	0.963	1.090	0.943
	65	0.935	1.152	0.970
614-1	20	5.480	0.720	0.323
	35	5.242	0.668	0.312
	50	4.755	0.599	0.279
	65	4.717	0.589	0.277
614-2	20	3.333	0.072	0.103
	35	1.852	0.146	0.077
	50	1.668	0.131	0.073
	65	1.816	0.149	0.078
614-3	20	2.817	0.063	0.097
	35	3.040	0.062	0.101
	50	3.448	0.068	0.112
	65	3.040	0.063	0.095
614-4	20	2.954	0.307	0.159
	35	2.649	0.278	0.139
	50	3.247	0.349	0.169
	65	3.264	0.368	0.167

### (6) 提取剂保存时间

颗粒物中可能存在微生物，会导致糖类物质降解，根据本实验室的前期研究成果<sup>[10]</sup>，添加叠氮化钠水溶液做提取剂时放置 7d 目标物的回收率范围是 87~110%，而用纯水则回收率低至 39~81%，这是因为叠氮化钠有防腐作用，可抑制微生物对糖类的降解，这就说明用纯水做提取剂时需要尽快完成测定，以防止目标物降解。在 28 h 内对四个颗粒物样品进行 6 次测定，将第 2~6 次的测定结果与第一次进行比较，计算回收率，观察目标物浓度的变化规律，具体如图 11~图 13 所示，可见三种糖在 12 h 内的回收率在 80% 以内，超过 12 h 后则回收率逐渐下降，因此建议若使用纯水提取，则需要在 12h 内尽快完成测试。

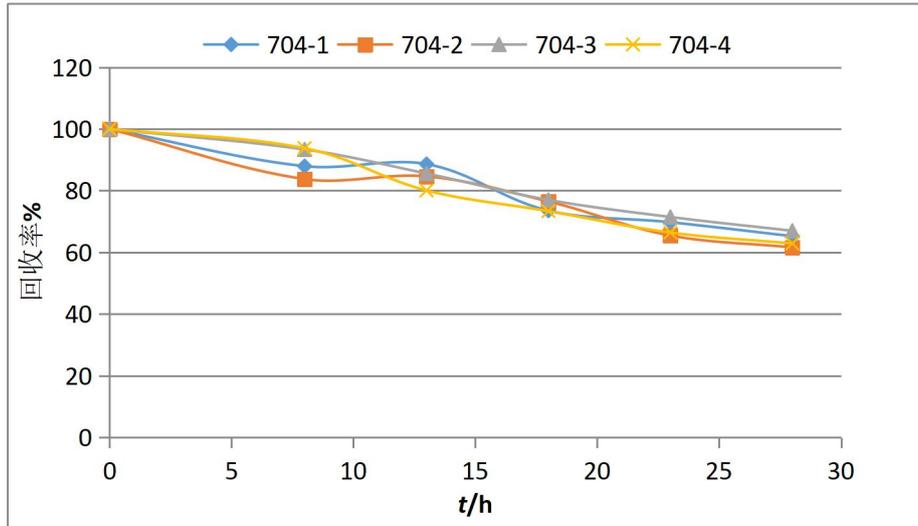


图 11 试样中左旋葡聚糖的保存实验

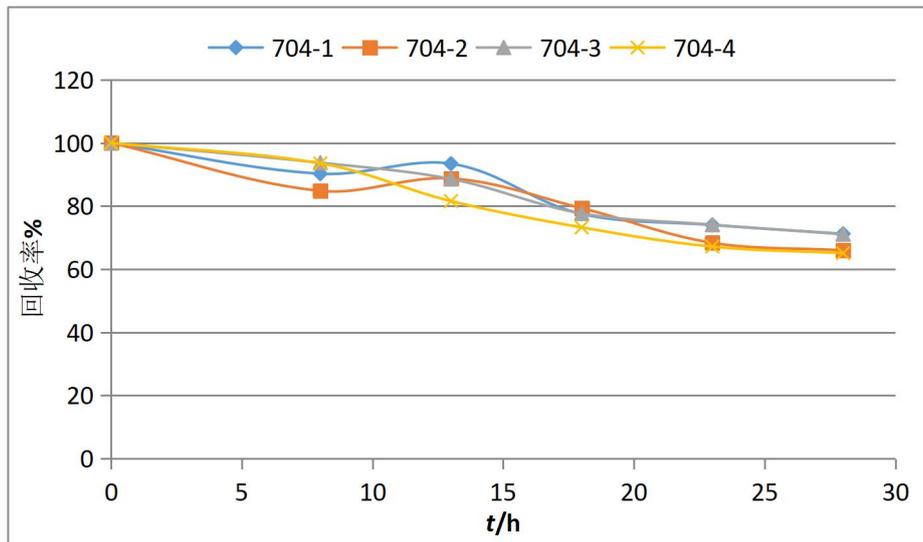


图 12 试样中甘露聚糖的保存实验

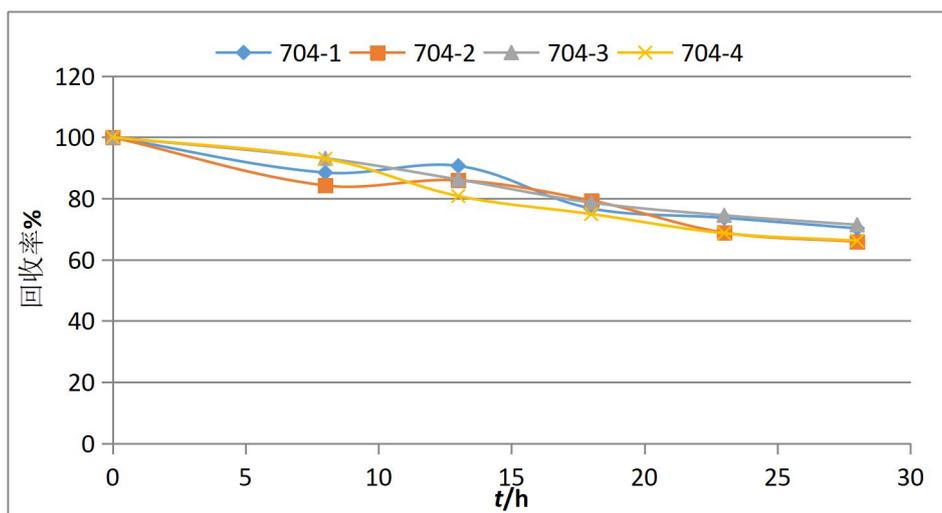


图 13 试样中半乳聚糖的保存实验

## 5.6 分析步骤

### 5.6.1 色谱条件的确定

左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖是三种测定目标物，色谱条件的确定需要根据实际样品的测定结果来确定，保证三种目标物周围没有明显的干扰峰。首先选用包括目标物在内的 11 种糖醇混合标准溶液和一种实际样品，按照文献<sup>[8]</sup>研究 250 mmol/L 进行实验，发现在该条件下，样品中存在的阿拉伯糖醇干扰左旋葡聚糖测定，海藻糖干扰甘露聚糖的测定，其他糖醇对目标物的测定不产生干扰，但样品中存在的其他干扰物在 60 min 之内不能完全流出，干扰下一针样品的测定，因此确定目标物完全流出后需增加淋洗液浓度，保证样品中出峰较晚的干扰物可以及时流出。

阿拉伯糖醇和海藻糖对目标物产生干扰，因此需通过调整淋洗液浓度和色谱柱温度确定最终的色谱条件。

在 200~500 mmol/L 之间选用不同的淋洗液浓度，固定柱温测定左旋葡聚糖和阿拉伯糖醇、甘露聚糖和海藻糖的分离度，结果如图 14 所示，可见左旋葡聚糖和阿拉伯糖醇有效分离需要选用的淋洗液浓度较高，而甘露聚糖和海藻糖有效分离需要的淋洗液浓度较低。因此，若实现三种目标物的同时测定，必须要选用梯度淋洗条件。甘露聚糖和海藻糖在淋洗液浓度为 200 mmol/L 时分离度高于 1.2，左旋葡聚糖和阿拉伯糖醇在淋洗液浓度高于 450 mmol/L 时分离度高于 1.2，故拟使用分步梯度的淋洗液条件进行样品测定。

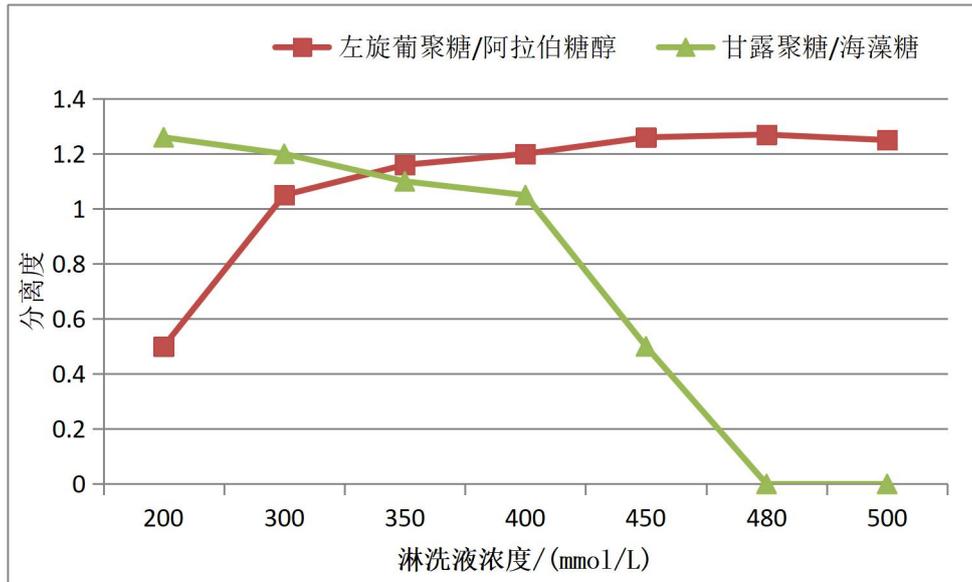


图 14 淋洗液浓度对目标化合物分离度的影响

柱温对分离度也有一定影响，在 25~45℃之间调整柱温，保证左旋葡聚糖和阿拉伯糖醇在 450 mmol/L 淋洗液条件下，甘露聚糖和海藻糖在 200 mmol/L 淋洗液条件下，结果如图 15 所示，可见左旋葡聚糖和阿拉伯糖醇的分离度随柱温的升高而升高，甘露聚糖和海藻糖的分离度随柱温的升高而降低，在 30℃时，两者均可实现有效分离，因此最终选用的柱温为 30℃。

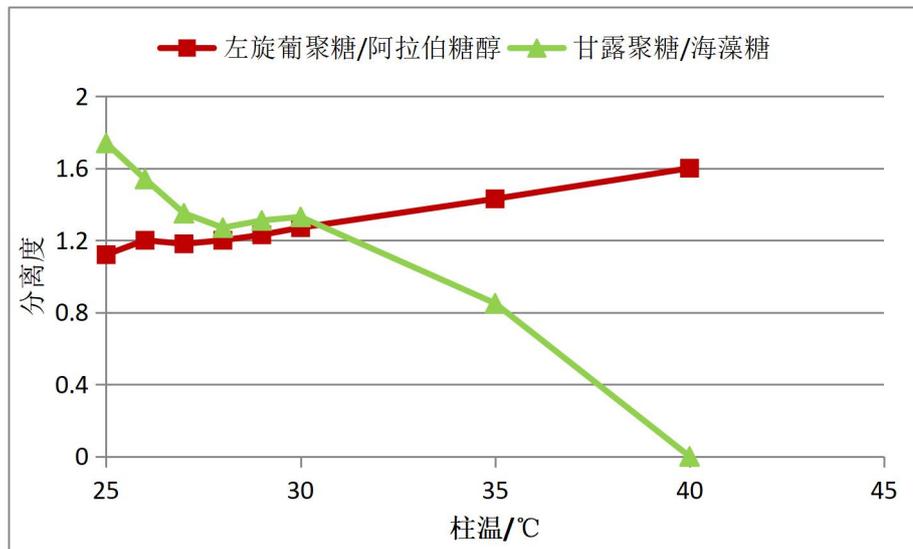


图 15 色谱柱温度对目标化合物分离度的影响

通过条件优化，最终确定的色谱条件为 0 min~8.5 min，淋洗液浓度为 450 mmol/L，8.6 min~25 min，淋洗液浓度为 200 mmol/L，25.1 min~40 min，淋洗液浓度为 800 mmol/L，40.1 min~55 min，淋洗液浓度为 450 mmol/L。柱温 30℃，进样量 200 μl。所得色谱图如图 16 和图 17 所示。11 种糖醇的离子色谱图见图 18，在该色谱条件下，三种目标化合物可以实现有效分离，其他糖醇类不干扰目标物测定。

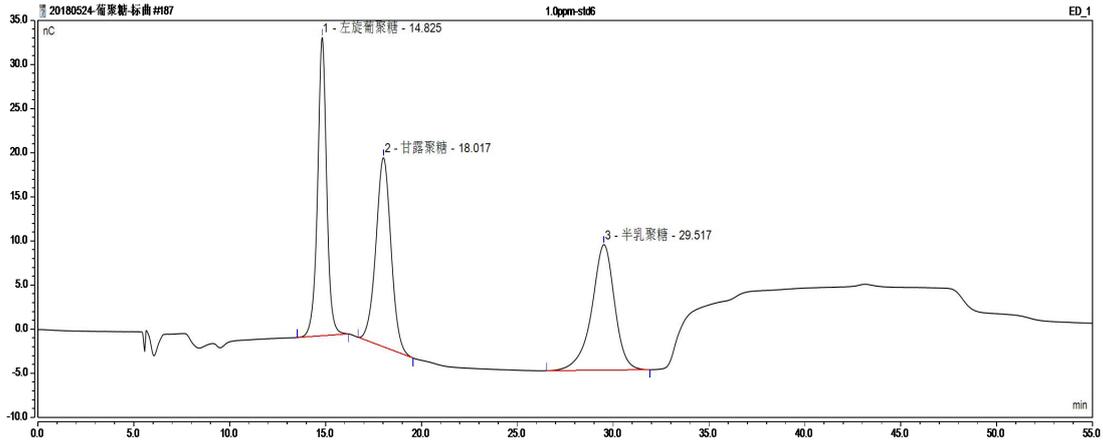


图 16 浓度为 1.0 mg/L 的目标化合物离子色谱图

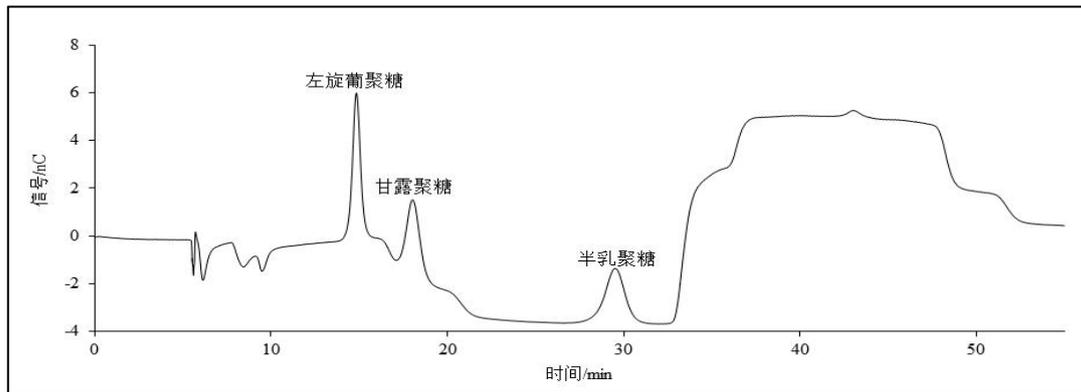


图 17 浓度为 0.1 mg/L 的目标化合物离子色谱图

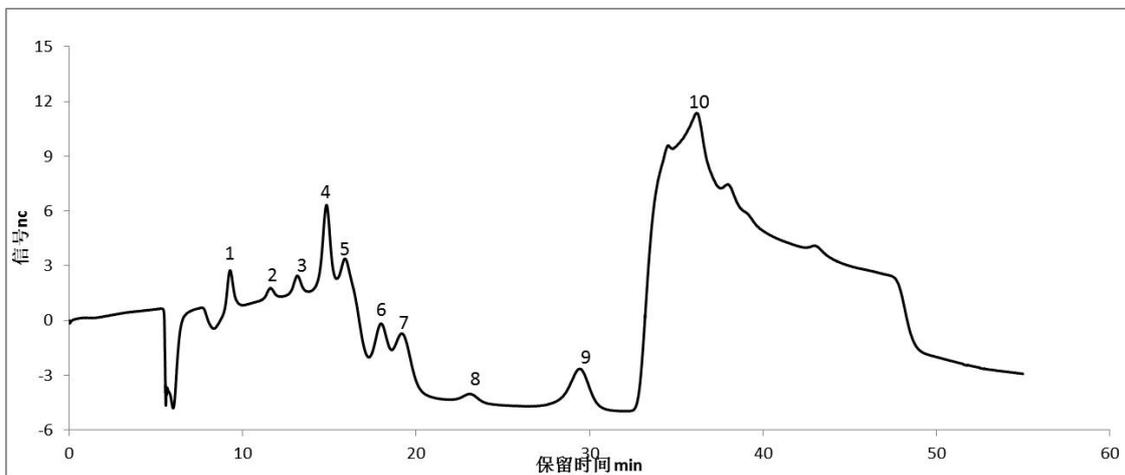


图 18 10 种糖醇类在该色谱条件下的离子色谱图

1-丙三醇和肌醇；2-赤藓醇；3-木糖醇；4-左旋葡聚糖；5-阿拉伯糖醇；6-甘露聚糖；7-海藻糖；8-甘露醇；9-半乳聚糖；10-葡萄糖。

也可选用其他等效离子色谱柱测定左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖，参考条件为：阴离子色谱柱（长 150 mm，内径 4 mm，填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯，功能基为季铵盐），淋洗液浓度见表 9，流速：0.5 ml/min，进样量：250  $\mu$ l，柱温：45 $^{\circ}$ C，安培池温度：35 $^{\circ}$ C。色谱图见图 19 和图 20。

表 9 淋洗液梯度程序分析条件

时间/min	A (实验用水)	B (300 mmol/L 氢氧化钠)
0	95%	5%
20	95%	5%
20.1	10%	90%
30	10%	90%
30.1	95%	5%
45	95%	5%

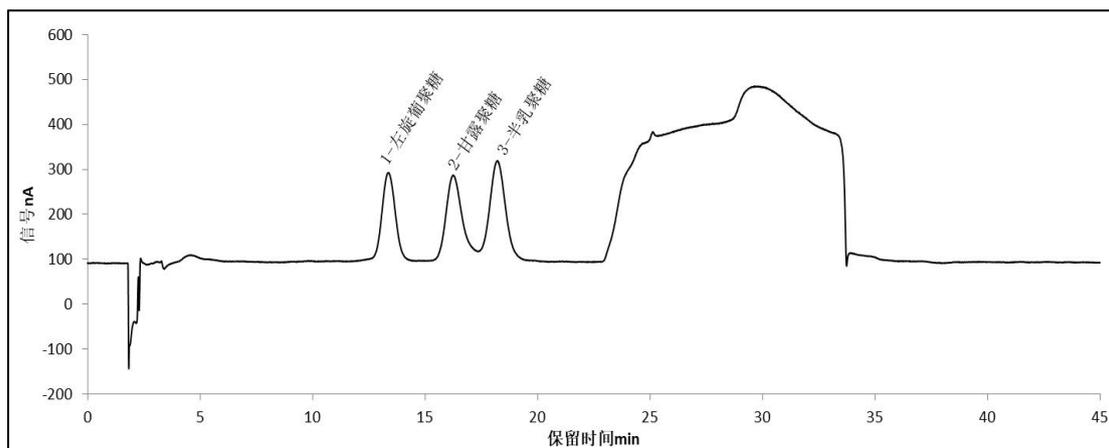


图 19 三种糖的离子色谱图 ( $\rho=0.2 \text{ mg/L}$ )

