

附件 9

《环境空气 颗粒物来源解析 衍生化/气相色谱-质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 衍生化/气相色谱-质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 衍生化/气相色谱-质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：北京市生态环境监测中心、中国环境监测总站

编制组主要成员：赵红帅、王超、常淼、董瑞、张琳、袁懋、沈秀娥、徐蘇士、朱红霞

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	左旋葡聚糖类化合物的环境影响	3
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需求	4
3	国内外相关分析方法研究	4
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	4
3.2	国内相关分析方法研究	5
3.3	文献资料研究	6
4	标准制订的基本原则和技术路线	7
4.1	标准修订的基本原则	7
4.2	标准制订的技术路线	7
5	方法研究报告	8
5.1	方法研究的目标	8
5.2	方法原理	9
5.3	试剂和材料	9
5.4	仪器和设备	10
5.5	样品	10
5.6	分析步骤	17
5.7	结果计算	20
5.8	质量保证和质量控制	22
5.9	主要指标实验室分析结果	22
6	方法验证	26
6.1	方法验证方案	26
6.2	方法验证过程及结论	27
7	与开题报告的差异说明	29
8	标准征求意见稿技术审查情况	30
9	标准实施建议	30
10	参考文献	30
	附件一 方法验证报告	33

# 《环境空气 颗粒物来源解析 衍生化/气相色谱-质谱法测定 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 成立编制组

接到《颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 衍生化/气相色谱-质谱法（试行）》技术文件制订工作任务后，北京市生态环境监测中心、中国环境监测总站立即组织人员成立编制组，并组织召开技术文件制订工作启动会。

#### 1.2.2 工作调研及资料查询，确定初步工作方案和技术路线

编制组查阅国内外相关的中英文文献、排放标准和分析方法标准，调研相关的方法研究进展，在此基础上结合我国环境监测的实际情况，初步确定《颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 衍生化/气相色谱-质谱法（试行）》的制订原则、工作方案和技术路线。

#### 1.2.3 召开技术研讨会

2018年4月20日，由中国环境监测总站组织，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。与会专家进行技术研讨，提出修改意见，形成会议纪要。

#### 1.2.4 完善关键技术参数，形成征求意见稿与编制说明

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，形成征求意见稿。

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

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，形成以下意见：

(1) 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) 主要修改意见如下：

1) 明确开放源扬尘颗粒物采样技术规范的适用范围；明确城市扬尘定义，与其他扬尘进行区分；细化扬尘的采样及质控要求。

2) 细化颗粒物质量浓度的测定；自动称重法技术规范中天平选择、温湿度、称重间隔时间等条件，与最新标准保持一致；仪器检定和校准分开，单独成节；修改方法原理。

3) 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，编制组进行修改完善，形成了征求意见稿。

### 1.2.5 技术文件转化标准规范，公开征求意见，完成标准送审稿和编制说明

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，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，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。

2018 年 11 月 14 日，生态环境部环境标准研究所讨论了标准文本及编制说明，并对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。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给予说明和解释。在此基础上完成了《颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定衍生化/气相色谱-质谱法（试行）》标准送审稿和编制说明，并提交环境标准研究所。

### 1.2.6 召开标准送审稿技术审查会

2019 年 12 月 5 日，由生态环境部大气司组织，在北京召开《环境空气和废气 颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定衍生化/气相色谱-质谱法（试行）》送审稿技术审查会，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，通过该标准的审议，通过了标准送审稿的审议，经质询、讨论，形成以下审查意见：

一、标准主编单位提供的材料齐全、内容较完整、格式较规范；

二、制订的标准能够满足环境空气颗粒物来源解析工作中颗粒物中左旋葡聚糖、甘露

聚糖和半乳聚糖测定的需要;

三、标准主编单位对征集意见的回复意见处理恰当、合理。

专家委员会通过该标准的审议，提出的修改意见和建议如下：

1、将题目修改为《环境空气颗粒物来源解析 颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 衍生化/气相色谱-质谱法（试行）》

2、标准文本中删除干扰和消除内容，增加样品制备步骤，增加目标化合物定性离子数量，质量控制部分增加基体加标回收率控制指标，完善校准相关内容，核实保留时间。

3、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

### 1.2.7 完成标准报批稿和编制说明

2019年12月5日至2019年12月25日，标准编制组根据专家意见，对送审稿进行修改完善，形成标准报批稿，并于2019年12月提交给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~7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标准报批稿。

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，截至8月6日，收到中国环境科学研究院1家单位回函，共提出4条建议，标准编制组在收到回函后对回复意见进行了讨论，并采纳了所有的意见，并对标准文本和编制说明做了相应的修改完善。

### 1.2.8 第二次公开征求意见

2024年10月，大气司组织召开司务会，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 衍生化/气相色谱-质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），再次征求意见。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 左旋葡聚糖类化合物的环境影响

左旋葡聚糖（ $C_6H_{10}O_5$ ）是1,6-脱水- $\beta$ -D-吡喃（型）葡萄糖的简称，是一种无水单糖，可溶于水，它是含纤维素生物质高温热解的产物。常见生物质如木材、秸秆和新闻用纸等都含有大量的纤维素，其中木材中纤维素含量可占到干重的40%~50%，是由7000~12000个右旋葡萄糖单体组成的长链线性聚合物，纤维素的燃烧热解过程一般经过两种不同的化学反应历程，第一种在低于300℃条件下，主要发生脱聚、脱水、裂解和氧化等反应，最终形成焦状物，这些有机物和热变产物通过水蒸汽蒸腾和挥发效应排放出来，反应进行的程度取决于生物质燃料的潮湿状况；第二种主要产生在高于300℃条件下，包括转糖基作用、裂解等使得键断裂而形成焦油状的无水单糖及挥发物，通常被认为自由基反应控制着大多数有机物的热解过程，左旋葡聚糖就是在温度高于300℃时纤维素发生断裂和不均匀反应，产生的独特的热解产物，还有少量的半乳糖醛和甘露糖醛，因此左旋葡聚糖在环境研究中被广泛用作示踪生物质燃烧排放的分子标志物。图2-1给出了左旋葡聚糖及其异构体的结构式。

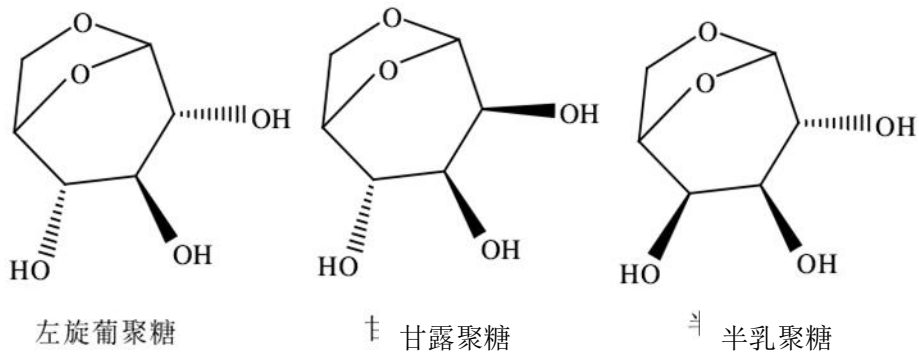


图 2-1 左旋葡聚糖及其异构体化合物结构式

## 2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需求

左旋葡聚糖是生物质燃烧的特征性产物，其在大气中的稳定存在使其成为示踪生物质燃烧排放的有效分子标志物。通过检测大气中的左旋葡聚糖浓度，可以追踪生物质燃烧的来源，包括木材种类等，这对于分析大气颗粒物中不同生物质燃烧源的类型和比例具有重要意义。同时左旋葡聚糖具有水溶性，可以在水中溶解。它在环境研究中被广泛用于示踪生物质燃烧排放，尤其是在量化生物质燃烧对环境气溶胶的贡献方面发挥着重要作用。此外左旋葡聚糖还被视为一种潜在的生物能源和碳源。它可以用作微生物发酵的碳源和能源，以生产有价值的产物，如生物乙醇等。左旋葡聚糖既可以加酸水解为葡萄糖后间接用于微生物发酵，也可以被真菌或细菌直接代谢，显示出其在生物技术领域的潜在应用价值。

综上所述，左旋葡聚糖的化学性质使其成为研究大气污染和气候变化的关键指标之一，还被视为一种有潜力的生物能源和碳源，具有广泛的应用前景和研究价值。

目前国内和国际上还没有相关的生态环境标准和管理办法支撑左旋葡聚糖的相关的研究，亟需建立相应的分析方法标准，为生态环境保护工作提供数据支持。

## 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

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，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，尽管有报道称褐煤和煤燃烧等也会排放左旋葡聚糖，但煤燃烧的排放系数大多低于 10 mg/kg，据估算，燃煤对中国北方地区 PM<sub>2.5</sub> 中左旋葡聚糖的贡献在 0.5% 以下。Locker 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，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。

经调研发现，截止到目前国外尚无左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖测定的标准分析方法，文献报道相对较多。气相色谱质谱联用技术是分析有机分子示踪物的传统方法。基本原

理是首先利用有机溶剂萃取分离，再利用气相色谱质谱进行定性定量分析。这种分析方法具有较高的灵敏度，并且可以同时检测出多种有机物。左旋葡聚糖及其异构体等有机化合物，因其极性大，挥发性小，在用气相色谱分析时，不能有效地挥发或者进入毛细柱后不能流出，必须进行衍生化以减小极性。衍生化技术可以提高目标化合物的挥发性，改善色谱分离效果，提高检测灵敏度，并缩短分析时间。但其相应的实验样品衍生化前处理操作过程比较繁琐，通常是硅烷衍生化羟基、羧基化合物，或甲酯衍生化分析羧酸类化合物。在分析左旋葡聚糖及其异构体时，常用的硅烷化衍生试剂是 *N,O*-双（三甲基硅烷基）三氟乙酰胺（BSTFA）和 *N*-甲基-*N*-（三甲基硅烷）三氟乙酰胺（MSTFA）。

表 3-1 列出了目前国外对于左旋葡聚糖分析的部分调研结果，在国外文献中，采用气相色谱质谱法测定左旋葡聚糖时，前处理方法主要集中在快速溶剂萃取和超声提取两种方式，仪器分析方法则集中采用柱前衍生-气相色谱质谱联用技术。

表 3-1 国外关于左旋葡聚糖分析方法的文献调研

文献来源	前处理方法	分析方法	目标化合物	浓度/ (ng/m <sup>3</sup> )
I. El Haddad 等	ASE300/二氯甲烷和丙酮 (1:1)	柱前衍生-气相色谱-质谱	正构烷烃、多环芳烃、左旋葡聚糖	左旋葡聚糖 0.26~18.7
Ting Zhang 等	超声/二氯甲烷和甲醇 (4:1)	柱前衍生-气相色谱-质谱	葡萄糖类、左旋葡聚糖、半乳糖和甘露聚糖	左旋葡聚糖 110~806
Bernd R.T. Simoneit	超声/二氯甲烷和甲醇 (3:1)	柱前衍生-气相色谱-质谱	正构烷烃、多环芳烃、左旋葡聚糖、半乳糖、甘露聚糖、甾醇	左旋葡聚糖 0.0008~0.15 环境空气 0.04~4860 污染源
MA SheXia 等	超声/正己烷和甲醇	柱前衍生-气相色谱-质谱	左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳糖、葡萄糖类	左旋葡聚糖 51.3~329.8; 半乳糖 5.6~68.9; 甘露聚糖 0.9~28.8
J. C. Chow 等	ASE300/二氯甲烷和正己烷 (10%乙酸乙酯)	柱前衍生-气相色谱-质谱	左旋葡聚糖、酞酸酯、多环芳烃、正构烷烃、胆固醇	左旋葡聚糖 2.2778±0.5924 硬木 0.1552±0.0172 软木 1.1505±0.4381 炸鸡
B.R.T. Simoneit 等	超声/正己烷和苯/异丙醇 (3:1)	柱前衍生-气相色谱-质谱	左旋葡聚糖	1.2~100
Kimitaka Kawamura 等	超声/二氯甲烷和甲醇 (2:1)	柱前衍生-气相色谱-质谱	左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳糖和葡萄糖类	左旋葡聚糖 0.004~4.77 半乳糖 0.002~0.65 甘露聚糖 0.002~0.06

### 3.2 国内相关分析方法研究

国内目前无相关的标准分析方法用于测定颗粒物中的左旋葡聚糖及其异构体。在《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》中提供了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 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。

### 3.3 文献资料研究

国内对于左旋葡聚糖的分析方法的研究报道较多，目前应用最广泛，技术相对成熟的是柱前衍生-气相色谱-质谱联用技术。该方法需要重点研究的是极性有机物的提取方法、衍生化试剂的选择及反应条件等。

何凌燕等采用此方法测定了北京大气颗粒物中的极性化合物，并给出了衍生化的最佳条件。用硅烷化试剂 BSTFA/TMCS 对包括左旋葡聚糖等异构体在内的多种羟基化合物进行了 BSTFA 衍生条件实验，加入过量的 BSTFA/TMCS，在不同反应温度和反应时间下进行衍生化效率对比。结果表明，在 40 min, 85℃ 条件下，各种化合物都可以达到比较满意的衍生化效率，在进样前注入六甲苯用以校正仪器响应漂移带来的误差。

张焱等采用二氯甲烷和甲醇的混合溶剂 (80:20) 超声萃取 3 次作为左旋葡聚糖的提取方法，采用 MSTFA (+1%TMCS) 和吡啶的混合溶液作为衍生化试剂，衍生反应的温度为 70℃，衍生时间 1 h。定容至 1 ml，进样量为 1 μl 时，左旋葡聚糖及其异构体的检出限在 0.25 ng/μl~0.32 ng/μl 之间，当采样体积为 12 m<sup>3</sup> 时，方法检出限可达 0.8 ng/m<sup>3</sup>~1.1 ng/m<sup>3</sup> 之间。

朱先磊等建立了秸秆燃烧产生的颗粒物中左旋葡聚糖等极性化合物的衍生化-气相色谱质谱分析方法。该方法采用甲醇/二氯甲烷 (1:3/V:V) 作为提取液在室温下进行 3 次超声提取，合并提取液浓缩后，采用 BSTFA/TMCS (99:1) 作为衍生化试剂，优化了衍生化试剂的用量、反应温度和反应时间等衍生化条件，最终确定了在样品中加入 80~100 μl 衍生化试剂，在 70℃ 下反应 2 h 的最佳反应条件。方法的检出限为 0.042 μg~0.260 μg，精密度为 2.7%~19.7%，加标回收率为 60.3%~111%。

于国光等分析了北京大气气溶胶中的含氧有机化合物。采用二氯甲烷-甲醇 (99:1/V:V) 混合溶剂超声提取，通过 BSTFA 进行衍生化处理，气相色谱-质谱进行定量。该研究表明北京大气气溶胶中的左旋葡聚糖平均浓度为 56.98 ng/m<sup>3</sup>~190.23 ng/m<sup>3</sup>。

周家斌等的衍生化方法为用三氟化硼 BF<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH 在 65℃ 下保持 20 min，将酸类化合物转化成甲酯，加入 BSTFA/TMCS 和吡啶，在 70℃ 下保持 2 h，将含羟基的化合物，包括左旋葡聚糖等进行硅烷化处理。用此方法定量分析了 PM<sub>10</sub> 中 160 余种有机物，所检测的有机物的质量浓度总体呈现正烷酸>左旋葡聚糖>正构烷烃>二元酸>甘油酸酯>多环芳烃>甾醇>霍烷和甾烷的特征。其中左旋葡聚糖的含量较大，反应了颗粒物中具有明显的生物质燃烧的特征。

综上所述，针对衍生化气相色谱质谱法测定左旋葡聚糖时，大量实验研究表明，BSTFA 要比 MSTFA 效果好，衍生化试剂中加入一定量的 TMCS 用于催化反应，溶剂选用吡啶或者甲醇等效果较好，衍生反应温度一般在 60~80℃，时间为 30 min~7 h 不等。

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，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，直接进入色谱仪进行分析。

除气相色谱外，还有液相色谱质谱法，2005 年 Dye C 等首次使用液相色谱与高分辨飞

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。该方法使用 C<sub>18</sub> 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。该方法对左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖单次进样的定量限在 20 pg~40 pg 之间。

因为左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖具有极性较强，易溶于水，挥发性低的特点，可选用离子色谱与脉冲安培检测器联用的方法进行测定。2008 年李仁勇等应用 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 符合参比电极，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 符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 10 ml，20 mmol/L 叠氮化钠溶液震荡提取 30 min，过 0.22 μm 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 300 ng 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

本方法所需的气相色谱质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》（GB 3095-2012）均未见左旋葡聚糖及其异构体的限值说明，需根据实际样品的测定结果以及气相色谱质谱法测定文献中方法的检出限，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 分析方法标准制修订技术导则》（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，然后进行采

集与保存、样品前处理、分析测试方法、质量控制和质量保证等方面的研究，最后进行方法验证，技术路线见图 4-1。

通过对国内外分析方法的调研，本方法拟采用的主要技术路线包括：依据 HJ 194、HJ 618 和 HJ 1263 进行环境样品的采集，HJ 1351 和《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》进行污染源颗粒物样品采集；采用超声提取和加压流体提取的方式对左旋葡聚糖等异构体进行提取；采用甲基硅烷化试剂进行衍生化后，采用气相色谱-质谱进行分析，内标法定量。其中需要对前处理方式、提取溶剂、提取条件、甲基硅烷化衍生试剂和衍生条件等进行优化。

气相色谱质谱法灵敏度高，抗干扰能力强，检出限低，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。

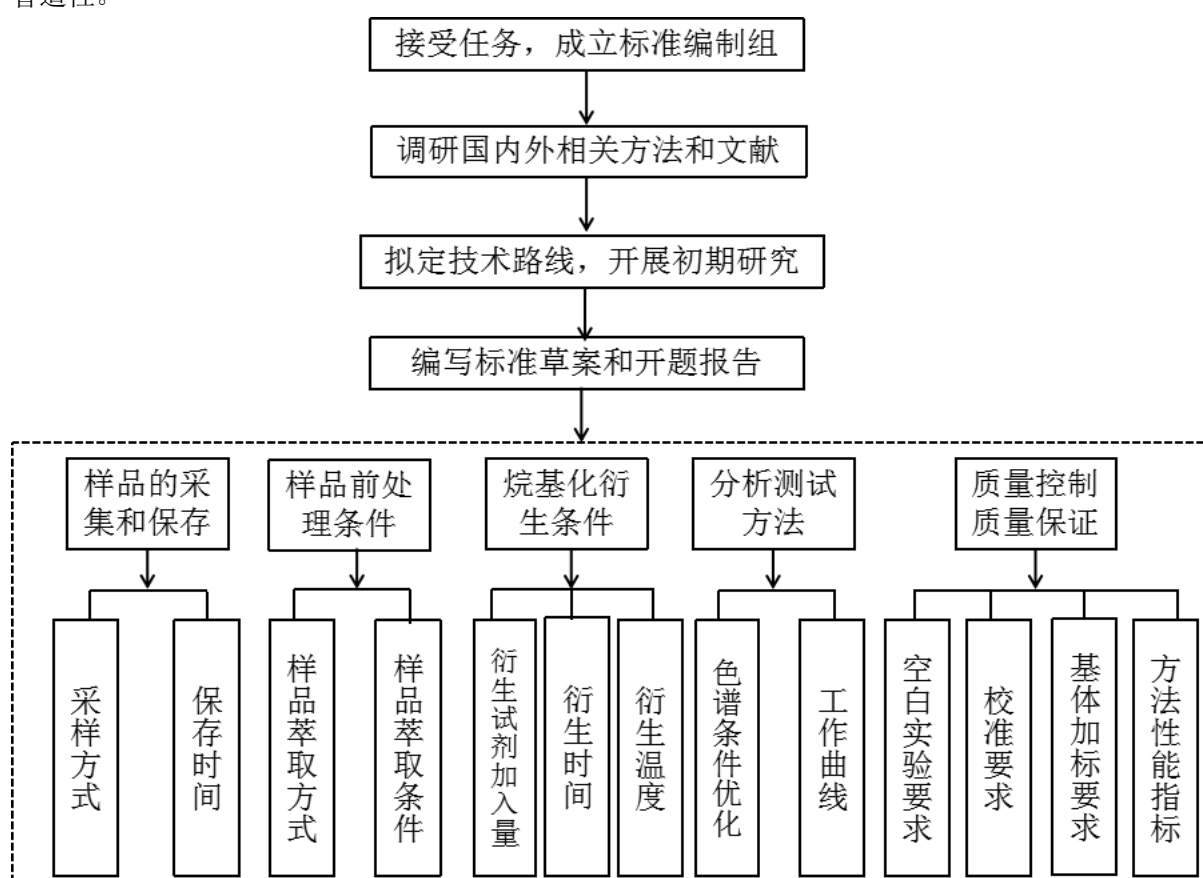


图 4-1 标准制订技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本标准适用于环境空气颗粒物来源解析工作颗粒物中左旋葡聚糖、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》（GB16297-1996）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排放限值规定, 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及来源情况。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

颗粒物样品中的左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖, 经超声波提取或加压流体萃取, 对萃取液进行浓缩后, 用甲基硅烷化试剂处理, 生成的甲基硅烷化聚糖衍生物用气相色谱-质谱法分离、检测, 根据保留时间和特征离子定性, 内标法定量。

## 5.3 试剂和材料

5.3.1 甲醇 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 农残级。

5.3.2 二氯甲烷 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 农残级。

5.3.3 二氯甲烷/甲醇混合溶液:  $\varphi=80\%$ 。

用二氯甲烷和甲醇按 4:1 的体积比混合。

5.3.4 左旋葡聚糖:  $w(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \geq 99\%$ 。 , CAS 号 498-07-7。

5.3.5 甘露聚糖:  $w(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \geq 99\%$  , CAS 号 14168-65-1。

5.3.6 半乳聚糖:  $w(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \geq 97\%$  , CAS 号 644-76-8。

5.3.7 左旋葡聚糖- $^{13}\text{C}_6$ :  $w(^{13}\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \geq 98\%$  , CAS 号 1375293-81-4。

5.3.8 甲基硅烷化试剂: ( $\text{BSTFA}+1\%\text{TMCS}$ )  $\varphi=99\%$ 。

$N,O$ -双(三甲基硅烷基)-三氟乙酰胺+1%氯化三甲基硅烷。可直接购买有证标准溶液, 有证标准溶液按照说明书要求保存。

注: 亦可单独购买  $N,O$ -双(三甲基硅烷基)-三氟乙酰胺和氯化三甲基硅烷, 将二者以 99:1 ( $V:V$ ) 的比例混合配制成甲基硅烷化试剂, 临用现配。

5.3.9 左旋葡聚糖标准储备液:  $\rho(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取左旋葡聚糖 0.10 g (精确到 0.1 mg), 用甲醇溶解后稀释定容至 100 ml 转移至试剂瓶, 4°C 以下冷藏保存, 6 个月内使用。亦可购买市售有证标准溶液, 参照产品说明书保存。

5.3.10 甘露聚糖标准储备液:  $\rho(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取甘露聚糖 0.10 g (精确到 0.1 mg), 用甲醇溶解后稀释定容至 100 ml 转移至试剂瓶, 4°C 以下冷藏保存, 6 个月内使用。亦可购买市售有证标准溶液, 参照产品说明书保存。

5.3.11 半乳聚糖标准储备液:  $\rho(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取半乳聚糖 0.10 g (精确到 0.1 mg), 用甲醇溶解后稀释定容至 100 ml 转移至试剂瓶, 4°C 以下冷藏保存, 6 个月内使用。亦可购买市售有证标准溶液, 参照产品说明书保存。

5.3.12 标准使用液:  $\rho \approx 100 \text{ mg/L}$ 。

分别准确移取适量左旋葡聚糖标准储备液、甘露聚糖标准储备液、半乳聚糖标准储备液，移入装有少量二氯甲烷的 100 ml 容量瓶中，用二氯甲烷定容至标线，混匀，其中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖浓度均为 100 mg/L，转移至试剂瓶，4℃以下冷藏、避光和密封保存，3 个月内使用。

5.3.13 内标标准储备液： $\rho \approx 1000$  mg/L。

准确称取左旋葡聚糖- $^{13}\text{C}_6$  0.10 g（精确到 0.1 mg），用甲醇溶解后稀释定容至 100 ml 转移至试剂瓶，4℃以下冷藏保存。亦可购买市售有证标准溶液，参照产品说明书保存。

5.3.14 内标标准使用液： $\rho \approx 100$  mg/L。

准确移取适量（约 1.0 ml）内标标准储备液，移入装有少量二氯甲烷的 10 ml 容量瓶中，用二氯甲烷定容至标线，混匀，其中左旋葡聚糖- $^{13}\text{C}_6$  浓度为 100 mg/L，转移至试剂瓶，4℃以下冷藏、避光和密封保存。

5.3.15 十氟三苯基膦（DFTPP）溶液， $\rho$ （DFTPP）=0.05 mg/L。

可直接购买市售有证标准溶液，或自行配制。自行配制标准溶液在-18℃下冷冻保存。

5.3.16 石英纤维滤膜：使用前需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。每次实验应使用同批次滤膜，并经同批次灼烧处理。

5.3.17 玻璃微纤维滤膜：使用前需铝箔包好置于马弗炉中 500℃灼烧 4 h，以去除有机物。滤膜直径可根据过滤容器规格选取。

5.3.18 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.3.19 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

## 5.4 仪器和设备

5.4.1 颗粒物采样器：切割头可切换，能实现环境空气颗粒物来源解析中涉及的颗粒物采集，性能和技术指标应符合 HJ 93、HJ/T 374 和《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》等规定。

5.4.2 气相色谱-质谱仪：具有毛细管柱和分流/不分流进样口，可程序升温，质谱配有电子轰击离子（EI）源。

5.4.3 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m（长） $\times$ 250  $\mu\text{m}$ （内径） $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ （膜厚），固定相为 5% 苯基甲基聚硅氧烷，或其它等效的色谱柱。

5.4.4 浓缩装置：氮吹仪等其他性能相当的浓缩装置。

5.4.5 微量注射器或移液器：10  $\mu\text{l}$ 、50  $\mu\text{l}$ 、100  $\mu\text{l}$ ，1.0 ml。

5.4.6 加压流体萃取装置。

5.4.7 超声波清洗器：频率 80 kHz~100 kHz。

5.4.8 真空冷冻干燥仪：空载真空度达 13 Pa 以下。

5.4.9 超声提取瓶：50 ml 具塞玻璃瓶。

5.4.10 烘箱。

5.4.11 滤膜盒：聚乙烯（PE）或聚苯乙烯（PS）等塑料材质。

5.4.12 一般实验室常用仪器设备。

## 5.5 样品

### 5.5.1 样品的采集与保存

环境空气颗粒物样品的采集按照 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。采样结束后，经滤膜采集的样品置于洁净滤膜盒或用锡纸包裹，避免折叠或挤压，-18℃冷冻保存，在 1 个月内完成测定。

### 5.5.2 试样的制备

#### 5.5.2.1 样品准备

颗粒物样品送回实验室后，需放于恒温恒湿箱（室）中平衡 24 h，经称重后进行样品提取，称量方法按照 HJ 618 执行，如果颗粒物样品中含水量过高，需要将颗粒物样品放入真空冷冻干燥仪中，干燥脱水后再进行样品提取。

#### 5.5.2.2 超声提取

以下条件实验均采用空白滤膜加标的方式来考察各条件实验的结果，加标方式为在空白滤膜上加入 1.0 ml 浓度为 10 mg/L 的混标溶液，使得各目标化合物的加标量为 10 µg。

##### A、提取溶剂的选择

根据左旋葡聚糖类化合物的理化性质，以及参考文献的报道情况，编制组确定了二氯甲烷、甲醇以及二者混合溶液作为提取溶剂。将加标后的空白滤膜，轻轻折叠之后放入提取瓶中，分别加入 20 ml 提取溶剂，超声 20 min，收集提取液，重复提取 2 次，浓缩衍生后用气相色谱-质谱分析，回收率结果见表 5-1。由表 5-1 可以看出，二氯甲烷单独提取的回收率最低，甲醇溶液、以及二氯甲烷和甲醇（体积比为 4:1）的混合溶液的提取效率相似，均可以达到 90% 以上。考虑到提取溶剂对浓缩效率的影响，最终选择二氯甲烷:甲醇=4:1 作为本标准的提取溶剂。

表 5-1 不同提取溶剂对目标化合物的平均提取效率（%）

提取溶剂	二氯甲烷	甲醇	二氯甲烷:甲醇=4:1
甘露聚糖	52.6	104	108
半乳聚糖	45.7	99.6	91.4
左旋葡聚糖	40.2	100	114

##### B、提取溶剂体积的选择

分别考察 10 ml、20 ml 和 30 ml 3 组不同体积的提取溶剂，对目标化合物的提取效率。将加标后的空白滤膜，轻轻折叠之后放入提取瓶中，分别加入不同体积二氯甲烷:甲醇（4:1）提取溶剂，超声 20 min，收集提取液，重复提取 2 次，浓缩衍生后用气相色谱-质谱分析，回收率结果见表 5-2。由表 5-2 可以看出，当提取溶剂的体积为 10 ml 时，目标化合物的回收率均低于 90%，当提取溶剂的体积为 20 ml 和 30 ml 时，目标化合物的回收率均在 98% 以上，为了节省溶剂使用，最终选择二氯甲烷:甲醇（4:1）的体积为 20 ml。

表 5-2 不同体积的提取溶剂对目标化合物的平均提取效率 (%)

溶剂体积/ml	10	20	30
甘露聚糖	82.6	100	108
半乳聚糖	85.7	98.6	98.4
左旋葡聚糖	80.2	98.0	114

### C、提取时间的选择

考察了 10 min、20 min 和 30 min 不同提取时间下目标化合物的提取效率。将加标后的空白滤膜，轻轻折叠之后放入提取瓶中，加入 20 ml 二氯甲烷:甲醇 (4:1) 提取溶剂，分别超声不同的时间，收集提取液，重复提取 2 次，浓缩衍生后用气相色谱-质谱分析，回收率结果见表 5-3。由表 5-3 可以看出，提取时间为 10 min 时，各目标化合物的回收率均低于 71%，提取时间为 20 min 和 30 min 时，目标化合物的回收率均接近 100%，说明提取 20 min 时，目标化合物已经可以被完全提取，本标准最终选择超声提取时间为 20 min。

表 5-3 不同提取时间对目标化合物的平均提取效率 (%)

提取时间/min	10	20	30
甘露聚糖	62.6	98.2	98.2
半乳聚糖	65.7	97.6	98.4
左旋葡聚糖	70.2	96.0	104

### D、提取次数的选择

提取次数可以提高目标化合物的提取效率，以保证在多次提取下目标化合物被完全提取。本标准考察了 1~3 次，不同提取次数对目标化合物的提取效率的影响。将加标后的空白滤膜，轻轻折叠之后放入提取瓶中，加入 20 ml 二氯甲烷:甲醇 (4:1) 提取溶剂，超声 20 min，收集提取液，重复提取多次，浓缩衍生后用气相色谱-质谱分析，回收率结果见表 5-4。由表 5-4 可以看出，提取 1 次时，各目标化合物的回收率均低于 74%，提取 2 次之后，各目标化合物的回收率高于 100%。因此本标准选择超声提取 2 次，以保证高浓度复杂样品的完全提取。

表 5-4 不同提取次数对目标化合物的平均提取效率 (%)

萃取次数	1	2	3
甘露聚糖	62.7	108	100
半乳聚糖	62.8	101	105
左旋葡聚糖	73.3	114	116

通过以上条件实验确定超声波提取的条件如下：将采集到目标化合物的环境空气或废气颗粒物样品滤膜轻轻折叠，滤膜面朝里，放入提取瓶中，加入 20 ml 二氯甲烷和甲醇 (4:1) 提取溶剂，超声 20 min，收集提取液，重复提取 2 次，合并所有提取液，待浓缩。

注：如果提取液中有明显的悬浮颗粒物，需用玻璃微纤维滤膜过滤。

### 5.5.2.3 加压流体萃取

以下条件实验均采用空白滤膜加标的方式来考察各条件实验的结果，加标方式为在空白滤膜上加入 1.0 ml 浓度为 10.0 mg/L 的混标溶液，使得各目标化合物的加标量为 10 µg。

影响加压流体萃取效率的因素很多，最主要的有提取溶剂、提取温度和循环次数，分别对此 3 个影响因素作条件实验。

#### A、提取溶剂的选择

根据左旋葡聚糖类化合物的理化性质，参考文献的报道情况以及实验室现有条件，初步确定分别以正己烷、丙酮、二氯甲烷、甲醇作为提取溶剂，考察不同提取溶剂对于目标化合物的提取效率。将加标后的空白滤膜，轻轻折叠之后放入萃取釜中，选用不同的提取溶剂进行提取，提取温度为 120℃，提取压力 1500 psi，循环 2 次，收集提取液，浓缩衍生后用气相色谱-质谱分析，结果见表 5-5。由表 5-5 可以看出，二氯甲烷与甲醇体积比为 4:1 时，目标化合物的回收率最高，本标准选择提取溶剂为二氯甲烷:甲醇（4:1）。

表 5-5 不同提取溶剂对目标化合物的平均提取效率（%）

萃取溶剂	正己烷:丙酮=3:1	二氯甲烷	二氯甲烷:甲醇=4:1
甘露聚糖	50.6	72.5	98.6
半乳聚糖	54.6	75.6	97.5
左旋葡聚糖	56.7	78.6	96.8

#### B、提取温度的选择

选取 80℃~140℃ 4 组不同的提取温度来考察不同的提取温度对目标化合物回收率的影响。将加标后的空白滤膜，轻轻折叠之后放入萃取釜中，用二氯甲烷:甲醇（4:1）提取溶剂，选择不同的提取温度提取目标化合物，提取压力 1500 psi，循环 2 次，收集提取液，浓缩衍生后用气相色谱-质谱分析，结果见表 5-6。由表 5-6 可以看出，提取温度在 120℃ 时，各目标化合物的回收率均达到 96% 以上，说明 120℃ 时，各目标化合物已被提取完全，本标准选择提取温度为 120℃。

表 5-6 不同提取温度对目标化合物的平均提取效率（%）

提取温度/℃	80	100	120	140
甘露聚糖	84.3	90.2	97.9	97.6
半乳聚糖	83.4	89.8	97.4	99.5
左旋葡聚糖	80.5	88.3	96.2	96.8

#### C、循环次数的选择

通过 3 组实验来考察循环次数对目标化合物回收率的影响。将加标后的空白滤膜，轻轻折叠之后放入萃取釜中，用二氯甲烷:甲醇（4:1）提取溶剂，提取温度 120℃，提取压力 1500 psi，循环多次，收集提取液，浓缩衍生后用气相色谱-质谱分析，结果见表 5-7。由表 5-7 可以看出，循环 2 次时各目标化合物的回收率均达到 98% 以上，说明循环 2 次各目标化合物



已被提取完全，本标准选择循环提取 2 次。

表 5-7 循环次数对目标化合物的平均提取效率 (%)

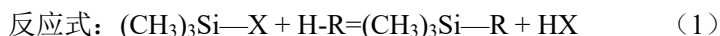
循环次数	1	2	3
甘露聚糖	75.0	100	99.9
半乳聚糖	76.9	99.8	97.6
左旋葡聚糖	71.5	98.3	97.8

综合以上，加压流体萃取的前处理条件为：将采集到目标化合物的环境空气或废气颗粒物样品滤膜轻轻折叠，滤膜面朝里，放入萃取釜中，进行加压流体萃取，加压流体萃取条件如下：提取温度：120℃；压力：1500 psi (1psi≈6.89475×10<sup>3</sup> Pa)；提取溶剂：二氯甲烷：甲醇 (4:1)；循环次数：2 次，收集提取液，待浓缩

#### 5.5.2.4 甲基硅烷化衍生反应

左旋葡聚糖类化合物挥发性小，难以通过非极性色谱柱分离，或者分离效果较差。因此，不能通过直接进样的方法对其进行定量分析，而需要通过对目标化合物衍生化来改善化合物的极性，从而提高分离效果。

衍生化即是通过一定的化学反应将样品中这些难于进行分析检测的化合物中的极性基团用非极性基团来替代，通过对转化后的化合物进行分析，以达到对目标化合物定性定量分析的效果。衍生化技术可以提高目标化合物的挥发性，改善色谱分离效果，并且提高检测灵敏度以及缩短分析时间。甲基硅烷衍生化即通过三甲基硅烷化试剂与含活性氢的基团(如醇、酚、酸、胺和硫醇等)的一步反应即可达到。由于甲基硅烷化试剂几乎能够使所有极性基团衍生化，并且方法简单易行，得到了最普遍的应用，因此本标准采用硅烷衍生化方法，即利用 99%的 N,O-双-(三甲基硅烷基)-三氟乙酰胺(BSTFA)和 1%的氯化三甲基硅烷(TMCS)衍生化试剂(图 5-1)，在加热的条件下将[—OH]中的活性氢取代为三甲基硅烷基(见反应式 1)。活性氢被硅烷基取代后降低了化合物的极性，减少了氢键束缚。因此所形成的硅烷化衍生物更容易挥发。同时，由于含活性氢的反应位点数目减少，化合物的稳定性也得以加强。硅烷化化合物极性减弱，被测能力增强，热稳定性提高。



由于水和甲基硅烷衍生化试剂极易发生反应，即使微量的水也能分解衍生化产物，因此，衍生化反应严格要求在无水条件下进行。且在衍生化前，需要将样品在柔和高纯氮气(N<sub>2</sub>)下吹至尽干，以去除样品中甲醇溶剂对衍生化反应的影响。本实验中甲基硅烷化反应在密闭反应瓶中进行。此外，衍生化反应对反应温度和时间也有一定的要求，需要通过条件实验来确定。

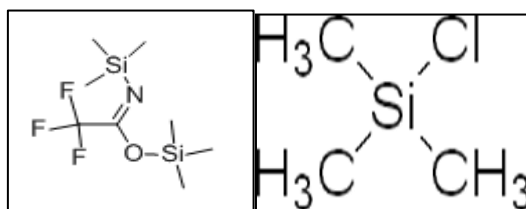


图 5-1 N,O-双-(三甲基硅烷基)-三氟乙酰胺和氯化三甲基硅烷

甲基硅烷化试剂的加入量、反应温度和反应时间是影响衍生化反应速度和反应效率的三个重要参数,采用加标回收试验,分别考察3个参数对目标化合物回收率的影响。加标方式为在空白滤膜上加入1.0 ml浓度为10.0 mg/L的混标溶液,使得各目标化合物的加标量为10 µg。

#### A、衍生试剂加入量

考察分别加入30.0 µl、50.0 µl、80.0 µl、100 µl和150 µl五种不同体积的甲基硅烷化试剂,对目标化合物回收率的影响。取适量提取液,加入10 µl内标标准使用液,用氮气吹干,分别加入不同体积甲基硅烷化试剂,密封,在(70±2) °C的烘箱中反应60 min,取出冷却至室温后,加入适量二氯甲烷准确定容至1.0 ml,用气相色谱-质谱分析,结果见表5-8。由表5-8可知,衍生化试剂加入量为100 µl时,各目标化合物的回收率均大于100%,说明目标化合物已被衍生完全。本标准选择衍生化试剂的加入量为100 µl。

表 5-8 衍生化试剂加入量对目标化合物的回收率影响 (%)

衍生体积/µl	30	50	80	100	150
甘露聚糖	38.0	48.4	59.1	109	110
半乳聚糖	75.1	77.5	87.3	104	99.0
左旋葡聚糖	63.6	71.1	79.9	111	116

#### B、衍生温度的选择

考察40 °C、50 °C、60 °C、70 °C和80 °C五个不同反应温度下,各目标化合物回收率的变化。取适量萃取液,加入10 µl内标标准使用液,用氮气吹干,加入100 µl甲基硅烷化试剂,密封,在不同温度下反应60 min,取出冷却至室温后,加入适量二氯甲烷准确定容至1.0 ml,用气相色谱-质谱分析,结果见表5-9。由表5-9可知,衍生温度为70 °C时,各目标化合物的回收率均达到97%以上,本标准选择衍生温度为70 °C。

表 5-9 衍生温度对目标化合物回收率的影响 (%)

衍生温度/°C	40	50	60	70	80
甘露聚糖	69	86	90	97.9	98
半乳聚糖	66	87	95	101	99
左旋葡聚糖	66	89	91	109	104

#### C、衍生时间的选择

考察50 min、60 min和70 min3组不同的反应时间对各目标化合物回收率的影响。取适量萃取液,加入10 µl内标标准使用液,用氮气吹干,加入100 µl甲基硅烷化试剂,密封,在(70±2) °C的烘箱中反应不同时间,取出冷却至室温后,加入适量二氯甲烷准确定容至1.0 ml,用气相色谱-质谱分析,结果见表5-10。

表 5-10 衍生时间对目标化合物回收率的影响 (%)

衍生时间/min	50	60	70
甘露聚糖	82.3	94.6	96.4
半乳聚糖	89.6	98.1	98.4
左旋葡聚糖	86.3	97.1	97.9

注：如果空气湿度比较大，取用甲基硅烷化试剂时，需迅速操作，避免将甲基硅烷化试剂长时间暴露于空气中。

#### D、衍生产物的稳定性

由于甲基硅烷化反应是可逆反应，即使少量的水也能分解甲基硅烷化衍生产物，因此，衍生化反应严格要求在无水条件下进行，而且衍生产物也需要在无水的条件下保存，但是空气中的水分会进入到样品瓶中，从而破坏衍生产品。编制组对衍生产物的稳定性做了一组条件实验，来考察衍生产物的稳定性。将衍生产物放置 12 h 和 24 h 后分别测定各目标化合物的含量，得到实验结果如表 5-11。

表 5-11 衍生产物稳定性试验 (mg/L)

衍生产物放置时间/h	衍生结束	12	24
甘露聚糖	0.67	0.60	0.26
半乳聚糖	0.56	0.50	0.26
左旋葡聚糖	12.42	12.21	7.73

由表 5-11 的实验结果能够看出，衍生产物浓度在 12 h 内有下降的趋势，24 h 时下降趋势明显，说明衍生产物已经被分解，三种目标化合物的分解率率分别为 61%、54%和 38%，编制组建议衍生产物需在 12 h 内尽快分析。

根据标准送审稿审议会中专家意见，验证衍生产物经过氮吹后定容上机以及不经过氮吹直接定容上机，这两种处理方式对目标化合物的浓度影响。编制组采用空白加标的方式，来验证上述两种方式对目标化合物的浓度影响情况。

分别往空白滤膜上加入适量混合标准溶液，使得各目标化合物的加入量分别为 0.10 mg/L 和 5.00 mg/L，轻轻折叠之后放入萃取釜中，用二氯甲烷:甲醇 (4:1) 提取溶剂，提取温度 120℃，提取压力 1500 psi，循环 2 次，收集提取液，加入 10 μl 内标标准使用液，用氮气吹干，加入 100 μl 甲基硅烷化试剂，密封，在 (70±2) °C 的烘箱反应 60 min，取出冷却至室温后，分别在经氮气吹干及不经氮气吹干的进样小瓶中，加入适量二氯甲烷准确定容至 1.0 ml，用气相色谱-质谱分析，得到的结果如表 5-12。

表 5-12 衍生产物经氮吹和不经氮吹步骤目标化合物的浓度变化 (mg/L)

化合物	加标浓度	氮吹	不氮吹
甘露聚糖	0.10	0.086	0.084
	5.00	4.65	4.76

化合物	加标浓度	氮吹	不氮吹
半乳聚糖	0.10	0.079	0.082
	5.00	4.95	4.92
左旋葡聚糖	0.10	0.086	0.081
	5.00	4.86	4.90

由表5-12的实验结果可以看出，衍生反应结束后，经氮吹和不经氮吹的过程，对目标化合物的浓度影响不大，所以编制组建议衍生结束后，不需经过氮吹的过程，直接加入适量二氯甲烷定容。

通过上述条件实验的结果，最终确定甲基硅烷化衍生的条件为：取适量萃取液，加入10  $\mu\text{l}$ 内标标准使用液，用氮气吹干，迅速加入100  $\mu\text{l}$ 甲基硅烷化试剂，密封，在 $(70\pm 2)^\circ\text{C}$ 的烘箱中反应60 min，取出冷却至室温后，加入适量二氯甲烷准确定容至1.0 ml，12 h内分析。

## 5.6 分析步骤

### 5.6.1 仪器分析条件

气相色谱条件：进样量1.0  $\mu\text{l}$ ，不分流进样；进样口温度：280 $^\circ\text{C}$ ；流速：1.0 ml/min；色谱柱DB-5MS（30 m $\times$ 250  $\mu\text{m}\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ）；程序升温：100 $^\circ\text{C}$ （2 min），以13  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 上升到300 $^\circ\text{C}$ 保持3 min；

质谱条件：离子源温度：230 $^\circ\text{C}$ ；四级杆温度：150 $^\circ\text{C}$ ；全扫描（SCAN）和选择离子扫描（SIM）；电压：70 eV；溶剂延迟：4.5 min，传输线温度：280 $^\circ\text{C}$ ，扫描范围：50~500 amu。各目标化合物离子参数见表5-13。

表 5-13 目标化合物衍生物及内标衍生物的定量和定性离子

化合物	定量离子	辅助离子
左旋葡聚糖	217	333、204
甘露聚糖	129	217、333
半乳聚糖	217	129、333
左旋葡聚糖-13C6 衍生物（内标物）	220	338、206

### 5.6.2 校准

#### 5.6.2.1 仪器性能检查

样品分析前，气相色谱-质谱系统需进行仪器性能检查。用微量注射器移取1.0  $\mu\text{l}$ 的十氟三苯基膦(DFTPP)溶液，通过气相色谱进样口直接进样，对仪器整个系统进行检查。DFTPP关键离子丰度应满足表5-14中规定，否则需对质谱仪的参数进行调整或清洗离子源。使用离子阱或其他类型质谱仪时，DFTPP关键离子丰度标准可参照仪器制造商的说明执行。

表 5-14 DFTPP 调谐关键离子及离子丰度标准

质荷比 (m/z)	丰度标准	质荷比 (m/z)	丰度标准
51	基峰的 30%~60%	199	质量 198 的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%

质荷比 (m/z)	丰度标准	质荷比 (m/z)	丰度标准
70	小于 69 峰的 2%	365	大于 198 峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于 198 峰的 1%	442	基峰或大于 198 峰的 40%
198	基峰, 丰度 100%	443	442 的 17%~23%

### 5.6.2.2 标准系列的配制

分别准确移取0.02 ml、0.10 ml、0.50 ml、1.00 ml、5.00 ml、10.0 ml混合标准使用液，置于一组10 ml容量瓶中，用二氯甲烷定容至标线，混匀。三种糖的标准系列质量浓度见表5-15，可根据被测样品中目标化合物的预估浓度水平确定合适的标准系列浓度范围。

表 5-15 标准系列质量浓度的配制

单位: mg/L

化合物	1	2	3	4	5	6
左旋葡聚糖	0.20	1.00	5.00	10.0	50.0	100
甘露聚糖	0.20	1.00	5.00	10.0	50.0	100
半乳聚糖	0.20	1.00	5.00	10.0	50.0	100

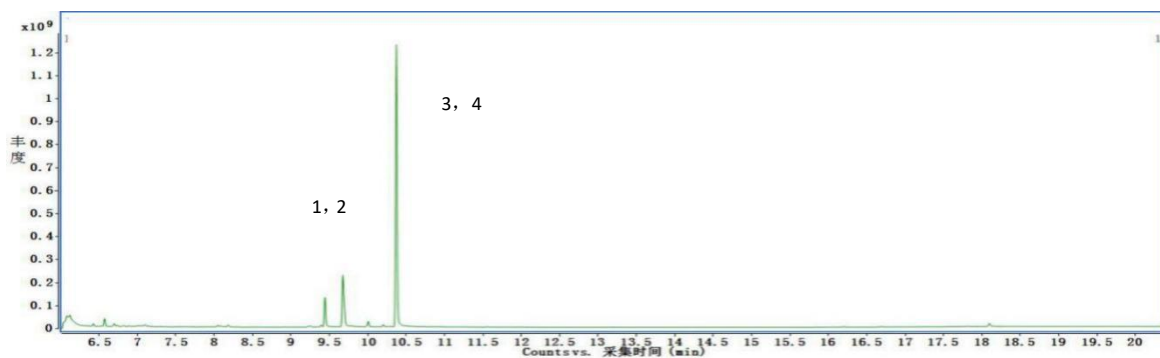
### 5.6.2.3 工作曲线的建立

分别准确移取100 μl上述标准系列溶液于2.0 ml进样小瓶中，加入10 μl内标标准使用液，甲基硅烷化衍生反应后，按照气相色谱-质谱仪参考条件，由低浓度到高浓度依次测定，得到浓度分别为0.02 mg/L、0.10 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L的工作曲线。以目标化合物浓度为横坐标，以目标化合物定量离子峰面积与内标化合物定量离子峰面积的比值乘以内标化合物浓度为纵坐标，建立内标法工作曲线。