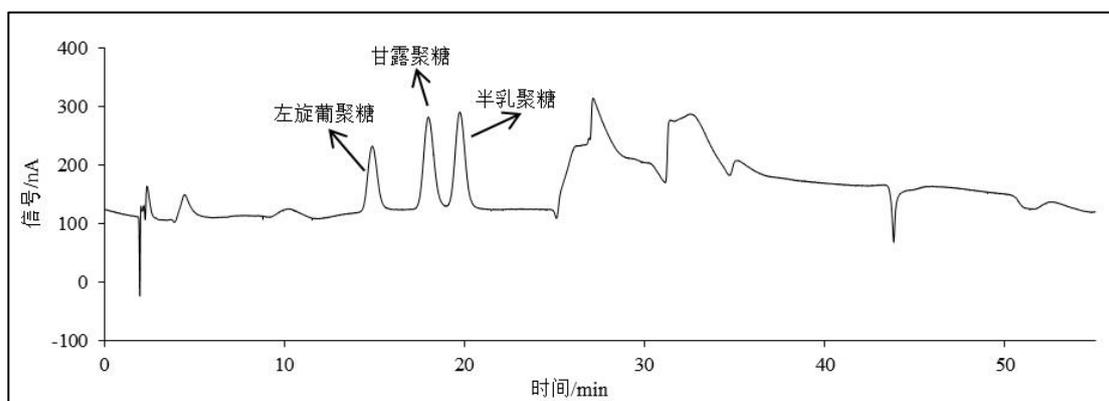


图 20 三种糖的离子色谱图 ( $\rho=0.1 \text{ mg/L}$ )

注：该色谱条件延长了高浓度淋洗液的冲洗时间 10min，目标物的分离浓度与图 19 一致。

### 5.6.2 标准曲线的建立

取一定量的标准使用液配制六个浓度水平（含零浓度点）的混合标准溶液，如表 10 所示，转移至 100 ml 容量瓶。稀释定容后混均待测。以标准溶液浓度为横坐标，峰面积为纵坐标绘制标准曲线，结果如表 11 所示。

表 10 标准曲线的配制

单位:  $\mu\text{g/ml}$ 

标准使用液取样体积/ml	0	0.10	0.50	1.00	5.00	10.0
左旋葡聚糖	0	0.010	0.050	0.100	0.500	1.00
甘露聚糖	0	0.010	0.050	0.100	0.500	1.00
半乳聚糖	0	0.010	0.050	0.100	0.500	1.00

表 11 三种目标化合物标准曲线和相关系数

	曲线方程	相关系数
左旋葡聚糖	$y=18.603x+0.0505$	0.9999
甘露聚糖	$y=19.974x-0.3856$	0.9995
半乳聚糖	$y=19.786x-0.0553$	0.9999

### 5.7 检出限

按照 HJ168—2020 对检出限的测试要求, 首先进行了实验室空白实验测试, 取 1/4 面积的 47 mm 石英采样滤膜, 按照样品前处理步骤进行试样制备, 将试样用针式微孔滤膜过滤后, 按照 5.6.2 标准溶液的测定步骤进行测试, 测定结果为未检出。故方法检出限的测定选用低浓度加标的空白样品进行测试, 按照样品分析的全部步骤, 重复  $n$  ( $\geq 7$ ) 次空白试验, 将各测定结果换算为样品中的浓度或含量, 计算  $n$  次平行测定的标准偏差, 按公式 (1) 计算方法检出限。

$$\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S \quad (1)$$

式中:

MDL ——方法检出限;

$n$  ——样品的平行测定次数;

$t$  ——自由度为  $n-1$ , 置信度为 99% 时的  $t$  分布 (单侧);

$S$  —— $n$  次平行测定的标准偏差。

其中, 自由度为  $n-1$ , 置信度为 99%, 当  $n$  为 7 时,  $t(n-1, 0.99) = 3.143$ 。本研究选用整张 47 mm 微孔滤膜, 用 10 ml 纯水超声提取, 拟采样时长为 24 h, 采样流量为 16.7 L/min, 采样总体积为 24  $\text{m}^3$ 。对于尘类颗粒物样品, 以 0.08 g 计, 编制组测定的方法检出限如表 12 所示。

表 12 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖			
	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒 物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒 物 ( $\mu\text{g/g}$ )	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒 物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒 物 ( $\mu\text{g/g}$ )	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒 物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒 物 ( $\mu\text{g/g}$ )	
测定 结果	1	0.0102	0.0043	1.28	0.0061	0.0025	0.76	0.0089	0.0037	1.11
	2	0.0093	0.0039	1.16	0.0052	0.0022	0.65	0.0082	0.0034	1.03

平行样品编号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒 物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒 物 ( $\mu\text{g/g}$ )	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒 物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒 物 ( $\mu\text{g/g}$ )	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒 物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒 物 ( $\mu\text{g/g}$ )
	3	0.0101	0.0042	1.26	0.0054	0.0023	0.68	0.0078	0.0033	0.98
	4	0.0095	0.0040	1.19	0.0063	0.0026	0.79	0.0075	0.0031	0.94
	5	0.0096	0.0040	1.20	0.0065	0.0027	0.81	0.0083	0.0035	1.04
	6	0.0095	0.0040	1.19	0.0052	0.0022	0.65	0.0080	0.0033	1.00
	7	0.0094	0.0039	1.18	0.0054	0.0023	0.68	0.0082	0.0034	1.03
标准偏差 $S_i$		0.0004	0.0001	0.04	0.0006	0.0002	0.07	0.0004	0.0002	0.05
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限		0.0013	0.00046	0.14	0.0019	0.00072	0.22	0.0013	0.00018	0.17
检出限		0.002	0.0005	0.2	0.002	0.0008	0.3	0.002	0.0002	0.2
测定下限		0.008	0.0020	0.8	0.008	0.0032	1.2	0.008	0.0008	0.8

## 5.8 准确度

方法确定后应用标准溶液和实际样品对方法的检出限、精密度和准确度进行了考察，当试样进样量为 200  $\mu\text{l}$ ，左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的检出限均为 0.02  $\mu\text{g}$ ，测定下限均为 0.08  $\mu\text{g}$ ；对左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖加标量均为 0.10  $\mu\text{g}$ 、0.50  $\mu\text{g}$  和 5.00  $\mu\text{g}$  的三个不同浓度空白膜加标样品进行测定，平行测定 6 次，相对标准偏差为 6.8%~12%，具体如表 13 所示；对左旋葡聚糖浓度为 0.183  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.426  $\mu\text{g/m}^3$ 、甘露聚糖浓度为 0.029  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.054  $\mu\text{g/m}^3$ 、半乳聚糖浓度为 0.012  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.018  $\mu\text{g/m}^3$  的环境空气  $\text{PM}_{2.5}$  样品和加标样品进行平行 6 次测定，加标回收率为 73.2%~87.3%，具体如表 14~表 16 所示。

对左旋葡聚糖含量为 0.04  $\mu\text{g}$ 、甘露聚糖和半乳糖为未检出的 0.08 g 尘类颗粒物样品和加标样品进行 6 次重复测定，加标量均为 0.10  $\mu\text{g}$ ，加标回收率为 94.3%~113%，具体如表 17 所示。

表 13 空白膜加标样品精密度测试数据

平行号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3
测定结果 / $\mu\text{g}$	1	0.15	0.80	4.75	0.10	0.59	5.51	0.12	0.72	4.98
	2	0.15	0.78	4.69	0.10	0.61	5.46	0.13	0.71	4.93
	3	0.13	0.70	4.66	0.09	0.55	5.49	0.12	0.64	4.92
	4	0.13	0.63	4.63	0.09	0.51	5.43	0.12	0.59	4.85
	5	0.14	0.62	4.63	0.10	0.49	5.48	0.13	0.58	4.89

平行号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3
	6	0.13	0.65	4.66	0.08	0.51	5.51	0.11	0.60	4.91
平均值 $\bar{x}_i$ / $\mu\text{g}$		0.14	0.68	4.83	0.10	0.53	5.63	0.13	0.63	5.04
加标量/ $\mu\text{g}$		0.10	0.50	5.00	0.10	0.50	5.00	0.10	0.50	5.00
标准偏差 $S_i$ / $\mu\text{g}$		0.01	0.08	0.42	0.01	0.05	0.39	0.01	0.06	0.34
相对标准偏差 $RSD_i$ /%		8.3	11	8.6	12	10	7.0	11	9.5	6.8

表 14 三种  $\text{PM}_{2.5}$  滤膜样品中左旋葡聚糖测定的方法正确度 (以  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  计)

平行号		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1	0.191	0.416	0.401	1.02	0.253	0.450
	2	0.191	0.395	0.426	0.897	0.237	0.414
	3	0.189	0.382	0.411	0.922	0.234	0.433
	4	0.188	0.392	0.391	0.957	0.245	0.462
	5	0.183	0.416	0.411	0.953	0.180	0.444
	6	0.184	0.388	0.389	0.821	0.190	0.416
平均值 $\bar{x}_i$ / $\mu\text{g}/\text{m}^3$		0.187	0.398	0.405	0.928	0.223	0.437
加标量/ $\mu\text{g}$		2.00		5.00		2.00	
加标回收率 $P_i$ /%		86.1		85.4		87.3	

表 15 三种  $\text{PM}_{2.5}$  滤膜样品中甘露聚糖测定的方法正确度 (以  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  计)

平行号		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果 $\mu$ / $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1	0.053	0.135	0.030	0.138	0.033	0.135
	2	0.053	0.143	0.031	0.127	0.031	0.125
	3	0.053	0.157	0.030	0.132	0.032	0.125

平行号		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品 测定值	加标后 测定值	样品 测定值	加标后 测定值	样品 测定值	加标后 测定值
	4	0.054	0.154	0.029	0.132	0.034	0.122
	5	0.053	0.148	0.031	0.139	0.037	0.136
	6	0.053	0.140	0.029	0.138	0.039	0.131
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{m}^3$		0.053	0.146	0.030	0.134	0.034	0.129
加标量/ $\mu\text{g}$		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 $P_i/\%$		76.5		84.7		77.3	

表 16 三种  $\text{PM}_{2.5}$  滤膜样品中半乳聚糖测定的方法正确度 (以  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  计)

平行号		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品 测定值	加标后 测定值	样品 测定值	加标后 测定值	样品 测定值	加标后 测定值
测定结果/ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1	0.013	0.033	0.018	0.037	0.015	0.033
	2	0.013	0.033	0.018	0.035	0.013	0.030
	3	0.012	0.032	0.018	0.035	0.014	0.034
	4	0.013	0.031	0.017	0.034	0.014	0.032
	5	0.013	0.035	0.018	0.035	0.012	0.034
	6	0.013	0.033	0.017	0.034	0.012	0.032
平均值 $\bar{x}_i / (\mu\text{g}/\text{m}^3)$		0.013	0.033	0.017	0.035	0.013	0.033
加标量/ $\mu\text{g}$		0.20		0.20		0.20	
加标回收率 $P_i/\%$		84.1		73.2		78.2	

表 17 0.08 g 生物质锅炉废气颗粒物样品中三种糖类测定的方法正确度

平行号		左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
		样品 测定值	加标后 测定值	样品 测定值	加标后 测定值	样品 测定值	加标后 测定值
测定结果  / $\mu\text{g}$	1	0.04	0.13	ND	0.12	ND	0.10
	2	0.04	0.14	ND	0.12	ND	0.10

平行号		左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
		样品 测定值	加标后 测定值	样品 测定值	加标后 测定值	样品 测定值	加标后 测定值
	3	0.04	0.15	ND	0.11	ND	0.09
	4	0.04	0.12	ND	0.11	ND	0.09
	5	0.04	0.14	ND	0.11	ND	0.10
	6	0.04	0.13	ND	0.12	ND	0.09
平均值 $\bar{x}_i$ / $\mu\text{g}$		0.04	0.14	ND	0.11	ND	0.09
废渣上的加标量/ $\mu\text{g}$		0.10		0.10		0.10	
加标回收率均值 $P_i$ /%		94.8		113		94.3	

## 5.9 质量控制和质量保证

### 5.9.1 空白实验

6家验证单位使用空白石英滤膜进行了空白试验，对于3种目标物的测定结果均为未检出，离子色谱上没有目标物的响应信号。故针对空白试验的要求如下：

分析样品前应先进行空白试验。空白试样中的目标化合物含量应低于相应的方法检出限，否则应查明原因，重新分析直至满足要求后再测定样品。

每20个样品或每批次（ $\leq 20$ 个/批）应至少做1个空白试样分析。

### 5.9.2 校准

采用不少于5个浓度系列（不含空白浓度点）绘制校准曲线，相关系数应 $\geq 0.999$ 。

根据验证结果，6家验证单位针对左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的测定所得校准曲线的相关系数见表18，可见3种目标化合物的线性相关系数在0.9993~0.9999之间，故确定线性相关系数需 $\geq 0.999$ 。

表18 线性相关系数汇总表

目标化合物 实验室编号	左旋葡聚糖	甘露聚糖	半乳聚糖
1 环科院	0.9999	0.9999	0.9999
2 北京	0.9999	0.9999	0.9999
3 河北	0.9999	0.9999	0.9999
4 四川	0.9995	0.9993	0.9998
5 江西	0.9998	0.9999	0.9999
6 山东	0.9997	0.9999	0.9999

### 5.9.3 精密度

每 20 个或每批次 ( $\leq 20$  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在 $\pm 20\%$ 以内。选取 6 家验证实验室空白加标样品和生物质燃烧源颗粒物加标样品 6 次平行测定结果中的最大值和最小值, 计算两者的相对偏差 (两数之差除以两数之和后乘以 100%), 具体见表 19, 3 种目标化合物的相对偏差范围为 0.98%~14%, 据此规定平行样分析时目标化合物的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

表19 平行样中目标化合物相对偏差数据汇总表

实验室编号		相对偏差 (%)			
		空白加标样品			生物质燃烧源颗粒物加标样品
		样品 1	样品 2	样品 3	
1 环科院	左旋葡聚糖	5.65	0.98	1.40	1.63
	甘露聚糖	5.95	0.99	1.61	2.07
	半乳聚糖	5.88	2.26	1.24	5.88
2 北京	左旋葡聚糖	2.76	0.24	4.45	6.65
	甘露聚糖	1.20	1.25	1.91	9.21
	半乳聚糖	1.03	1.53	1.88	6.42
3 河北	左旋葡聚糖	5.0	3.03	1.67	10.3
	甘露聚糖	3.85	2.58	1.12	11.1
	半乳聚糖	1.92	2.62	1.52	12.8
4 四川	左旋葡聚糖	4.62	2.03	3.15	11.1
	甘露聚糖	8.26	8.36	1.63	4.40
	半乳聚糖	1.63	1.79	2.54	9.54
5 江西	左旋葡聚糖	9.62	5.0	3.85	5.96
	甘露聚糖	5.66	4.12	3.13	12.4
	半乳聚糖	6.54	3.34	3.71	10.8
6 山东	左旋葡聚糖	6.44	3.19	2.31	9.40
	甘露聚糖	12.9	3.50	1.86	9.60
	半乳聚糖	12.7	5.22	1.28	14

### 5.9.4 正确度

每批次样品 ( $\leq 20$  个/批) 应至少做 1 个加标回收测定。其中加标回收率在 70%~130% 之间, 标准样品测定值应在有效范围内。

由表 20 可知, 6 家验证实验室低浓度样品、高浓度样品、生物质燃烧源颗粒物样品中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖加标回收率范围为 72.5%~128%, 据此规定: 基体加标回收率应在 70%~130% 之间。

表20 加标回收率数据汇总表

实验室编号		加标回收率 (%)		
		低浓度总悬浮颗粒物样品	高浓度总悬浮颗粒物样品	生物质燃烧源颗粒物样品
1 环科院	左旋葡聚糖	95.0	101	95.0
	甘露聚糖	90.0	95.0	105
	半乳聚糖	95.0	100	90.0
2 北京	左旋葡聚糖	90.6	106	112
	甘露聚糖	86.8	79.0	92.1
	半乳聚糖	88.2	103	88.3
3 河北	左旋葡聚糖	118	128	94.0
	甘露聚糖	118	107	95.0
	半乳聚糖	122	93.0	90.0
4 四川	左旋葡聚糖	80.9	90.5	94.9
	甘露聚糖	89.3	88.0	88.2
	半乳聚糖	95.0	94.4	101
5 江西	左旋葡聚糖	72.5	80.6	104
	甘露聚糖	85.5	75.4	94.8
	半乳聚糖	80.5	91.6	107
6 山东	左旋葡聚糖	90.19	92.6	94.1
	甘露聚糖	99.1	93.1	94.1
	半乳聚糖	98.7	108	101

## 5.10 方法验证

### 5.10.1 方法验证方案

#### (1) 参与单位

本标准方法制修订工作项目主持单位中国环境监测总站, 特邀请以下 6 家验证单位参与验证工作: 中国环境科学研究院、北京市生态环境监测中心、河北省生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站、江西省生态环境监测中心、山东省青岛生态环境监测中心。

#### (2) 实际样品和标准样品准备

标准编制单位统一提供: 空白石英滤膜 1 张 (已烘), 环境空气总悬浮颗粒物样品和生物质燃烧源样品, 左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的 1000 mg/L 的标准溶液, 前处理用 Na 柱和 C<sub>18</sub> 柱各一包 (10 个), 15 ml 塑料管一包 (25 个)。

方法验证单位自行准备 0.22 μm 水系微孔滤膜。

#### (3) 验证内容

主要包括方法检出限、测定下限、精密度和正确度等。验证单位参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 中的相关规定, 完成方法验证报告。

方法检出限验证需取 7 张 3 cm\*2.5 cm 面积的石英采样滤膜至于 7 个 15 ml 塑料管中,

可向每片膜上滴加 10  $\mu\text{l}$  10 mg/L 混合标准溶液（加标量为 0.1  $\mu\text{g}$ ）或根据实验室仪器灵敏度按照 HJ 168 要求（浓度值或含量为估计方法检出限值 3~5 倍）调整加入量，其余步骤按照空白滤膜处理方式前处理，按照样品分析的全部步骤测定，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式（1）计算方法检出限。其中气类颗粒物的采样体积以 24  $\text{m}^3$  计，尘类颗粒物的取样量以 0.2 g 计。

$$\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (1)$$

式中：

MDL ——方法检出限；

$n$ ——样品的平行测定次数；

$t$ ——自由度为  $n-1$ ，置信度为 99% 时的  $t$  分布（单侧）；

$S$ —— $n$  次平行测定的标准偏差。

其中，自由度为  $n-1$ ，置信度为 99%，当  $n$  为 7 时， $t_{(n-1,0.99)} = 3.143$ 。

**方法精密度验证**采用空白滤膜加标样品和实际样品加标测定两种方式。其中**空白滤膜加标样品**测定时，取 18 张 3  $\text{cm} \times 2.5 \text{ cm}$  面积的石英采样滤膜置于 18 个 15 ml 塑料管中，向 6 片膜上滴加 10  $\mu\text{l}$  10 mg/L 混合标准溶液（加标量为 0.1  $\mu\text{g}$ ），向另外 6 片膜上滴加 10  $\mu\text{l}$  100 mg/L 混合标准溶液（加标量为 1.0  $\mu\text{g}$ ），向其他 6 片膜上滴加 90  $\mu\text{l}$  100 mg/L 混合标准溶液（加标量为 9.0  $\mu\text{g}$ ），其余步骤按照空白滤膜处理方式前处理，分别计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数；**生物质燃烧源颗粒物样品**测定时，称取 12 份 0.2 g 颗粒物粉末样品置于 12 个 15 ml 塑料管底部，6 份按验证数据表要求进行加标，加标和未加标样品按照生物质燃烧源颗粒物样品前处理方式处理，分别计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数；**总悬浮颗粒物样品**测定时，一半样品按验证数据表要求加标，加标后和未加标样品一起按照总悬浮颗粒物样品的处理方式进行处理，分别计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

**方法正确度验证**也采用空白滤膜样品加标和实际样品加标测定两种方式。空白滤膜加标样品计算不同浓度或含量样品的平均值和相对误差，生物质燃烧颗粒物样品和总悬浮颗粒物样品计算加标回收率，其中总悬浮颗粒物样品用  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  表示，采样体积的计算方式在数据表中已经备注，即： $V (\text{m}^3) = \text{实际滤膜尺寸}/402.5 \text{ cm}^2 \times \text{总采样体积}$ ，其中低浓度总采样体积为 96.2  $\text{m}^3$ ，高浓度样品总采样体积为 1151.9  $\text{m}^3$ 。

## 5.10.2 方法验证过程

### （1）主要工作过程

首先，通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

### （2）方法验证数据的取舍

检出限：取 6 家实验室测定结果的最大值，确定为本方法的检出限。

标准编制组在进行数据统计时未发现异常值。

方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。

### 5.10.3 方法验证结论

#### (1) 检出限及测定下限

通过对 6 家实验室对《环境空气 颗粒物来源解析 离子色谱法测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖》中目标化合物检出限数据进行汇总,该方法水溶液中左旋葡聚糖检出限为 0.002  $\mu\text{g/ml}$ ~0.009  $\mu\text{g/ml}$ ,甘露聚糖检出限为 0.002  $\mu\text{g/ml}$ ~0.008  $\mu\text{g/ml}$ ,半乳聚糖检出限为 0.002  $\mu\text{g/ml}$ ~0.008  $\mu\text{g/ml}$ ;提取液为 10 ml 时,左旋葡聚糖检出限为 0.02  $\mu\text{g}$ ~0.09  $\mu\text{g}$ ,甘露聚糖检出限为 0.02  $\mu\text{g}$ ~0.08  $\mu\text{g}$ ,半乳聚糖检出限为 0.02  $\mu\text{g}$ ~0.08  $\mu\text{g}$ ;气类颗粒物中左旋葡聚糖检出限为 0.0005  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.004  $\mu\text{g/m}^3$ ;甘露聚糖检出限为 0.0005  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.004  $\mu\text{g/m}^3$ ;半乳聚糖检出限为 0.0005  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.004  $\mu\text{g/m}^3$ 。尘类颗粒物中左旋葡聚糖检出限为 0.06  $\mu\text{g/g}$ ~0.5  $\mu\text{g/g}$ ;甘露聚糖检出限为 0.06  $\mu\text{g/g}$ ~0.4  $\mu\text{g/g}$ ;半乳聚糖检出限为 0.06  $\mu\text{g/g}$ ~0.4  $\mu\text{g/g}$ 。

方法检出限选用 6 家实验室中测定的最大值,测定下限为 4 倍方法检出限,即当试样体积 10.0 ml,进样量 200  $\mu\text{l}$  时,左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的检出限分别为 0.09  $\mu\text{g}$ 、0.08  $\mu\text{g}$  和 0.08  $\mu\text{g}$ ,测定下限分别为 0.36  $\mu\text{g}$ 、0.32  $\mu\text{g}$  和 0.32  $\mu\text{g}$ ;当采样体积为 24  $\text{m}^3$ ,提取液体积为 10 ml、进样量为 200  $\mu\text{l}$  时,气类颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的方法检出限均为 0.004  $\mu\text{g/m}^3$ ,测定下限均为 0.016  $\mu\text{g/m}^3$ 。当颗粒物质量为 0.2 g、提取液体积为 10 ml、进样量为 200  $\mu\text{l}$  时,左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的方法检出限分别为 0.5  $\mu\text{g/g}$ 、0.4  $\mu\text{g/g}$  和 0.4  $\mu\text{g/g}$ ,测定下限分别为 2.0  $\mu\text{g/g}$ 、1.6  $\mu\text{g/g}$  和 1.6  $\mu\text{g/g}$ 。

#### (2) 精密度:

##### a、空白滤膜精密度测试结果

6 家实验室对左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖加标量分别为 0.50  $\mu\text{g}$ 、2.00  $\mu\text{g}$ 、9.00  $\mu\text{g}$  的空白滤膜加标样品进行 6 次重复测定,其中左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差分别为:1.9%~8.1%、0.29%~3.9%、1.2%~3.4%,实验室间相对标准偏差分别为 17%、14%、13%,重复性限分别为 0.07  $\mu\text{g}$ 、0.12  $\mu\text{g}$ 、0.60  $\mu\text{g}$ ,再现性限分别为 0.24  $\mu\text{g}$ 、0.78  $\mu\text{g}$ 、3.1  $\mu\text{g}$ ;

甘露聚糖实验室内相对标准偏差分别为:0.97%~9.2%、0.74%~6.4%、0.9%~2.5%,实验室间相对标准偏差分别为 13%、1.5%、3.9%,重复性限分别为 0.06  $\mu\text{g}$ 、0.18  $\mu\text{g}$ 、0.37  $\mu\text{g}$ ,再现性限分别为 0.18  $\mu\text{g}$ 、0.18  $\mu\text{g}$ 、1.02  $\mu\text{g}$ ;

半乳聚糖实验室内相对标准偏差分别为:0.83%~8.8%、1.3%~3.9%、1.1%~2.5%,实验室间相对标准偏差分别为 6.6%、5.3%、3.4%,重复性限分别为 0.02  $\mu\text{g}$ 、0.13  $\mu\text{g}$ 、0.39  $\mu\text{g}$ ,再现性限分别为 0.06  $\mu\text{g}$ 、0.31  $\mu\text{g}$ 、0.87  $\mu\text{g}$ 。

##### b、实际样品精密度测试结果

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,其中低浓度总悬浮颗粒物加标样品中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖实验室内相对标准偏差范围分别为:2.3%~8.8%、3.8%~11%、2.3%~16%,高浓度总悬浮颗粒物加标样品中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖实验室内相对标准偏差分别为:1.8%~8.7%、3.5%~9.7%、0%~28%。

6 家实验室对**生物质燃烧源颗粒物**样品和加标生物质燃烧源颗粒物样品分别进行 6 次重复测定,其中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的加标量分别为 10  $\mu\text{g/g}$ 、1.0  $\mu\text{g/g}$ 、1.0  $\mu\text{g/g}$ ,其中生物质燃烧源颗粒物样品中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的实验室内相对标准偏差

分别为：4.8%~26%、2.6%~28%、3.9%~20%，实验室间相对标准偏差分别为 24%、23%、31%，重复性限分别为 3.2 μg/g、0.5 μg/g、0.3 μg/g，再现性限分别为 5.9 μg/g、0.7 μg/g、0.6 μg/g。加标生物质燃烧源颗粒物样品中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的实验室内相对标准偏差分别为：1.4%~8.1%、1.7%~9.1%、4.4%~12%，实验室间相对标准偏差分别为 9.4%、12%、11%，重复性限分别为 2.7 μg/g、0.4 μg/g、0.4 μg/g，再现性限分别为 5.2 μg/g、0.7 μg/g、0.6 μg/g。

### (3) 正确度：

#### a、空白滤膜加标样品

6 家实验室对左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖加标量分别为 0.50 μg、2.00 μg、9.00 μg 的空白滤膜加标样品进行 6 次重复测定，其中左旋葡聚糖加标回收率均值分别为：96.6%、98.1% 和 97.1%，加标回收率标准偏差分别为 17%、14%、13%，加标回收率最终值分别为 99.6%±34%、98.1%±28%、97.1%±26%。

甘露聚糖加标回收率均值分别为：94.8%、99.4% 和 97.2%，加标回收率标准偏差分别为 12%、1.7%、3.8%，加标回收率最终值分别为 94.8%±24%、99.4%±3.4%、97.2%±7.6%。

半乳聚糖加标回收率均值分别为：97.8%、96.3% 和 96.2%，加标回收率标准偏差分别为 6.4%、5.1%、3.3%，加标回收率最终值分别为 97.8%±13%、96.3%±10%、96.2%±6.6%。

#### b、实际样品

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，其中左旋葡聚糖加标回收率范围分别为 72.5%~118%和 80.6%~128%，甘露聚糖加标回收率范围分别为 85.5%~118%和 75.4%~107%，半乳聚糖加标回收率范围分别为 80.5%~122%和 91.6%~108%。

6 家实验室对**统一的生物质燃烧源颗粒物样品**进行 6 次重复测定。左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖实验室间加标回收率均值分别为 99.0%、94.9%、96.2%，加标回收率标准偏差分别为 7.4%、5.6%、7.8%，加标回收率最终值分别为 99%±15%、94.9%±11%、96.2%±16%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

## 6 标准实施建议

《环境空气 颗粒物来源解析 开放源扬尘采样技术规范》等4项标准作为颗粒物源解析工作的配套方法，是对现有源解析标准技术体系的重要补充，可为全国各级环保部门开展源解析工作提供技术支持，进一步促进我国源解析工作的科学性、规范性和可比性。

## 7 参考文献

- [1] 荆亮，生物质燃烧对上海夏季大气细颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）的贡献解析，上海大学 2014 年硕士学位论文。
- [2] Locker, J., Paul, E., Virgulto, J. A., and Smith, G. J. Rabbit lung after acute smoke inhalation. Cellular responses and scanning electron microscopy. Arch. Surg. 1988,119(8):956–959.
- [3] Fraser J. Hennigan, Lakshmanan, P. Sullivan and Allen L. Robinson, Levoglucosan stability in

biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS*, 1998,( 37):1029-1035.

[4] 王丽娟, 吴大磊, 张智胜, 广州城区大气颗粒物中典型生物质燃烧示踪物特征分析, 中国科学院大学学报, 2017.34 (5): 567-571.

[5] Guenter Engling, James J. Lee, et al. Anhydrosugar characteristics in biomass smoke aerosol - case study of environmental influence on particle-size of rice straw burning aerosol. *Journal of aerosol science*, 2013, 56: 2-14.

[6] Amanda S. Holden, Amy P. Sullivan, et al. Determining contributions of biomass burning and other sources to fine particle contemporary carbon in the western United States. *Atmospheric environment*, 2011, 45: 1986-1993.

[7] Sang X F, Gensch I, Laumer W, et al. Stable Carbon Isotope Ratio Analysis of Anhydrosugars in Biomass Burning Aerosol Particles from Source Samples. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 3312-3318.

[8] Dye C, Yttri K E. Determination of Monosaccharide Anhydrides in Atmospheric Aerosols by Use of High-Performance Liquid Chromatography Combined with High-Resolution Mass Spectrometry. *Anal Chem*, 2005, 77: 1853-1856.

[9] 李仁勇, 梁立娜, 牟世芬等, 离子色谱-脉冲安培检测法测定酵母细胞壁中 $\beta$ -葡聚糖和甘露寡糖. *食品与发酵工业*, 2008.12 (8): 147-151.

[10] 齐炜红, 刀婿, 吕怡兵等, 离子色谱快速测定大气颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub>) 中的三种脱水聚糖. *环境化学*, 2016.35 (12): 2521-2527.

[11] 牟世芬, 朱岩, 刘克纳, 离子色谱方法及应用 (第三版) (M), 2018.5.

附一：

# 方法验证报告

方法名称：环境空气 颗粒物来源解析 离子色谱法测定颗粒物  
中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖

项目主编单位：中国环境监测总站

验证单位：中国环境科学研究院、北京市生态环境监测中心、河北省生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站、江西省生态环境监测中心、山东省青岛生态环境监测中心

项目负责人及职称：朱红霞 高级工程师

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院乙 电话：010-84943187

报告编写人及职称：帕如克·阿帕儿 工程师

报告日期：2024 年 6 月 26

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

本标准按照HJ 168的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。参与方法验证的6家实验室分别为：1-中国环境科学研究院、2-北京市生态环境监测中心、3-河北省生态环境监测中心、4-四川省生态环境监测总站、5-江西省生态环境监测中心、6-山东省青岛生态环境监测中心。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年份	验证单位
周密	女	45	工程师	环境与食品安全 检测	15	中国环境科学研究院
曹莹	女	40	高级工程师	环境科学	14	中国环境科学研究院
赵泽熙	女	26	助理工程师	环境工程	4	北京市生态环境监测中心
陈圆圆	女	42	副高级工程师	应用化学	20	北京市生态环境监测中心
付翠轻	女	46	高级工程师	化学工艺与工程	20	河北省生态环境监测中心
李曼	女	35	助理工程师	环境工程	5	河北省生态环境监测中心
赵云芝	女	43	高级工程师	分析化学	18	四川省生态环境监测总站
庞妍娇	女	31	工程师	分析化学	6	四川省生态环境监测总站
艾莲	女	35	工程师	分析化学	9	四川省生态环境监测总站
张帆	女	30	工程师	物理化学	5	四川省生态环境监测总站
高明	男	41	高级工程师	应用化学	13	江西省生态环境监测中心
彭惠琛	女	31	中级工程师	应用化学	5	江西省生态环境监测中心
罗小竹	女	26	助理工程师	药事管理	1	江西省生态环境监测中心
石仁德	男	45	正高级工程师	环境工程	21	山东省青岛生态环境监测中心
邱玮茜	女	37	高级工程师	环境工程	12	山东省青岛生态环境监测中心

表 1-2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
离子色谱仪	皖仪 IC6600	2111320762209200 001	正常	中国环境科学研究院
安培检测器型号	皖仪 ECD6600	/	正常	中国环境科学研究院
超声清洗机型号	JK-3200B	120222	正常	中国环境科学研究院
离子色谱仪	ICS-5000	12080010	良好	北京市生态环境监测中心
安培检测器型号	DIONEX Electrochemical Detector	09050026	良好	北京市生态环境监测中心
超声清洗机型号	KQ-500DA	/	良好	北京市生态环境监测中心
离子色谱仪	940 professional IC vario	194000032114	良好	河北省生态环境监测中心
安培检测器型号	945 professional detector vario	1945002023114	良好	河北省生态环境监测中心
超声清洗机型号	PS-50T	17130520DB	良好	河北省生态环境监测中心
离子色谱仪	ICS-3000	07060517	合格	四川省生态环境监测总站
安培检测器型号	赛默飞	23329073	正常	四川省生态环境监测总站
超声清洗机型号	JTM-1012DZ	S230701140055-1	正常	四川省生态环境监测总站
离子色谱仪	谱临晟 IC50	IC50JY11	合格	江西省生态环境监测中心
安培检测器型号	ED20	DH24004	合格	江西省生态环境监测中心
超声清洗机型号	KM-1030C	01140019048	合格	江西省生态环境监测中心
离子色谱仪	CIC-D200E	D200ES24004	良好	山东省青岛生态环境监测中 心
安培检测器型号	SHE-09	E0924004	良好	山东省青岛生态环境监测中 心
超声清洗机型号	SB4200D	1123060142	良好	山东省青岛生态环境监测中 心

表 1-3 标准编制单位统一提供试剂及溶剂情况登记表

名称	生产厂家、规格	纯度
左旋葡聚糖	SIGMA 1g	≥99%
甘露聚糖	TRC 1g	≥99%
半乳聚糖	百灵威科技 1g	≥97%

表 1-4-1 色谱条件及标准曲线情况登记表

实验室号	1	2	3	4	5	6
分离柱 (型号, 尺寸)	Dionex CarboPac™ MA1 4.0×250mm	MA1 Analytical 4×250mm	Metrosep Carb 2-150/4.0	Dionex CarboPac™ MA1,4×250mm	Dionex CarboPac™ A1 Analytical(4*2 50mm)	Dionex CarboPac MA1 BioLC Analytical (4*250 mm)
保护柱 (型号, 尺寸)	MA1 糖柱保 护柱 4.0×50mm	MA1 Guard 4×50mm	Metrosep Carb 2 Guard/4.0	Dionex CarboPac™ MA1,4×50mm	Dionex CarboPac MA1 保护柱 (4*50mm)	Dionex CarboPac MA1 BioLC Guard (4*50 mm)
柱温℃	30℃	30℃	45℃	30℃	30℃	30℃
淋洗液流速 ml/min	0.4 ml/min	0.4 ml/min	0.5ml/min	0.4ml/min	0.4 ml/min	0.4 ml/min
脉冲安培检测器 波形	金电极, 四电 位	Carbohydrates (Standard Quad)	PAD	Gold,Ag-AgCl RE,Carbo,Quad	积分安培	E1:0.15V、t1:0.4s; E2:-1.50V、 t1:0.03s; E1:0.6V、t1:0.01s; E1:-0.1V、 t1:0.01s; E1:-0.01V、 t1:0.06s;ts:60ms
左旋葡聚糖校准 曲线相关系数	0.9999	0.9999	0.9999	0.9995	0.9998	0.9997
甘露聚糖校准曲 线相关系数	0.9999	0.9999	0.9999	0.9993	0.9999	0.9999
半乳聚糖校准曲 线相关系数	0.9999	0.9999	0.9999	0.9998	0.9999	0.9999
0.1 mg/L 曲线中 间点实际测试浓 度	左旋葡聚糖: 0.106;甘露聚 糖: 0.104;半 乳聚糖:0.098	左旋葡聚糖: 0.0991;甘露 聚糖: 0.0975; 半乳聚糖: 0.0991	左旋葡聚糖: 0.109 甘露聚 糖:0.10 半 乳聚 糖:0.102	左旋葡聚糖: 0.1012 mg/L 甘露聚糖: 0.0922 mg/L 半乳聚糖: 0.0972mg/L	左旋葡聚糖: 0.111;甘露聚 糖: 0.111;半 乳聚糖: 0.110	左旋葡聚糖: 0.105 甘露聚糖: 0.102;半乳聚糖: 0.099
定量方式(峰面积 或峰高)	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积

实验室号	1	2	3	4	5	6
左旋葡聚糖保留时间 (min)	13.2	13.354	14.92	14.3	14.4659	15.28
甘露聚糖保留时间 (min)	15.7	14.975	18.33	16.8	17.3827	19.80
半乳聚糖保留时间 (min)	23.4	20.834	19.91	26.9	23.8882	24.92min