表 5-16 左旋葡聚糖类衍生物工作曲线

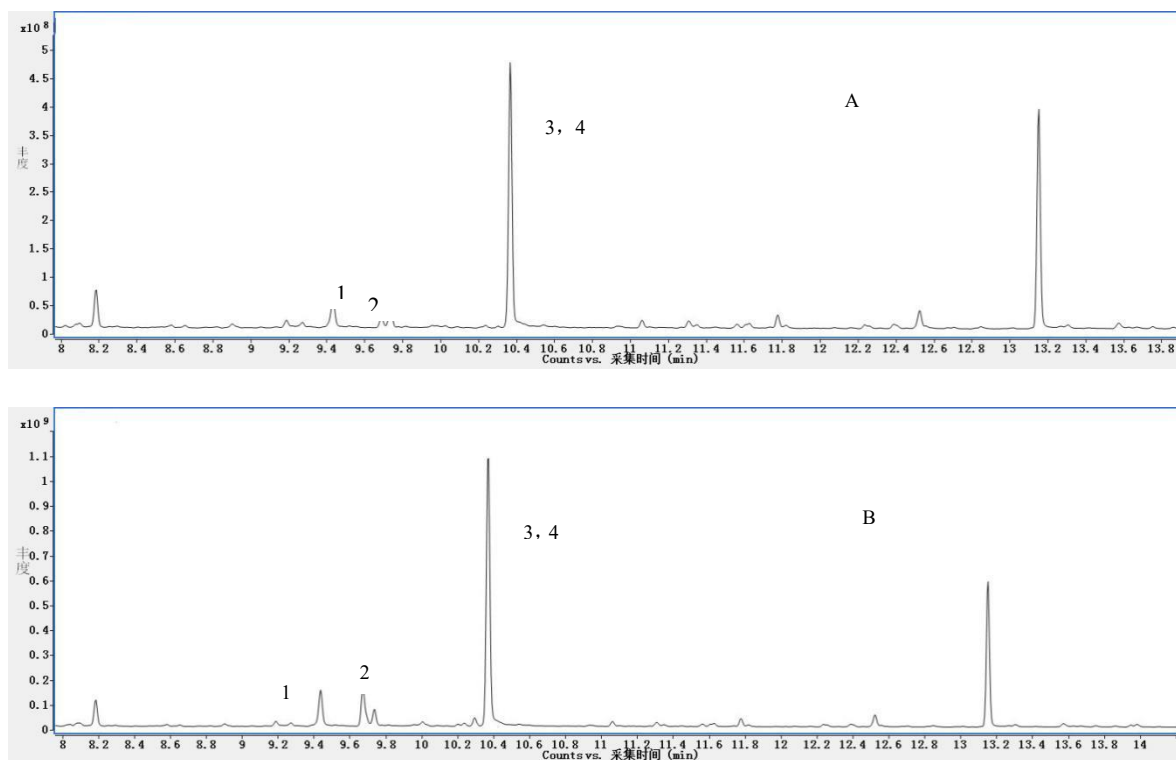
化合物	线性相关系数 r	斜率	截距
甘露聚糖	0.997	0.055949	0
半乳聚糖	0.995	0.316026	0.063
左旋葡聚糖	0.994	0.334968	0

由上述色谱条件得到的浓度为10.0 μg/ml的目标化合物在气相色谱-质谱仪上的标准样品色谱图、实际样品色谱图及左旋葡聚糖衍生物质谱图见图5-2、图5-3和图5-4，不同的仪器离子参数可能不同，请参照各仪器制造说明。



1——甘露聚糖衍生物；2——半乳聚糖衍生物；3——左旋葡聚糖衍生物；  
4——左旋葡聚糖-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>衍生物

图 5-2 标准样品目标化合物衍生物及内标衍生物总离子流图



1——甘露聚糖衍生物；2——半乳聚糖衍生物；3——左旋葡聚糖衍生物；  
4——左旋葡聚糖-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>衍生物

A——实际样品总离子流图 B——实际样品加标总离子流图

图 5-3 实际样品和实际样品加标目标化合物衍生物及内标衍生物总离子流图

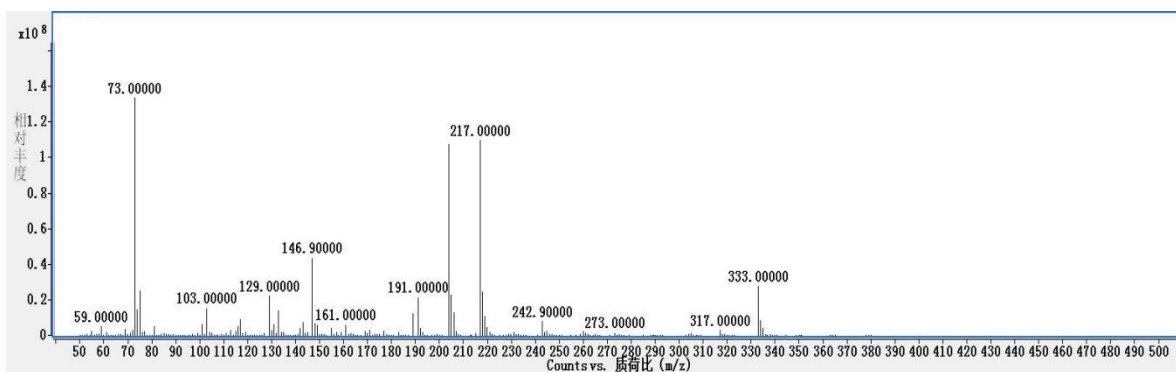


图 5-4 左旋葡聚糖衍生物质谱图

### 5.6.2.4 空白试验

在实验室中，取相同面积的同批次石英纤维滤膜，选用合适的前处理方法，制备成空白试样，经甲基硅烷化衍生反应后，按照与试样测定相同的仪器分析条件进行空白试样的测定。空白试样测定结果应低于检出限。

## 5.7 结果计算

### 5.7.1 定性分析

通过样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比等信息比较，对目标化合物进行定性。应多次分析标准溶液得到的目标化合物的保留时间均值，以平均保留时间 $\pm 3$ 倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标化合物的保留时间应在其范围内。

样品中目标化合物的定性离子相对于定量离子的相对丰度与最近获得的标准样品的相对丰度比较，其相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

### 5.7.2 定量分析

#### 5.7.2.1 平均相对响应因子 ( $\overline{RRF}$ ) 的计算

##### 5.7.2.1.1 目标化合物的相对响应因子 $RRF_i$

工作曲线系列第  $i$  点中目标化合物的相对响应因子 ( $RRF_i$ )，按照式 (1) 计算

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中： $RRF_i$ ——标准系列中第  $i$  点目标化合物的相对响应因子；

$A_i$ ——标准系列中第  $i$  点目标化合物定量离子的响应值；

$A_{ISi}$ ——标准系列中第  $i$  点内标定量离子的响应值；

$\rho_i$ ——标准系列中第  $i$  点目标化合物的质量浓度，mg/L；

$\rho_{ISi}$ ——标准系列中内标物的质量浓度，mg/L。

##### 5.7.2.1.2 目标化合物的平均相对响应因子 ( $\overline{RRF}$ )

工作曲线中目标化合物的平均相对响应因子  $\overline{RRF}$ ，按照式 (2) 计算

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中： $\overline{RRF}$ ——工作曲线中目标化合物的平均相对响应因子；

$RRF_i$ ——工作曲线系列中第  $i$  点目标化合物的相对响应因子；

$n$ ——工作曲线系列点数。

### 5.7.2.2 试样中目标化合物浓度的计算

#### 5.7.2.2.1 工作曲线法：

当目标化合物采用工作曲线进行校准时，试样中目标化合物浓度  $\rho$  (mg/L) 通过工作曲线得到。

#### 5.7.2.2.2 平均响应因子法：

当目标化合物采用平均响应因子法进行校准时，试样中目标化合物浓度  $\rho$  (mg/L) 按式 (3) 进行计算

$$\rho = \frac{A_x \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \quad (3)$$

式中： $\rho$ ——试样中目标化合物的浓度，mg/L；

$A_x$ ——试样中目标化合物定量离子的峰面积；

$A_{IS}$ ——试样中内标化合物定量离子的峰面积；

$\rho_{IS}$ ——试样中内标的浓度，mg/L；

$\overline{RRF}$ ——工作曲线中目标化合物的平均相对响应因子。

### 5.7.2.3 样品中目标化合物浓度的计算

颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的质量浓度  $\rho$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 按照公式 (4) 进行计算。

$$\rho = \frac{A_2 \times \rho_1 \times V_1}{A_1 \times V_2} \quad (4)$$

式中： $\rho$ ——环境空气和废气颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的含量， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\rho_1$ ——根据工作曲线法或平均响应因子法计算得到试样中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的质量浓度，mg/L；

$V_1$ ——试样定容体积，ml；

$V_2$ ——根据相关质量标准或排放标准采用相应状态下的采样体积， $\text{m}^3$ ；

$A_1$ ——滤膜面积， $\text{cm}^2$ ；

$A_2$ ——前处理时截取的样品滤膜面积， $\text{cm}^2$ 。

颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的含量按照公式 (5) 计算。

$$W_i = \frac{\rho_i \times V}{m} \times D \quad (5)$$

式中： $w_i$ ——污染源颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的含量， $\mu\text{g}/\text{g}$ ；

$\rho_i$ ——试样中左旋葡聚糖、甘露聚糖或半乳聚糖的质量浓度，mg/L；

$V$ ——提取液体积，ml；

$m$ ——称取颗粒物样品的质量，g；

$D$ ——试样稀释倍数。

### 5.7.3 结果表示



测定结果小数点后位数与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

## 5.8 质量保证和质量控制

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

5.8.2 工作曲线至少需 5 个浓度系列（不含零浓度点），工作曲线中目标化合物的相对响应因子的相对标准偏差应≤30%，或者工作曲线相关系数≥0.990，否则应查找原因或重新建立工作曲线。每批次样品（≤20 个/批）需重新绘制工作曲线。

5.8.3 每 20 个或每批次（≤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≤25%。

注：可在同一张样品滤膜上选取面积相同的 2 块颗粒物分布均匀样品做平行样。

5.8.4 每 20 个或每批次（≤20 个/批）样品应至少做一个加标回收测定，其中加标回收率为 50%~130%。

5.8.5 样品中内标化合物的保留时间与当天校准或最近绘制的标准曲线中内标化合物保留时间偏差应不超过 0.5 min，定量离子峰面积变化应在 50%~150%之间。

## 5.9 主要指标实验室分析结果

### 5.9.1 方法检出限

检出限确定方法参照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定，连续分析 7 个空白石英滤膜加标样品，在空白滤膜上加入 1.0 ml 浓度为 5.0 μg/L 的标准溶液，经萃取富集、浓缩，甲基硅烷化衍生和上机分析后，7 次测定结果的标准偏差与 99% 置信水平的 t 值之积为检出限，本标准的测定下限规定为 4 倍检出限。当采样体积为 24 m<sup>3</sup>，定容体积为 1.0 ml，进样量为 1.0 μl 时，方法检出限为 0.0002 μg/m<sup>3</sup>~0.0004 μg/m<sup>3</sup>，测定下限为 0.0008 μg/m<sup>3</sup>~0.0016 μg/m<sup>3</sup>，具体见表 5-17、表 5-18。

表 5-17 方法检出限及测定下限（超声波提取）

组分名称	测定结果/μg							平均值 $\bar{x}_i$ /μg	标准偏差 $S_i$ /μg	t 值	方法检出限 /μg/m <sup>3</sup>	测定下限 /μg/m <sup>3</sup>
	1	2	3	4	5	6	7					
左旋葡聚糖	0.003	0.005	0.005	0.003	0.002	0.003	0.004	0.004	0.001	3.143	0.0002	0.0008
甘露聚糖	0.003	0.005	0.006	0.003	0.008	0.007	0.009	0.006	0.002	3.143	0.0004	0.0016
半乳聚糖	0.009	0.002	0.004	0.006	0.004	0.002	0.006	0.005	0.002	3.143	0.0004	0.0016

表 5-18 方法检出限及测定下限（加压流体萃取）

组分名称	测定结果/μg							平均值 $\bar{x}_i$ /μg	标准偏差 $S_i$ /μg	t 值	方法检出限 /μg/m <sup>3</sup>	测定下限 /μg/m <sup>3</sup>
	1	2	3	4	5	6	7					
左旋葡聚糖	0.003	0.004	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.00026	3.143	0.00005	0.0002
甘露聚糖	0.004	0.004	0.005	0.005	0.005	0.003	0.005	0.004	0.00068	3.143	0.0002	0.0008
半乳聚糖	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.00042	3.143	0.00009	0.00036

### 5.9.2 精密度实验

选用空白滤膜进行低、高两个浓度的空白加标实验，添加标准混合溶液，使得各目标化合物的加入量分别为0.1 μg和10.0 μg，平行测定6组，计算结果的相对标准偏差。超声波提取方式的实验室内相对标准偏差为6.1%~9.6%和1.3%~3.5%，加压流体萃取方式的实验室内相对标准偏差为4.4%~9.9%和1.4%~5.2%，结果见表5-19、表5-20。

表 5-19 精密度实验汇总表（超声波提取）

组分名称	加标浓度 /μg	测定结果/μg						平均值 $\bar{X}_i$ /μg	相对标准 偏差/%
		1	2	3	4	5	6		
左旋葡聚糖	0.1	0.08	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	6.1
	10.0	9.6	9.0	9.2	9.9	9.2	9.7	9.4	3.5
甘露聚糖	0.1	0.08	0.08	0.1	0.08	0.1	0.08	0.09	9.6
	10.0	9.3	9.2	9.3	9.6	9.2	9.6	9.4	1.7
半乳聚糖	0.1	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	0.1	0.09	6.9
	10.0	9.5	9.3	9.2	9.3	9.2	9.2	9.3	1.3

表 5-20 精密度实验汇总表（加压流体萃取）

组分名称	加标浓度 /μg	测定结果/μg						平均值 $\bar{X}_i$ /μg	相对标准 偏差/%
		1	2	3	4	5	6		
左旋葡聚糖	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.09	0.1	4.4
	10.0	10.0	9.7	10.0	9.8	10.0	9.8	9.9	1.4
甘露聚糖	0.1	0.1	0.12	0.09	0.1	0.12	0.11	0.1	9.9
	10.0	9.2	9.2	9.8	10.2	10.3	10.2	9.8	5.2
半乳聚糖	0.1	0.09	0.1	0.1	0.11	0.1	0.1	0.1	5.6
	10.0	10.4	9.4	9.4	10.0	10.1	9.4	9.8	4.6

### 5.9.3 正确度实验

选用空白滤膜进行低、高两个浓度的空白加标实验，添加标准混合溶液，使得各目标化合物的加入量分别为0.1 μg和10.0 μg，平行测定6组，经上机分析，超声波提取各目标化合物的回收率的范围分别为86.7%~90.0%和92.8%~94.3%；加压流体萃取各目标化合物的回收率分别为98.3%~107%和97.8%~98.8%。详见表5-21、表5-22。

表 5-21 正确度汇总表（超声波提取）

组分名称	加标浓度 /μg	测定结果/μg						平均值 $\bar{x}_i$ /μg	回收率 /%	相对标准 偏差/%
		1	2	3	4	5	6			
左旋葡聚糖	0.1	0.08	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	86.7	6.1
	10.0	9.6	9.0	9.2	9.9	9.2	9.7	9.43	94.3	3.5
甘露聚糖	0.1	0.08	0.08	0.1	0.08	0.1	0.08	0.09	86.7	9.6
	10.0	9.3	9.2	9.3	9.6	9.2	9.6	9.37	93.7	1.7
半乳聚糖	0.1	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	0.1	0.09	90.0	6.9
	10.0	9.5	9.3	9.2	9.3	9.2	9.2	9.28	92.8	1.3

表 5-22 正确度汇总表（加压流体萃取）

组分名称	加标浓度 /μg	测定结果/μg						平均值 $\bar{x}_i$ /μg	回收率 /%	相对标准 偏差/%
		1	2	3	4	5	6			
左旋葡聚糖	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.09	0.1	98.3	4.4
	10.0	10.0	9.7	10.0	9.8	10.0	9.8	9.9	98.8	1.4
甘露聚糖	0.1	0.1	0.12	0.09	0.1	0.12	0.11	0.1	107	9.9
	10.0	9.2	9.2	9.8	10.2	10.3	10.2	9.8	98.2	5.2
半乳聚糖	0.1	0.09	0.1	0.1	0.11	0.1	0.1	0.1	100	5.6
	10.0	10.4	9.4	9.4	10.0	10.1	9.4	9.8	97.8	4.6

#### 5.9.4 实际样品加标结果

选用北京市某站点采集的大气颗粒物PM<sub>10</sub>滤膜样品进行加标实验。样品经提取、浓缩、衍生后，经气相色谱质谱分析，得到实际样品中目标化合物的含量在0.20 μg~0.83 μg之间，相应的大气环境中的质量浓度在5.3×10<sup>-3</sup> μg/m<sup>3</sup>~31.8×10<sup>-3</sup> μg/m<sup>3</sup>之间。因此，选择实际样品中目标化合物的加入量为0.5 μg，在PM<sub>10</sub>滤膜上裁适当面积的实际样品，加入1.0 ml浓度为0.5 mg/L的混合标准溶液，平行分析6个加标样品，分别选用超声波和加压流体萃取两种方式提取目标化合物，经过浓缩衍生之后用气相色谱质谱分析。超声波提取各目标化合物的回收率在92.5%~112%之间，相对标准偏差在6.1%~9.9%之间，加压流体萃取各目标化合物的回收率在92.6%~103%之间，相对标准偏差在6.4%~10%之间，结果详见表5-23、表5-24。

表 5-23 实际样品回收率结果（超声波提取）

组分名称	样品	测定结果/μg						平均值 $\bar{x}_i$ /μg	加标量 /μg	回收率 /%	相对标准 偏差/%
		1	2	3	4	5	6				
左旋葡聚糖	0.83	1.37	1.38	1.30	1.31	1.20	1.20	1.29	0.5	92.5	6.1
甘露聚糖	0.40	0.83	0.74	0.83	0.94	0.77	0.83	0.82	0.5	83.7	8.4
半乳聚糖	0.20	0.72	0.88	0.74	0.68	0.71	0.80	0.76	0.5	112	9.9

表 5-24 实际样品回收率结果（加压流体萃取）

组分名称	测定结果 (μg)							平均值 $\bar{x}_i$ /μg	加标量 /μg	回收率 /%	相对标准 偏差/%
	样品	1	2	3	4	5	6				
左旋葡聚糖	0.83	1.31	1.40	1.23	1.17	1.29	1.36	1.29	0.5	92.6	6.4
甘露聚糖	0.40	0.90	0.94	1.01	1.01	0.83	0.83	0.92	0.5	103	9.0
半乳聚糖	0.20	0.75	0.79	0.71	0.68	0.60	0.64	0.69	0.5	99.5	10.0

### 5.9.5 生物质燃烧实际样品测定

准确称取某生物质燃烧样品灰6.20 g，用超声波提取的方式提取样品中的目标化合物，经浓缩氮吹后采用甲基硅烷化衍生反应，经气相色谱-质谱分析，得到各目标化合物的结果如表5-25，实际样品色谱图见图5-5。

表 5-25 某生物质燃烧样品灰测定结果 (μg/g)

化合物	甘露聚糖	半乳聚糖	左旋葡聚糖
测定结果	1.1	0.08	0.2

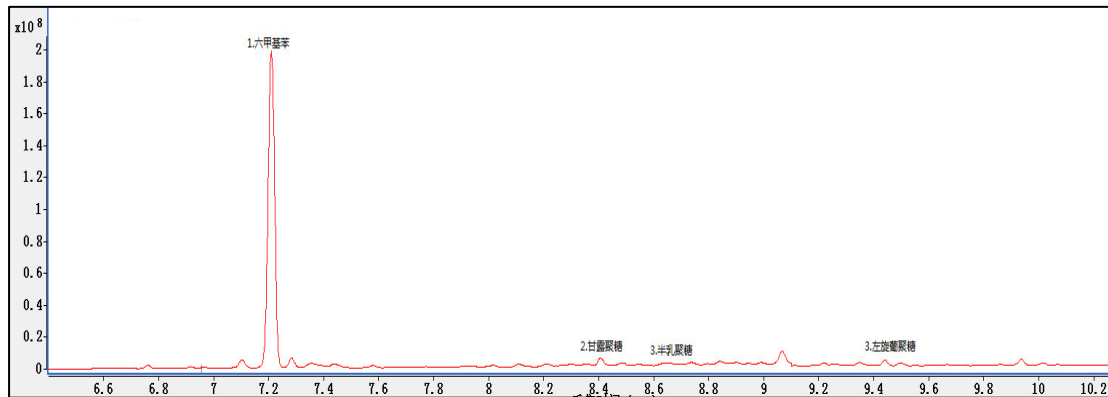


图 5-5 生物质燃烧样品灰色谱图

### 5.9.6 PM<sub>2.5</sub> 样品测定结果

分别选取不同PM<sub>2.5</sub>滤膜样品，采用加压流体萃取方法提取，浓缩衍生后，用气相色谱-质谱分析，得到各目标化合物的浓度如表5-26。

表 5-26 不同 PM<sub>2.5</sub> 滤膜样品中目标化合物浓度 (ng/m<sup>3</sup>)

化合物	1#	2#	3#	4#	5#
甘露聚糖	26.1	23.2	3.11	0.422	6.07
半乳聚糖	24.4	22.7	3.01	0.187	1.17
左旋葡聚糖	421	85.5	12.3	9.13	50.0

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 验证实验室和验证人员

本方法验证单位通过筛选确定,参与方法验证的实验室有北京市科学技术研究院资源环境研究所、国家地质实验测试中心、国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司、北京市门头沟区环境监测中心、北京市朝阳区生态环境监测中心、华测检测认证集团北京有限公司,以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验室经验,实验设备符合方法要求,在领域和水平上具有代表性。

#### 6.1.2 验证方案

结合环境空气和污染源颗粒物采样及分析特点,并结合标准制修订的基本要求,选择6家实验室进行方法验证,方法验证工作主要通过统一分发左旋葡聚糖等标准样品、采集颗粒物实际样品和统一发生物质燃烧样品,通过标准样品、空白样品、空白样品加标及实际样品加标的形式,分别对本方法的方法检出限、测定下限和方法正确度进行验证。

#### 6.1.3 检出限和测定下限

按照《环境监测分析方法标准修订技术导则》(HJ 168-2020)的要求,用目标化合物浓度相对较低的样品进行,或对该样品进行加标,加标后样品中目标物的浓度为预期方法检出限的2~5倍,按照给定分析方法的全过程进行处理和测定,共进行7次平行测定。

取同批次石英滤膜7个,加入100 μl浓度为0.20 mg/L的标准溶液(加标量为0.02 μg),经超声或加压流体萃取富集、浓缩,甲基硅烷化衍生后,上气相色谱质谱分析,取7次平行测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差,根据采样体积、样品重量、定容体积和浓度,按HJ 168中检出限计算公式计算颗粒物中左旋葡聚糖等的检出限。

#### 6.1.4 精密度

空白滤膜样品:将加标量为0.1 μg(500 μl浓度为0.20 mg/L的标准溶液)、1.0 μg(20 μl浓度为50.0 mg/L的标准溶液)和10.0 μg(200 μl浓度为50.0 mg/L的标准溶液)的空白滤膜晾干后,每组6个平行样品,按照试样测试过程进行测定,当采样体积为24 m<sup>3</sup>(实际计算时以实际采样体积计算),计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

总悬浮颗粒物样品:将加标量为0.1 μg(500 μl浓度为0.20 mg/L的标准溶液)和10.0 μg(200 μl浓度为50.0 mg/L的标准溶液)的总悬浮颗粒物样品滤膜晾干后,每组6个平行样品,按照试样测试过程进行测定,当采样体积为24 m<sup>3</sup>(实际计算时以实际采样体积计算),计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

生物质燃烧颗粒物样品:加标量为0.1 μg(500 μl浓度为0.20 mg/L的标准溶液)的生物质燃烧颗粒物样品,测定6个平行样品,按照试样测试过程进行测定,当取样量为0.2 g(实际计算时以实际取样量计算),计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

#### 6.1.5 正确度

(1) 相对误差:各验证实验室分别对标准溶液(验证单位提供:左旋葡聚糖标准溶液10.0 mg/L),进行6次平行测定,计算平均值、标准偏差、相对误差等参数。

(2) 加标回收率验证:

空白滤膜样品：将加标量为 0.1  $\mu\text{g}$ （500  $\mu\text{l}$  浓度为 0.20  $\text{mg/L}$  的标准溶液）、1.0  $\mu\text{g}$ （20  $\mu\text{l}$  浓度为 50.0  $\text{mg/L}$  的标准溶液）和 10.0  $\mu\text{g}$ （200  $\mu\text{l}$  浓度为 50.0  $\text{mg/L}$  的标准溶液）的空白滤膜晾干后，每组 6 个平行样品，按照试样测试过程进行测定，当采样体积为 24  $\text{m}^3$ （实际计算时以实际采样体积计算），计算不同浓度样品的平均值、相对误差及加标回收率等各项参数。