表 1-4-2 色谱条件情况登记表

实验室号	淋洗液条件
1	A: 水, B: 1000mM NaOH 梯度淋洗: 0 min, A:60.0%, B: 40.0%; 6.0 min, A:60.0%, B: 40.0%; 11.0 min, A:80.0%, B: 20.0%; 25.0 min, A:80.0%, B: 20.0%; 35.0 min, A:20.0%, B: 80.0%; 55.0 min, A:60.0%, B: 40.0%;
2	A: 水, B: 1000mM NaOH 梯度淋洗: 0 min, A:55.0%, B: 45.0%, 8.5 min, A:55.0%, B: 45.0%; 8.6min, A:80.0%, B: 20.0%; 25.0 min, A:80.0%, B: 20.0%; 25.1 min, A:20.0%, B: 80.0%; 40.0 min, A:20.0%, B: 80.0%;
3	淋洗液 A 15mmol/L 淋洗液 B 300mmol/L 梯度淋洗: 0~22min, A:100%, B:0%; 22.1~40 min A:10%, B:90%; 40.1~55 min, A:100%, B:0%。
4	1mol/L NaOH, 0-8.5min, 45%的 1mol/L 氢氧化钠溶液(B), 8.5-8.6min, 由 45%B 降至 20%B, 8.6-25min, 20%B, 25-25.1min, 由 20%B 升至 80%B, 25.1-40min, 保持 80%B, 40-40.1min, 由 80%B 降至 45%B, 40.1-55min, 保持 45%B。
5	A: 水, B: 1000mM NaOH 梯度淋洗: 0 min, A:55.0%, B: 45.0%, 8.5 min, A:55.0%, B: 45.0%; 8.6min, A:80.0%, B: 20.0%; 25.0 min, A:80.0%, B: 20.0%; 25.1 min, A:20.0%, B: 80.0%; 40.0 min, A:20.0%, B: 80.0%;
6	0.0-24.0 min 55%(A)+45%(B) 24.1-42.0 min 20%(A)+80%(B) 42.1-60.0 min 55%(A)+45%(B)

## 1.2 目标化合物的检出限原始数据

将 6 家实验室对《环境空气 颗粒物来源解析 离子色谱法测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖》中目标化合物检出限数据进行汇总, 其结果见表 1-5。

表 1-5-1 方法检出限、测定下限数据表

验证单位: 中国环境科学研究院

测试日期: 2024 年 5 月 10 日—13 日

平行样品编号	左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖			
	水溶液 (µg/ml)	气类颗粒物 (µg/m <sup>3</sup> )	尘类颗粒物 (µg/g)	水溶液 (µg/ml)	气类颗粒物 (µg/m <sup>3</sup> )	尘类颗粒物 (µg/g)	水溶液 (µg/ml)	气类颗粒物 (µg/m <sup>3</sup> )	尘类颗粒物 (µg/g)	
测定结果	1	0.021	0.0088	1.05	0.02	0.0083	1.00	0.019	0.0079	0.950
	2	0.022	0.0092	1.10	0.024	0.0100	1.20	0.017	0.0071	0.850
	3	0.019	0.0079	0.950	0.023	0.0096	1.15	0.020	0.0083	1.00
	4	0.023	0.0096	1.15	0.025	0.0104	1.25	0.018	0.0075	0.900
	5	0.016	0.0067	0.800	0.019	0.0079	0.950	0.015	0.0063	0.750
	6	0.021	0.0088	1.05	0.025	0.0104	1.25	0.018	0.0075	0.900

平行样品编号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )
	7	0.024	0.0100	1.20	0.024	0.0100	1.20	0.013	0.0054	0.650
标准偏差 $S_i$		0.0027	0.0011	0.1336	0.0024	0.0010	0.1205	0.0024	0.0010	0.1205
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限		0.0084	0.0035	0.42	0.0076	0.0032	0.38	0.0076	0.0032	0.379
检出限		0.009	0.004	0.5	0.008	0.004	0.4	0.008	0.004	0.4
测定下限		0.036	0.016	2.0	0.032	0.016	1.6	0.032	0.016	1.6

注：气类颗粒物采样体积以  $24 \text{ m}^3$  计，尘类颗粒物取样量以  $0.2 \text{ g}$  计。

表 1-5-2 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2024 年 5 月 17 日

平行样品编号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )
测定结果	1	0.0095	0.0040	0.475	0.011	0.0046	0.550	0.0093	0.0039	0.465
	2	0.0099	0.0041	0.495	0.0105	0.0044	0.525	0.0105	0.0044	0.525
	3	0.0091	0.0038	0.455	0.0108	0.0045	0.540	0.0097	0.0040	0.485
	4	0.0098	0.0041	0.490	0.0113	0.0047	0.565	0.0112	0.0047	0.560
	5	0.0094	0.0039	0.470	0.0116	0.0048	0.580	0.0096	0.0040	0.480
	6	0.0098	0.0041	0.490	0.0113	0.0047	0.565	0.0098	0.0041	0.490
	7	0.0086	0.0036	0.430	0.011	0.0046	0.550	0.0103	0.0043	0.515
标准偏差 $S_i$		0.00046	0.00019	0.02325	0.00036	0.00015	0.01819	0.00065	0.00027	0.03251
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限		0.0015	0.00061	0.0731	0.00114	0.00048	0.0572	0.00204	0.00085	0.1022
检出限		0.002	0.0007	0.08	0.002	0.0005	0.06	0.003	0.0009	0.2
测定下限		0.008	0.0028	0.32	0.008	0.0020	0.24	0.012	0.0036	0.8

注：气类颗粒物采样体积以  $24 \text{ m}^3$  计，尘类颗粒物取样量以  $0.2 \text{ g}$  计。

表 1-5-3 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：河北省生态环境监测中心

测试日期：2024 年 5 月 13 日

平行样品编号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )
测定结果	1	0.0052	0.0022	0.260	0.0057	0.0024	0.285	0.0062	0.0026	0.310
	2	0.0057	0.0024	0.285	0.0052	0.0022	0.260	0.0052	0.0022	0.260
	3	0.0056	0.0023	0.280	0.0052	0.0022	0.260	0.0054	0.0023	0.270
	4	0.0053	0.0022	0.265	0.0063	0.0026	0.315	0.0052	0.0022	0.260
	5	0.0054	0.0023	0.270	0.0046	0.0019	0.230	0.0053	0.0022	0.265
	6	0.0054	0.0023	0.270	0.0048	0.0020	0.240	0.0051	0.0021	0.255
	7	0.0046	0.0019	0.230	0.0046	0.0019	0.230	0.0053	0.0022	0.265
标准偏差 $S_i$		0.0004	0.0001	0.0179	0.0006	0.0003	0.0312	0.0004	0.0002	0.0186
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限		0.0011	0.00047	0.056	0.0020	0.00082	0.0981	0.0012	0.00049	0.058
检出限		0.002	0.0005	0.06	0.002	0.0009	0.10	0.002	0.0005	0.06
测定下限		0.008	0.0020	0.24	0.008	0.0036	0.40	0.008	0.0020	0.24
注：气类颗粒物采样体积以 $24 \text{ m}^3$ 计，尘类颗粒物取样量以 $0.2 \text{ g}$ 计。										

表 1-5-4 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2024 年 6 月 20 日

平行样品编号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )
测定结果	1	0.0081	0.0034	0.405	0.0081	0.0034	0.405	0.0091	0.0038	0.455
	2	0.0077	0.0032	0.385	0.0095	0.0040	0.475	0.0092	0.0038	0.460
	3	0.0075	0.0031	0.375	0.0079	0.0033	0.395	0.0090	0.0038	0.450
	4	0.0080	0.0033	0.400	0.0078	0.0033	0.390	0.0096	0.0040	0.480
	5	0.0074	0.0031	0.370	0.0073	0.0030	0.365	0.0096	0.0040	0.480
	6	0.0073	0.0030	0.365	0.0094	0.0039	0.470	0.0090	0.0038	0.450
	7	0.0071	0.0030	0.355	0.0085	0.0035	0.425	0.0104	0.0043	0.520
标准偏差 $S_i$		0.00037	0.00015	0.018	0.00083	0.00035	0.041	0.00050	0.00019	0.025

平行样品编号	左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )
$t$ 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限	0.0012	0.00047	0.057	0.0026	0.0011	0.13	0.0016	0.00060	0.079
检出限	0.002	0.0005	0.06	0.003	0.002	0.2	0.002	0.0006	0.08
测定下限	0.008	0.0020	0.24	0.012	0.008	0.8	0.008	0.0024	0.32

注：气类颗粒物采样体积以  $24\text{ m}^3$  计，尘类颗粒物取样量以  $0.2\text{ g}$  计。

表 1-5-5 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：江西省生态环境监测中心站

测试日期：2024年5月20日—6月6日

平行样品编号	左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖			
	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )	
测定结果	1	0.0101	0.0042	0.505	0.0116	0.0048	0.580	0.0093	0.0039	0.465
	2	0.0103	0.0043	0.515	0.0115	0.0048	0.575	0.0099	0.0041	0.495
	3	0.0100	0.0042	0.500	0.0107	0.0045	0.535	0.0099	0.0041	0.495
	4	0.0103	0.0043	0.515	0.0115	0.0048	0.575	0.0094	0.0039	0.470
	5	0.0094	0.0039	0.470	0.0113	0.0047	0.565	0.0105	0.0044	0.525
	6	0.0094	0.0039	0.470	0.0111	0.0046	0.555	0.0093	0.0039	0.465
	7	0.0091	0.0038	0.455	0.0107	0.0045	0.535	0.01	0.0042	0.500
标准偏差 $S_i$	0.00049	0.00020	0.02449	0.00038	0.00016	0.01893	0.00045	0.00019	0.02233	
$t$ 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
计算的方法检出限	0.0015	0.00064	0.077	0.0012	0.000496	0.0595	0.00140	0.00058	0.0702	
检出限	0.002	0.0007	0.08	0.002	0.0005	0.06	0.002	0.0006	0.08	
测定下限	0.008	0.0028	0.32	0.008	0.0020	0.24	0.008	0.0024	0.32	

注：气类颗粒物采样体积以  $24\text{ m}^3$  计，尘类颗粒物取样量以  $0.2\text{ g}$  计。

表 1-5-6 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2024 年 5 月 15 日

平行样品编号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )	水溶液 ( $\mu\text{g/ml}$ )	气类颗粒物 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	尘类颗粒物 ( $\mu\text{g/g}$ )
测定结果	1	0.0094	0.0039	0.470	0.0097	0.0040	0.485	0.0089	0.0037	0.445
	2	0.0087	0.0036	0.435	0.0083	0.0035	0.415	0.0085	0.0035	0.425
	3	0.0096	0.0040	0.480	0.0089	0.0037	0.445	0.0079	0.0033	0.395
	4	0.0088	0.0037	0.440	0.0088	0.0037	0.440	0.0098	0.0041	0.490
	5	0.01	0.0042	0.500	0.0084	0.0035	0.420	0.009	0.0038	0.450
	6	0.0086	0.0036	0.430	0.0091	0.0038	0.455	0.0096	0.0040	0.480
	7	0.0097	0.0040	0.485	0.0087	0.0036	0.435	0.009	0.0038	0.450
标准偏差 $S_i$		0.00055	0.00023	0.02767	0.00047	0.00020	0.02343	0.00064	0.00027	0.03200
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限		0.0017	0.00072	0.087	0.0015	0.00061	0.074	0.00201	0.00084	0.100
检出限		0.002	0.0008	0.09	0.002	0.0007	0.08	0.003	0.0009	0.1
测定下限		0.008	0.0032	0.36	0.008	0.0028	0.32	0.012	0.0036	0.4
注：气类颗粒物采样体积以 $24 \text{ m}^3$ 计，尘类颗粒物取样量以 $0.2 \text{ g}$ 计。										

### 1.3 方法精密度测试原始数据

将 6 家实验室对《环境空气 颗粒物来源解析 离子色谱法测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖》中空白膜加标样品、总悬浮颗粒物样品、生物质燃烧源颗粒物样品的精密度测试数据进行汇总，其结果见表 1-6~表 1-8。

表 1-6-1 精密度测试数据（空白膜加标样品）

验证单位：中国环境科学研究院

测试日期：2024 年 5 月 10 日—13 日

平行号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3
测定结果 /μg	1	0.542	2.06	9.06	0.501	2.04	8.86	0.464	1.98	8.98
	2	0.522	2.03	8.63	0.475	2.03	8.59	0.480	2.01	8.78
	3	0.493	2.03	8.81	0.516	2.02	8.58	0.508	2.04	8.76
	4	0.528	2.07	9.04	0.489	2.05	8.80	0.484	2.00	8.97
	5	0.528	2.05	8.98	0.458	2.01	8.77	0.522	2.02	8.94
	6	0.484	2.07	8.97	0.506	2.02	8.68	0.470	1.95	8.86
平均值 $\bar{x}_i$ /μg		0.516	2.05	8.92	0.491	2.03	8.71	0.488	2.00	8.88
加标量/μg		0.5	2.0	9.0	0.5	2.0	9.0	0.5	2.0	9.0
标准偏差 $S_i$ /μg		0.023	0.018	0.17	0.021	0.015	0.12	0.023	0.032	0.096
相对标准偏差 $RSD_i$ /%		4.5	0.88	1.9	4.3	0.74	1.4	4.7	1.6	1.1

表 1-6-2 精密度测试数据（空白膜加标样品）

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2024 年 5 月 17 日

平行号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3
测定结果 /μg	1	0.501	2.06	8.27	0.504	1.99	8.72	0.486	1.93	8.61
	2	0.494	2.05	9.03	0.506	2.03	9.06	0.491	1.96	8.94
	3	0.522	2.06	8.93	0.500	1.98	9.05	0.483	1.99	8.94
	4	0.512	2.05	9.04	0.494	2.01	9.10	0.489	1.98	8.99
	5	0.502	2.05	8.90	0.502	2.01	9.04	0.481	1.93	8.94

平行号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3
	6	0.505	2.05	8.64	0.495	1.99	8.97	0.490	1.98	8.86
平均值 $\bar{x}_i$ / $\mu\text{g}$		0.506	2.05	8.80	0.500	2.00	8.99	0.487	1.96	8.88
加标量/ $\mu\text{g}$		0.5	2.0	9.0	0.5	2.0	9.0	0.5	2.0	9.0
标准偏差 $S_i$ / $\mu\text{g}$		0.0098	0.0060	0.30	0.0048	0.020	0.14	0.0040	0.025	0.14
相对标准偏差 $RSD_i$ /%		1.9	0.29	3.4	0.97	1.0	1.6	0.83	1.3	1.6

表 1-6-3 精密度测试数据（空白膜加标样品）

验证单位：河北省生态环境监测中心

测试日期：2024年5月13日

平行号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3
测定结果 / $\mu\text{g}$	1	0.62	2.29	10.63	0.52	1.96	9.04	0.51	1.94	8.92
	2	0.63	2.24	10.43	0.52	1.89	8.88	0.51	1.86	8.81
	3	0.58	2.28	10.61	0.51	1.96	9.00	0.51	1.92	8.90
	4	0.60	2.29	10.28	0.50	1.90	8.84	0.51	1.87	8.72
	5	0.57	2.28	10.46	0.54	1.99	9.00	0.53	1.96	8.99
	6	0.58	2.38	10.44	0.52	1.95	8.96	0.52	1.90	8.86
平均值 $\bar{x}_i$ / $\mu\text{g}$		0.60	2.29	10.48	0.52	1.94	8.95	0.52	1.91	8.87
加标量/ $\mu\text{g}$		0.5	2.0	9.0	0.5	2.0	9.0	0.5	2.0	9.0
标准偏差 $S_i$ / $\mu\text{g}$		0.0242	0.0463	0.1294	0.0133	0.0387	0.0776	0.0084	0.0392	0.0937
相对标准偏差 $RSD_i$ /%		4.0	2.0	1.2	2.6	2.0	0.9	1.6	2.1	1.1

表 1-6-4 精密度测试数据（空白膜加标样品）

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2024年6月20日

平行号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3
测定结果 /μg	1	0.384	1.508	7.848	0.386	1.947	9.128	0.467	1.699	8.588
	2	0.396	1.474	7.684	0.439	1.831	9.051	0.452	1.731	8.465
	3	0.373	1.461	7.470	0.388	1.923	8.835	0.465	1.752	8.294
	4	0.361	1.492	7.368	0.390	2.115	8.849	0.455	1.714	8.163
	5	0.364	1.454	7.403	0.392	1.944	8.982	0.461	1.726	8.358
	6	0.362	1.448	7.551	0.372	2.165	9.058	0.458	1.761	8.449
平均值 $\bar{x}_i$ /μg		0.373	1.47	7.55	0.395	1.99	8.98	0.460	1.73	8.39
加标量/μg		0.5	2.0	9.0	0.5	2.0	9.0	0.5	2.0	9.0
标准偏差 $S_i$ /μg		0.0141	0.0233	0.1832	0.0229	0.1264	0.1193	0.0058	0.0231	0.1483
相对标准偏差 RSD/%		3.8	1.6	2.4	5.8	6.4	1.3	1.3	1.3	1.8

表 1-6-5 精密度测试数据（空白膜加标样品）

验证单位：江西省生态环境监测中心站

测试日期：2024年5月20日—6月6日

平行号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3
测定结果 /μg	1	0.47	2.10	9.41	0.50	2.02	8.99	0.56	1.99	8.72
	2	0.57	2.07	9.28	0.52	1.97	8.65	0.50	1.98	8.61
	3	0.50	1.99	8.84	0.53	2.01	8.65	0.54	1.92	8.43
	4	0.52	1.98	8.73	0.55	1.95	8.51	0.53	1.93	8.62
	5	0.49	1.90	9.43	0.56	1.86	9.06	0.51	1.88	9.08
	6	0.57	2.09	9.20	0.55	1.98	8.71	0.57	2.01	8.71

平行号	左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
	含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3
平均值 $\bar{x}_i$ / $\mu\text{g}$	0.52	2.02	9.15	0.54	1.97	8.76	0.54	1.95	8.70
加标量/ $\mu\text{g}$	0.5	2.0	9.0	0.5	2.0	9.0	0.5	2.0	9.0
标准偏差 $S_i$ / $\mu\text{g}$	0.042	0.078	0.30	0.023	0.058	0.22	0.027	0.050	0.22
相对标准偏差 $RSD_i$ /%	8.4	3.9	3.3	4.5	2.9	2.4	5.5	2.5	2.4

表 1-6-6 精密度测试数据（空白膜加标样品）

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2024 年 5 月 15 日

平行号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3
测定结果 / $\mu\text{g}$	1	0.363	1.902	7.485	0.335	1.995	8.051	0.523	2.014	8.158
	2	0.400	1.848	7.322	0.390	2.056	8.016	0.440	2.078	8.103
	3	0.413	1.907	7.431	0.423	2.041	8.116	0.405	2.078	8.262
	4	0.381	1.837	7.377	0.434	1.933	7.996	0.429	1.872	8.102
	5	0.382	1.876	7.447	0.430	1.991	8.083	0.446	1.993	8.268
	6	0.403	1.789	7.669	0.412	1.917	8.299	0.456	1.958	8.312
平均值 $\bar{x}_i$ / $\mu\text{g}$		0.390	1.860	7.455	0.404	1.989	8.093	0.450	1.999	8.201
加标量/ $\mu\text{g}$		0.5	2.0	9.0	0.5	2.0	9.0	0.5	2.0	9.0
标准偏差 $S_i$ / $\mu\text{g}$		0.018	0.045	0.119	0.037	0.056	0.109	0.040	0.078	0.092
相对标准偏差 $RSD_i$ /%		4.7	2.4	1.6	9.2	2.8	1.4	8.8	3.9	1.1

表 1-7-1-1 实际样品精密度测试数据（以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 计）

验证单位：中国环境科学研究院

测试日期：2024年5月10日—13日

平行号		左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖			
		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	1	0.021	0.047	0.128	0.409	ND	0.024	ND	0.027	ND	0.025	ND	0.028
	2	0.025	0.048	0.133	0.400	ND	0.025	ND	0.025	ND	0.027	ND	0.025
	3	0.024	0.051	0.132	0.401	ND	0.023	ND	0.025	ND	0.025	ND	0.028
	4	0.025	0.048	0.131	0.405	ND	0.024	ND	0.024	ND	0.025	ND	0.025
	5	0.024	0.051	0.125	0.395	ND	0.023	ND	0.028	ND	0.025	ND	0.027
	6	0.027	0.048	0.143	0.389	ND	0.025	ND	0.025	ND	0.025	ND	0.028
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{cm}^2$		0.024	0.049	0.132	0.400	ND	0.024	ND	0.026	ND	0.025	ND	0.027
加标量/ $\mu\text{g}$		0.2		2.0		0.2		0.2		0.2		0.2	
标准偏差 $S_3$ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )		0.0020	0.0017	0.0061	0.0071	/	0.00089	/	0.0015	/	0.00082	/	0.0015
相对标准偏差 RSD (%)		8.3	3.5	4.6	1.8	/	3.7	/	5.8	/	3.3	/	5.6
注：ND 表示未检出。													

表 1-7-1-2 实际样品精密度测试数 (以 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 计)

验证单位: 中国环境科学研究院

测试日期: 2024年5月10日-13日

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖				
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		
	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1	0.089	0.195	0.045	0.143	ND	0.100	ND	0.009	ND	0.106	ND	0.010
	2	0.106	0.201	0.047	0.140	ND	0.106	ND	0.009	ND	0.112	ND	0.009
	3	0.100	0.212	0.046	0.140	ND	0.095	ND	0.009	ND	0.106	ND	0.010
	4	0.106	0.201	0.046	0.142	ND	0.100	ND	0.008	ND	0.106	ND	0.009
	5	0.100	0.212	0.044	0.138	ND	0.095	ND	0.010	ND	0.106	ND	0.009
	6	0.112	0.201	0.050	0.136	ND	0.106	ND	0.009	ND	0.106	ND	0.010
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{m}^3$		0.102	0.204	0.046	0.140	ND	0.100	ND	0.009	ND	0.107	ND	0.010
标准偏差 $S_3$ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )		0.00786	0.00686	0.00207	0.00256	/	0.00493	/	0.00063	/	0.00245	/	0.00055
相对标准偏差 RSD (%)		7.7	3.4	4.5	1.8	/	4.9	/	7.0	/	2.3	/	5.5

注: ND 表示未检出。  
 总悬浮颗粒物样品的正确度数据用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示, 采样体积的计算方式为:  $V(\text{m}^3) = \text{实际滤膜尺寸}/402.5\text{cm}^2 \times \text{总采样体积}$ , 其中低浓度总采样体积为  $96.2\text{m}^3$ , 高浓度样品总采样体积为  $1151.9\text{m}^3$ , 实际滤膜尺寸为:  $3\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 。

表 1-7-2-1 实际样品精密度测试数据 (以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 计)

验证单位: 北京市生态环境监测中心

测试日期: 2024年5月17日

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖				
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		
	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	1	0.0033	0.0293	0.1009	0.5671	0.0001	0.0237	0.0076	0.0358	0.0009	0.0256	0.2273	0.2640
	2	0.0033	0.0297	0.1253	0.4558	0.0001	0.0243	0.0084	0.0367	0.0009	0.0256	0.1433	0.1822
	3	0.0036	0.0287	0.1171	0.4958	0.0001	0.0254	0.0075	0.0355	0.0007	0.0260	0.2196	0.2564

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖				
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		
	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	
	4	0.0027	0.0297	0.1144	0.5291	0.0001	0.0257	0.0084	0.0391	0.0007	0.0269	0.1458	0.1878
	5	0.0031	0.0280	0.1213	0.4869	0.0001	0.0244	0.0084	0.0355	0.0007	0.0260	0.1851	0.2198
	6	0.0036	0.0294	0.1040	0.4569	0.0001	0.0261	0.0089	0.0389	0.0009	0.0259	0.3300	0.3656
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{cm}^2$		0.0033	0.0291	0.1138	0.4986	0.0001	0.0250	0.0082	0.0369	0.0008	0.0260	0.2085	0.2460
加标量/ $\mu\text{g}$		0.2		2.0		0.2		0.2		0.2		0.2	
标准偏差 $S_3$ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )		0.0003	0.0007	0.0096	0.0432	0.0000	0.0009	0.0005	0.0017	0.0001	0.0005	0.0692	0.0677
相对标准偏差 RSD (%)		9.8	2.3	8.4	8.7	0	3.8	6.6	4.6	10	1.8	33	28

表 1-7-2-2 实际样品精密度测试数据 (以 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 计)

验证单位: 北京市生态环境监测中心

测试日期: 2024年5月17日

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖				
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		
	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1	0.0137	0.1225	0.0353	0.1982	0.0006	0.0992	0.0027	0.0125	0.0036	0.1070	0.0794	0.0922
	2	0.0137	0.1243	0.0438	0.1593	0.0006	0.1016	0.0029	0.0128	0.0036	0.1070	0.0501	0.0637
	3	0.0149	0.1201	0.0409	0.1733	0.0006	0.1064	0.0026	0.0124	0.0030	0.1088	0.0767	0.0896
	4	0.0114	0.1243	0.0400	0.1849	0.0006	0.1076	0.0029	0.0137	0.0030	0.1124	0.0510	0.0656
	5	0.0131	0.1172	0.0424	0.1701	0.0006	0.1022	0.0029	0.0124	0.0030	0.1088	0.0647	0.0768
	6	0.0149	0.1231	0.0363	0.1597	0.0006	0.1094	0.0031	0.0136	0.0036	0.1082	0.1153	0.1278
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{m}^3$		0.0136	0.1219	0.0398	0.1742	0.0006	0.1044	0.0029	0.0129	0.0033	0.1087	0.0729	0.0859
标准偏差 $S_3$ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )		0.0013	0.0028	0.0034	0.0151	0	0.0040	0.00018	0.00060	0.00033	0.00199	0.0242	0.02365
相对标准偏差 RSD		9.6	2.3	8.4	8.7	0.0	3.8	6.1	4.7	10	1.8	33.2	28

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖			
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品	
	样品测定值	加标后测定值										
(%)												

注：总悬浮颗粒物样品的正确度数据用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示，采样体积的计算方式为： $V(\text{m}^3) = \text{实际滤膜尺寸}/402.5\text{cm}^2 \times \text{总采样体积}$ ，其中低浓度总采样体积为 $96.2\text{m}^3$ ，高浓度样品总采样体积为 $1151.9\text{m}^3$

表 1-7-3-1 实际样品精密测试数据（以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 计）

验证单位：河北省生态环境监测中心

测试日期：2024年5月13日

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖				
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		
	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	1	0.029	0.061	0.171	0.662	ND	0.020	0.015	0.035	ND	0.020	0.015	0.031
	2	0.021	0.052	0.198	0.676	ND	0.019	0.015	0.035	ND	0.019	0.016	0.033
	3	0.023	0.052	0.187	0.675	ND	0.013	0.016	0.040	ND	0.013	0.016	0.033
	4	0.019	0.051	0.204	0.653	ND	0.013	0.018	0.036	ND	0.015	0.016	0.033
	5	0.020	0.052	0.175	0.627	ND	0.015	0.016	0.033	ND	0.016	0.015	0.033
	6	0.017	0.051	0.185	0.618	ND	0.015	0.015	0.033	ND	0.015	0.015	0.033
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{cm}^2$	0.022	0.053	0.187	0.652	ND	0.016	0.016	0.035	ND	0.016	0.015	0.032	
加标量/ $\mu\text{g}$	0.2		2.0		0.1		0.1		0.1		0.1		
标准偏差 $S_3$ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.0043	0.0041	0.0128	0.0243	0	0.0028	0.0015	0.0027	0	0.0026	0.0010	0.0007	
相对标准偏差 RSD (%)	20	7.7	6.9	3.7	/	18	9.4	7.8	/	16	6.4	2.3	

注：ND 表示未检出。

表 1-7-3-2 实际样品精密度测试数据 (以 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 计)

验证单位: 河北省生态环境监测中心

测试日期: 2024年5月13日

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖				
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		
	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1	0.123	0.257	0.060	0.231	ND	0.084	0.005	0.012	ND	0.084	0.005	0.011
	2	0.089	0.218	0.069	0.236	ND	0.078	0.005	0.012	ND	0.078	0.006	0.011
	3	0.095	0.218	0.065	0.236	ND	0.056	0.006	0.014	ND	0.056	0.006	0.011
	4	0.078	0.212	0.071	0.228	ND	0.056	0.006	0.013	ND	0.061	0.006	0.011
	5	0.084	0.218	0.061	0.219	ND	0.061	0.006	0.011	ND	0.067	0.005	0.011
	6	0.073	0.212	0.065	0.216	ND	0.061	0.005	0.011	ND	0.061	0.005	0.011
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{m}^3$	0.090	0.222	0.065	0.228	ND	0.066	0.006	0.012	ND	0.068	0.005	0.011	
标准偏差 S3 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.0178	0.01716	0.00431	0.00850	/	0.01198	0.00055	0.00117	/	0.01094	0.00055	0.00000	
相对标准偏差 RSD (%)	20	7.7	6.6	3.7	/	18	9.1	9.7	/	16	11	0.0	

注: ND 表示未检出。

总悬浮颗粒物样品的正确度数据用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示, 采样体积的计算方式为:  $V (\text{m}^3) = \text{实际滤膜尺寸}/402.5\text{cm}^2 \times \text{总采样体积}$ , 其中低浓度总采样体积为  $96.2\text{m}^3$ , 高浓度样品总采样体积为  $1151.9 \text{m}^3$

表 1-7-4-1 实际样品精密度测试数据 (以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 计)

验证单位: 四川省生态环境监测总站

测试日期: 2024年6月23日

平行号		左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖			
		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	1	0.0096	0.0400	0.0636	0.298	ND	0.0320	0.0071	0.0349	0.0075	0.0404	0.0128	0.0337
	2	0.0111	0.0425	0.0603	0.326	ND	0.0420	0.0093	0.0355	0.0095	0.0413	0.0120	0.0419
	3	0.0107	0.0395	0.0620	0.305	ND	0.0367	0.0080	0.0351	0.0082	0.0458	0.0121	0.0376
	4	0.0098	0.0382	0.0596	0.297	ND	0.0424	0.0101	0.0347	0.0095	0.0424	0.0132	0.0348
	5	0.0107	0.0384	0.0587	0.290	ND	0.0360	0.0081	0.0380	0.0093	0.0425	0.0133	0.0381
	6	0.0113	0.0413	0.0553	0.290	ND	0.0338	0.0108	0.0360	0.0095	0.0482	0.0116	0.0397
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{cm}^2$		0.0105	0.0400	0.0599	0.301	ND	0.0372	0.0089	0.0357	0.0089	0.0434	0.0125	0.0376
加标量/ $\mu\text{g}$		0.2		2.0		0.2		0.2		0.2		0.2	
标准偏差 $S_3$ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )		0.00069	0.0017	0.0029	0.0135	/	0.0043	0.0014	0.0012	0.00086	0.0030	0.00070	0.0030
相对标准偏差 RSD (%)		6.6	4.2	4.8	4.5	/	11	16	3.4	9.7	6.8	5.6	8.1

表 1-7-4-2 实际样品精密度测试数据 (以 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 计)

验证单位: 四川省生态环境监测总站

测试日期: 2024年6月23日

平行号		左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖			
		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )	1	0.0403	0.1674	0.0222	0.1042	ND	0.1339	0.0025	0.0122	0.0312	0.1689	0.0045	0.0118
	2	0.0464	0.1781	0.0211	0.1139	ND	0.1758	0.0033	0.0124	0.0396	0.1728	0.0042	0.0146
	3	0.0449	0.1651	0.0217	0.1067	ND	0.1537	0.0028	0.0123	0.0342	0.1918	0.0042	0.0131

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖			
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品	
	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
4	0.0411	0.1598	0.0208	0.1036	ND	0.1773	0.0035	0.0121	0.0396	0.1773	0.0046	0.0122
	0.0449	0.1606	0.0205	0.1013	ND	0.1507	0.0028	0.0133	0.0388	0.1781	0.0047	0.0133
	0.0472	0.1728	0.0193	0.1012	ND	0.1416	0.0038	0.0126	0.0396	0.2017	0.0041	0.0139
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{cm}^3$	0.0441	0.167	0.0209	0.105	ND	0.1555	0.0031	0.0125	0.0372	0.182	0.0044	0.0132
标准偏差 $S_3 (\mu\text{g}/\text{cm}^3)$	0.0028	0.0071	0.0010	0.0048	/	0.0177	0.0005	0.00044	0.0036	0.0125	0.00025	0.00104
相对标准偏差 RSD (%)	6.4	4.3	4.8	4.5	/	11	16	3.5	9.7	6.9	5.6	7.9

表 1-7-5-1 实际样品精密度测试数据 (以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 计)

验证单位: 江西省生态环境监测中心站

测试日期: 2024年5月20日—6月6日

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖				
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		
	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	1	0.0056	0.023	0.110	0.427	0.0039	0.026	0.013	0.043	ND	0.021	0.005	0.041
	2	0.0052	0.023	0.113	0.432	0.0032	0.026	0.013	0.043	ND	0.020	0.007	0.043
	3	0.0040	0.022	0.117	0.371	0.0033	0.025	0.011	0.035	ND	0.023	0.008	0.038
	4	0.0053	0.026	0.115	0.401	0.0025	0.027	0.015	0.044	ND	0.025	0.006	0.039
	5	0.0051	0.024	0.111	0.387	0.0033	0.025	0.017	0.044	ND	0.019	0.007	0.043
	6	0.0043	0.028	0.102	0.408	0.0044	0.030	0.017	0.042	ND	0.020	0.008	0.038
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{cm}^2$	0.0049	0.024	0.111	0.405	0.0034	0.026	0.014	0.042	ND	0.021	0.007	0.040	
加标量/ $\mu\text{g}$	0.2		2.0		0.2		0.2		0.2		0.2		
标准偏差 $S_3 (\mu\text{g}/\text{cm}^2)$	0.00062	0.0023	0.0052	0.023	0.00065	0.0019	0.0024	0.0034	/	0.0023	0.0012	0.0023	
相对标准偏差 RSD (%)	13	9.6	4.7	5.7	19	7.3	17	8.1	/	11	17	5.8	

注: ND 表示未检出。

表 1-7-5-2 实际样品精密度测试数据（以 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 计）

验证单位：江西省生态环境监测中心站

测试日期：2024年5月20日—6月6日

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖				
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		
	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )	1	0.023	0.097	0.038	0.149	0.016	0.107	0.004	0.015	ND	0.086	0.002	0.014
	2	0.022	0.097	0.040	0.151	0.013	0.108	0.005	0.015	ND	0.085	0.002	0.015
	3	0.017	0.091	0.041	0.130	0.014	0.102	0.004	0.012	ND	0.098	0.003	0.013
	4	0.022	0.108	0.040	0.140	0.011	0.115	0.005	0.015	ND	0.105	0.002	0.013
	5	0.022	0.102	0.039	0.135	0.014	0.105	0.006	0.016	ND	0.081	0.002	0.015
	6	0.018	0.116	0.036	0.143	0.018	0.124	0.006	0.015	ND	0.084	0.003	0.013
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{cm}^3$	0.021	0.102	0.039	0.141	0.014	0.110	0.005	0.015	ND	0.090	0.002	0.014	
标准偏差 $S_3 (\mu\text{g}/\text{cm}^3)$	0.00250	0.00898	0.00179	0.00807	0.00242	0.00804	0.00089	0.00137	/	0.00945	0.00052	0.00098	
相对标准偏差 RSD (%)	12	8.8	4.6	5.7	17	7.3	18	9.1	/	11	26	7.0	

注：ND 表示未检出。

表 1-7-6-1 实际样品精密度测试数据（以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 计）

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2024年5月15日

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖				
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		
	样品测定值	加标后测定值											
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	1	0.004	0.030	0.133	0.380	0.006	0.034	0.010	0.039	ND	0.032	ND	0.023
	2	0.005	0.027	0.122	0.363	0.005	0.034	0.011	0.036	ND	0.026	ND	0.026
	3	0.006	0.030	0.136	0.377	0.004	0.031	0.009	0.038	ND	0.023	ND	0.032
	4	0.005	0.031	0.122	0.376	0.005	0.026	0.016	0.038	ND	0.027	ND	0.027
	5	0.005	0.027	0.118	0.370	0.003	0.029	0.014	0.037	ND	0.025	ND	0.031

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖			
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品	
	样品测定值	加标后测定值										
6	0.004	0.028	0.119	0.364	0.006	0.031	0.014	0.035	ND	0.025	ND	0.034
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{cm}^2$	0.005	0.029	0.125	0.372	0.005	0.031	0.012	0.037	ND	0.026	ND	0.029
加标量/ $\mu\text{g}$	0.2		2.0		0.1		0.1		0.1		0.1	
标准偏差 $S_3 (\mu\text{g}/\text{cm}^2)$	0.001	0.002	0.008	0.007	0.001	0.003	0.003	0.002	/	0.003	/	0.004
相对标准偏差 RSD (%)	11	5.3	6.1	1.9	24	9.60	21	4.3	/	11	/	14

注：ND 表示未检出。

表 1-7-6-2 实际样品精密度测试数据（以 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 计）

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2024 年 5 月 15 日

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖				
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		
	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )	1	0.018	0.124	0.046	0.133	0.024	0.144	0.003	0.014	ND	0.132	ND	0.008
	2	0.019	0.114	0.043	0.127	0.019	0.142	0.004	0.013	ND	0.110	ND	0.009
	3	0.024	0.126	0.047	0.132	0.017	0.128	0.003	0.013	ND	0.098	ND	0.011
	4	0.02	0.128	0.043	0.131	0.019	0.11	0.006	0.013	ND	0.112	ND	0.009
	5	0.021	0.113	0.041	0.129	0.011	0.123	0.005	0.013	ND	0.106	ND	0.011
	6	0.018	0.117	0.042	0.127	0.023	0.131	0.005	0.012	ND	0.103	ND	0.012
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{cm}^3$	0.0200	0.1203	0.0437	0.1298	0.0188	0.1297	0.0043	0.0130	ND	0.110	ND	0.010	
标准偏差 $S_3 (\mu\text{g}/\text{cm}^3)$	0.0023	0.0065	0.0023	0.0026	0.0047	0.0126	0.0012	0.0006	/	0.0118	/	0.0015	
相对标准偏差 RSD (%)	11	5.4	5.4	2.0	25	9.7	28	4.9	/	11	/	16	