总悬浮颗粒物样品：将加标量为 0.1  $\mu\text{g}$ （500  $\mu\text{l}$  浓度为 0.20  $\text{mg/L}$  的标准溶液）和 10.0  $\mu\text{g}$ （200  $\mu\text{l}$  浓度为 50.0  $\text{mg/L}$  的标准溶液）的总悬浮颗粒物样品滤膜晾干后，每组 6 个平行样品，按照试样测试过程进行测定，当采样体积为 24  $\text{m}^3$ （实际计算时以实际采样体积计算），计算不同浓度样品的平均值、相对误差及加标回收率等各项参数。

生物质燃烧颗粒物样品：加标量为 0.1  $\mu\text{g}$ （500  $\mu\text{l}$  浓度为 0.20  $\text{mg/L}$  的标准溶液）的生物质燃烧颗粒物样品，测定 6 个平行样品，按照试样测试过程进行测定，当取样量为 0.2  $\text{g}$ （实际计算时以实际取样量计算），计算不同浓度样品的平均值、相对误差及加标回收率等各项参数。

## 6.2 方法验证过程及结论

### 6.2.1 方法验证过程

筛选有资质的方法验证单位，向验证单位提供方法验证作业指导书、标准草案、滤膜、总悬浮颗粒物样品、生物质燃烧样品、左旋葡聚糖标准溶液和验证报告格式。各验证单位按照方法草案准备实验用品，在规定时间内完成实验室分析，并编制方法验证报告、反馈验证过程中发现的问题。在验证过程中，标准编制组与各验证单位进行及时沟通，将方法原理、流程及注意事项进行了详细讲解，以方便参加验证的操作人员熟悉和掌握。同时，保证方法验证过程中所用试剂、材料、仪器设备和分析步骤符合标准要求。

### 6.2.2 方法验证结论

#### 6.2.2.1 检出限

当试样体积为 1.0  $\text{ml}$ ，进样量为 1.0  $\mu\text{l}$  时，采用选择离子扫描方式，左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的检出限分别为 0.02  $\mu\text{g}$ 、0.01  $\mu\text{g}$  和 0.007  $\mu\text{g}$ ，测定下限分别为 0.08  $\mu\text{g}$ 、0.04  $\mu\text{g}$  和 0.028  $\mu\text{g}$ ；当采样体积为 24  $\text{m}^3$ ，提取液浓缩定容体积为 1.0  $\text{ml}$ ，进样量为 1.0  $\mu\text{l}$  时，采用选择离子扫描方式，左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的检出限分别为 0.0008  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.0004  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 0.0004  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限分别为 0.0032  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.0016  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 0.0016  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；当颗粒物质量为 0.2  $\text{g}$ ，提取液浓缩定容体积为 1.0  $\text{ml}$ ，进样量为 1.0  $\mu\text{l}$  时，采用选择离子扫描方式，左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的方法检出限分别为 0.1  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、0.05  $\mu\text{g}/\text{g}$  和 0.04  $\mu\text{g}/\text{g}$ ，测定下限分别为 0.4  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、0.20  $\mu\text{g}/\text{g}$  和 0.16  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

#### 6.2.2.2 精密度

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 0.10  $\mu\text{g}$ 、1.00  $\mu\text{g}$  和 10.0  $\mu\text{g}$  的空白滤膜加标样品进行 6 次重复测定

超声提取左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差分别为 2.3%~13.8%、2.4%~3.2%、1.4%~5.1%；实验室间相对标准偏差分别为 12.8%、7.9%、11.1%；重复性限分别为 0.001  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.003  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 0.002  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.003  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；甘露聚糖

实验室内相对标准偏差分别为 3.3%~4.6%、2.9%~6.2%、1.5%~4.6%；实验室间相对标准偏差分别为 11.3%、2.0%、16.4%；重复性限分别为 0.001  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.006  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.03  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 0.002  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.006  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；半乳聚糖实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~6.1%、2.2%~5.5%、0.5%~3.0%；实验室间相对标准偏差分别为 11.1%、3.2%、11.2%；重复性限分别为 0.0005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.002  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 0.03  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

加压流体萃取左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差分别为 3.3%~7.1%、2.2%~3.5%、1.5%~9.7%；实验室间相对标准偏差分别为 18.3%、0.73%、17.5%；重复性限分别为 0.003  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.003  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 0.004  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.003  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；甘露聚糖实验室内相对标准偏差分别为 0.0%~10.0%、1.6%~4.8%、2.5%~5.8%；实验室间相对标准偏差分别为 17.8%、7.8%、16.8%；重复性限分别为 0.001  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 0.002  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；半乳聚糖实验室内相对标准偏差分别为 2.9%~7.1%、3.6%~5.5%、2.0%~8.9%；实验室间相对标准偏差分别为 18.8%、4.5%、11.1%；重复性限分别为 0.0005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.006  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.06  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 0.002  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.006  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

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 0.10  $\mu\text{g}$  和 10.0  $\mu\text{g}$  的统一**总悬浮颗粒物样品**进行 6 次重复测定。

超声提取左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差分别为 4.0%~17%、1.8%~10%；实验室间相对标准偏差分别为 13%、11%；甘露聚糖实验室内相对标准偏差分别为 2.5%~12%、1.8%~13%；实验室间相对标准偏差分别为 14%、8.1%；半乳聚糖实验室内相对标准偏差分别为 1.7%~10%、1.5%~14%；实验室间相对标准偏差分别为 3.6%、6.4%。

加压流体萃取左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差分别为 3.9%~13%、0.5%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 20%、13%；甘露聚糖实验室内相对标准偏差分别为 3.5%~11%、1.5%~7.6%；实验室间相对标准偏差分别为 17%、14%；半乳聚糖实验室内相对标准偏差分别为 1.0%~10%、1.0%~7.8%；实验室间相对标准偏差分别为 11%、15%。

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 1.00  $\mu\text{g}$  的统一**生物质燃烧颗粒物样品**进行 6 次重复测定。

超声提取左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差为 2.6%~5.2%；实验室间相对标准偏差为 11%；重复性限为 0.4  $\mu\text{g}/\text{g}$ ；再现性限为 0.4  $\mu\text{g}/\text{g}$ ；甘露聚糖实验室内相对标准偏差为 3.2%~6.6%；实验室间相对标准偏差为 3.1%；重复性限为 0.8  $\mu\text{g}/\text{g}$ ；再现性限为 0.8  $\mu\text{g}/\text{g}$ ；半乳聚糖实验室内相对标准偏差为 1.9%~4.8%；实验室间相对标准偏差为 3.0%；重复性限为 0.5  $\mu\text{g}/\text{g}$ ；再现性限为 0.5  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

加压流体萃取左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差为 2.9%~4.7%；实验室间相对标准偏差为 5.1%；重复性限为 0.4  $\mu\text{g}/\text{g}$ ；再现性限为 0.4  $\mu\text{g}/\text{g}$ ；甘露聚糖实验室内相对标准偏差为 2.7%~5.3%；实验室间相对标准偏差为 3.4%；重复性限为 0.6  $\mu\text{g}/\text{g}$ ；再现性限为 0.6  $\mu\text{g}/\text{g}$ ；半乳聚糖实验室内相对标准偏差为 2.2%~4.8%；实验室间相对标准偏差为 1.4%；重复性限为 0.6  $\mu\text{g}/\text{g}$ ；再现性限为 0.6  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

### 6.2.2.3 正确度

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 0.10  $\mu\text{g}$ 、1.00  $\mu\text{g}$  和 10.0  $\mu\text{g}$  的**空白滤膜加标样品**进行 6 次重复测定。

超声提取左旋葡聚糖实验室内加标回收率分别为 73.6%~105%、67.9%~88.7%、64.8%~110%，实验室间加标回收率最终值分别为 91.4% $\pm$ 20%、80.5% $\pm$ 13%、91.3% $\pm$ 37%；甘露聚糖实验室内加标回收率分别为 64.8%~116%、101%~119%、64.9%~105%，实验室间加标回收率最终值分别为 83.5% $\pm$ 33%、111 $\pm$ 4%、88.1% $\pm$ 30%；半乳聚糖实验室内加标回收率分别为 62.6%~109%、102%~120%、82.3%~106%，实验室间加标回收率最终值分别为 81.0% $\pm$ 30%、113 $\pm$ 7%、92.4% $\pm$ 16%。

加压流体萃取左旋葡聚糖实验室内加标回收率分别为 68.2%~108%、81.2%~89.9%、75.9%~117%，实验室间加标回收率最终值分别为 97.3% $\pm$ 27%、86.2% $\pm$ 1%、96.9% $\pm$ 32%；甘露聚糖实验室内加标回收率分别为 74.6%~110%、87.3%~119%、76.1%~115%，实验室间加标回收率最终值分别为 89.3% $\pm$ 29%、109% $\pm$ 17%、91.0% $\pm$ 29%；半乳聚糖实验室内加标回收率分别为 64.6%~105%、95.3%~120%、63.5%~107%，实验室间加标回收率最终值分别为 82.0% $\pm$ 30%、110% $\pm$ 10%、86.3% $\pm$ 33%。

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 0.10  $\mu\text{g}$ 、10.0  $\mu\text{g}$  的**非同一总悬浮颗粒物样品**进行 6 次重复测定。

超声提取左旋葡聚糖实验室内加标回收率分别为 73.5%~120%、64.3%~117%，实验室间加标回收率最终值分别为 105% $\pm$ 27%、101% $\pm$ 22%；甘露聚糖实验室内加标回收率分别为 72.4%~120%、81.0%~118%，实验室间加标回收率最终值分别为 101% $\pm$ 28%、104% $\pm$ 17%；半乳聚糖实验室内加标回收率分别为 89.5%~120%、78.0%~118%，实验室间加标回收率最终值分别为 110% $\pm$ 8%、105.0% $\pm$ 13%。

加压流体萃取左旋葡聚糖实验室内加标回收率分别为 65.8%~119%、62.4%~103%，实验室间加标回收率最终值分别为 86.2% $\pm$ 34%、72.4% $\pm$ 18%；甘露聚糖实验室内加标回收率分别为 67.3%~120%、66.9%~103%，实验室间加标回收率最终值分别为 95.9% $\pm$ 32%、85.5% $\pm$ 24%；半乳聚糖实验室内加标回收率分别为 81.7%~120%、70.3%~107%，实验室间加标回收率最终值分别为 104% $\pm$ 22%、88.4% $\pm$ 26%。

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 1.00  $\mu\text{g}$  的**生物质燃烧颗粒物样品**进行 6 次重复测定。

超声提取左旋葡聚糖实验室内加标回收率为 60.1%~82.4%，实验室间加标回收率最终值为 67.9% $\pm$ 15%；甘露聚糖实验室内加标回收率为 97.9%~120%，实验室间加标回收率最终值为 110% $\pm$ 7%；半乳聚糖实验室内加标回收率为 101%~118%，实验室间加标回收率最终值为 112% $\pm$ 7%。

加压流体萃取左旋葡聚糖实验室内加标回收率为 70.4%~88.7%，实验室间加标回收率最终值为 76.9% $\pm$ 8%；甘露聚糖实验室内加标回收率为 100%~119%，实验室间加标回收率最终值为 109% $\pm$ 7%；半乳聚糖实验室内加标回收率为 102%~119%，实验室间加标回收率最终值为 112% $\pm$ 3%。

方法验证数据具体见《方法验证报告》。

## 7 与开题报告的差异说明



原定标准的题目为《环境空气和废气 颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 衍生化/气相色谱-质谱法》，送审稿审议会中，经专家讨论，将标准的题目该为《环境空气颗粒物来源解析 颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 衍生化/气相色谱-质谱法（试行）》。2024年7月，为与现行发布的标准相匹配，修改题目为《环境空气 颗粒物来源解析 衍生化/气相色谱-质谱法测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖》。

## 8 标准征求意见稿技术审查情况

因《环境空气 颗粒物来源解析 衍生化/气相色谱-质谱法测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖》标准走绿色通道，未召开标准征求意见稿技术审查会。

## 9 标准实施建议

《环境空气 颗粒物来源解析 衍生化/气相色谱-质谱法测定颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖》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。

## 10 参考文献

- [1] Fabbri D, Torri C, Simoneit B R T, et al. Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene lignites. *Atmos Environ*, 2009, 43: 2286–2295.
- [2] Yan C, Zheng M, Sullivan A P, et al. Residential coal combustion as a source of levoglucosan in China. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 1665–1674.
- [3] Li Y, Fu T M, Yu J Z, et al. Impacts of chemical degradation on the global budget of atmospheric levoglucosan and its use as a biomass burning tracer. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 5525–5536.
- [4]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.
- [5]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.
- [6]Demirbas Ayhan. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Progress in Energy and Combustion Science* , 2005,31(2):171–192.
- [7]Andreae M.O., Biomass burning: its history, use, and distribution and its impact on environmental quality and global climate. In *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic and Biospheric Implications*. MIT Press, Cambridge, Mass,1991:3–21.
- Mediterranean city, Marseille. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011,11, 2039–2058
- [8] Bernd R.T. Simoneit.Biomass burning—a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*,2002,17:129–162.
- [9] Allen L.Robinson,R. Subramanian,Neil M. Donahue,Anna Bernardo-Bricker,Wolfgang F. Rogge,Source Apportionment of Molecular Markers and Organic Aerosol.3.Food Cooking

- Emissions. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(24): 7820-7827.
- [10] Glen R. Cass. Organic molecular tracers for particulate air pollution sources. *trends in analytical chemistry*, 1998, 17(6): 356-366
- [11] 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.
- [12] MA SheXia, WANG ZhenZhen, BI XinHui, SHENG GuoYing, FU JiaMo. Composition and source of saccharides in aerosols in Guangzhou, China. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54: 4500—4506.
- [13] 陶俊, 柴发合, 朱李华, 等, 2009年春季成都城区碳气溶胶污染特征及其来源初探, *环境科学学报*, 2011, 31(12): 2756-2761.
- [14] 梁林林, Guenter Engling, 段凤魁, 等, 北京市大气气溶胶中糖类化合物的组成及来源, *环境科学*, 2015, 36(11): 3936-3942.
- [15] Jing Chen, Kimitaka Kawamura, Cong-Qiang Liu, Pingqing Fu, Long-term observations of saccharides in remote marine aerosols from the western North Pacific: A comparison between 1990-1993 and 2006-2009 periods. *Atmospheric Environment* 67 (2013) :448-458.
- [16] J. C. Chow, J. G. Watson<sup>1</sup>, D. H. Lowenthal<sup>1</sup>, et al. Evaluation of organic markers for chemical mass balance source apportionment at the Fresno Supersite[J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2007, 7: 1741–1754.
- [17] I. El Haddad, N. Marchand<sup>1</sup>, H. Wortham, C. Piot, J.-L. Besombes, J. Cozic, C. Chauvel, A. Armengaud, D. Robin, and J.-L. Jaffrezo. Primary sources of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol in an industrial.
- [18] Zhang T, Liu X D, Dong S P, et al. Determination and Application of Organic Molecular Marker for Biomass Burning Particles[J]. *Rock & Mineral Analysis*, 2006, 25(2): 107-113.
- [19] B.R.T. Simoneit and V.O. Elias. Detecting Organic Tracers from Biomass Burning in the Atmosphere. *Marine Pollution Bulletin*. 2002, 10(42): 805-810.
- [20] B.R.T. Simoneit, J.J. Schauer, C.G. Nolte, D.R. Oros, V.O. Elias, M.P. Fraser, W.F. Rogge, G.R. Cass. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 33 (1999) .173-182.
- [21] Pavuluri C M, Kawamura K. Enhanced modern carbon and biogenic organic tracers in Northeast Asian aerosols during spring/summer[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2013, 118(5): 2362-2371.
- [22] 赵红帅, 刘保献, 赵起越, 常淼. 有机气溶胶中甾醇类有机示踪物化合物的测定, *现代科学仪器*, 2015, 2: 148-153.
- [23] 胡敏, 何玲燕, 黄晓峰, 等. 北京大气细粒子和超细粒子理化特征、来源及形成机制. 北京: 科学出版社, 2014: 121.
- [24] 何凌燕, 胡敏, 黄晓峰, 张远航. 北京大气气溶胶 PM<sub>2.5</sub> 中的有机示踪化合物, *环境科学学报*, 2005, 25(1): 23-29.
- [25] 张炆, 刘咸德, 董树屏, 祁辉, Hélène Cachier, Magda Claeys. 生物质燃烧颗粒物有机示踪化合物的测定和应用[J]. *岩矿测试*. 2006, 25(2): 107-113.

- [26] 朱先磊,张元勋,祝斌,等. 秸秆燃烧产生的颗粒物中有机示踪物的分析方法,环境化学,2006,25(1):96-100.
- [27]于国光,王铁冠,吴大鹏,等. 北京市大气气溶胶中含氧有机化合物的研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(8):29-32.
- [28]周家斌,钱佳,祁士华,等. 武汉春季大气  $PM_{10}$  浓度及有机组成变化特征[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(10):100-104.
- [29]Hsu C L, Cheng C Y, Lee C T, et al. Derivatization procedures and determination of levoglucosan and related monosaccharide anhydrides in atmospheric aerosols by gas chromatography-mass spectrometry.[J]. Talanta, 2007, 72(1):199-205.
- [30]Sang X F, Chan C Y, Engling G, et al. Levoglucosan enhancement in ambient aerosol during springtime transport events of biomass burning smoke to Southeast China[J]. Tellus, 2011, 63(1):129-139.
- [31]Yttri K E, Schnellekreiss J, Maenhaut W, et al. An intercomparison study of analytical methods used for quantification of levoglucosan in ambient aerosol filter samples[J]. Atmospheric Measurement Techniques Discussions, 2014, 7(7):125-147.
- [32]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[J].食品与发酵工业, 2008, 1(12):147-151.
- [33]齐炜红,刀谔,吕怡兵,等. 离子色谱快速测定大气颗粒物( $PM_{2.5}$ 、 $PM_{10}$ )中的三种脱水聚糖[J]. 环境化学, 2016, 35(12):2521-2527.
- [34]徐楠,王甜甜,李晓,等.北京冬季  $PM_{2.5}$  中有机气溶胶的化学特征和来源解析[J].环境科学,2021,5(42):2101-2109.
- [35]史芳天,罗彬,张巍,等.成都平原  $PM_{2.5}$  中碳质组分时空分布特征与来源[J].环境科学,2020,41(02):520-528.
- [36]Tang R Z,Wu Z P,Li X,et al.Primary and secondary organic aerosols in summer 2016 in Beijing[J].Atmospheric Chemistry and Physics,2018,18(6): 4055-4068.
- [37]薛凡利,牛红亚,武振晓,等.邯郸市  $PM_{2.5}$  中碳组分的污染特征及来源分析[J].中国环境科学,2020,40(5):1885-1894.
- [38]唐淑婷.济南市大气颗粒物中水溶性有机碳污染特征研究[D].山东大学,2020.
- [39]张剑飞,姜楠,段时光,等.郑州市  $PM_{2.5}$  化学组分的季节变化特征及来源解析[J].环境科学,2020,41(11),4813-4824.
- [40]孙有昌,姜楠,王申博,等.安阳市大气  $PM_{2.5}$  中水溶性离子季节特征及来源解析[J].环境科学,2020,41(1):75-81.
- [41]郭蒙蒙.郑州市 2018 年大气颗粒物  $PM_{2.5}$  的污染特征、来源解析及健康风险评估[D].郑州大学, 2020.
- [42]齐静文.郑州市高新区大气  $PM_{2.5}$  中典型有机物的污染特征及来源解析[D].郑州大学,2021.

附件一

# 方法验证报告

方法名称：环境空气 颗粒物来源解析 衍生化/气相色谱-质谱法  
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：北京市生态环境监测中心、中国环境监测总站

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所、国家地质实验测试中心、  
国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司、北京市门头沟区生态  
环境监测站、北京市朝阳区生态环境监测中心、华测检测认证集团北  
京有限公司

项目负责人及职称：赵红帅 高级工程师

通讯地址：北京市车公庄西路 14 号 电话：68717236

报告编写人及职称：赵红帅 高级工程师

报告日期：2024 年 6 月 08 日

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见附表 1-1-1 至附表 1-1-3。其中实验室编号 1 为北京市科学技术研究院资源环境研究所、编号 2 为国家地质实验测试中心、编号 3 为国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司、编号 4 为北京市门头沟区生态环境监测站、编号 5 为北京市朝阳区生态环境监测中心、编号 6 为华测检测认证集团北京有限公司。

表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	北京市科学技术研究院资源环境研究所	侯卓	女	34	工程师	环境工程	12
		王兴	男	40	高级工程师	环境工程	10
		史丽	女	40	正高级工程师	环境工程	15
2	国家地质实验测试中心	贾静	女	43	高工	环境科学	20
		朱帅	女	36	助研	分析化学	10
3	国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司	袁敏	女	35	中级工程师	环境工程	6
		朱丽青	女	31	实验员	材料化学	7
4	北京市门头沟区生态环境监测站	王志垚	男	38	高级工程师	环境监测	15
		张丹	男	38	工程师	化学	15
5	北京市朝阳区生态环境监测中心	尚继武	男	39	高级工程师	应用化学	12
		刘茜	女	42	高级工程师	环境科学	17
6	华测检测认证集团北京有限公司	李芳亚	女	33	中级工程师	应用化学	7
		姜保红	女	32	助理工程师	化学工程与工艺	7

表 1-1-2 使用仪器及设备情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
气质联用仪	7890B/5799A	CN15513098/US1553L426	良好	北京市科学技术研究院 资源环境研究所
数控超声微波清洗器	KH-500V 型	HCS8810	良好	
快速溶剂萃取仪	Thermo Dionex ASE350	18050495	良好	
平行蒸发浓缩仪	R-12	100179365	良好	
氮吹仪	HG-12A	HGG-17-094	良好	
气相色谱质谱	GCMSQP2010	C70464300475SA	良好	国家地质实验测试中心
氮吹仪	Auto Vap S8 Plus	AV1908N34188	良好	
超声仪	KH-500DV	HCS8287	良好	
加压流体萃取仪	HPSE-06S	C0010-20240228-001	良好	
气相色谱-质谱仪	7890B (G3440B)	US1845M009	良好	国检测试控股集团北京 京诚检测服务有限公司
三频数控超声波清洗器	KQ-700VDE	2021700957	良好	
全自动快速溶剂萃取仪	DIONEX ASE350	21055012	良好	
全自动智能平行浓缩仪	FlexiVap-24	C06240094	良好	
氮吹仪	EFAA-DC-24	56660038	良好	
静音超声波清洗器	KQ-800DM	20221105794	正常	北京市门头沟区生态环境 监测站
气相色谱质谱联用仪	8890/5977B	CN2232A042	正常	
气相色谱质谱联用仪	7890B/5977A	CN14073091/US1405L226	良好	北京市朝阳区生态环境 监测中心
全自动快速溶剂萃取仪	APLE-3500	9103241	良好	
全自动平行氮吹浓缩仪	APNE-12	JT2206036	良好	
超声波清洗器	KQ-250B	059451	良好	
气相色谱质谱联用仪	GCMS-QP2020 NX	021745701530SA	良好	华测检测认证集团北京 有限公司
超声波清洗机	KQ-800DE	2017908069	良好	
快速萃取仪	E-916	1000291353	良好	
防腐型 24 位氮吹仪 (含水浴锅)	EFAA-DC24-R1	K1350001	良好	
旋转蒸发仪	N-1300D-WB	61713163/61713164/ 61713165/61713166	良好	

表 1-1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	验证单位
甲基硅烷化试剂	安谱、25g	北京市生态环境监测中心
左旋葡聚糖- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	安谱、1.2mL	
左旋葡萄糖、甘露聚糖、半乳聚糖标准品	安谱、100mg	
二氯甲烷	Fisher、4L	北京市科学技术研究院资源环境研究所
甲醇	Fisher、4L	
二氯甲烷	百灵威、4L	国家地质实验测试中心
甲醇	百灵威、4L	
二氯甲烷	CNW、4L	国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司
甲醇	CNW、4L	
二氯甲烷	科密欧、色谱纯	北京市门头沟区生态环境监测站
甲醇	CNW、色谱纯	
甲醇	科密欧、500ml	北京市朝阳区生态环境监测中心
二氯甲烷	科密欧、500ml	
甲醇	上海星可、4L	华测检测认证集团北京有限公司
二氯甲烷	上海星可、4L	

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表1-2-1至表1-2-6为6家实验室对空白滤膜加标样品，分别进行超声提取和加压流体萃取全过程测定的方法检出限和测定下限原始测试数据。