注：ND 表示未检出。

表 1-8-1 生物质燃烧源颗粒物样品精密度测试数据

验证单位：中国环境科学研究院

测试日期：2024年5月10日—13日

平行号		左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果 /μg/g	1	8.46	18.7	0.945	1.94	0.846	1.89
	2	8.91	18.5	0.990	1.94	0.842	1.84
	3	9.46	18.0	0.931	1.97	0.931	1.77
	4	8.41	18.4	1.09	1.98	0.896	1.73
	5	9.30	18.1	0.846	1.89	0.945	1.84
	6	8.76	18.3	0.891	1.97	0.941	1.68
平均值 $\bar{x}_i$ /μg/g		8.88	18.3	0.949	1.95	0.900	1.79
加标量/μg		2.0		0.2		0.2	
标准偏差 $S_i$ /μg/g		0.43	0.26	0.085	0.033	0.047	0.079
相对标准偏差 $RSD_i$ /%		4.8	1.4	9.0	1.7	5.2	4.4

表 1-8-2 生物质燃烧源颗粒物样品精密度测试数据

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2024年5月24日

平行号		左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果 /μg/g	1	7.72	16.7	0.600	1.57	0.460	1.33
	2	7.10	18.6	0.610	1.60	0.420	1.32
	3	6.94	18.5	0.575	1.66	0.460	1.41
	4	6.41	18.7	0.575	1.43	0.455	1.39
	5	7.26	18.4	0.590	1.38	0.470	1.33
	6	6.30	18.2	0.575	1.42	0.445	1.24
平均值 $\bar{x}_i$ /μg/g		6.95	18.2	0.588	1.51	0.452	1.33
加标量/μg		2.0		0.2		0.2	
标准偏差 $S_i$ /μg/g		0.53	0.75	0.015	0.11	0.018	0.061

平行号	左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> /%	7.7	4.1	2.6	7.6	3.9	4.6

表 1-8-3 生物质燃烧源颗粒物样品精密度测试数据

验证单位：河北省生态环境监测中心

测试日期：2024年5月16日

平行号		左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果 /μg/g	1	9.9	18.8	1.3	2.2	0.9	1.7
	2	13.0	21.9	1.8	2.5	1.1	2.2
	3	9.1	18.7	1.2	2.1	0.9	1.7
	4	5.7	17.8	0.8	2.1	0.6	1.7
	5	8.6	18.8	1.0	2.2	1.1	1.8
	6	11.7	18.2	1.2	2.0	0.9	1.6
平均值 $\bar{x}_i$ /μg/g		9.6	19.0	1.2	2.2	0.9	1.8
加标量/μg		2.0		0.2		0.2	
标准偏差 $S_i$ /μg/g		2.5	1.4	0.3	0.2	0.2	0.2
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> /%		26.2	7.6	29	8.7	22	12.3

表 1-8-4 生物质燃烧源颗粒物样品精密度测试数据

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2024年6月21日

平行号		左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果 /μg/g	1	6.15	13.6	0.98	1.83	0.67	1.47
	2	5.63	14.8	0.93	1.79	0.65	1.74
	3	5.70	15.7	0.87	1.90	0.59	1.78
	4	5.32	17.0	0.97	1.89	0.58	1.65
	5	5.20	14.1	0.89	1.74	0.54	1.57
	6	4.73	14.5	0.99	1.78	0.66	1.57

平行号	左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
平均值 $\bar{x}_i$ / $\mu\text{g/g}$	5.45	14.9	0.94	1.82	0.61	1.63
加标量/ $\mu\text{g}$	2.0		0.2		0.2	
标准偏差 $S_i$ / $\mu\text{g/g}$	0.487	1.217	0.050	0.063	0.050	0.117
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> /%	8.9	8.1	5.3	3.4	8.2	7.2

表 1-8-5 生物质燃烧源颗粒物样品精密度测试数据

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2024年5月20日—6月6日

平行号	左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖		
	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	
测定结果  / $\mu\text{g/g}$	1	5.16	15.0	0.72	1.49	0.40	1.32
	2	5.69	15.7	1.03	1.75	0.57	1.64
	3	5.70	16.4	0.87	1.86	0.49	1.63
	4	5.48	15.3	0.81	1.69	0.35	1.48
	5	4.54	15.5	0.64	1.86	0.45	1.51
	6	6.11	17.0	0.82	1.91	0.51	1.64
平均值 $\bar{x}_i$ / $\mu\text{g/g}$	5.45	15.8	0.82	1.76	0.46	1.54	
加标量/ $\mu\text{g}$	2.0		0.2		0.2		
标准偏差 $S_i$ / $\mu\text{g/g}$	0.54	0.75	0.13	0.16	0.079	0.13	
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> /%	9.9	4.7	16	9.1	17	8.4	

表 1-8-6 生物质燃烧源颗粒物样品精密度测试数据

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2024年5月28日

平行号	左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
1	9.161	18.625	0.906	1.866	0.747	1.802

平行号		左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果 /μg/g	2	8.218	17.005	0.779	1.736	0.536	1.536
	3	10.60	18.452	1.190	2.007	0.983	2.035
	4	8.258	20.535	0.990	2.101	0.734	1.781
	5	7.789	17.567	0.842	1.745	0.646	1.677
	6	9.044	17.334	0.836	1.733	0.725	1.592
平均值 $\bar{x}_i$ /μg/g		8.844	18.253	0.924	1.865	0.729	1.737
加标量/μg		2.0		0.2		0.2	
标准偏差 $S_i$ /μg/g		1.006	1.285	0.149	0.158	0.147	0.179
相对标准偏差 $RSD_i$ /%		11	7.0	16	8.5	20	10

#### 1.4 方法准确度及实际样品测试原始数据

将6家实验室对《环境空气 颗粒物来源解析 离子色谱法测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖》中实际样品、生物质燃烧源颗粒物样品、空白膜加标样进正确度数据进行汇总，其结果见表1-9~表1-11。

表 1-9-1 空白膜加标样品正确度测试数据

验证单位：中国环境科学研究院

测试日期：2024年5月10日-13日

平行号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		含量1	含量2	含量3	含量1	含量2	含量3	含量1	含量2	含量3
测定结果 /μg	1	0.542	2.06	9.06	0.501	2.04	8.86	0.464	1.98	8.98
	2	0.522	2.03	8.63	0.475	2.03	8.59	0.480	2.01	8.78
	3	0.493	2.03	8.81	0.516	2.02	8.58	0.508	2.04	8.76
	4	0.528	2.07	9.04	0.489	2.05	8.80	0.484	2.00	8.97
	5	0.528	2.05	8.98	0.458	2.01	8.77	0.522	2.02	8.94
	6	0.484	2.07	8.97	0.506	2.02	8.68	0.470	1.95	8.86
平均值 $\bar{x}_i$ /μg		0.516	2.05	8.92	0.491	2.03	8.71	0.488	2.00	8.88
加标量/μg		0.5	2	9	0.5	2	9	0.5	2	9

加标回收率 $P_i/\%$	103	103	99.1	98.2	102	96.8	97.6	100	98.7
----------------	-----	-----	------	------	-----	------	------	-----	------

表 1-9-2 空白膜加标样品正确度测试数据

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2024年5月24日

平行号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3
测定结果 / $\mu\text{g}$	1	0.501	2.06	8.27	0.504	1.99	8.72	0.486	1.93	8.61
	2	0.494	2.05	9.03	0.506	2.03	9.06	0.491	1.96	8.94
	3	0.522	2.06	8.93	0.500	1.98	9.05	0.483	1.99	8.94
	4	0.512	2.05	9.04	0.494	2.01	9.10	0.489	1.98	8.99
	5	0.502	2.05	8.90	0.502	2.01	9.04	0.481	1.93	8.94
	6	0.505	2.05	8.64	0.495	1.99	8.97	0.490	1.98	8.86
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}$		0.506	2.05	8.80	0.500	2.00	8.99	0.487	1.96	8.88
加标量/ $\mu\text{g}$		0.5	2.0	9.0	0.5	2.0	9.0	0.5	2.0	9.0
加标回收率 $P_i/\%$		101	103	97.8	100	100	99.9	97.4	98.0	98.7

表 1-9-3 空白膜加标样品正确度测试数据

验证单位：河北省生态环境监测中心

测试日期：2024年5月16日

平行号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3
测定结果 / $\mu\text{g}$	1	0.62	2.29	10.63	0.52	1.96	9.04	0.51	1.94	8.92
	2	0.63	2.24	10.43	0.52	1.89	8.88	0.51	1.86	8.81
	3	0.58	2.28	10.61	0.51	1.96	9.00	0.51	1.92	8.90
	4	0.60	2.29	10.28	0.50	1.90	8.84	0.51	1.87	8.72
	5	0.57	2.28	10.46	0.54	1.99	9.00	0.53	1.96	8.99
	6	0.58	2.38	10.44	0.52	1.95	8.96	0.52	1.90	8.86
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}$		0.597	2.29	10.5	0.518	1.94	8.95	0.515	1.91	8.87

加标量/ $\mu\text{g}$	0.5	2	9	0.5	2	9	0.5	2	9
加标回收率 $P_i/\%$	119	115	117	104	97.0	99.4	103	95.5	98.6

表 1-9-4 空白膜加标样品正确度测试数据

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2024年6月20日

平行号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3
测定结果 $\mu\text{g}$	1	0.384	1.508	7.848	0.386	1.947	9.128	0.467	1.699	8.588
	2	0.396	1.474	7.684	0.439	1.831	9.051	0.452	1.731	8.465
	3	0.373	1.461	7.470	0.388	1.923	8.835	0.465	1.752	8.294
	4	0.361	1.492	7.368	0.390	2.115	8.849	0.455	1.714	8.163
	5	0.364	1.454	7.403	0.392	1.944	8.982	0.461	1.726	8.358
	6	0.362	1.448	7.551	0.372	2.165	9.058	0.458	1.761	8.449
平均值 $\bar{x}_i/\mu\text{g}$		0.373	1.47	7.55	0.395	1.99	8.98	0.460	1.73	8.39
加标量/ $\mu\text{g}$		0.5	2.0	9.0	0.5	2.0	9.0	0.5	2.0	9.0
加标回收率 $P_i/\%$		74.6	73.5	83.9	79.0	99.5	99.8	92.0	86.5	93.2

表 1-9-5 空白膜加标样品正确度测试数据

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2024年5月20日—6月6日

平行号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3
测定结果 $\mu\text{g}$	1	0.47	2.10	9.41	0.50	2.02	8.99	0.56	1.99	8.72
	2	0.57	2.07	9.28	0.52	1.97	8.65	0.50	1.98	8.61
	3	0.50	1.99	8.84	0.53	2.01	8.65	0.54	1.92	8.43
	4	0.52	1.98	8.73	0.55	1.95	8.51	0.53	1.93	8.62
	5	0.49	1.90	9.43	0.56	1.86	9.06	0.51	1.88	9.08
	6	0.57	2.09	9.20	0.55	1.98	8.71	0.57	2.01	8.71

平均值 $\bar{x}_i/\mu\text{g}$	0.520	2.02	9.15	0.535	1.97	8.76	0.535	1.95	8.70
加标量/ $\mu\text{g}$	0.5	2	9	0.5	2	9	0.5	2	9
加标回收率 $P_i/\%$	104	101	102	107	98.5	97.3	107	97.5	96.7

表 1-9-6 空白膜加标样品正确度测试数据

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2024年5月15日

平行号		左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
		含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3	含量 1	含量 2	含量 3
测定结果 / $\mu\text{g}$	1	0.363	1.902	7.485	0.335	1.995	8.051	0.523	2.014	8.158
	2	0.400	1.848	7.322	0.390	2.056	8.016	0.440	2.078	8.103
	3	0.413	1.907	7.431	0.423	2.041	8.116	0.405	2.078	8.262
	4	0.381	1.837	7.377	0.434	1.933	7.996	0.429	1.872	8.102
	5	0.382	1.876	7.447	0.430	1.991	8.083	0.446	1.993	8.268
	6	0.403	1.789	7.669	0.412	1.917	8.299	0.456	1.958	8.312
平均值 $\bar{x}_i/\mu\text{g}$		0.390	1.86	7.46	0.404	1.99	8.09	0.450	1.999	8.20
加标量/ $\mu\text{g}$		0.5	2	9	0.5	2	9	0.5	2	9
加标回收率 $P_i/\%$		78.0	93.0	82.9	80.8	99.5	89.9	90.0	100	91.1

表 1-10-1 实际样品正确度测试数

验证单位：中国环境科学研究院

测试日期：2024年5月10日-13日

平行号		左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖			
		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品	
		样品测定值	加标后测定值										
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1	0.089	0.195	0.045	0.143	ND	0.100	ND	0.009	ND	0.106	ND	0.010
	2	0.106	0.201	0.047	0.140	ND	0.106	ND	0.009	ND	0.112	ND	0.009
	3	0.100	0.212	0.046	0.140	ND	0.095	ND	0.009	ND	0.106	ND	0.010
	4	0.106	0.201	0.046	0.142	ND	0.100	ND	0.008	ND	0.106	ND	0.009

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖			
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品	
	样品测定值	加标后测定值										
5	0.100	0.212	0.044	0.138	ND	0.095	ND	0.010	ND	0.106	ND	0.009
6	0.112	0.201	0.050	0.136	ND	0.106	ND	0.009	ND	0.106	ND	0.010
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{m}^3$	0.102	0.204	0.046	0.140	ND	0.100	ND	0.009	ND	0.107	ND	0.010
加标量/ $\mu\text{g}$	0.2		2.0		0.2		0.2		0.2		0.2	
加标回收率 $P_i/\%$	95.0		101		90.0		95.0		95.0		100	

注：ND 表示未检出。

总悬浮颗粒物样品的正确度数据用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示，采样体积的计算方式为： $V(\text{m}^3) = \text{实际滤膜尺寸}/402.5\text{cm}^2 \times \text{总采样体积}$ ，其中低浓度总采样体积为 $96.2\text{m}^3$ ，高浓度样品总采样体积为 $1151.9\text{m}^3$ ，实际滤膜尺寸为： $3\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 。

表 1-10-2 实际样品正确度测试数

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2024 年 5 月 24 日

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖				
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		
	样品测定值	加标后测定值											
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1	0.0137	0.1225	0.0353	0.1982	0.0006	0.0992	0.0027	0.0125	0.0036	0.1070	0.0794	0.0922
	2	0.0137	0.1243	0.0438	0.1593	0.0006	0.1016	0.0029	0.0128	0.0036	0.1070	0.0501	0.0637
	3	0.0149	0.1201	0.0409	0.1733	0.0006	0.1064	0.0026	0.0124	0.0030	0.1088	0.0767	0.0896
	4	0.0114	0.1243	0.0400	0.1849	0.0006	0.1076	0.0029	0.0137	0.0030	0.1124	0.0510	0.0656
	5	0.0131	0.1172	0.0424	0.1701	0.0006	0.1022	0.0029	0.0124	0.0030	0.1088	0.0647	0.0768
	6	0.0149	0.1231	0.0363	0.1597	0.0006	0.1094	0.0031	0.0136	0.0036	0.1082	0.1153	0.1278
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{m}^3$	0.0136	0.1219	0.0398	0.1742	0.0006	0.1044	0.0029	0.0129	0.0033	0.1087	0.0729	0.0859	
加标量/ $\mu\text{g}$	0.2		2.0		0.2		0.2		0.2		0.2		
加标回收率 $P_i/\%$	90.6		106		86.8		79.0		88.2		103		

注：总悬浮颗粒物样品的正确度数据用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示，采样体积的计算方式为： $V(\text{m}^3) = \text{实际滤膜尺寸}/402.5\text{cm}^2 \times \text{总采样体积}$ ，其中低浓度总采样体积为 $96.2\text{m}^3$ ，高浓度样品总采样体积为 $1151.9\text{m}^3$ 。

表 1-10-3 实际样品正确度测试数

验证单位：河北省生态环境监测中心

测试日期：2024年5月12日-14日

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖				
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		
	样品测定值	加标后测定值											
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1	0.123	0.257	0.060	0.231	ND	0.084	0.005	0.012	ND	0.084	0.005	0.011
	2	0.089	0.218	0.069	0.236	ND	0.078	0.005	0.012	ND	0.078	0.006	0.011
	3	0.095	0.218	0.065	0.236	ND	0.056	0.006	0.014	ND	0.056	0.006	0.011
	4	0.078	0.212	0.071	0.228	ND	0.056	0.006	0.013	ND	0.061	0.006	0.011
	5	0.084	0.218	0.061	0.219	ND	0.061	0.006	0.011	ND	0.067	0.005	0.011
	6	0.073	0.212	0.065	0.216	ND	0.061	0.005	0.011	ND	0.061	0.005	0.011
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{m}^3$	0.090	0.222	0.065	0.228	ND	0.066	0.006	0.012	ND	0.068	0.005	0.011	
加标量/ $\mu\text{g}$	0.2		2.0		0.1		0.1		0.1		0.1		
加标回收率 $P_i/\%$	118		128		118		107		122		93		

注：ND 表示未检出。  
 总悬浮颗粒物样品的正确度数据用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示，采样体积的计算方式为： $V(\text{m}^3) = \text{实际滤膜尺寸}/402.5 \text{ cm}^2 \times \text{总采样体积}$ ，其中低浓度总采样体积为 $96.2 \text{ m}^3$ ，高浓度样品总采样体积为 $1151.9 \text{ m}^3$

表 1-10-4 实际样品正确度测试数

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2024年6月22日-23日

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖				
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		
	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1	0.0403	0.1674	0.0222	0.1042	ND	0.1339	0.0025	0.0122	0.0312	0.1689	0.0045	0.0118
	2	0.0464	0.1781	0.0211	0.1139	ND	0.1758	0.0033	0.0124	0.0396	0.1728	0.0042	0.0146

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖			
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品	
	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
3	0.0449	0.1651	0.0217	0.1067	ND	0.1537	0.0028	0.0123	0.0342	0.1918	0.0042	0.0131
4	0.0411	0.1598	0.0208	0.1036	ND	0.1773	0.0035	0.0121	0.0396	0.1773	0.0046	0.0122
5	0.0449	0.1606	0.0205	0.1013	ND	0.1507	0.0028	0.0133	0.0388	0.1781	0.0047	0.0133
6	0.0472	0.1728	0.0193	0.1012	ND	0.1416	0.0038	0.0126	0.0396	0.2017	0.0041	0.0139
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{m}^3$	0.0441	0.167	0.0209	0.105	ND	0.1555	0.0031	0.0125	0.0372	0.182	0.0044	0.0132
加标量/ $\mu\text{g}$	0.2		2.0		0.1		0.1		0.1		0.1	
加标回收率 $P_i/\%$	80.9		90.5		102		101		95.0		94.4	

注：ND 表示未检出。

总悬浮颗粒物样品的正确度数据用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示，采样体积的计算方式为： $V(\text{m}^3) = \text{实际滤膜尺寸}/402.5\text{cm}^2 \times \text{总采样体积}$ ，其中低浓度总采样体积为 $96.2\text{m}^3$ ，高浓度样品总采样体积为 $1151.9\text{m}^3$

表 1-10-5 实际样品正确度测试数

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2024年5月20日—6月6日

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖				
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		
	样品测定值	加标后测定值											
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1	0.023	0.097	0.038	0.149	0.016	0.107	0.004	0.015	ND	0.086	0.002	0.014
	2	0.022	0.097	0.040	0.151	0.013	0.108	0.005	0.015	ND	0.085	0.002	0.015
	3	0.017	0.091	0.041	0.130	0.014	0.102	0.004	0.012	ND	0.098	0.003	0.013
	4	0.022	0.108	0.040	0.140	0.011	0.115	0.005	0.015	ND	0.105	0.002	0.013
	5	0.022	0.102	0.039	0.135	0.014	0.105	0.006	0.016	ND	0.081	0.002	0.015
	6	0.018	0.116	0.036	0.143	0.018	0.124	0.006	0.015	ND	0.084	0.003	0.013
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{m}^3$	0.021	0.102	0.039	0.141	0.014	0.110	0.005	0.015	ND	0.090	0.002	0.014	
加标量/ $\mu\text{g}$	0.2		2.0		0.2		0.2		0.2		0.2		
加标回收率 $P_i/\%$	72.5		80.6		85.5		75.4		80.5		91.6		