**表 1-2-1 方法检出限、测定下限测试数据表**

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2024.5.6-2024.5.17

平行号		超声提取			加压流体萃取		
		左旋葡聚糖	甘露聚糖	半乳糖	左旋葡聚糖	甘露聚糖	半乳糖
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.046	0.035	0.028	0.043	0.036	0.040
	2	0.039	0.030	0.029	0.041	0.036	0.039
	3	0.036	0.031	0.026	0.036	0.036	0.039
	4	0.037	0.032	0.028	0.035	0.036	0.038
	5	0.045	0.036	0.029	0.037	0.036	0.040
	6	0.039	0.028	0.025	0.038	0.036	0.039
	7	0.047	0.029	0.027	0.031	0.035	0.038
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )		0.041	0.031	0.027	0.036	0.036	0.039
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}$ )		0.004	0.003	0.001	0.003	0.0004	0.001
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.0008	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.0032	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016



表 1-2-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：国家地质实验测试中心

测试日期：2024.5.7-5.20

平行号		超声提取			加压流体萃取		
		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
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.066	0.065	0.14	0.070	0.069	0.14
	2	0.067	0.072	0.14	0.068	0.066	0.14
	3	0.068	0.072	0.14	0.068	0.069	0.14
	4	0.066	0.070	0.15	0.066	0.071	0.14
	5	0.067	0.066	0.14	0.070	0.069	0.14
	6	0.066	0.072	0.14	0.068	0.066	0.14
	7	0.066	0.067	0.14	0.066	0.071	0.14
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )		0.067	0.069	0.14	0.068	0.069	0.14
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}$ )		0.00070	0.00304	0.00064	0.0017	0.0020	0.0020
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.00009	0.00040	0.00008	0.0003	0.0003	0.0003
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.00036	0.0016	0.00032	0.0012	0.0012	0.0012

表 1-2-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司

测试日期： 2024.05.07-2024.05.15

平行号		超声提取			加压流体萃取		
		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
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.015	0.020	0.015	0.019	0.021	0.024
	2	0.015	0.021	0.015	0.022	0.028	0.025
	3	0.015	0.020	0.014	0.019	0.027	0.025
	4	0.016	0.021	0.015	0.021	0.022	0.020
	5	0.016	0.021	0.015	0.019	0.026	0.024
	6	0.016	0.019	0.015	0.023	0.022	0.025
	7	0.016	0.021	0.015	0.022	0.023	0.026
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )		0.016	0.020	0.015	0.024	0.022	0.024
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}$ )		0.00046	0.00071	0.00026	0.0021	0.00090	0.00070
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.00006	0.00009	0.00003	0.0003	0.0002	0.0002
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.00024	0.00036	0.00012	0.0012	0.0008	0.0008

表 1-2-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：北京市门头沟区生态环境监测站

测试日期：2024.5.10-2024.5.20

平行号		超声提取			加压流体萃取		
		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
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.023	0.020	0.022	0.022	0.023	0.024
	2	0.020	0.024	0.023	0.023	0.020	0.024
	3	0.021	0.023	0.023	0.023	0.024	0.024
	4	0.023	0.021	0.022	0.023	0.020	0.024
	5	0.020	0.023	0.023	0.024	0.022	0.024
	6	0.020	0.020	0.023	0.022	0.024	0.024
	7	0.022	0.022	0.022	0.023	0.020	0.024
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )		0.021	0.022	0.023	0.023	0.022	0.024
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}$ )		0.0014	0.0014	0.00070	0.00080	0.0018	0.00020
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.0002	0.0002	0.0001	0.0002	0.0003	0.00003
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.0008	0.0008	0.0004	0.0008	0.0012	0.00012

表 1-2-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：北京市朝阳区生态环境监测中心

测试日期：2024.5.10-5.21

平行号		超声提取			加压流体萃取		
		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
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.023	0.021	0.020	0.025	0.023	0.022
	2	0.023	0.021	0.020	0.026	0.023	0.023
	3	0.023	0.021	0.020	0.025	0.023	0.022
	4	0.023	0.021	0.020	0.026	0.022	0.023
	5	0.023	0.020	0.019	0.026	0.022	0.024
	6	0.023	0.020	0.020	0.026	0.023	0.023
	7	0.024	0.021	0.021	0.025	0.023	0.023
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )		0.023	0.021	0.020	0.026	0.023	0.023
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}$ )		0.00030	0.00050	0.00040	0.00050	0.00050	0.00070
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.00004	0.00006	0.00005	0.0001	0.0001	0.0001
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.00016	0.00024	0.00020	0.0004	0.0004	0.0004

表 1-2-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 华测检测认证集团北京有限公司

测试日期： 2024.5.1-2024.5.14

平行号		超声提取			加压流体萃取		
		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
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.018	0.015	0.015	0.018	0.019	0.018
	2	0.022	0.018	0.017	0.018	0.019	0.018
	3	0.018	0.015	0.014	0.020	0.023	0.021
	4	0.022	0.018	0.017	0.019	0.020	0.018
	5	0.018	0.015	0.014	0.015	0.022	0.019
	6	0.018	0.016	0.015	0.017	0.020	0.020
	7	0.021	0.018	0.017	0.016	0.020	0.018
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )		0.020	0.016	0.016	0.018	0.020	0.019
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}$ )		0.0020	0.0015	0.0017	0.0017	0.0015	0.0012
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.0003	0.0002	0.0002	0.0003	0.0002	0.0002
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.0012	0.0008	0.0008	0.0012	0.0008	0.0008

### 1.3 方法精密度测试数据

#### 1.3.1 空白加标

表1-3-1至表1-3-6为6家实验室分别对空白滤膜加标样品（加标量分别为0.1 μg、1.0 μg、10.0 μg），分别进行超声提取和加压流体萃取，所得到的精密度测定的原始测试数据。

**表 1-3-1 精密度测试数据**

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2024.5.6-2024.5.17

平行号	超声提取									加压流体萃取									
	低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			
	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	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	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	
测定结果 (μg)	1	0.08	0.08	0.08	0.69	1.1	1.2	10.1	8.9	7.4	0.12	0.07	0.08	0.85	0.87	0.95	10.4	8.6	9.4
	2	0.10	0.08	0.08	0.73	1.1	1.1	10.9	9.1	7.6	0.11	0.07	0.08	0.84	0.91	0.99	11.1	9.1	10.1
	3	0.11	0.08	0.08	0.68	1.0	1.1	11.1	9.1	7.6	0.12	0.07	0.08	0.83	0.98	1.1	10.5	8.8	9.5
	4	0.08	0.08	0.08	0.69	1.1	1.2	11.5	9.2	7.6	0.12	0.07	0.07	0.87	0.90	0.98	11.0	9.1	9.9
	5	0.11	0.09	0.09	0.69	1.1	1.2	11.4	9.4	7.8	0.11	0.07	0.07	0.88	0.91	0.99	10.6	8.7	9.6
	6	0.10	0.08	0.09	0.68	1.0	1.1	11.8	9.2	7.9	0.11	0.07	0.08	0.88	0.98	1.1	10.7	8.7	9.7
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m <sup>3</sup> )	0.0042	0.0033	0.0033	0.029	0.046	0.048	0.46	0.38	0.32	0.0050	0.0029	0.0033	0.036	0.039	0.042	0.45	0.37	0.40	

平行号	超声提取									加压流体萃取								
	低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg		
	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	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	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
标准偏差 $S_i$ (μg/m <sup>3</sup> )	0.0005 0	0.0001 7	0.00021	0.00079	0.0017	0.0017	0.023	0.0058	0.0071	0.00042	0.00	0.00021	0.00074	0.0019	0.0018	0.010	0.0092	0.011
相对标准偏差 RSDi (%)	12.9	4.6	5.7	2.7	3.8	3.7	4.9	1.5	2.2	4.3	0.0	6.1	2.2	4.8	4.3	2.4	2.5	2.7

表 1-3-2 精密度测试数据

验证单位：国家地质实验测试中心

测试日期：2024.5.7-5.20

平行号	超声提取									加压流体萃取									
	低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			
	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	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	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	
测定结果 (μg)	1	0.10	0.11	0.11	0.81	1.2	1.1	10.9	9.0	8.9	0.11	0.11	0.11	0.89	1.1	1.1	7.4	8.6	9.6
	2	0.10	0.12	0.11	0.86	1.1	1.2	10.1	8.7	9.4	0.11	0.11	0.11	0.87	1.0	1.1	9.1	7.6	8.7
	3	0.11	0.12	0.11	0.83	1.1	1.1	10.7	8.9	9.2	0.11	0.11	0.10	0.81	1.1	1.2	7.3	8.2	8.7
	4	0.10	0.11	0.11	0.84	1.1	1.2	10.7	8.9	9.5	0.11	0.11	0.10	0.88	1.0	1.1	8.6	7.4	7.9
	5	0.10	0.12	0.11	0.88	1.1	1.2	9.9	8.5	9.1	0.11	0.11	0.11	0.87	1.1	1.1	7.9	8.3	9.2
	6	0.11	0.11	0.11	0.84	1.1	1.1	9.6	8.7	9.3	0.11	0.11	0.10	0.84	1.1	1.2	9.0	8.2	8.6
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m <sup>3</sup> )	0.0046	0.0050	0.0046	0.035	0.047	0.048	0.45	0.38	0.37	0.0046	0.0046	0.0046	0.036	0.045	0.046	0.34	0.34	0.37	
标准偏差 $S_i$ (μg/m <sup>3</sup> )	0.00016	0.00017	0.000090	0.0011	0.0013	0.0011	0.023	0.0071	0.0088	0.00016	0.00	0.00014	0.0012	0.0015	0.0017	0.033	0.020	0.024	
相对标准偏差 RSDi (%)	3.6	3.5	1.9	3.0	2.9	2.2	5.1	1.9	2.4	3.5	2.0	3.1	3.4	3.4	3.6	9.7	5.8	6.5	



表 1-3-3 精密度测试数据

验证单位：国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司

测试日期：2024.05.07-2024.05.15

平行号	超声提取									加压流体萃取									
	低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			
	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	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	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	
测定结果 (μg)	1	0.092	0.072	0.078	0.87	1.2	1.2	6.5	6.7	8.2	0.066	0.074	0.071	0.83	1.1	1.0	7.9	7.7	6.7
	2	0.093	0.069	0.078	0.89	1.2	1.1	7.0	6.6	8.7	0.069	0.077	0.079	0.82	1.2	1.2	7.6	7.4	6.5
	3	0.10	0.066	0.076	0.86	1.2	1.2	6.7	6.9	8.1	0.069	0.074	0.080	0.83	1.1	1.2	7.2	7.4	6.3
	4	0.11	0.068	0.069	0.83	1.1	1.2	6.1	6.1	8.3	0.066	0.076	0.075	0.89	1.2	1.1	7.8	7.9	6.7
	5	0.075	0.073	0.069	0.83	1.2	1.2	6.8	6.2	8.1	0.072	0.073	0.083	0.85	1.1	1.1	7.7	7.5	6.5
	6	0.079	0.073	0.077	0.88	1.0	1.2	6.3	6.4	8.1	0.067	0.073	0.082	0.89	1.2	1.1	7.3	7.6	6.6
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m <sup>3</sup> )	0.0038	0.0029	0.0031	0.036	0.047	0.049	0.27	0.27	0.34	0.0028	0.0031	0.0033	0.035	0.048	0.046	0.32	0.32	0.27	
标准偏差 $S_i$ (μg/m <sup>3</sup> )	0.0005 4	0.0001 2	0.00019	0.0010	0.0025	0.0013	0.014	0.013	0.0092	0.00009 0	0.0000 60	0.0001 8	0.0013	0.0023	0.0023	0.012	0.0083	0.0054	
相对标准偏差 RSDi (%)	13.8	4.2	6.1	2.9	5.4	2.6	5.1	4.6	2.7	3.3	2.1	5.6	3.5	4.8	5.0	3.8	2.6	2.0	

表 1-3-4 精密度测试数据

验证单位：北京市门头沟区生态环境监测站

测试日期：2024.5.10-2024.5.20

平行号	超声提取									加压流体萃取									
	低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			
	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	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	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	
测定结果 (μg)	1	0.087	0.089	0.066	0.87	1.1	1.1	6.2	7.2	8.4	0.10	0.084	0.064	0.84	1.2	1.1	8.7	8.0	6.1
	2	0.085	0.082	0.061	0.82	1.0	1.1	6.8	7.1	8.5	0.10	0.083	0.067	0.89	1.2	1.1	8.8	7.9	6.1
	3	0.098	0.083	0.063	0.83	1.2	1.2	6.4	7.0	8.4	0.12	0.082	0.062	0.89	1.1	1.1	8.6	7.5	6.6
	4	0.087	0.089	0.064	0.84	1.1	1.2	6.5	7.1	8.8	0.11	0.088	0.066	0.85	1.2	1.2	8.5	8.0	6.1
	5	0.086	0.081	0.060	0.81	1.1	1.1	6.6	7.2	8.7	0.10	0.085	0.063	0.84	1.1	1.1	8.6	8.0	6.7
	6	0.097	0.081	0.063	0.82	1.1	1.2	6.5	7.6	8.1	0.11	0.081	0.065	0.90	1.2	1.1	8.2	7.5	6.5
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m3)	0.0038	0.0035	0.0026	0.035	0.046	0.047	0.27	0.30	0.35	0.0042	0.0035	0.0027	0.036	0.048	0.047	0.36	0.33	0.26	
标准偏差 $S_i$ (μg/m3)	0.00024	0.00015	0.000090	0.00090	0.0023	0.0020	0.0088	0.0083	0.010	0.00023	0.00011	0.000080	0.0011	0.00079	0.0019	0.0083	0.010	0.012	
相对标准偏差 RSDi (%)	6.4	4.2	3.5	2.6	4.9	4.2	3.2	2.7	3.0	5.2	3.2	2.9	3.1	1.6	4.0	2.3	3.1	4.6	

表 1-3-5 精密度测试数据

验证单位：北京市朝阳区生态环境监测中心

测试日期：2024.5.10-5.21

平行号	超声提取									加压流体萃取									
	低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			
	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	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	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	
测定结果 (μg)	1	0.072	0.066	0.065	0.83	1.0	1.0	10.3	10.4	9.9	0.094	0.077	0.072	0.88	1.1	1.0	11.9	11.2	10.7
	2	0.076	0.068	0.062	0.83	1.2	1.1	10.7	10.5	9.9	0.10	0.079	0.070	0.89	1.0	1.1	11.6	11.7	10.7
	3	0.073	0.064	0.061	0.85	1.1	1.2	10.3	10.5	9.5	0.095	0.078	0.075	0.87	1.1	1.1	11.9	11.4	10.8
	4	0.073	0.063	0.061	0.82	1.0	1.1	10.4	10.1	9.8	0.094	0.080	0.077	0.89	1.2	1.2	11.8	11.7	10.3
	5	0.076	0.063	0.061	0.83	1.0	1.2	10.1	10.2	9.5	0.11	0.073	0.073	0.86	1.1	1.2	11.4	11.2	10.9
	6	0.072	0.066	0.063	0.87	1.2	1.1	10.4	10.5	9.9	0.094	0.072	0.074	0.82	1.1	1.2	11.6	11.9	11.0
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m3)	0.0031	0.0027	0.0026	0.035	0.045	0.046	0.43	0.43	0.41	0.0040	0.0032	0.0031	0.036	0.045	0.047	0.49	0.48	0.45	
标准偏差 $S_i$ (μg/m3)	0.000071	0.000088	0.000063	0.00082	0.0028	0.0025	0.0079	0.0067	0.0079	0.00023	0.00013	0.00010	0.0011	0.0019	0.0026	0.0075	0.012	0.0096	
相对标准偏差 RSDi (%)	2.3	3.3	2.5	2.4	6.2	5.5	1.8	1.5	1.9	5.5	3.9	3.3	3.0	4.3	5.5	1.5	2.5	2.2	

表 1-3-6 精密度测试数据

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2024.5.1-2024.5.14

平行号	超声提取									加压流体萃取									
	低浓度加标 0.1µg			中浓度加标 1.0 µg			高浓度加标 10.0µg			低浓度加标 0.1µg			中浓度加标 1.0 µg			高浓度加标 10.0µg			
	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	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	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	
测定结果 (µg)	1	0.093	0.083	0.079	0.79	1.1	1.1	9.7	10.8	10.5	0.093	0.083	0.080	0.87	1.2	1.1	11.0	10.0	9.6
	2	0.095	0.083	0.078	0.73	1.0	1.0	10.0	10.5	10.5	0.096	0.088	0.084	0.85	1.1	1.1	11.1	10.8	9.0
	3	0.093	0.083	0.078	0.76	1.2	1.1	10.0	10.3	10.6	0.096	0.090	0.078	0.83	1.1	1.2	11.7	10.0	9.3
	4	0.088	0.077	0.073	0.77	1.2	1.0	10.0	10.3	10.6	0.10	0.092	0.077	0.86	1.2	1.1	10.5	9.9	8.0
	5	0.096	0.088	0.081	0.79	1.0	1.1	10.0	10.4	10.6	0.11	0.097	0.081	0.89	1.1	1.1	10.6	9.7	7.9
	6	0.094	0.086	0.080	0.75	1.1	1.1	10.0	10.7	10.7	0.11	0.110	0.093	0.89	1.2	1.1	10.8	9.7	7.9
平均值 $\bar{x}_i$ (µg/m3)	0.0039	0.0035	0.0033	0.032	0.046	0.045	0.42	0.44	0.44	0.0042	0.0039	0.0034	0.036	0.047	0.047	0.45	0.43	0.36	
标准偏差 $S_i$ (µg/m3)	0.0001 2	0.0001 5	0.00012	0.0010	0.0029	0.0016	0.005 8	0.0088	0.0023	0.00030	0.0003 9	0.0002 4	0.0011	0.0014	0.0018	0.018	0.023	0.032	
相对标准偏差 RSDi (%)	3.0	4.5	3.6	3.2	6.2	3.6	1.4	2.0	0.5	7.0	10.0	7.1	2.9	3.0	3.8	3.8	5.4	8.9	

### 1.3.2 总悬浮颗粒物样品加标

表 1-3-7 至表 1-3-12 为 6 家实验室分别对总悬浮颗粒物样品（加标量分别为 0.1  $\mu\text{g}$ 、10.0  $\mu\text{g}$ ），分别进行超声提取和加压流体萃取，所得到的精密度测定的原始测试数据。

**表 1-3-7 精密度测试数据**

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2024.5.6-2024.5.17

平行号		超声提取						加压流体萃取					
		低浓度加标 0.1 $\mu\text{g}$			高浓度加标 10.0 $\mu\text{g}$			低浓度加标 0.1 $\mu\text{g}$			高浓度加标 10.0 $\mu\text{g}$		
		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	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
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.12	0.11	0.11	11.3	10.0	10.3	0.09	0.11	0.11	10.3	10.3	10.7
	2	0.12	0.11	0.12	11.3	9.8	10.2	0.09	0.10	0.11	9.9	10.0	10.4
	3	0.11	0.11	0.12	11.6	10.2	10.4	0.08	0.11	0.11	7.8	10.3	10.6
	4	0.12	0.11	0.11	11.0	9.8	10.2	0.08	0.10	0.11	8.5	10.0	10.4
	5	0.11	0.11	0.11	11.6	10.5	10.5	0.09	0.11	0.11	8.4	10.0	10.6
	6	0.12	0.11	0.11	11.1	9.8	10.1	0.08	0.11	0.11	8.6	9.9	10.6
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.0048	0.0046	0.0047	0.47	0.42	0.43	0.0035	0.0044	0.0047	0.37	0.42	0.44
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.00019	0.00014	0.00011	0.011	0.012	0.0065	0.00023	0.00015	0.000074	0.040	0.0061	0.0043

平行号	超声提取						加压流体萃取					
	低浓度加标 0.1 $\mu$ g			高浓度加标 10.0 $\mu$ g			低浓度加标 0.1 $\mu$ g			高浓度加标 10.0 $\mu$ g		
	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	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
相对标准偏差 RSDi (%)	4.0	3.0	2.3	2.3	2.8	1.5	6.4	3.5	1.6	10.8	1.5	1.0

表 1-3-8 精密度测试数据

验证单位：国家地质实验测试中心

测试日期：2024.5.7-5.20

平行号		超声提取						加压流体萃取					
		低浓度加标 0.1 $\mu\text{g}$			高浓度加标 10.0 $\mu\text{g}$			低浓度加标 0.1 $\mu\text{g}$			高浓度加标 10.0 $\mu\text{g}$		
		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	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
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.11	0.12	0.11	6.8	8.5	8.7	0.12	0.11	0.11	7.2	9.7	10.0
	2	0.12	0.11	0.12	6.9	10.5	10.8	0.12	0.12	0.10	7.2	10.1	10.4
	3	0.12	0.12	0.11	6.4	11.5	11.8	0.10	0.11	0.12	7.2	9.6	10.1
	4	0.12	0.12	0.11	6.7	8.3	8.6	0.12	0.11	0.11	7.1	9.9	10.3
	5	0.12	0.12	0.11	6.8	10.6	11.2	0.11	0.10	0.11	7.1	10.1	10.4
	6	0.11	0.11	0.11	6.4	11.1	11.3	0.09	0.12	0.11	7.2	10.0	10.5
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.0048	0.0048	0.0047	0.43	0.42	0.42	0.0045	0.0046	0.0047	0.30	0.41	0.43
标准偏差 $\delta_i$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.00021	0.00012	0.000079	0.0079	0.056	0.059	0.00046	0.00021	0.00023	0.0015	0.0076	0.0072
相对标准偏差 RSDi (%)		4.3	2.5	1.7	1.8	13.3	14.0	10.2	4.7	5.0	0.5	1.8	1.7

表 1-3-9 精密度测试数据

验证单位：国检测控股集团北京京诚检测服务有限公司

测试日期：2024.05.07-2024.05.15

平行号		超声提取						加压流体萃取					
		低浓度加标 0.1 $\mu\text{g}$			高浓度加标 10.0 $\mu\text{g}$			低浓度加标 0.1 $\mu\text{g}$			高浓度加标 10.0 $\mu\text{g}$		
		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	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
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.11	0.10	0.09	11.2	10.2	10.6	0.09	0.11	0.12	6.7	7.9	8.3
	2	0.12	0.11	0.12	11.7	11.0	10.4	0.11	0.12	0.12	6.9	7.8	8.1
	3	0.11	0.12	0.11	8.8	11.8	10.9	0.12	0.12	0.12	6.7	9.0	9.5
	4	0.12	0.12	0.12	11.2	11.6	10.7	0.09	0.11	0.12	6.7	7.9	8.3
	5	0.12	0.11	0.12	11.7	11.2	11.2	0.11	0.12	0.12	6.6	7.6	8.0
	6	0.11	0.11	0.12	9.1	11.1	11.8	0.12	0.11	0.12	6.4	7.8	8.3
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.0047	0.0047	0.0047	0.46	0.46	0.46	0.0044	0.0048	0.0049	0.28	0.33	0.35
标准偏差 $\sigma_i$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.00019	0.00028	0.00049	0.021	0.022	0.022	0.00056	0.00024	0.000047	0.0063	0.021	0.023
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)		4.1	6.0	10.4	4.7	4.8	4.8	12.7	5.0	1.0	2.3	6.2	6.5



表 1-3-10 精密度测试数据

验证单位：北京市门头沟区生态环境监测站

测试日期：2024.5.10-2024.5.20

平行号		超声提取						加压流体萃取					
		低浓度加标 0.1μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			高浓度加标 10.0μg		
		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	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
测定结果 (μg)	1	0.12	0.09	0.10	11.3	11.4	10.0	0.07	0.08	0.10	6.3	7.3	7.4
	2	0.11	0.10	0.12	11.6	11.2	10.7	0.07	0.09	0.10	6.9	7.1	7.3
	3	0.10	0.09	0.11	11.4	11.2	9.8	0.07	0.10	0.11	6.4	8.0	8.3
	4	0.12	0.09	0.12	11.3	11.8	9.6	0.07	0.08	0.09	6.4	7.2	7.4
	5	0.11	0.10	0.12	11.8	11.4	10.5	0.07	0.08	0.09	7.0	7.3	7.4
	6	0.10	0.10	0.11	11.5	11.4	10.5	0.07	0.09	0.11	6.9	7.2	7.0
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m <sup>3</sup> )		0.0046	0.0039	0.0047	0.42	0.48	0.47	0.0029	0.0036	0.0041	0.28	0.31	0.31
标准偏差 $\delta_i$ (μg/m <sup>3</sup> )		0.00031	0.00020	0.00025	0.0089	0.0087	0.0087	0.00011	0.00027	0.00027	0.013	0.014	0.017
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)		6.8	5.2	5.4	2.1	1.8	1.8	3.9	7.5	6.5	4.5	4.5	5.5

表 1-3-11 精密度测试数据

验证单位：北京市朝阳区生态环境监测中心

测试日期：2024.5.10-5.21

平行号		超声提取						加压流体萃取					
		低浓度加标 0.1μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			高浓度加标 10.0μg		
		左旋葡聚糖	甘露聚糖	半乳糖	左旋葡聚糖	甘露聚糖	半乳糖	左旋葡聚糖	甘露聚糖	半乳糖	左旋葡聚糖	甘露聚糖	半乳糖
测定结果 (μg)	1	0.08	0.08	0.11	8.5	10.0	10.5	0.08	0.09	0.11	6.5	8.9	9.0
	2	0.08	0.09	0.10	9.5	11.3	10.9	0.07	0.08	0.09	6.2	9.1	9.4
	3	0.08	0.07	0.11	8.7	10.1	10.2	0.07	0.07	0.09	6.5	8.0	8.2
	4	0.11	0.07	0.11	8.5	9.9	10.5	0.08	0.09	0.10	6.5	9.3	9.3
	5	0.08	0.09	0.10	9.5	11.2	10.8	0.07	0.08	0.09	6.6	8.5	8.8
	6	0.08	0.07	0.10	9.5	10.2	10.2	0.07	0.07	0.09	6.7	7.6	7.7
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m <sup>3</sup> )		0.0035	0.0033	0.0044	0.38	0.44	0.44	0.0030	0.0034	0.0039	0.27	0.36	0.36
标准偏差 $S_i$ (μg/m <sup>3</sup> )		0.00050	0.00039	0.00019	0.012	0.026	0.026	0.00021	0.00038	0.00040	0.0063	0.027	0.028
相对标准偏差 RSDi (%)		14.4	11.6	4.3	3.3	6.0	5.9	7.1	11.2	10.3	2.3	7.6	7.8

表 1-3-12 精密度测试数据

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2024.5.1-2024.5.14

平行号		超声提取						加压流体萃取					
		低浓度加标 0.1μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			高浓度加标 10.0μg		
		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	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
测定结果 (μg)	1	0.11	0.08	0.11	8.3	9.3	10.4	0.08	0.09	0.10	7.4	7.5	7.6
	2	0.07	0.09	0.10	8.9	10.4	11.3	0.08	0.09	0.10	7.5	7.6	7.7
	3	0.09	0.10	0.11	8.3	9.5	10.5	0.07	0.07	0.08	7.5	7.5	7.7
	4	0.11	0.08	0.10	7.2	8.3	9.2	0.07	0.07	0.08	7.5	6.7	7.1
	5	0.08	0.10	0.11	9.8	9.3	8.5	0.08	0.08	0.10	7.6	7.5	7.7
	6	0.10	0.10	0.11	8.4	8.1	7.8	0.08	0.07	0.08	7.6	7.6	7.7
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m <sup>3</sup> )		0.0039	0.0039	0.0044	0.35	0.38	0.40	0.0032	0.0032	0.0038	0.31	0.31	0.32
标准偏差 $S_i$ (μg/m <sup>3</sup> )		0.00065	0.00047	0.00015	0.035	0.035	0.056	0.00015	0.00037	0.00037	0.0033	0.014	0.0095
相对标准偏差 RSDi (%)		16.7	12.2	3.4	10.0	9.2	13.9	4.7	11.3	9.7	1.0	4.6	3.0

### 1.3.3 生物质燃烧样品加标

附表1-3-13至表1-3-18为6家实验室分别对6个生物质样品进行加标，加标量为1.0 μg，分别进行超声提取和加压流体萃取所得到的原始数据。

**表 1-3-13 精密度测试数据**

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2024.5.6-2024.5.17

平行号		加标量 1.0 μg					
		超声提取			加压流体萃取		
		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
测定结果 (μg)	1	0.7	1.1	1.2	0.8	1.2	1.1
	2	0.6	1.0	1.2	0.7	1.2	1.2
	3	0.7	1.1	1.2	0.8	1.2	1.1
	4	0.6	1.0	1.1	0.8	1.1	1.1
	5	0.6	1.0	1.1	0.7	1.1	1.1
	6	0.7	1.1	1.2	0.8	1.2	1.1
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/g)		3.2	5.3	5.8	3.9	5.3	5.8
标准偏差 $S_i$ (μg/g)		0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.2
相对标准偏差 RSDi (%)		5.2	1.9	6.6	4.7	2.7	3.4

### 1-3-14 精密度测试数据

验证单位：国家地质实验测试中心

测试日期：2024.5.6-2024.5.17

平行号		加标量 1.0 $\mu\text{g}$					
		超声提取			加压流体萃取		
		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
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.8	1.1	1.2	0.7	1.1	1.1
	2	0.8	1.2	1.1	0.8	1.2	1.0
	3	0.8	1.1	1.0	0.7	1.1	1.1
	4	0.8	1.2	1.1	0.8	1.1	1.2
	5	0.8	1.2	1.2	0.8	1.1	1.1
	6	0.8	1.1	1.1	0.8	1.0	1.1
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )		4.0	5.7	5.6	3.8	5.5	5.5
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )		0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		2.9	4.3	4.8	3.6	4.2	4.0

### 1-3-15 精密度测试数据

验证单位：国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司

测试日期： 2024.5.6-2024.5.17

平行号		加标量 1.0 $\mu\text{g}$					
		超声提取			加压流体萃取		
		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
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.7	1.1	1.1	0.9	1.1	1.1
	2	0.8	1.1	1.1	0.8	1.1	1.2
	3	0.7	1.2	1.1	0.9	1.2	1.1
	4	0.8	1.0	1.2	0.8	1.1	1.1
	5	0.7	1.1	1.2	0.9	1.1	1.1
	6	0.8	1.0	1.1	0.8	1.0	1.1
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )		3.8	5.5	5.7	4.2	5.5	5.6
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )		0.1	0.3	0.1	0.1	0.3	0.1
相对标准偏差 RSDi (%)		3.6	5.1	2.1	3.5	5.3	2.2

### 1-3-16 精密度测试数据

验证单位：北京市门头沟区生态环境监测站

测试日期：2024.5.6-2024.5.17

平行号		加标量 1.0 μg					
		超声提取			加压流体萃取		
		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
测定结果 (μg)	1	0.6	1.2	1.1	0.7	1.1	1.2
	2	0.6	1.2	1.2	0.8	1.0	1.2
	3	0.6	1.2	1.1	0.8	1.1	1.1
	4	0.6	1.2	1.2	0.7	1.2	1.2
	5	0.6	1.1	1.2	0.7	1.1	1.1
	6	0.6	1.0	1.1	0.8	1.1	1.1
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/g)		3.1	5.7	5.6	3.7	5.5	5.7
标准偏差 $S_i$ (μg/g)		0.1	0.4	0.2	0.1	0.2	0.5
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		2.6	6.3	3.5	3.2	3.8	4.3

### 1-3-17 精密度测试数据

验证单位：北京市朝阳区生态环境监测中心

测试日期：2024.5.6-2024.5.17

平行号		加标量 1.0 μg					
		超声提取			加压流体萃取		
		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
测定结果 (μg)	1	0.6	1.2	1.1	0.7	1.0	1.1
	2	0.6	1.0	1.2	0.8	1.1	1.0
	3	0.6	1.0	1.1	0.8	1.1	1.2
	4	0.6	1.1	1.2	0.7	1.0	1.1
	5	0.6	1.0	1.1	0.7	1.0	1.1
	6	0.7	1.0	1.1	0.7	1.1	1.1
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/g)		3.1	5.3	5.6	3.7	5.3	5.6
标准偏差 $S_i$ (μg/g)		0.1	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3
相对标准偏差 RSDi (%)		4.1	5.1	3.3	4.7	2.9	4.8



### 1-3-18 精密度测试数据

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2024.5.6-2024.5.17

平行号		加标量 1.0 μg					
		超声提取			加压流体萃取		
		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
测定结果 (μg)	1	0.6	1.1	1.1	0.8	1.1	1.1
	2	0.7	1.1	1.1	0.7	1.1	1.1
	3	0.6	1.1	1.0	0.8	1.0	1.2
	4	0.6	1.1	1.0	0.8	1.0	1.2
	5	0.6	1.1	1.1	0.7	1.0	1.1
	6	0.6	1.1	1.1	0.8	1.1	1.1
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/g)		3.2	5.4	5.3	3.8	5.3	5.7
标准偏差 $S_i$ (μg/g)		0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1
相对标准偏差 RSDi (%)		3.4	3.2	2.8	2.9	4.0	2.6

## 1.4 方法准确度测试数据

### 1.4.1 有证标准物质准确度测试数据

附表1-4-1为6家实验室对浓度为10.0 mg/L的左旋葡聚糖混标标准溶液，衍生后理论浓度为1.0 mg/L，进行准确度验证原始测试数据。

**表 1-4-1 标准物质准确度测试数据**

实验室号		化合物名称																	
		左旋葡聚糖						甘露聚糖						半乳聚糖					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
测定结果 (mg/L)	1	0.94	0.64	1.1	1.1	0.93	1.1	1.1	0.88	0.85	0.89	0.95	0.85	1.1	0.99	0.95	0.81	0.84	0.95
	2	0.96	0.62	1.2	1.2	0.92	1.0	1.0	0.83	0.89	0.91	0.93	0.91	1.1	0.99	0.98	0.84	0.83	0.98
	3	0.95	0.63	1.2	1.1	0.92	1.0	1.1	0.92	0.86	0.90	0.93	0.86	1.1	1.02	0.96	0.83	0.83	0.96
	4	0.96	0.66	1.2	1.2	0.92	1.1	1.0	0.94	0.86	0.92	0.92	0.86	1.1	1.06	0.97	0.80	0.85	0.97
	5	1.00	0.63	1.2	1.2	0.92	1.0	1.0	0.79	0.85	0.94	0.92	0.95	1.1	0.97	0.96	0.87	0.84	0.96
	6	0.97	0.66	1.2	1.1	0.93	1.0	1.0	0.88	0.90	0.90	0.94	0.89	1.0	0.96	1.0	0.82	0.84	1.0
平均值 (mg/L)		0.96	0.64	1.2	1.2	0.92	1.0	1.0	0.87	0.87	0.91	0.93	0.89	1.1	1.0	0.97	0.83	0.84	0.97
标准样品实测浓度 (mg/L)		0.97	0.64	1.2	1.2	0.90	1.0	1.0	0.86	0.84	0.95	0.91	1.0	1.1	1.0	0.96	0.81	0.84	1.0
相对误差 (%)		-0.7	0.0	0.0	0.0	2.2	0.0	0.0	1.5	2.8	-3.8	1.9	-3.7	0.0	0.0	0.9	2.5	0.0	-2.6

### 1.4.2 样品加标正确度测试数据（空白滤膜）

附表1-4-2至表1-4-7为6家实验室别用对6个空白滤膜样品进行加标，加标量为0.1 μg、1.0 μg和10.0 μg，分别进行超声提取和加压流体萃取所得到的原始数据。

**表 1-4-2 样品加标正确度测试数据**

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2024.5.6-2024.5.17

平行号	超声提取									加压流体萃取									
	低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			
	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	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	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	
测定结果 (μg)	1	0.10	0.09	0.10	0.69	1.1	1.2	10.0	8.74	9.31	0.10	0.08	0.07	0.85	0.87	0.95	10.9	8.72	9.64
	2	0.10	0.08	0.08	0.73	1.1	1.1	10.1	8.69	9.41	0.12	0.08	0.08	0.84	0.91	0.99	10.8	8.71	9.61
	3	0.11	0.08	0.09	0.68	1.0	1.1	10.1	8.70	9.43	0.09	0.08	0.08	0.83	0.98	1.1	11.3	8.55	9.70
	4	0.10	0.08	0.09	0.69	1.1	1.2	10.2	8.73	9.43	0.10	0.08	0.07	0.87	0.90	0.98	11.1	8.57	9.60
	5	0.10	0.07	0.08	0.69	1.1	1.2	10.2	8.69	9.29	0.10	0.08	0.07	0.88	0.91	0.99	11.1	8.49	9.54
	6	0.11	0.08	0.08	0.68	1.0	1.1	10.3	8.70	9.51	0.09	0.08	0.07	0.88	0.98	1.1	11.1	8.60	9.61
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m <sup>3</sup> )	0.0042	0.0033	0.0033	0.029	0.046	0.048	0.46	0.38	0.32	0.0050	0.0029	0.0033	0.036	0.039	0.042	0.45	0.37	0.40	
加标回收率 $P_i$ (%)	100	80.0	90.0	69.4	109	114	101	87.1	94.0	100	80.0	70.0	85.9	92.7	100	110	86.1	96.2	

表 1-4-3 样品加标正确度测试数据

验证单位：国家地质实验测试中心

测试日期：2024.5.7-5.20

平行号	超声提取									加压流体萃取									
	低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			
	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	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	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	
测定结果 (μg)	1	0.10	0.11	0.11	0.81	1.2	1.1	10.9	9.0	8.9	0.11	0.11	0.11	0.89	1.1	1.1	7.4	8.6	9.6
	2	0.10	0.12	0.11	0.86	1.1	1.2	10.1	8.7	9.4	0.11	0.11	0.11	0.87	1.0	1.1	9.1	7.6	8.7
	3	0.11	0.12	0.11	0.83	1.1	1.1	10.7	8.9	9.2	0.11	0.11	0.10	0.81	1.1	1.2	7.3	8.2	8.7
	4	0.10	0.11	0.11	0.84	1.1	1.2	10.7	8.9	9.5	0.11	0.11	0.10	0.88	1.0	1.1	8.6	7.4	7.9
	5	0.10	0.12	0.11	0.88	1.1	1.2	9.9	8.5	9.1	0.11	0.11	0.11	0.87	1.1	1.1	7.9	8.3	9.2
	6	0.11	0.11	0.11	0.84	1.1	1.1	9.6	8.7	9.3	0.11	0.11	0.10	0.84	1.1	1.2	9.0	8.2	8.6
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m <sup>3</sup> )	0.0046	0.0050	0.0046	0.035	0.047	0.048	0.45	0.38	0.37	0.0046	0.0046	0.0046	0.036	0.045	0.046	0.34	0.34	0.37	
加标回收率 $P_i$ (%)	105	116	109	84.1	113	115	110	90.4	89.3	108	110	105	86.0	107	115	82.2	80.6	87.7	

表 1-4-4 样品加标正确度测试数据

验证单位：国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司

测试日期：2024.05.07 -2024.05.15

平行号	超声提取									加压流体萃取									
	低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			
	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	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	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	
测定结果 (μg)	1	0.092	0.072	0.078	0.87	1.2	1.2	6.5	6.7	8.2	0.066	0.074	0.071	0.83	1.1	1.0	7.9	7.7	6.7
	2	0.093	0.069	0.078	0.89	1.2	1.1	7.0	6.6	8.7	0.069	0.077	0.079	0.82	1.2	1.2	7.6	7.4	6.5
	3	0.10	0.066	0.076	0.86	1.2	1.2	6.7	6.9	8.1	0.069	0.074	0.080	0.83	1.1	1.2	7.2	7.4	6.3
	4	0.11	0.068	0.069	0.83	1.1	1.2	6.1	6.1	8.3	0.066	0.076	0.075	0.89	1.2	1.1	7.8	7.9	6.7
	5	0.075	0.073	0.069	0.83	1.2	1.2	6.8	6.2	8.1	0.072	0.073	0.083	0.85	1.1	1.1	7.7	7.5	6.5
	6	0.079	0.073	0.077	0.88	1.0	1.2	6.3	6.4	8.1	0.067	0.073	0.082	0.89	1.2	1.1	7.3	7.6	6.6
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m <sup>3</sup> )	0.0038	0.0029	0.0031	0.036	0.047	0.049	0.27	0.27	0.34	0.0028	0.0031	0.0033	0.035	0.048	0.046	0.32	0.32	0.27	
加标回收率 $P_i$ (%)	91.4	69.9	74.5	85.8	114	117	65.4	64.9	82.3	68.2	74.6	78.3	85.2	114	111	75.9	76.1	65.4	

表 1-4-5 样品加标正确度测试数据

验证单位：北京市门头沟区生态环境监测站

测试日期：2024.5.10-2024.5.20

平行号	超声提取									加压流体萃取									
	低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			
	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	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	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	
测定结果 (μg)	1	0.087	0.089	0.066	0.87	1.1	1.1	6.2	7.2	8.4	0.10	0.084	0.064	0.84	1.2	1.1	8.7	8.0	6.1
	2	0.085	0.082	0.061	0.82	1.0	1.1	6.8	7.1	8.5	0.10	0.083	0.067	0.89	1.2	1.1	8.8	7.9	6.1
	3	0.098	0.083	0.063	0.83	1.2	1.2	6.4	7.0	8.4	0.12	0.082	0.062	0.89	1.1	1.1	8.6	7.5	6.6
	4	0.087	0.089	0.064	0.84	1.1	1.2	6.5	7.1	8.8	0.11	0.088	0.066	0.85	1.2	1.2	8.5	8.0	6.1
	5	0.086	0.081	0.060	0.81	1.1	1.1	6.6	7.2	8.7	0.10	0.085	0.063	0.84	1.1	1.1	8.6	8.0	6.7
	6	0.097	0.081	0.063	0.82	1.1	1.2	6.5	7.6	8.1	0.11	0.081	0.065	0.90	1.2	1.1	8.2	7.5	6.5
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m <sup>3</sup> )	0.0038	0.0035	0.0026	0.035	0.046	0.047	0.27	0.30	0.35	0.0042	0.0035	0.0027	0.036	0.048	0.047	0.36	0.33	0.26	
加标回收率 $P_i$ (%)	89.7	84.1	62.9	83.2	110	113	64.8	72.0	85.0	108	83.8	64.6	86.8	116	112	85.7	77.9	63.5	

表 1-4-6 样品加标正确度测试数据

验证单位： 北京市朝阳区生态环境监测中心

测试日期： 2024.5.10-5.21

平行号	超声提取									加压流体萃取									
	低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			
	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	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	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	
测定结果 (μg)	1	0.072	0.066	0.065	0.83	1.0	1.0	10.3	10.4	9.9	0.094	0.077	0.072	0.88	1.1	1.0	11.9	11.2	10.7
	2	0.076	0.068	0.062	0.83	1.2	1.1	10.7	10.5	9.9	0.10	0.079	0.070	0.89	1.0	1.1	11.6	11.7	10.7
	3	0.073	0.064	0.061	0.85	1.1	1.2	10.3	10.5	9.5	0.095	0.078	0.075	0.87	1.1	1.1	11.9	11.4	10.8
	4	0.073	0.063	0.061	0.82	1.0	1.1	10.4	10.1	9.8	0.094	0.080	0.077	0.89	1.2	1.2	11.8	11.7	10.3
	5	0.076	0.063	0.061	0.83	1.0	1.2	10.1	10.2	9.5	0.11	0.073	0.073	0.86	1.1	1.2	11.4	11.2	10.9
	6	0.072	0.066	0.063	0.87	1.2	1.1	10.4	10.5	9.9	0.094	0.072	0.074	0.82	1.1	1.2	11.6	11.9	11.0
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m <sup>3</sup> )	0.0031	0.0027	0.0026	0.035	0.045	0.046	0.43	0.43	0.41	0.0040	0.0032	0.0031	0.036	0.045	0.047	0.49	0.48	0.45	
加标回收率 $P_i$	73.6	64.8	62.2	83.9	108	110	104	104	97.7	97.3	76.5	73.6	86.8	109	114	117	115	107	

表 1-4-7 样品加标正确度测试数据

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2024.5.1-2024.5.14

平行号	超声提取									加压流体萃取									
	低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			
	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	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	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	
测定结果 (μg)	1	0.093	0.083	0.079	0.79	1.1	1.1	9.7	10.8	10.5	0.093	0.083	0.080	0.87	1.2	1.1	11.0	10.	9.6
	2	0.095	0.083	0.078	0.73	1.0	1.0	10.0	10.5	10.5	0.096	0.088	0.084	0.85	1.1	1.1	11.1	10.8	9.0
	3	0.093	0.083	0.078	0.76	1.2	1.1	10.0	10.3	10.6	0.096	0.090	0.078	0.83	1.1	1.2	11.7	10.0	9.3
	4	0.088	0.077	0.073	0.77	1.2	1.0	10.0	10.3	10.6	0.10	0.092	0.077	0.86	1.2	1.1	10.5	9.9	8.0
	5	0.096	0.088	0.081	0.79	1.0	1.1	10.0	10.4	10.6	0.11	0.097	0.081	0.89	1.1	1.1	10.6	9.7	7.9
	6	0.094	0.086	0.080	0.75	1.1	1.1	10.0	10.7	10.7	0.11	0.110	0.093	0.89	1.2	1.1	10.8	9.7	7.9
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m <sup>3</sup> )	0.0039	0.0035	0.0033	0.032	0.046	0.045	0.42	0.44	0.44	0.0042	0.0039	0.0034	0.036	0.047	0.047	0.45	0.43	0.36	
加标回收率 $P_i$ (%)	93.2	83.3	78.2	76.3	111	107	99.8	105	106	101	93.3	82.2	86.6	114	113	109	103	86.2	



### 1.4.3 样品加标正确度测试数据（总悬浮颗粒物）

附表 1-4-8 至表 1-4-13 为 6 家实验室别用对 6 个总悬浮颗粒物样品进行加标，加标量为 0.1  $\mu\text{g}$  和 10.0  $\mu\text{g}$ ，分别进行超声提取和加压流体萃取所得到的原始数据。

**表 1-4-8 样品加标正确度测试数据**

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2024.5.6-2024.5.17

平行号		超声提取						加压流体萃取					
		低浓度加标 0.1 $\mu\text{g}$			高浓度加标 10.0 $\mu\text{g}$			低浓度加标 0.1 $\mu\text{g}$			高浓度加标 10.0 $\mu\text{g}$		
		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	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
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.12	0.11	0.11	11.3	10.0	10.3	0.09	0.11	0.11	10.3	10.3	10.7
	2	0.12	0.11	0.12	11.3	9.8	10.2	0.09	0.10	0.11	9.9	10.0	10.4
	3	0.11	0.11	0.12	11.6	10.2	10.4	0.08	0.11	0.11	7.8	10.3	10.6
	4	0.12	0.11	0.11	11.0	9.8	10.2	0.08	0.10	0.11	8.5	10.0	10.4
	5	0.11	0.11	0.11	11.6	10.5	10.5	0.09	0.11	0.11	8.4	10.0	10.6
	6	0.12	0.11	0.11	11.1	9.8	10.1	0.08	0.11	0.11	8.6	9.9	10.6
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.0048	0.0046	0.0047	0.47	0.42	0.43	0.0035	0.0044	0.0047	0.37	0.42	0.44
加标回收率 $P_i$ (%)		116	110	114	113	100	103	85.0	105	112	89.2	101	106

表 1-4-9 样品加标正确度测试数据

验证单位：国家地质实验测试中心

测试日期：2024.5.7-5.20

平行号		超声提取						加压流体萃取					
		低浓度加标 0.1 $\mu\text{g}$			高浓度加标 10.0 $\mu\text{g}$			低浓度加标 0.1 $\mu\text{g}$			高浓度加标 10.0 $\mu\text{g}$		
		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	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
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.11	0.12	0.11	6.8	8.5	8.7	0.12	0.11	0.11	7.2	9.7	10.0
	2	0.12	0.11	0.12	6.9	10.5	10.8	0.12	0.12	0.10	7.2	10.1	10.4
	3	0.12	0.12	0.11	6.4	11.5	11.8	0.10	0.11	0.12	7.2	9.6	10.1
	4	0.12	0.12	0.11	6.7	8.3	8.6	0.12	0.11	0.11	7.1	9.9	10.3
	5	0.12	0.12	0.11	6.8	10.6	11.2	0.11	0.10	0.11	7.1	10.1	10.4
	6	0.11	0.11	0.11	6.4	11.1	11.3	0.09	0.12	0.11	7.2	10.0	10.5
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.0048	0.0048	0.0047	0.43	0.42	0.42	0.0045	0.0046	0.0047	0.30	0.41	0.43
加标回收率 $P_i$ (%)		116	116	112	104	101	101	108	110	112	71.6	99.1	103

表 1-4-10 样品加标正确度测试数据

验证单位： 国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司

测试日期： 2024.05.07-2024.05.15

平行号		超声提取						加压流体萃取					
		低浓度加标 0.1μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			高浓度加标 10.0μg		
		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	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
测定结果 (μg)	1	0.11	0.10	0.09	11.2	10.2	10.6	0.09	0.11	0.12	6.7	7.9	8.3
	2	0.12	0.11	0.12	11.7	11.0	10.4	0.11	0.12	0.12	6.9	7.8	8.1
	3	0.11	0.12	0.11	8.8	11.8	10.9	0.12	0.12	0.12	6.7	9.0	9.5
	4	0.12	0.12	0.12	11.2	11.6	10.7	0.09	0.11	0.12	6.7	7.9	8.3
	5	0.12	0.11	0.12	11.7	11.2	11.2	0.11	0.12	0.12	6.6	7.6	8.0
	6	0.11	0.11	0.12	9.1	11.1	11.8	0.12	0.11	0.12	6.4	7.8	8.3
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m <sup>3</sup> )		0.0047	0.0047	0.0047	0.46	0.46	0.46	0.0044	0.0048	0.0049	0.28	0.33	0.35
加标回收率 $P_i$ (%)		113	112	113	109	112	112	106	114	118	66.8	80.3	84.2