注：总悬浮颗粒物样品的正确度数据用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示，采样体积的计算方式为： $V(\text{m}^3) = \text{实际滤膜尺寸}/402.5\text{cm}^2 \times$

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖			
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品	
	样品测定值	加标后测定值										
总采样体积，其中低浓度总采样体积为 96.2m <sup>3</sup> ，高浓度样品总采样体积为 1151.9 m <sup>3</sup>												

表 1-10-6 实际样品正确度测试数

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2024 年 5 月 29 日

平行号	左旋葡聚糖				甘露聚糖				半乳聚糖				
	低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		低浓度样品		高浓度样品		
	样品测定值	加标后测定值											
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1	0.018	0.124	0.046	0.133	0.024	0.144	0.003	0.014	ND	0.132	ND	0.008
	2	0.019	0.114	0.043	0.127	0.019	0.142	0.004	0.013	ND	0.110	ND	0.009
	3	0.024	0.126	0.047	0.132	0.017	0.128	0.003	0.013	ND	0.098	ND	0.011
	4	0.020	0.128	0.043	0.131	0.019	0.110	0.006	0.013	ND	0.112	ND	0.009
	5	0.021	0.113	0.041	0.129	0.011	0.123	0.005	0.013	ND	0.106	ND	0.011
	6	0.018	0.117	0.042	0.127	0.023	0.131	0.005	0.012	ND	0.103	ND	0.012
平均值 $\bar{x}_i / \mu\text{g}/\text{m}^3$	0.020	0.121	0.044	0.130	0.019	0.130	0.004	0.013	ND	0.110	ND	0.010	
加标量/ $\mu\text{g}$	0.2		2.0		0.2		0.2		0.2		0.2		
加标回收率 $P_i/\%$	90.2		92.6		99.1		93.1		98.7		108		

注：ND 表示未检出。

总悬浮颗粒物样品的正确度数据用 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示，采样体积的计算方式为： $V(\text{m}^3) = \text{实际滤膜尺寸}/402.5\text{cm}^2 \times \text{总采样体积}$ ，其中低浓度总采样体积为 96.2m<sup>3</sup>，高浓度样品总采样体积为 1151.9 m<sup>3</sup>

表 1-11-1 生物质燃烧源颗粒物样品正确度测试数据

验证单位：中国环境科学研究院

测试日期：2024 年 5 月 10 日-13 日

平行号	左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
1	8.46	18.7	0.945	1.94	0.846	1.89

平行号		左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果 /μg/g	2	8.91	18.5	0.990	1.94	0.842	1.84
	3	9.46	18.0	0.931	1.97	0.931	1.77
	4	8.41	18.4	1.09	1.98	0.896	1.73
	5	9.30	18.1	0.846	1.89	0.945	1.84
	6	8.76	18.3	0.891	1.97	0.941	1.68
平均值 $\bar{x}_i$ /μg/g		8.88	18.3	0.949	1.95	0.900	1.79
加标量/μg		2.0		0.2		0.2	
回收率/%		95.0		105		90.0	

表 1-11-2 生物质燃烧源颗粒物样品正确度测试数据

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2024年5月24日

平行号		左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果 /μg/g	1	7.72	16.7	0.600	1.57	0.460	1.33
	2	7.10	18.6	0.610	1.60	0.420	1.32
	3	6.94	18.5	0.575	1.66	0.460	1.41
	4	6.41	18.7	0.575	1.43	0.455	1.39
	5	7.26	18.4	0.590	1.38	0.470	1.33
	6	6.30	18.2	0.575	1.42	0.445	1.24
平均值 $\bar{x}_i$ /μg/g		6.95	18.2	0.588	1.51	0.452	1.33
加标量/μg		2.0		0.2		0.2	
回收率/%		112		92.1		88.3	

表 1-11-3 生物质燃烧源颗粒物样品正确度测试数据

验证单位：河北省生态环境监测中心

测试日期：2024年5月15日

平行号		左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果 /μg/g	1	9.9	18.8	1.3	2.2	0.9	1.7
	2	13.0	21.9	1.8	2.5	1.1	2.2
	3	9.1	18.7	1.2	2.1	0.9	1.7
	4	5.7	17.8	0.8	2.1	0.6	1.7
	5	8.6	18.8	1.0	2.2	1.1	1.8
	6	11.7	18.2	1.2	2.0	0.9	1.6
平均值 $\bar{x}_i$ /μg/g		9.6	19.0	1.2	2.2	0.9	1.8
加标量/μg		2.0		0.2		0.2	
回收率/%		94.0		100		90.0	

表 1-11-4 生物质燃烧源颗粒物样品正确度测试数据

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2024年5月16日

平行号		左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果 /μg/g	1	6.15	13.6	0.98	1.83	0.67	1.47
	2	5.63	14.8	0.93	1.79	0.65	1.74
	3	5.70	15.7	0.87	1.90	0.59	1.78
	4	5.32	17.0	0.97	1.89	0.58	1.65
	5	5.20	14.1	0.89	1.74	0.54	1.57
	6	4.73	14.5	0.99	1.78	0.66	1.57
平均值 $\bar{x}_i$ /μg/g		5.45	14.9	0.94	1.82	0.61	1.63
加标量/μg		2.0		0.2		0.2	
回收率/%		94.9		88.2		101	

表 1-11-5 生物质燃烧源颗粒物样品正确度测试数据

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2024年5月20日—6月6日

平行号		左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果  /μg/g	1	5.16	15.0	0.72	1.49	0.40	1.32
	2	5.69	15.7	1.03	1.75	0.57	1.64
	3	5.70	16.4	0.87	1.86	0.49	1.63
	4	5.48	15.3	0.81	1.69	0.35	1.48
	5	4.54	15.5	0.64	1.86	0.45	1.51
	6	6.11	17.0	0.82	1.91	0.51	1.64
平均值 $\bar{x}_i$ /μg/g		5.45	15.8	0.82	1.76	0.46	1.54
加标量/μg		2.0		0.2		0.2	
回收率/%		104		94.8		107	

表 1-11-6 生物质燃烧源颗粒物样品正确度测试数据

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2024年5月28日

平行号		左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
		样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值	样品测定值	加标后测定值
测定结果  /μg/g	1	9.161	18.625	0.906	1.866	0.747	1.802
	2	8.218	17.005	0.779	1.736	0.536	1.536
	3	10.597	18.452	1.190	2.007	0.983	2.035
	4	8.258	20.535	0.990	2.101	0.734	1.781
	5	7.789	17.567	0.842	1.745	0.646	1.677
	6	9.044	17.334	0.836	1.733	0.725	1.592
平均值 $\bar{x}_i$ /μg/g		8.844	18.253	0.924	1.865	0.729	1.737
加标量/μg		2.0		0.2		0.2	
回收率/%		94.1		94.1		101	

## 1.5 其它需要说明的问题

本次参与方法验证的 6 家单位，其中 2 家提出了需要说明的问题，具体如下：

江西省生态环境监测中心在验证试验过程中发现一下两个问题：一、左旋葡聚糖溶液放置一段时间，存在降解的情况。二、滤膜超声提取时，建议在冰水浴中。因为即使常温超声 30 min，水温也会增加，似乎左旋葡聚糖会有降解，影响回收率。我们后期在冰水浴中超声，回收率较之前有所提高。

河北省生态环境监测中心在验证试验过程中发现一下两个问题：一、左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖保留时间会前移，5 月 11 日三种物质的保留时间 14.92、18.33、19.91，而 5 月 16 日保留时间前移为 14.38、17.22、18.87，导致生物质样品测定时需要手工积分。经咨询，建议使用一段时间后用高浓度 NaOH 冲洗 1-2 h。二、建议重新规定超声仪要求

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中检出限的统计，结果见表 2-1：

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

目标化合物		6 家验证实验室检出限						方法检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6		
左旋葡聚糖	水溶液(μg/ml)	0.009	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.009	0.036
	水溶液(μg)	0.09	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.09	0.36
	气类颗粒物(μg/m <sup>3</sup> )	0.004	0.0007	0.0007	0.0005	0.0007	0.0008	0.004	0.016
	尘类颗粒物(μg/g)	0.5	0.08	0.08	0.06	0.08	0.09	0.5	2.0
甘露聚糖	水溶液(μg/ml)	0.008	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.008	0.032
	水溶液(μg)	0.08	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.08	0.32
	气类颗粒物(μg/m <sup>3</sup> )	0.004	0.0005	0.0007	0.002	0.0005	0.0007	0.004	0.008
	尘类颗粒物(μg/g)	0.4	0.06	0.08	0.2	0.06	0.08	0.4	1.6
半乳聚糖	水溶液(μg/ml)	0.008	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.008	0.032
	水溶液(μg)	0.08	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.08	0.32
	气类颗粒物(μg/m <sup>3</sup> )	0.004	0.0009	0.0005	0.0006	0.0006	0.0009	0.004	0.016
	尘类颗粒物(μg/g)	0.4	0.2	0.06	0.08	0.08	0.1	0.4	1.6

结论：通过对 6 家实验室对《环境空气 颗粒物来源解析 离子色谱法测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖》中目标化合物检出限数据进行汇总，该方法水溶液中左旋葡聚糖检出限为 0.002  $\mu\text{g/ml}$ ~0.009  $\mu\text{g/ml}$ ，甘露聚糖检出限为 0.002  $\mu\text{g/ml}$ ~0.008  $\mu\text{g/ml}$ ，半乳聚糖检出限为 0.002  $\mu\text{g/ml}$ ~0.008  $\mu\text{g/ml}$ ；提取液为 10 ml 时，左旋葡聚糖检出限为 0.02  $\mu\text{g}$ ~0.09  $\mu\text{g}$ ，甘露聚糖检出限为 0.02  $\mu\text{g}$ ~0.08  $\mu\text{g}$ ，半乳聚糖检出限为 0.02  $\mu\text{g}$ ~0.08  $\mu\text{g}$ ；气类颗粒物中左旋葡聚糖检出限为 0.0005  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.004  $\mu\text{g/m}^3$ ；甘露聚糖检出限为 0.0005  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.004  $\mu\text{g/m}^3$ ；半乳聚糖检出限为 0.0005  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.004  $\mu\text{g/m}^3$ 。尘类颗粒物中左旋葡聚糖检出限为 0.06  $\mu\text{g/g}$ ~0.5  $\mu\text{g/g}$ ；甘露聚糖检出限为 0.06  $\mu\text{g/g}$ ~0.4  $\mu\text{g/g}$ ；半乳聚糖检出限为 0.06  $\mu\text{g/g}$ ~0.4  $\mu\text{g/g}$ 。

方法检出限选用 6 家实验室中测定的最大值，测定下限为 4 倍方法检出限，即当试样体积 10.0 ml，进样量 200  $\mu\text{l}$  时，左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的检出限分别为 0.09  $\mu\text{g}$ 、0.08  $\mu\text{g}$  和 0.08  $\mu\text{g}$ ，测定下限分别为 0.36  $\mu\text{g}$ 、0.32  $\mu\text{g}$  和 0.32  $\mu\text{g}$ ；当采样体积为 24  $\text{m}^3$ ，提取液体积为 10 ml、进样量为 200  $\mu\text{l}$  时，气类颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的方法检出限均为 0.004  $\mu\text{g/m}^3$ ，测定下限均为 0.016  $\mu\text{g/m}^3$ 。尘类颗粒物取样量为 0.2 g、提取液体积为 10 ml、进样量为 200  $\mu\text{l}$  时，尘类颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的方法检出限分别为 0.5  $\mu\text{g/g}$ 、0.4  $\mu\text{g/g}$  和 0.4  $\mu\text{g/g}$ ，测定下限分别为 2.0  $\mu\text{g/g}$ 、1.6  $\mu\text{g/g}$  和 1.6  $\mu\text{g/g}$ 。

## 2.2 方法精密度数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中精密度的统计，空白滤膜测定数据见表 2-2，总悬浮颗粒物样品和未经再悬浮的尘类颗粒物样品数据见表 2-3 和表 2-4：

表 2-2-1 实验室间方法精密度验证左旋葡聚糖数据汇总表（空白滤膜）

实验室号	含量 1/加标量为 0.5 $\mu\text{g}$			含量 2/加标量为 2.0 $\mu\text{g}$			含量 3/加标量为 9.0 $\mu\text{g}$		
	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)
1 环科院	0.516	0.023	4.5	2.05	0.018	0.88	8.92	0.17	1.9
2 北京	0.506	0.0098	1.9	2.05	0.0060	0.29	8.80	0.30	3.4
3 河北	0.592	0.024	4.1	2.29	0.046	2.0	10.4	0.13	1.2
4 四川	0.373	0.014	3.8	1.47	0.023	1.6	7.55	0.18	2.4
5 江西	0.520	0.042	8.1	2.02	0.078	3.9	9.15	0.30	3.2
6 山东	0.390	0.018	4.7	1.86	0.045	2.4	7.46	0.12	1.6
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g}$ )	0.483			1.96			8.71		
$S'$ ( $\mu\text{g}$ )	0.084			0.275			1.1		
$RSD'$ (%)	17			14			13		

实验室号	含量 1/加标量为 0.5 $\mu\text{g}$			含量 2/加标量为 2.0 $\mu\text{g}$			含量 3/加标量为 9.0 $\mu\text{g}$		
	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)
重复性限 r ( $\mu\text{g}$ )	0.07			0.12			0.60		
再现性限 R ( $\mu\text{g}$ )	0.24			0.78			3.1		

表 2-2-2 实验室间方法精密度验证甘露聚糖数据汇总表（空白滤膜）

实验室号	含量 1/加标量为 0.5 $\mu\text{g}$			含量 2/加标量为 2.0 $\mu\text{g}$			含量 3/加标量为 9.0 $\mu\text{g}$		
	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)
1 环科院	0.491	0.021	4.3	2.03	0.016	0.74	8.71	0.12	1.4
2 北京	0.500	0.0048	0.97	2.00	0.020	1.0	8.99	0.14	1.6
3 河北	0.518	0.0133	2.6	1.94	0.039	2.0	8.95	0.078	0.9
4 四川	0.395	0.0229	5.8	1.99	0.13	6.4	8.98	0.12	1.3
5 江西	0.535	0.023	4.2	1.97	0.058	2.9	8.76	0.22	2.5
6 山东	0.404	0.037	9.2	1.99	0.056	2.8	8.09	0.056	1.4
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g}$ )	0.474			1.99			8.75		
$S'$ ( $\mu\text{g}$ )	0.060			0.030			0.34		
$RSD'$ (%)	13			1.5			3.9		
重复性限 r ( $\mu\text{g}$ )	0.06			0.18			0.37		
再现性限 R ( $\mu\text{g}$ )	0.18			0.18			1.02		

表 2-2-3 实验室间方法精密度验证半乳聚糖数据汇总表（空白滤膜）

实验室号	含量 1/加标量为 0.5 $\mu\text{g}$			含量 2/加标量为 2.0 $\mu\text{g}$			含量 3/加标量为 9.0 $\mu\text{g}$		
	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)
1 环科院	0.488	0.023	4.7	2.00	0.032	1.6	8.88	0.096	1.1
2 北京	0.487	0.0040	0.83	1.96	0.025	1.3	8.88	0.14	1.6
3 河北	0.516	0.0084	1.6	1.90	0.039	2.1	8.86	0.094	1.1

实验室号	含量 1/加标量为 0.5 $\mu\text{g}$			含量 2/加标量为 2.0 $\mu\text{g}$			含量 3/加标量为 9.0 $\mu\text{g}$		
	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)
4 四川	0.460	0.0058	1.3	1.73	0.023	1.3	8.39	0.15	1.8
5 江西	0.535	0.027	5.1	1.95	0.05	2.5	8.70	0.22	2.5
6 山东	0.450	0.04	8.8	2.00	0.078	3.9	8.20	0.092	1.1
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g}$ )	0.489			1.923			8.652		
$S'$ ( $\mu\text{g}$ )	0.032			0.102			0.291		
$RSD'$ (%)	6.6			5.3			3.4		
重复性限 r ( $\mu\text{g}$ )	0.02			0.13			0.39		
再现性限 R ( $\mu\text{g}$ )	0.06			0.31			0.87		

结论：对 6 家实验室测定的《环境空气 颗粒物来源解析 离子色谱法测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖》中空白滤膜加标精密度数据进行汇总。左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的加标量分别为 0.50  $\mu\text{g}$ 、2.00  $\mu\text{g}$ 、9.00  $\mu\text{g}$ ，其中左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差分别为：1.9%~8.1%、0.29%~3.9%、1.2%~3.4%，实验室间相对标准偏差分别为 17%、14%、13%，重复性限分别为 0.07  $\mu\text{g}$ 、0.12  $\mu\text{g}$ 、0.60  $\mu\text{g}$ ，再现性限分别为 0.24  $\mu\text{g}$ 、0.78  $\mu\text{g}$ 、3.1  $\mu\text{g}$ 。

甘露聚糖实验室内相对标准偏差分别为：0.97%~9.2%、0.74%~6.4%、0.9%~2.5%，实验室间相对标准偏差分别为 13%、1.5%、3.9%，重复性限分别为 0.06  $\mu\text{g}$ 、0.18  $\mu\text{g}$ 、0.37  $\mu\text{g}$ ，再现性限分别为 0.18  $\mu\text{g}$ 、0.18  $\mu\text{g}$ 、1.02  $\mu\text{g}$ 。

半乳聚糖实验室内相对标准偏差分别为：0.83%~8.8%、1.3%~3.9%、1.1%~2.5%，实验室间相对标准偏差分别为 6.6%、5.3%、3.4%，重复性限分别为 0.02  $\mu\text{g}$ 、0.13  $\mu\text{g}$ 、0.39  $\mu\text{g}$ ，再现性限分别为 0.06  $\mu\text{g}$ 、0.31  $\mu\text{g}$ 、0.87  $\mu\text{g}$ 。

表 2-3-1 实际样品精密度测试数据（以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 计）

实验室号	左旋葡聚糖						甘露聚糖						半乳聚糖					
	低浓度样品			高浓度样品			低浓度样品			高浓度样品			低浓度样品			高浓度样品		
	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^2$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^2$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^2$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^2$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^2$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^2$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^2$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^2$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^2$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^2$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^2$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^2$ )	$RSD_i$ (%)
1 环科院	0.049	0.0017	3.5	0.400	0.0071	1.8	0.024	0.00089	3.7	0.026	0.0015	5.8	0.025	0.00082	3.3	0.027	0.0015	5.6
2 北京	0.029	0.0007	2.3	0.499	0.0432	8.7	0.025	0.00090	3.8	0.037	0.0017	4.6	0.026	0.0005	1.8	0.246	0.0677	28
3 河北	0.053	0.0041	7.7	0.652	0.0243	3.7	0.016	0.0028	18	0.035	0.0027	7.8	0.016	0.0026	16	0.032	0.0007	2.3
4 四川	0.040	0.0071	4.2	0.300	0.0047	4.5	0.037	0.0043	11	0.036	0.0012	3.4	0.043	0.0030	6.8	0.038	0.0030	8.1
5 江西	0.024	0.0023	9.6	0.405	0.0230	5.7	0.026	0.0019	7.3	0.042	0.0034	8.1	0.021	0.0023	11	0.040	0.0023	5.8
6 山东	0.029	0.0020	5.3	0.372	0.0070	1.9	0.031	0.0030	9.6	0.037	0.0020	4.3	0.026	0.0030	11	0.029	0.0040	14