表 1-4-11 样品加标正确度测试数据

验证单位：北京市门头沟区生态环境监测站

测试日期：2024.5.10-2024.5.20

平行号		超声提取						加压流体萃取					
		低浓度加标 0.1 $\mu\text{g}$			高浓度加标 10.0 $\mu\text{g}$			低浓度加标 0.1 $\mu\text{g}$			高浓度加标 10.0 $\mu\text{g}$		
		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	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
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.12	0.09	0.10	11.3	11.4	10.0	0.07	0.08	0.10	6.3	7.3	7.4
	2	0.11	0.10	0.12	11.6	11.2	10.7	0.07	0.09	0.10	6.9	7.1	7.3
	3	0.10	0.09	0.11	11.4	11.2	9.8	0.07	0.10	0.11	6.4	8.0	8.3
	4	0.12	0.09	0.12	11.3	11.8	9.6	0.07	0.08	0.09	6.4	7.2	7.4
	5	0.11	0.10	0.12	11.8	11.4	10.5	0.07	0.08	0.09	7.0	7.3	7.4
	6	0.10	0.10	0.11	11.5	11.4	10.5	0.07	0.09	0.11	6.9	7.2	7.0
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.0046	0.0039	0.0047	0.42	0.48	0.47	0.0029	0.0036	0.0041	0.28	0.31	0.31
加标回收率 $P_i$ (%)		111	94.3	113	102	115	114	69.5	86.9	98.7	66.6	73.5	74.6

表 1-4-12 样品加标正确度测试数据

验证单位：北京市朝阳区生态环境监测中心

测试日期：2024.5.10-5.21

平行号		超声提取						加压流体萃取					
		低浓度加标 0.1μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			高浓度加标 10.0μg		
		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	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
测定结果 (μg)	1	0.08	0.08	0.11	8.5	10.0	10.5	0.08	0.09	0.11	6.5	8.9	9.0
	2	0.08	0.09	0.10	9.5	11.3	10.9	0.07	0.08	0.09	6.2	9.1	9.4
	3	0.08	0.07	0.11	8.7	10.1	10.2	0.07	0.07	0.09	6.5	8.0	8.2
	4	0.11	0.07	0.11	8.5	9.9	10.5	0.08	0.09	0.10	6.5	9.3	9.3
	5	0.08	0.09	0.10	9.5	11.2	10.8	0.07	0.08	0.09	6.6	8.5	8.8
	6	0.08	0.07	0.10	9.5	10.2	10.2	0.07	0.07	0.09	6.7	7.6	7.7
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m <sup>3</sup> )		0.0035	0.0033	0.0044	0.38	0.44	0.44	0.0030	0.0034	0.0039	0.27	0.36	0.36
加标回收率 $P_i$ (%)		83.6	80.3	105	90.4	105	105	71.3	81.0	93.8	65.0	85.7	87.5

表 1-4-13 样品加标正确度测试数据

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2024.5.1-2024.5.14

平行号		超声提取						加压流体萃取					
		低浓度加标 0.1μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			高浓度加标 10.0μg		
		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	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
测定结果 (μg)	1	0.11	0.08	0.11	8.3	9.3	10.4	0.08	0.09	0.10	7.4	7.5	7.6
	2	0.07	0.09	0.10	8.9	10.4	11.3	0.08	0.09	0.10	7.5	7.6	7.7
	3	0.09	0.10	0.11	8.3	9.5	10.5	0.07	0.07	0.08	7.5	7.5	7.7
	4	0.11	0.08	0.10	7.2	8.3	9.2	0.07	0.07	0.08	7.5	6.7	7.1
	5	0.08	0.10	0.11	9.8	9.3	8.5	0.08	0.08	0.10	7.6	7.5	7.7
	6	0.10	0.10	0.11	8.4	8.1	7.8	0.08	0.07	0.08	7.6	7.6	7.7
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m <sup>3</sup> )		0.0039	0.0039	0.0044	0.35	0.38	0.40	0.0032	0.0032	0.0038	0.31	0.31	0.32
加标回收率 $P_i$ (%)		93.5	92.7	106	84.8	91.5	96.2	77.0	77.6	90.9	75.1	73.8	75.8

#### 1.4.4 样品加标正确度测试数据（生物质燃烧样品）

附表1-4-14至表1-4-19为6家实验室分别对6个生物质燃烧样品进行加标，加标量为1.0  $\mu\text{g}$ ，分别进行超声提取和加压流体萃取所得到的原始数据。

**表 1-4-14 样品加标正确度测试数据**

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2024.5.6-2024.5.17

平行号		加标量 1.0 $\mu\text{g}$					
		超声提取			加压流体萃取		
		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
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.7	1.1	1.2	0.8	1.2	1.1
	2	0.6	1.0	1.2	0.7	1.2	1.2
	3	0.7	1.1	1.2	0.8	1.2	1.1
	4	0.6	1.0	1.1	0.8	1.1	1.1
	5	0.6	1.0	1.1	0.7	1.1	1.1
	6	0.7	1.1	1.2	0.8	1.2	1.1
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )		3.2	5.3	5.8	3.9	5.8	5.6
加标回收率 $P_i$ (%)		64.6	106	116	77.2	116	112

表 1-4-15 样品加标正确度测试数据

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2024.5.6-2024.5.17

平行号		加标量 1.0 μg					
		超声提取			加压流体萃取		
		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
测定结果 (μg)	1	0.8	1.1	1.2	0.7	1.1	1.1
	2	0.8	1.2	1.1	0.8	1.2	1.0
	3	0.8	1.1	1.0	0.7	1.1	1.1
	4	0.8	1.2	1.1	0.8	1.1	1.2
	5	0.8	1.2	1.2	0.8	1.1	1.1
	6	0.8	1.1	1.1	0.8	1.0	1.1
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/g)		4.0	5.7	5.6	3.8	5.5	5.5
加标回收率 $P_i$ (%)		79.5	113	112	75.9	110	109



表 1-4-16 样品加标正确度测试数据

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2024.5.6-2024.5.17

平行号		加标量 1.0 μg					
		超声提取			加压流体萃取		
		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
测定结果 (μg)	1	0.7	1.1	1.1	0.9	1.1	1.1
	2	0.8	1.1	1.1	0.8	1.1	1.2
	3	0.7	1.2	1.1	0.9	1.2	1.1
	4	0.8	1.0	1.2	0.8	1.1	1.1
	5	0.7	1.1	1.2	0.9	1.1	1.1
	6	0.8	1.0	1.1	0.8	1.0	1.1
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/g)		3.8	5.5	5.7	4.2	5.5	5.6
加标回收率 $P_i$ (%)		75.2	110	114	84.6	110	112

表 1-4-17 样品加标正确度测试数据

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2024.5.6-2024.5.17

平行号		加标量 1.0 μg					
		超声提取			加压流体萃取		
		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
测定结果 (μg)	1	0.6	1.2	1.1	0.7	1.1	1.2
	2	0.6	1.2	1.2	0.8	1.0	1.2
	3	0.6	1.2	1.1	0.8	1.1	1.1
	4	0.6	1.2	1.2	0.7	1.2	1.2
	5	0.6	1.1	1.2	0.7	1.1	1.1
	6	0.6	1.0	1.1	0.8	1.1	1.1
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/g)		3.1	5.7	5.6	3.7	5.5	5.7
加标回收率 $P_i$ (%)		62.2	114	113	74.1	110	114

表 1-4-18 样品加标正确度测试数据

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2024.5.6-2024.5.17

平行号		加标量 1.0 μg					
		超声提取			加压流体萃取		
		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
测定结果 (μg)	1	0.6	1.2	1.1	0.7	1.0	1.1
	2	0.6	1.0	1.2	0.8	1.1	1.0
	3	0.6	1.0	1.1	0.8	1.1	1.2
	4	0.6	1.1	1.2	0.7	1.0	1.1
	5	0.6	1.0	1.1	0.7	1.0	1.1
	6	0.7	1.0	1.1	0.7	1.1	1.1
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/g)		3.1	5.3	5.6	3.7	5.3	5.6
加标回收率 $P_i$ (%)		62.7	106	112	74.7	106	112

表 1-4-19 样品加标正确度测试数据

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2024.5.6-2024.5.17

平行号		加标量 1.0 $\mu\text{g}$					
		超声提取			加压流体萃取		
		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
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.6	1.1	1.1	0.8	1.1	1.1
	2	0.7	1.1	1.1	0.7	1.1	1.1
	3	0.6	1.1	1.0	0.8	1.0	1.2
	4	0.6	1.1	1.0	0.8	1.0	1.2
	5	0.6	1.1	1.1	0.7	1.0	1.1
	6	0.6	1.1	1.1	0.8	1.1	1.1
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )		3.2	5.4	5.3	3.8	5.3	5.7
加标回收率 $P_i$ (%)		63.3	108	106	75.1	106	114

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表2-1-1和2-1-2为6家实验室方法验证结果中检出限和测定下限的统计分析，其结果如下：

附表 2-1-1 超声提取检出限测试数据汇总表

实验室号	超声提取								
	左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
样品类型	溶液浓度 μg	气类颗粒物 μg/m <sup>3</sup>	尘类颗粒物 μg/g	溶液浓度 μg	气类颗粒物 μg/m <sup>3</sup>	尘类颗粒物 μg/g	溶液浓度 μg	气类颗粒物 μg/m <sup>3</sup>	尘类颗粒物 μg/g
1	0.02	0.0008	0.1	0.01	0.0004	0.05	0.004	0.0004	0.02
2	0.003	0.00009	0.02	0.01	0.0004	0.05	0.002	0.00008	0.01
3	0.002	0.0003	0.008	0.003	0.0002	0.02	0.0009	0.0002	0.005
4	0.005	0.0002	0.03	0.005	0.0002	0.03	0.003	0.0001	0.02
5	0.001	0.00004	0.005	0.002	0.00006	0.008	0.002	0.00005	0.007
6	0.007	0.0003	0.04	0.005	0.0002	0.03	0.006	0.0002	0.03
方法检出限范围	0.001~0.02	0.00004~0.0008	0.005~0.1	0.002~0.01	0.00006~0.0004	0.008~0.05	0.0009~0.006	0.00005~0.0004	0.005~0.03
方法检出限	0.02	0.0008	0.1	0.01	0.0004	0.05	0.006	0.0004	0.03
测定下限范围	0.004~0.08	0.00016~0.0032	0.02~0.4	0.008~0.04	0.00024~0.0016	0.032~0.2	0.0036~0.024	0.00020~0.0016	0.020~0.12
测定下限	0.08	0.0032	0.4	0.04	0.0016	0.2	0.024	0.0016	0.12

附表 2-1-2 加压流体萃取检出限测试数据汇总表

实验室号	加压流体萃取								
	左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳聚糖		
类型	溶液浓度 μg	气类颗粒物 μg/m <sup>3</sup>	尘类颗粒物 μg/g	溶液浓度 μg	气类颗粒物 μg/m <sup>3</sup>	尘类颗粒物 μg/g	溶液浓度 μg	气类颗粒物 μg/m <sup>3</sup>	尘类颗粒物 μg/g
1	0.01	0.0004	0.05	0.002	0.0004	0.01	0.004	0.0004	0.02
2	0.006	0.0003	0.03	0.007	0.0003	0.04	0.007	0.0003	0.04
3	0.007	0.0003	0.04	0.003	0.0002	0.02	0.003	0.0002	0.02
4	0.003	0.0002	0.02	0.006	0.0003	0.03	0.0007	0.00003	0.004
5	0.002	0.0001	0.008	0.002	0.0001	0.008	0.003	0.0001	0.02
6	0.006	0.0003	0.03	0.005	0.0002	0.03	0.004	0.0002	0.02
方法检出限范围	0.002~0.01	0.0001~0.0004	0.008~0.05	0.002~0.007	0.0001~0.0004	0.008~0.04	0.0007~0.007	0.00003~0.0004	0.004~0.04
方法检出限	0.01	0.0004	0.05	0.007	0.0004	0.04	0.007	0.0004	0.04
测定下限范围	0.008~0.04	0.0004~0.0016	0.032~0.20	0.008~0.028	0.0004~0.0016	0.032~0.16	0.0028~0.028	0.00012~0.0016	0.016~0.16
测定下限	0.04	0.0016	0.2	0.028	0.0016	0.16	0.028	0.0016	0.16

结论：6家实验室目标化合物检出限汇总如下：当试样体积为 1.0 ml，进样量为 1.0 μl 时，采用选择离子扫描方式，左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的检出限分别为 0.02 μg、0.01 μg 和 0.007 μg，测定下限分别为 0.08 μg、0.04 μg 和 0.028 μg；当采样体积为 24 m<sup>3</sup>，提取液浓缩定容体积为 1.0 ml，进样量为 1.0 μl 时，采用选择离子扫描方式，左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的检出限分别为 0.0008 μg/m<sup>3</sup>、0.0004 μg/m<sup>3</sup> 和 0.0004 μg/m<sup>3</sup>，测定下限分别为 0.0032 μg/m<sup>3</sup>、0.0016 μg/m<sup>3</sup> 和 0.0016 μg/m<sup>3</sup>；当颗粒物质量为 0.2 g，提取液浓缩定容体积为 1.0 ml，进样量为 1.0 μl 时，采用选择离子扫描方式，左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的方法检出限分别为 0.1 μg/g、0.05 μg/g 和 0.04 μg/g，测定下限分别为 0.4 μg/g、0.20 μg/g 和 0.16 μg/g。

## 2.2 方法精密度汇总

附表2-2-1和附表2-2-9为6家实验室方法精密度验证数据汇总情况，其结果如下：

附表 2-2-1 空白样品超声提取方法精密度测试数据汇总表 1

单位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$

实验室号	左旋葡聚糖									甘露聚糖									半乳聚糖										
	低浓度 (0.1 $\mu\text{g}$ )			中浓度 (1.0 $\mu\text{g}$ )			高浓度 (10.0 $\mu\text{g}$ )			低浓度 (0.1 $\mu\text{g}$ )			中浓度 (1.0 $\mu\text{g}$ )			高浓度 (10.0 $\mu\text{g}$ )			低浓度 (0.1 $\mu\text{g}$ )			中浓度 (1.0 $\mu\text{g}$ )			高浓度 (10.0 $\mu\text{g}$ )				
	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S
1	0.00 42	0.000 50	12. 9	0.0 29	0.00 079	2.7	0. 46	0.02 3	4.9	0.00 33	0.000 17	4.6	0.0 46	0.00 17	3.8	0. 38	0.00 58	1.5	0.00 33	0.000 21	5.7	0.0 48	0.00 17	3.7	0. 32	0.00 71	2.2		
2	0.00 46	0.000 16	3.6	0.0 35	0.00 11	3.0	0. 45	0.02 3	5.1	0.00 50	0.000 17	3.5	0.0 47	0.00 13	2.9	0. 38	0.00 71	1.9	0.00 46	0.000 088	1.9	0.0 48	0.00 11	2.2	0. 37	0.00 88	2.4		
3	0.00 38	0.000 54	13. 8	0.0 36	0.00 11	2.9	0. 27	0.01 4	5.1	0.00 29	0.000 12	4.2	0.0 48	0.00 25	5.4	0. 27	0.01 3	4.6	0.00 31	0.000 19	6.1	0.0 49	0.00 25	5.4	0. 34	0.00 92	2.7		
4	0.00 38	0.000 24	6.5	0.0 35	0.00 090	2.6	0. 27	0.00 90	3.2	0.00 35	0.000 15	4.2	0.0 46	0.00 23	4.9	0. 30	0.00 83	2.7	0.00 26	0.000 092	3.5	0.0 47	0.00 20	4.2	0. 35	0.01 0	3.0		
5	0.00 31	0.000 071	2.3	0.0 35	0.00 082	2.4	0. 43	0.00 80	1.8	0.00 27	0.000 088	3.3	0.0 45	0.00 28	6.2	0. 41	0.00 79	1.9	0.00 26	0.000 063	2.5	0.0 46	0.00 25	5.5	0. 41	0.00 79	1.9		
6	0.00 39	0.000 12	3.0	0.0 32	0.00 10	3.2	0. 42	0.00 60	1.4	0.00 35	0.000 15	4.5	0.0 46	0.00 29	6.2	0. 44	0.00 88	2.0	0.00 33	0.000 12	3.6	0.0 45	0.00 16	3.6	0. 44	0.00 23	0.5		
$\bar{x}$	0.0039			0.034			0.38			0.0035			0.046			0.37			0.0033			0.047			0.37				
S'	0.00046			0.0026			0.081			0.00075			0.00091			0.060			0.00070			0.0015			0.042				

实验室号	左旋葡聚糖									甘露聚糖									半乳聚糖								
	低浓度 (0.1 μg)			中浓度 (1.0 μg)			高浓度 (10.0 μg)			低浓度 (0.1 μg)			中浓度 (1.0 μg)			高浓度 (10.0 μg)			低浓度 (0.1 μg)			中浓度 (1.0 μg)			高浓度 (10.0 μg)		
	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D
RS D'	12.8			7.9			11.1			11.3			2.0			16.4			11.1			3.2			11.2		
重 复 性 限 r	0.001			0.003			0.05			0.001			0.006			0.03			0.0005			0.005			0.03		
再 现 性 限 R	0.002			0.003			0.3			0.002			0.006			0.2			0.002			0.005			0.2		



附表 2-2-2 空白样品加压流体萃取方法精密度测试数据汇总表 2

单位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

实验室号	左旋葡聚糖									甘露聚糖									半乳聚糖								
	低浓度 (0.1 $\mu\text{g}$ )			中浓度 (1.0 $\mu\text{g}$ )			高浓度 (10.0 $\mu\text{g}$ )			低浓度 (0.1 $\mu\text{g}$ )			中浓度 (1.0 $\mu\text{g}$ )			高浓度 (10.0 $\mu\text{g}$ )			低浓度 (0.1 $\mu\text{g}$ )			中浓度 (1.0 $\mu\text{g}$ )			高浓度 (10.0 $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D
1	0.00 50	0.000 42	4. 3	0.0 36	0.00 077	2. 2	0. 45	0.01 0	2. 4	0.00 29	0.000 00	0. 0	0.0 39	0.00 19	4. 8	0. 37	0.00 92	2. 5	0.00 33	0.000 21	6. 1	0.0 41	0.00 18	4. 3	0. 40	0.01 1	2. 7
2	0.00 46	0.000 16	3. 5	0.0 36	0.00 12	3. 4	0. 34	0.03 3	9. 7	0.00 46	0.000 092	2. 0	0.0 44	0.00 15	3. 4	0. 34	0.02 0	5. 8	0.00 46	0.000 14	3. 1	0.0 46	0.00 15	3. 4	0. 37	0.02 4	6. 5
3	0.00 28	0.000 092	3. 3	0.0 36	0.00 13	3. 5	0. 32	0.01 2	3. 8	0.00 31	0.000 063	2. 1	0.0 48	0.00 22	4. 8	0. 32	0.00 83	2. 6	0.00 33	0.000 18	5. 6	0.0 46	0.00 23	5. 0	0. 27	0.00 54	2. 0
4	0.00 46	0.000 23	5. 2	0.0 36	0.00 11	3. 1	0. 36	0.00 83	2. 3	0.00 35	0.000 11	3. 2	0.0 48	0.00 079	1. 6	0. 33	0.01 0	3. 1	0.00 27	0.000 075	2. 9	0.0 47	0.00 19	4. 0	0. 26	0.01 2	4. 6
5	0.00 40	0.000 23	5. 5	0.0 36	0.00 11	3. 0	0. 49	0.00 75	1. 5	0.00 32	0.000 13	3. 9	0.0 45	0.00 19	4. 3	0. 48	0.01 2	2. 5	0.00 31	0.000 10	3. 3	0.0 47	0.00 26	5. 5	0. 45	0.00 96	2. 2
6	0.00 42	0.003 0	7. 1	0.0 36	0.00 11	2. 9	0. 45	0.01 8	3. 8	0.00 39	0.000 39	10 .0	0.0 47	0.00 14	3. 0	0. 43	0.02 3	5. 4	0.00 34	0.000 24	7. 1	0.0 47	0.00 18	3. 8	0. 36	0.03 2	8. 9
$\bar{x}$	0.0042			0.036			0.40			0.0035			0.045			0.38			0.0034			0.046			0.35		
S'	0.00077			0.00026			0.070			0.00063			0.0035			0.064			0.00064			0.0021			0.074		
RS D'	18.3			0.7			17.5			17.8			7.8			16.8			18.8			4.5			11.1		

实验室号	左旋葡聚糖									甘露聚糖									半乳聚糖								
	低浓度 (0.1 µg)			中浓度 (1.0 µg)			高浓度 (10.0 µg)			低浓度 (0.1 µg)			中浓度 (1.0 µg)			高浓度 (10.0 µg)			低浓度 (0.1 µg)			中浓度 (1.0 µg)			高浓度 (10.0 µg)		
	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D	$\bar{x}$	S	RS D
重复性限 r	0.003			0.003			0.05			0.001			0.005			0.05			0.0005			0.006			0.06		
再现性限 R	0.004			0.003			0.2			0.002			0.005			0.2			0.002			0.006			0.3		

结论：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 0.10 µg、1.00 µg 和 10.0 µg 的空白滤膜加标样品进行 6 次重复测定

超声提取左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差分别为 2.3%~13.8%、2.4%~3.2%、1.4%~5.1%；实验室间相对标准偏差分别为 12.8%、7.9%、11.1%；重复性限分别为 0.001 µg/m<sup>3</sup>、0.003 µg/m<sup>3</sup>、0.05 µg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为 0.002 µg/m<sup>3</sup>、0.003 µg/m<sup>3</sup>、0.3 µg/m<sup>3</sup>；甘露聚糖实验室内相对标准偏差分别为 3.3%~4.6%、2.9%~6.2%、1.5%~4.6%；实验室间相对标准偏差分别为 11.3%、2.0%、16.4%；重复性限分别为 0.001 µg/m<sup>3</sup>、0.006 µg/m<sup>3</sup>、0.03 µg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为 0.002 µg/m<sup>3</sup>、0.006 µg/m<sup>3</sup>、0.2 µg/m<sup>3</sup>；半乳聚糖实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~6.1%、2.2%~5.5%、0.5%~3.0%；实验室间相对标准偏差分别为 11.1%、3.2%、11.2%；重复性限分别为 0.0005 µg/m<sup>3</sup>、0.005 µg/m<sup>3</sup>、0.002 µg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为 0.03 µg/m<sup>3</sup>、0.005 µg/m<sup>3</sup>、0.2 µg/m<sup>3</sup>。

加压流体萃取左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差分别为 3.3%~7.1%、2.2%~3.5%、1.5%~9.7%；实验室间相对标准偏差分别为 18.3%、0.73%、17.5%；重复性限分别为 0.003 µg/m<sup>3</sup>、0.003 µg/m<sup>3</sup>、0.05 µg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为 0.004 µg/m<sup>3</sup>、0.003 µg/m<sup>3</sup>、0.2 µg/m<sup>3</sup>；甘露聚糖实验室内相对标准偏差分别为 0.0%~10.0%、1.6%~4.8%、2.5%~5.8%；实验室间相对标准偏差分别为 17.8%、7.8%、16.8%；重复性限分别为 0.001 µg/m<sup>3</sup>、0.005 µg/m<sup>3</sup>、0.05 µg/m<sup>3</sup>；

再现性限分别为 0.002  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；半乳聚糖实验室内相对标准偏差分别为 2.9%~7.1%、3.6%~5.5%、2.0%~8.9%；实验室内相对标准偏差分别为 18.8%、4.5%、11.1%；重复性限分别为 0.0005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.006  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.06  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 0.002  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.006  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