注：环境空气颗粒物样品很难采集到平行样，编制单位选用 402.5  $\text{cm}^2$  石英滤膜、以 800 L/min 采集总悬浮颗粒物样品，采样后发现一张滤膜上采集的颗粒物均匀性欠佳，故将肉眼可见均匀部分分割给各验证单位，计算精密度则以非统一样品计，仅给出各验证实验室的实验室内相对标准偏差范围（由于本底样品甘露聚糖和半乳聚糖为未检出，故采用加标后的样品数据）。

表 2-3-2 实际样品精密度测试数据 (以 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 计)

实验室号	左旋葡聚糖						甘露聚糖						半乳聚糖					
	低浓度样品			高浓度样品			低浓度样品			高浓度样品			低浓度样品			高浓度样品		
	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^3$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^3$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^3$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^3$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^3$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^3$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^3$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^3$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^3$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^3$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^3$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{c}$ $\text{m}^3$ )	$RSD_i$ (%)
1 环科院	0.204	0.00686	3.4	0.140	0.00256	1.8	0.100	0.00493	4.9	0.009	0.00063	7.0	0.107	0.00245	2.3	0.010	0.00055	5.5
2 北京	0.122	0.0028	2.3	0.174	0.0151	8.7	0.104	0.0040	3.8	0.013	0.0006	4.7	0.109	0.0020	1.8	0.086	0.02365	28
3 河北	0.222	0.0172	7.7	0.228	0.0085	3.7	0.066	0.01198	18	0.012	0.00117	9.7	0.068	0.01094	16	0.011	0.0	0
4 四川	0.167	0.0071	4.3	0.105	0.0048	4.5	0.156	0.0177	11	0.013	0.00044	3.5	0.182	0.0125	6.9	0.013	0.00104	7.9
5 江西	0.102	0.00898	8.8	0.141	0.00807	5.7	0.110	0.00804	7.3	0.015	0.00137	9.1	0.090	0.00095	11	0.014	0.00098	7.0
6 山东	0.120	0.0065	5.4	0.130	0.0026	2.0	0.130	0.0126	9.7	0.013	0.0006	4.9	0.110	0.0118	11	0.010	0.0015	16

注：环境空气颗粒物样品很难采集到平行样，编制单位选用 402.5  $\text{cm}^2$  石英滤膜、以 800 L/min 采集总悬浮颗粒物样品，采样后发现一张滤膜上采集的颗粒物均匀性欠佳，故将肉眼可见均匀部分分割给各验证单位，计算精密度则以非统一样品计，仅给出各验证实验室的实验室内相对标准偏差范围（由于本底样品甘露聚糖和半乳聚糖为未检出，故采用加标后的样品数据）。

结论：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，其中样品测定有未检出数据，故仅对加标样品数据进行汇总统计，其中低浓度总悬浮颗粒物样品中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖实验室内相对标准偏差范围分别为：2.3%~8.8%、3.8%~11%、2.3%~16%，高浓度总悬浮颗粒物样品中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖实验室内相对标准偏差分别为：1.8%~8.7%、3.5%~9.7%、0%~28%。

表 2-4 生物质燃烧源颗粒物样品精密度测试数据

实验室号	左旋葡聚糖						甘露聚糖						半乳聚糖					
	样品测定值			加标后测定值			样品测定值			加标后测定值			样品测定值			加标后测定值		
	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)
1 环科院	8.9	0.43	4.8	18.3	0.26	1.4	1.0	0.085	9.0	2.0	0.033	1.7	0.9	0.047	5.2	1.8	0.079	4.4
2 北京	6.95	0.53	7.7	18.2	0.75	4.1	0.59	0.015	2.6	1.51	0.11	7.6	0.5	0.018	3.9	1.3	0.061	4.6
3 河北	9.67	2.5	26	19.0	1.46	7.7	1.22	0.34	28	2.18	0.17	7.9	0.92	0.18	20	1.78	0.21	12
4 四川	5.45	0.49	8.9	14.9	1.12	8.1	0.9	0.05	5.3	1.8	0.063	3.4	0.61	0.05	8.2	1.63	0.12	7.2
5 江西	5.45	0.055	10	15.8	0.072	4.6	0.82	0.13	16	1.76	0.16	9.1	0.46	0.079	17	1.54	0.13	8.4
6 山东	8.84	1.01	11	18.2	1.26	7.0	0.92	0.15	16	1.87	0.16	8.5	0.7	0.15	20	1.7	0.18	10
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	7.6			17.4			0.9			1.9			0.7			1.6		
$S'$ ( $\mu\text{g/g}$ )	1.84			1.64			0.20			0.22			0.21			0.18		
$RSD'$ (%)	24			9.4			23			12			31			11		
重复性限 r ( $\mu\text{g/g}$ )	3.2			2.7			0.5			0.4			0.3			0.4		
再现性限 R ( $\mu\text{g/g}$ )	5.9			5.2			0.7			0.7			0.6			0.6		
注：生物质燃烧颗粒物样品为编制组采集的统一样品，由于未经再悬浮，粒径不均匀，实验室间测定结果存在一定差异。																		

结论：6家实验室对生物质燃烧源颗粒物样品和加标样品分别进行6次重复测定，其中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的加标量分别为10 µg/g、1.0 µg/g、1.0 µg/g，其中生物质燃烧源颗粒物样品中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的实验室内相对标准偏差分别为：4.8%~26%、2.6%~28%、3.9%~20%，实验室间相对标准偏差分别为24%、23%、31%，重复性限分别为3.23 µg/g、0.46 µg/g、0.29 µg/g，再现性限分别为5.90 µg/g、0.71 µg/g、0.64 µg/g。

加标样品中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的实验室内相对标准偏差分别为：1.4%~8.1%、1.7%~9.1%、4.4%~12%，实验室间相对标准偏差分别为9.4%、12%、11%，重复性限分别为2.71 µg/g、0.36 µg/g、0.39 µg/g，再现性限分别为5.19 µg/g、0.70 µg/g、0.61 µg/g。

### 2.3 方法正确度数据汇总

对6家实验室方法验证结果中正确度数据进行统计，空白滤膜加标样品测定数据见表2-5，总悬浮颗粒物样品和未经再悬浮的颗粒物样品数据见表2-6：

表 2-5 空白滤膜加标样品测定正确度验证数据汇总表

实验 室号	左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
	0.5 µg	2.0 µg	9.0 µg	0.5 µg	2.0 µg	9.0 µg	0.5 µg	2.0 µg	9.0 µg
1 环科院	103	103	99.1	98.2	102	96.8	97.6	100	98.7
2 北京	101	103	97.8	100	100	99.9	97.4	98.0	98.7
3 河北	119	115	117	104	97.0	99.4	103	95.5	98.6
4 四川	74.6	73.5	83.9	79.0	99.5	99.8	92.0	86.5	93.2
5 江西	104	101	102	107	98.5	97.3	107	97.5	96.7
6 山东	78.0	93.0	82.9	80.8	99.5	89.9	90.0	100	91.1
$\bar{P}$ (%)	96.6	98.1	97.1	94.8	99.4	97.2	97.8	96.3	96.2

实验室号	左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
	0.5 $\mu\text{g}$	2.0 $\mu\text{g}$	9.0 $\mu\text{g}$	0.5 $\mu\text{g}$	2.0 $\mu\text{g}$	9.0 $\mu\text{g}$	0.5 $\mu\text{g}$	2.0 $\mu\text{g}$	9.0 $\mu\text{g}$
$S_{\bar{r}}$ (%)	17	14	13	12	1.7	3.8	6.4	5.1	3.3
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{r}}$ (%)	96.6 $\pm$ 34	98.1 $\pm$ 28	97.1 $\pm$ 26	94.8 $\pm$ 24	99.4 $\pm$ 3.4	97.2 $\pm$ 7.6	97.8 $\pm$ 13	96.3 $\pm$ 10	96.2 $\pm$ 6.6

结论：通过 6 家实验室对《环境空气 颗粒物来源解析 离子色谱法测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖》中空白膜加标精密度数据进行汇总。左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的加标量分别为 0.50  $\mu\text{g}$ 、2.00  $\mu\text{g}$ 、9.00  $\mu\text{g}$ ，其中左旋葡聚糖加标回收率均值分别为：96.6%、98.1% 和 97.1%，加标回收率标准偏差分别为 17%、14%、13%，加标回收率最终值分别为 99.6% $\pm$ 34%、98.1% $\pm$ 28%、97.1% $\pm$ 26%。

甘露聚糖加标回收率均值分别为：94.8%、99.4% 和 97.2%，加标回收率标准偏差分别为 12%、1.7%、3.8%，加标回收率最终值分别为 94.8% $\pm$ 24%、99.4% $\pm$ 3.4%、97.2% $\pm$ 7.6%。

半乳聚糖加标回收率均值分别为：97.8%、96.3% 和 96.2%，加标回收率标准偏差分别为 6.4%、5.1%、3.3%，加标回收率最终值分别为 97.8% $\pm$ 13%、96.3% $\pm$ 10%、96.2% $\pm$ 6.6%。

表 2-6 总悬浮颗粒物样品和生物质燃烧源颗粒物样品测定正确度验证数据汇总表

实验室号	总悬浮颗粒物样品						生物质燃烧源颗粒物		
	左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖		左旋葡聚糖	甘露聚糖	半乳聚糖
	低浓度样品 $P_i$ (%)	高浓度样品 $P_i$ (%)	低浓度样品 $P_i$ (%)	高浓度样品 $P_i$ (%)	低浓度样品 $P_i$ (%)	高浓度样品 $P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
1 环科院	95.0	101	90.0	95.0	95.0	100	95.0	105	90.0
2 北京	90.6	106	86.8	79.0	88.2	103	112	92.1	88.3
3 河北	118	128	118	107	122	93.0	94.0	95.0	90.0
4 四川	80.9	90.5	102	101	95.0	94.4	94.9	88.2	101

实验室号	总悬浮颗粒物样品						生物质燃烧源颗粒物		
	左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖		左旋葡聚糖	甘露聚糖	半乳聚糖
	低浓度样品 $P_i$ (%)	高浓度样品 $P_i$ (%)	低浓度样品 $P_i$ (%)	高浓度样品 $P_i$ (%)	低浓度样品 $P_i$ (%)	高浓度样品 $P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
5 江西	72.5	80.6	85.5	75.4	80.5	91.6	104	94.8	107
6 山东	90.2	92.6	99.1	93.1	98.7	108	94.1	94.1	101
$\bar{P}$ (%)	/	/	/	/	/	/	99.0	94.9	96.2
$S_{\bar{P}}$ (%)	/	/	/	/	/	/	7.4	5.6	7.8
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	/	/	/	/	/	/	99±15	94.9±11	96.2±16

注：总悬浮颗粒物样品为非统一样品，按照 HJ168-2020 要求无需计算  $\bar{P}$  (%)、 $S_{\bar{P}}$  (%) 和  $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$  (%)。

结论：6 家实验室对《环境空气 颗粒物来源解析 离子色谱法测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖》中低、高两种非统一总悬浮颗粒物样品和一种统一生物质燃烧源颗粒物样品中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖进行平行 6 次测定。

**低、高两种非统一总悬浮颗粒物样品**中左旋葡聚糖加标回收率范围分别为 72.5%~118%和 80.6%~128%，甘露聚糖加标回收率范围分别为 85.5%~118%和 75.4%~107%，半乳聚糖加标回收率范围分别为 80.5%~122%和 91.6%~108%。

**统一的生物质燃烧源颗粒物样品**中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖实验室间加标回收率均值分别为 99.0%、94.9%、96.2%，加标回收率标准偏差分别为 7.4%、5.6%、7.8%，加标回收率最终值分别为 99%±15%、94.9%±11%、96.2%±16%。

### 3 方法验证结论

本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

#### 3.1 检出限及测定下限

通过对6家实验室对《环境空气 颗粒物来源解析 离子色谱法测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖》中目标化合物检出限数据进行汇总，该方法水溶液中左旋葡聚糖检出限为 0.002  $\mu\text{g/ml}$ ~0.009  $\mu\text{g/ml}$ ，甘露聚糖检出限为 0.002  $\mu\text{g/ml}$ ~0.008  $\mu\text{g/ml}$ ，半乳聚糖检出限为 0.002  $\mu\text{g/ml}$ ~0.008  $\mu\text{g/ml}$ ；提取液为 10 ml 时，左旋葡聚糖检出限为 0.02  $\mu\text{g}$ ~0.09  $\mu\text{g}$ ，甘露聚糖检出限为 0.02  $\mu\text{g}$ ~0.08  $\mu\text{g}$ ，半乳聚糖检出限为 0.02  $\mu\text{g}$ ~0.08  $\mu\text{g}$ ；气类颗粒物中左旋葡聚糖检出限为 0.0005  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.004  $\mu\text{g/m}^3$ ；甘露聚糖检出限为 0.0005  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.004  $\mu\text{g/m}^3$ ；半乳聚糖检出限为 0.0005  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.004  $\mu\text{g/m}^3$ 。尘类颗粒物中左旋葡聚糖检出限为 0.06  $\mu\text{g/g}$ ~0.5  $\mu\text{g/g}$ ；甘露聚糖检出限为 0.06  $\mu\text{g/g}$ ~0.4  $\mu\text{g/g}$ ；半乳聚糖检出限为 0.06  $\mu\text{g/g}$ ~0.4  $\mu\text{g/g}$ 。

方法检出限选用6家实验室中测定的最大值，测定下限为4倍方法检出限，即当试样体积 10.0 ml，进样量 200  $\mu\text{l}$  时，左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的检出限分别为 0.09  $\mu\text{g}$ 、0.08  $\mu\text{g}$  和 0.08  $\mu\text{g}$ ，测定下限分别为 0.36  $\mu\text{g}$ 、0.32  $\mu\text{g}$  和 0.32  $\mu\text{g}$ ；当采样体积为 24  $\text{m}^3$ ，提取液体积为 10 ml、进样量为 200  $\mu\text{l}$  时，气类颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的方法检出限均为 0.004  $\mu\text{g/m}^3$ ，测定下限均为 0.016  $\mu\text{g/m}^3$ 。当颗粒物质量为 0.2 g、提取液体积为 10 ml、进样量为 200  $\mu\text{l}$  时，左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的方法检出限分别为 0.5  $\mu\text{g/g}$ 、0.4  $\mu\text{g/g}$  和 0.4  $\mu\text{g/g}$ ，测定下限分别为 2.0  $\mu\text{g/g}$ 、1.6  $\mu\text{g/g}$  和 1.6  $\mu\text{g/g}$ 。

#### 3.2 精密度

##### (1) 空白滤膜精密度测试结果

6家实验室对左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖加标量分别为 0.50  $\mu\text{g}$ 、2.00  $\mu\text{g}$ 、9.00  $\mu\text{g}$  的空白滤膜加标样品进行6次重复测定，其中左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差分别为：1.9%~8.1%、0.29%~3.9%、1.2%~3.4%，实验室间相对标准偏差分别为 17%、14%、13%，重复性限分别为 0.07  $\mu\text{g}$ 、0.12  $\mu\text{g}$ 、0.60  $\mu\text{g}$ ，再现性限分别为 0.24  $\mu\text{g}$ 、0.78  $\mu\text{g}$ 、3.1  $\mu\text{g}$ ；

甘露聚糖实验室内相对标准偏差分别为：0.97%~9.2%、0.74%~6.4%、0.9%~2.5%，实验室间相对标准偏差分别为 13%、1.5%、3.9%，重复性限分别为 0.06  $\mu\text{g}$ 、0.18  $\mu\text{g}$ 、0.37  $\mu\text{g}$ ，再现性限分别为 0.18  $\mu\text{g}$ 、0.18  $\mu\text{g}$ 、1.02  $\mu\text{g}$ ；

半乳聚糖实验室内相对标准偏差分别为：0.83%~8.8%、1.3%~3.9%、1.1%~2.5%，实验室间相对标准偏差分别为 6.6%、5.3%、3.4%，重复性限分别为 0.02  $\mu\text{g}$ 、0.13  $\mu\text{g}$ 、0.39  $\mu\text{g}$ ，再现性限分别为 0.06  $\mu\text{g}$ 、0.31  $\mu\text{g}$ 、0.87  $\mu\text{g}$ 。

##### (2) 实际样品精密度测试结果

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，其中低浓度总悬浮颗粒物加标样品中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖实验室内相对标准偏差范围分别为：2.3%~8.8%、3.8%~11%、2.3%~16%，高浓度总悬浮颗粒物加标样品中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖实验室内相对标准偏差分别为：1.8%~8.7%、3.5%~9.7%、0%~28%。

6家实验室对**生物质燃烧源颗粒物**样品和加标生物质燃烧源颗粒物样品分别进行6次重复测定,其中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的加标量分别为10 μg/g、1.0 μg/g、1.0 μg/g,其中生物质燃烧源颗粒物样品中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的实验室内相对标准偏差分别为:4.8%~26%、2.6%~28%、3.9%~20%,实验室间相对标准偏差分别为24%、23%、31%,重复性限分别为3.2 μg/g、0.5 μg/g、0.3 μg/g,再现性限分别为5.9 μg/g、0.7 μg/g、0.6 μg/g。加标生物质燃烧源颗粒物样品中左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的实验室内相对标准偏差分别为:1.4%~8.1%、1.7%~9.1%、4.4%~12%,实验室间相对标准偏差分别为9.4%、12%、11%,重复性限分别为2.7 μg/g、0.4 μg/g、0.4 μg/g,再现性限分别为5.2 μg/g、0.7 μg/g、0.6 μg/g。

### 3.3 正确度:

#### (1) 空白滤膜加标样品

6家实验室对左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖加标量分别为0.50 μg、2.00 μg、9.00 μg的空白滤膜加标样品进行6次重复测定,其中左旋葡聚糖加标回收率均值分别为:96.6%、98.1%和97.1%,加标回收率标准偏差分别为17%、14%、13%,加标回收率最终值分别为99.6%±34%、98.1%±28%、97.1%±26%。

甘露聚糖加标回收率均值分别为:94.8%、99.4%和97.2%,加标回收率标准偏差分别为12%、1.7%、3.8%,加标回收率最终值分别为94.8%±24%、99.4%±3.4%、97.2%±7.6%。

半乳聚糖加标回收率均值分别为:97.8%、96.3%和96.2%,加标回收率标准偏差分别为6.4%、5.1%、3.3%,加标回收率最终值分别为97.8%±13%、96.3%±10%、96.2%±6.6%。

#### (2) 实际样品

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,其中左旋葡聚糖加标回收率范围分别为72.5%~118%和80.6%~128%,甘露聚糖加标回收率范围分别为85.5%~118%和75.4%~107%,半乳聚糖加标回收率范围分别为80.5%~122%和91.6%~108%。

6家实验室对**统一的生物质燃烧源颗粒物样品**进行6次重复测定。左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖实验室间加标回收率均值分别为99.0%、94.9%、96.2%,加标回收率标准偏差分别为7.4%、5.6%、96.2%,加标回收率最终值分别为99%±15%、94.9%±11%、96.2%±16%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。