附表 2-2-3 总悬浮颗粒物样品超声提取方法精密度测试数据汇总表 3

单位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$

实验室号	左旋葡聚糖						甘露聚糖						半乳聚糖					
	低浓度 (0.1 $\mu\text{g}$ )			高浓度 (10.0 $\mu\text{g}$ )			低浓度 (0.1 $\mu\text{g}$ )			高浓度 (10.0 $\mu\text{g}$ )			低浓度 (0.1 $\mu\text{g}$ )			高浓度 (10.0 $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}$	S	RSD	$\bar{x}$	S	RSD	$\bar{x}$	S	RSD	$\bar{x}$	S	RSD	$\bar{x}$	S	RSD	$\bar{x}$	S	RSD
1	0.0048	0.00019	4.0	0.47	0.011	2.3	0.0046	0.00014	3.0	0.42	0.012	2.8	0.0047	0.00011	2.3	0.43	0.0065	1.5
2	0.0048	0.00020	4.3	0.43	0.0079	1.8	0.0048	0.00012	2.5	0.42	0.056	13.3	0.0047	0.000079	1.7	0.42	0.059	14.0
3	0.0047	0.00019	4.1	0.46	0.021	4.7	0.0047	0.00028	6.0	0.46	0.022	4.8	0.0047	0.00049	10.4	0.046	0.022	4.8
4	0.0046	0.00031	6.8	0.42	0.0089	2.1	0.0039	0.00020	5.2	0.48	0.0087	1.8	0.0047	0.00026	5.4	0.47	0.0087	1.8
5	0.0035	0.00050	14.4	0.38	0.012	0.3	0.0033	0.00039	11.6	0.44	0.026	6.0	0.0044	0.00019	4.3	0.44	0.026	5.9
6	0.0039	0.00065	16.7	0.35	0.035	10.0	0.0039	0.00047	12.2	0.38	0.035	9.2	0.0044	0.00015	3.4	0.40	0.056	13.9
$\bar{x}$	0.0044			0.42			0.0042			0.43			0.0046			0.44		
S'	0.00057			0.046			0.00059			0.035			0.00017			0.028		
RSD'	12.9			10.9			13.9			8.1			3.6			6.4		
重复性限 r	0.001			0.05			0.0008			0.09			0.0007			0.1		
再现性限 R	0.001			0.1			0.0008			0.1			0.0007			0.1		

附表 2-2-4 总悬浮颗粒物样品加压流体萃取方法精密度测试数据汇总表 4

单位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

实验室号	左旋葡聚糖						甘露聚糖						半乳聚糖					
	低浓度 (0.1 $\mu\text{g}$ )			高浓度 (10.0 $\mu\text{g}$ )			低浓度 (0.1 $\mu\text{g}$ )			高浓度 (10.0 $\mu\text{g}$ )			低浓度 (0.1 $\mu\text{g}$ )			高浓度 (10.0 $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}$	S	RSD	$\bar{x}$	S	RSD	$\bar{x}$	S	RSD	$\bar{x}$	S	RSD	$\bar{x}$	S	RSD	$\bar{x}$	S	RSD
1	0.0035	0.00023	6.4	0.37	0.04	10.8	0.0044	0.00015	3.5	0.42	0.0061	1.5	0.0047	0.000074	1.6	0.44	0.0043	1.0
2	0.0045	0.00046	10.2	0.30	0.0015	0.5	0.0046	0.00021	4.7	0.41	0.0076	1.8	0.00047	0.00023	5.0	0.43	0.0072	1.7
3	0.0044	0.00056	12.7	0.28	0.0063	2.3	0.0048	0.00023	5.0	0.33	0.021	6.2	0.0049	0.000047	1.0	0.35	0.023	6.5
4	0.0029	0.00011	3.9	0.28	0.013	4.5	0.0036	0.00027	7.5	0.31	0.014	4.5	0.0041	0.00027	6.5	0.31	0.017	5.5
5	0.0030	0.00021	7.1	0.27	0.0063	2.3	0.0034	0.00038	11.2	0.36	0.027	7.6	0.0039	0.00040	10.3	0.36	0.028	7.8
6	0.0032	0.00015	4.7	0.31	0.0033	1.0	0.0032	0.00037	11.3	0.32	0.0095	3.0	0.0038	0.00037	9.7	0.31	0.014	4.6
$\bar{x}$	0.0036			0.30			0.0040			0.36			0.0043			0.37		
S'	0.00072			0.038			0.00067			0.050			0.00047			0.055		
RSD'	19.9			12.5			16.7			14.1			10.8			14.9		
重复性限 r	0.001			0.05			0.001			0.05			0.001			0.05		
再现性限 R	0.001			0.1			0.001			0.2			0.001			0.2		

结论: 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 0.10  $\mu\text{g}$  和 10.0  $\mu\text{g}$  的非统一总悬浮颗粒物样品进行 6 次重复测定。

超声提取左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差分别为 4.0%~17%、1.8%~10%；实验室间相对标准偏差分别为 13%、11%；甘露聚糖实验室内相对标准偏差分别为 2.5%~12%、1.8%~13%；实验室间相对标准偏差分别为 14%、8.1%；半乳聚糖实验室内相对标准偏差分别为 1.7%~10%、1.5%~14%；实验室间相对标准偏差分别为 3.6%、6.4%。

加压流体萃取左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差分别为 3.9%~13%、0.5%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 20%、13%；甘露聚糖实验室内相对标准偏差分别为 3.5%~11%、1.5%~7.6%；实验室间相对标准偏差分别为 17%、14%；半乳聚糖实验室内相对标准偏差分别为 1.0%~10 %、1.0%~7.8%；实验室间相对标准偏差分别为 11%、15%。

附表 2-2-5 生物质燃烧颗粒物样品超声提取方法精密度测试数据汇总表 5

单位:  $\mu\text{g/g}$ 

实验室号	左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳糖		
	1.0 $\mu\text{g}$			1.0 $\mu\text{g}$			1.0 $\mu\text{g}$		
	$\bar{x}$	S	RSD	$\bar{x}$	S	RSD	$\bar{x}$	S	RSD
1	3.2	0.2	5.2	5.3	0.4	1.9	5.8	0.1	6.6
2	4.0	0.1	2.9	5.7	0.2	4.3	5.6	0.3	4.8
3	3.8	0.1	3.6	5.5	0.3	5.1	5.7	0.1	2.1
4	3.1	0.1	2.6	5.7	0.4	6.3	5.6	0.2	3.5
5	3.1	0.1	4.1	5.3	0.3	5.1	5.6	0.2	3.3
6	3.2	0.1	3.4	5.4	0.2	3.2	5.3	0.1	2.8
$\bar{x}$	3.4			5.5			5.6		
S'	0.4			0.2			0.2		
RSD' (%)	11.0			3.1			3.0		
重复性限 r	0.4			0.8			0.5		
再现性限 R	0.4			0.8			0.5		

附表 2-2-6 生物质燃烧颗粒物样品加压流体萃取方法精密度测试数据汇总表 6

单位:  $\mu\text{g/g}$ 

实验室号	左旋葡聚糖			甘露聚糖			半乳糖		
	1.0 $\mu\text{g}$			1.0 $\mu\text{g}$			1.0 $\mu\text{g}$		
	$\bar{x}$	S	RSD	$\bar{x}$	S	RSD	$\bar{x}$	S	RSD
1	3.9	0.2	4.7	5.8	0.2	2.7	5.6	0.2	3.4
2	3.8	0.1	3.6	5.5	0.2	4.2	5.5	0.2	4.0
3	4.2	0.1	3.5	5.5	0.3	5.3	5.6	0.1	2.2
4	3.7	0.1	3.2	5.5	0.2	3.8	5.7	0.2	4.3
5	3.7	0.2	4.7	5.3	0.2	2.9	5.6	0.3	4.8
6	3.8	0.1	2.9	5.3	0.2	4.0	5.7	0.1	2.6
$\bar{x}$	3.8			5.5			5.6		
S'	0.2			0.2			0.1		
RSD'	5.1			3.4			1.4		
重复性限 r	0.4			0.6			0.6		
再现性限 R	0.4			0.6			0.6		

结论: 6 家实验室对左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳糖加标量分别为 1.0  $\mu\text{g}$  的生物质燃烧颗粒物样品进行 6 次重复测定。

超声提取左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差为 2.6%~5.2%; 实验室间相对标准偏差为 11%; 重复性限为 0.4  $\mu\text{g/g}$ ; 再现性限为 0.4  $\mu\text{g/g}$ ; 甘露聚糖实验室内相对标准偏差为 3.2%~6.6%; 实验室间相对标准偏差为 3.1%; 重复性限为 0.8  $\mu\text{g/m}^3$ ; 再现性限为 0.8  $\mu\text{g/m}^3$ ; 半乳糖实验室内相对标准偏差为 1.9%~4.8%; 实验室间相对标准偏差为 3.0%; 重复性限为 0.5  $\mu\text{g/m}^3$ ; 再现性限为 0.5  $\mu\text{g/m}^3$ 。

加压流体萃取左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差为 2.9%~4.7%；实验室间相对标准偏差为 5.1%；重复性限为 0.4  $\mu\text{g/g}$ ；再现性限为 0.4  $\mu\text{g/g}$ ；甘露聚糖实验室内相对标准偏差为 2.7%~5.3%；实验室间相对标准偏差为 3.4%；重复性限为 0.6  $\mu\text{g/g}$ ；再现性限为 0.6  $\mu\text{g/g}$ ；半乳聚糖实验室内相对标准偏差为 2.2%~4.8%；实验室间相对标准偏差为 1.4%；重复性限为 0.6  $\mu\text{g/g}$ ；再现性限为 0.6  $\mu\text{g/g}$ 。

附表 2-2-7 空白样品方法精密度测试数据汇总表 7

前处理方式	超声提取									加压流体萃取								
	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		
加标浓度 ( $\mu\text{g}$ )	0.1	1.0	10.0	0.1	1.0	10.0	0.1	1.0	10.0	0.1	1.0	10.0	0.1	1.0	10.0	0.1	1.0	10.0
实验室内 相对标准 偏差 (%)	2.3~13.8	2.4~3.2	1.4~5.1	3.3~4.6	2.9~6.2	1.5~4.6	1.9~6.1	2.2~5.5	0.5~3.0	3.3~7.1	2.2~3.5	1.5~9.7	0.0~10.0	1.6~4.8	2.5~5.8	2.9~7.1	3.6~5.5	2.0~8.9
实验室间 相对标准 偏差 (%)	12.8	7.9	11.1	11.3	2.0	16.4	11.1	3.2	11.2	18.3	0.73	17.5	17.8	7.8	16.8	18.8	4.5	11.1
重复性限 $r$ ( $\mu\text{g/m}^3$ )	0.001	0.003	0.05	0.001	0.006	0.03	0.0005	0.005	0.03	0.003	0.003	0.05	0.001	0.005	0.05	0.0005	0.006	0.06
再现性限 $R$ ( $\mu\text{g/m}^3$ )	0.002	0.003	0.3	0.002	0.006	0.2	0.002	0.005	0.2	0.004	0.003	0.2	0.002	0.005	0.2	0.002	0.006	0.3



附表 2-2-8 总悬浮颗粒物样品方法精密度测试数据汇总表 8

前处理方式	超声提取						加压流体萃取					
化合物名称	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	
加标浓度 ( $\mu\text{g}$ )	0.1	10.0	0.1	10.0	0.1	10.0	0.1	10.0	0.1	10.0	0.1	10.0
实验室内相对标准偏差 (%)	4.0~16.7	1.8~10.0	2.5~12.2	1.8~13.3	1.7~10.4	1.5~14.0	3.9~12.7	0.5~10.8	3.5~11.3	1.5~7.6	1.0~10.3	1.0~7.8
实验室间相对标准偏差 (%)	12.9	10.9	13.9	8.1	3.6	6.4	19.9	12.5	16.7	14.1	10.8	14.9
重复性限 $r$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.001	0.05	0.001	0.09	0.001	0.1	0.001	0.05	0.001	0.05	0.001	0.05
再现性限 $R$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.001	0.1	0.001	0.1	0.001	0.1	0.001	0.1	0.001	0.2	0.001	0.2

附表 2-2-9 生物质燃烧颗粒物样品方法精密度测试数据汇总表 9

前处理方式	超声提取			加压流体萃取		
化合物名称	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
加标浓度 ( $\mu\text{g}$ )	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
实验室内相对标准偏差 (%)	2.6~5.2	3.2~6.6	1.9~4.8	2.9~4.7	2.7~5.3	2.2~4.8
实验室间相对标准偏差 (%)	11.0	3.1	3.0	3.4	1.4	5.1
重复性限 $r$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.003	0.007	0.004	0.005	0.005	0.003
再现性限 $R$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.003	0.007	0.004	0.005	0.005	0.003

### 2.3 方法正确度汇总

附表2-3-1和2-3-4为6家实验室方法正确度汇总情况表，具体如下：

附表 2-3-1 标准溶液测试数据汇总表 1

实验室号		1.0 mg/L					
		左旋葡聚糖		甘露聚糖		半乳聚糖	
		$\bar{x}_i$	REi (%)	$\bar{x}_i$	REi (%)	$\bar{x}_i$	REi (%)
测定结果 (mg/L)	1	0.96	-0.7	1.0	0.0	1.1	0.0
	2	0.64	0.0	0.87	1.5	1.0	0.0
	3	1.2	0.0	0.87	2.8	0.97	0.9
	4	1.2	0.0	0.91	-3.8	0.83	2.5
	5	0.92	2.2	0.93	1.9	0.84	0.0
	6	1.0	0.0	0.89	-3.7	0.97	-2.6
$\overline{RE}$ (%)		0.25		-0.22		0.13	
$S_{RE}$ (%)		1.0		2.9		1.7	

6家实验室对统一浓度的标准溶液进行检测，左旋葡聚糖实验室内相对误差范围为-0.7%~2.2%，相对误差最终值为0.25%±2.0%；甘露聚糖实验室内相对误差范围为-3.8%~2.8%，相对误差最终值为-0.22%±5.8%；半乳聚糖实验室内相对误差范围为-2.6%~2.5%，相对误差最终值为0.13%±3.4%。

附表 2-3-2 方法准确度测试数据汇总表 2 (空白加标)

实验室号		超声提取									加压流体萃取								
		低浓度加标 0.1 $\mu\text{g}$			中浓度加标 1.0 $\mu\text{g}$			高浓度加标 10.0 $\mu\text{g}$			低浓度加标 0.1 $\mu\text{g}$			中浓度加标 1.0 $\mu\text{g}$			高浓度加标 10.0 $\mu\text{g}$		
		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	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	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
回收率 (%)	1	100	80.0	90.0	69.4	110	114	101	87.1	94.0	100	80.0	70.0	85.9	92.7	100	110	86.1	96.2
	2	105	116	109	84.1	113	116	110	90.4	89.3	108	110	105	86.0	107	112	82.2	80.6	87.7
	3	91.4	69.9	74.5	85.8	114	117	65.4	64.9	82.3	68.2	74.6	78.3	85.2	114	111	75.9	76.1	65.4
	4	89.7	84.1	62.9	83.2	110	113	64.8	72.0	85.0	108	83.8	64.6	86.8	115	112	85.7	77.9	63.5
	5	73.6	64.8	62.2	83.9	108	110	104	103.7	97.7	97.3	76.5	73.6	86.8	109	114	117	115	107
	6	93.2	83.3	78.2	76.3	110	107	99.8	105	106	101	93.3	82.2	86.6	114	113	109	103	86.2
加标回收率范围 (%)		73.6~ 105	64.8~ 116	62.2 ~109	67.9~ 88.7	101~1 19	102~ 120	64.8 ~110	64.9~ 105	82.3~ 106	68.2~ 108	74.6~ 110	64.6~ 105	81.2 ~89. 9	87.3 ~11 9	95.3 ~12 0	75.9~1 17	76.1~ 115	63.5~ 107
$\bar{P}$ (%)		92.2	83.50	79.5	80.5	111	113	90.8	87.2	92.4	97.1	86.4	79.0	86.2	109	110	96.6	89.8	84.3
$S_{\bar{P}}$ (%)		10.0	16.4	15.0	6.3	2.2	3.6	18.5	15.1	8.0	13.5	14.5	15.2	0.6	8.5	4.9	15.9	14.7	16.4

实验室号	超声提取									加压流体萃取								
	低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg			低浓度加标 0.1μg			中浓度加标 1.0 μg			高浓度加标 10.0μg		
	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	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	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
加标回收率最终值 $\bar{P}$ $\pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)	91.4± 20	83.5± 33	81.0 ±30	80.5± 13	111±4	113± 7	91.3 ±37	88.1± 30	92.4± 16	97.3± 27	89.3± 29	82.0± 30	86.2 ±1	109 ± 17	110 ± 10	96.9±3 2	91.0± 29	86.3± 33

结论：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0.10 μg、1.00 μg和10.0 μg的空白滤膜加标样品进行6次重复测定。

超声提取左旋葡聚糖实验室内加标回收率分别为73.6%~105%、67.9%~88.7%、64.8%~110%，实验室间加标回收率最终值分别为91.4%±20%、80.5%±13%、91.3%±37%；甘露聚糖实验室内加标回收率分别为64.8%~116%、101%~119%、64.9%~105%，实验室间加标回收率最终值分别为83.5%±33%、111±4%、88.1%±30%；半乳聚糖实验室内加标回收率分别为62.6%~109%、102%~120%、82.3%~106%，实验室间加标回收率最终值分别为81.0%±30%、113±7%、92.4%±16%。

加压流体萃取左旋葡聚糖实验室内加标回收率分别为68.2%~108%、81.2%~89.9%、75.9%~117%，实验室间加标回收率最终值分别为97.3%±27%、86.2%±1%、96.9%±32%；甘露聚糖实验室内加标回收率分别为74.6%~110%、87.3%~119%、76.1%~115%，实验室间加标回收率最终值分别为89.3%±29%、109%±17%、91.0%±29%；半乳聚糖实验室内加标回收率分别为64.6%~105%、95.3%~120%、63.5%~107%，实验室间加标回收率最终值分别为82.0%±30%、110%±10%、86.3%±33%。

附表 2-3-3 方法准确度测试数据汇总表 3（总悬浮颗粒物样品加标）

实验室号		超声提取						加压流体萃取					
		低浓度加标 0.1 $\mu\text{g}$			高浓度加标 10.0 $\mu\text{g}$			低浓度加标 0.1 $\mu\text{g}$			高浓度加标 10.0 $\mu\text{g}$		
		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	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
回收率 (%)	1	116	110	114	113	100	103	85.0	105	112	89.2	101	106
	2	116	116	112	104	101	101	108	110	112	71.6	99.1	103
	3	113	112	113	109	112	112	106	114	118	66.8	80.3	84.2
	4	111	94.3	113	102	115	114	69.5	86.9	98.7	66.6	73.5	74.6
	5	83.6	80.3	105	90.4	105	105	71.3	81.0	93.8	65.0	85.7	87.5
	6	93.5	92.7	106	84.8	91.5	96.2	77.0	77.6	90.9	75.1	73.8	75.8
加标回收率范围 (%)		73.5~120	72.4~120	89.5~120	64.3~117	81.0~118	78.0~118	65.8~119	67.3~120	81.7~120	62.4~103	66.9~103	70.3~107
$\bar{P}$ (%)		105	101	110	101	104	105	86.2	95.9	104	72.4	85.5	88.4
$S_{\bar{P}}$ (%)		13.6	14.1	4.0	11.0	8.4	6.7	17.2	16.0	11.2	9.0	12.0	13.2
加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)		105 $\pm$ 27.2	101 $\pm$ 28.2	110 $\pm$ 8.0	101 $\pm$ 22.0	104 $\pm$ 16.8	105 $\pm$ 13.4	86.2 $\pm$ 34.4	95.9 $\pm$ 32.0	104 $\pm$ 22.4	72.4 $\pm$ 18.0	85.5 $\pm$ 24.0	88.4 $\pm$ 26.4

结论：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 0.10  $\mu\text{g}$ 、10.0  $\mu\text{g}$  的总悬浮颗粒物样品进行 6 次重复测定。

超声提取左旋葡聚糖实验室内加标回收率分别为 73.5%~120%、64.3%~117%，实验室间加标回收率最终值分别为 105% $\pm$ 27%、101% $\pm$ 22%；甘露聚糖实验室内加标回收率分别为 72.4%~120%、81.0%~118%，实验室间加标回收率最终值分别为 101% $\pm$ 28%、104% $\pm$ 17%；半乳聚糖实验室内加标回收率分别为 89.5%~120%、78.0%~118%，实验室间加标回收率最终值分别为 110% $\pm$ 8%、105.0% $\pm$ 13%。

加压流体萃取左旋葡聚糖实验室内加标回收率分别为 65.8%~119%、62.4%~103%，实验室间加标回收率最终值分别为 86.2%±34%、72.4%±18%；甘露聚糖实验室内加标回收率分别为 67.3%~120%、66.9%~103%，实验室间加标回收率最终值分别为 95.9%±32%、85.5%±24%；半乳聚糖实验室内加标回收率分别为 81.7%~120%、70.3%~107%，实验室间加标回收率最终值分别为 104%±22%、88.4%±26%。

附表 2-3-4 方法准确度测试数据汇总表 3（生物质燃烧样品加标）

实验室号		加标 1.0 μg					
		超声提取			加压流体萃取		
		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
回收率 (%)	1	64.6	106	116	77.2	116	112
	2	79.5	113	112	75.9	110	109
	3	75.2	110	114	84.6	110	112
	4	62.2	114	113	74.1	110	114
	5	62.7	106	112	74.7	106	112
	6	63.3	108	106	75.1	106	114
加标回收率范围 (%)		60.1~82.4	97.7~120	101~118	70.4~88.7	100~119	102~119
$\bar{P}$ (%)		67.9	110	112	76.9	109	112
$S_{\bar{P}}$ (%)		7.5	3.3	3.3	3.9	3.7	1.6
加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)		67.9±15	110±3.3	112±6.6	76.9±7.8	109±7.4	112±3.2

结论：6 家实验室对左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖加标量为 1.0 μg 的生物质燃烧颗粒物样品进行 6 次重复测定。

超声提取左旋葡聚糖实验室内加标回收率为 60.1%~82.4%，实验室间加标回收率最终值为 67.9%±15%；甘露聚糖实验室内加标回收率为 97.9%~120%，实验室间加标回收率最终值为 110%±7%；半乳聚糖实验室内加标回收率为 101%~118%，实验室间加标回收率最终值为 112%±7%。

加压流体萃取左旋葡聚糖实验室内加标回收率为 70.4%~88.7%，实验室间加标回收率最终值为 76.9%±8%；甘露聚糖实验室内加标回收率为 100%~119%，实验室间加标回收率最终值为 109%±7%；半乳聚糖实验室内加标回收率为 102%~119%，实验室间加标回收率最终值为 112%±3%。

### 3 方法验证结论

(1) 标准编制组在进行方法验证报告数据统计时,对部分数据有效位数进行了修约。

(2) 6家实验室检出限验证结果为,当试样体积为1.0 ml,进样量为1.0  $\mu\text{l}$ 时,采用选择离子扫描方式,左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的检出限分别为0.02  $\mu\text{g}$ 、0.01  $\mu\text{g}$ 和0.007  $\mu\text{g}$ ,测定下限分别为0.08  $\mu\text{g}$ 、0.04  $\mu\text{g}$ 和0.028  $\mu\text{g}$ ;当采样体积为24  $\text{m}^3$ ,提取液浓缩定容体积为1.0 ml,进样量为1.0  $\mu\text{l}$ 时,采用选择离子扫描方式,左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的检出限分别为0.0008  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.0004  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和0.0004  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,测定下限分别为0.0032  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.0016  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和0.0016  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;当颗粒物质量为0.2 g,提取液浓缩定容体积为1.0 ml,进样量为1.0  $\mu\text{l}$ 时,采用选择离子扫描方式,左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖的方法检出限分别为0.1  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、0.05  $\mu\text{g}/\text{g}$ 和0.04  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,测定下限分别为0.4  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、0.20  $\mu\text{g}/\text{g}$ 和0.16  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

(3) 6家实验室精密度验证结果为,对左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖加标量分别为0.10  $\mu\text{g}$ 、1.00  $\mu\text{g}$ 和10.0  $\mu\text{g}$ 的空白滤膜加标样品进行6次重复测定

超声提取左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差分别为2.3%~13.8%、2.4%~3.2%、1.4%~5.1%;实验室间相对标准偏差分别为12.8%、7.9%、11.1%;重复性限分别为0.001  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.003  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;再现性限分别为0.002  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.003  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;甘露聚糖实验室内相对标准偏差分别为3.3%~4.6%、2.9%~6.2%、1.5%~4.6%;实验室间相对标准偏差分别为11.3%、2.0%、16.4%;重复性限分别为0.001  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.006  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.03  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;再现性限分别为0.002  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.006  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;半乳聚糖实验室内相对标准偏差分别为1.9%~6.1%、2.2%~5.5%、0.5%~3.0%;实验室间相对标准偏差分别为11.1%、3.2%、11.2%;重复性限分别为0.0005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.002  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;再现性限分别为0.03  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

加压流体萃取左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差分别为3.3%~7.1%、2.2%~3.5%、1.5%~9.7%;实验室间相对标准偏差分别为18.3%、0.73%、17.5%;重复性限分别为0.003  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.003  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;再现性限分别为0.004  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.003  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;甘露聚糖实验室内相对标准偏差分别为0.0%~10.0%、1.6%~4.8%、2.5%~5.8%;实验室间相对标准偏差分别为17.8%、7.8%、16.8%;重复性限分别为0.001  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;再现性限分别为0.002  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;半乳聚糖实验室内相对标准偏差分别为2.9%~7.1%、3.6%~5.5%、2.0%~8.9%;实验室间相对标准偏差分别为18.8%、4.5%、11.1%;重复性限分别为0.0005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.006  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.06  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;再现性限分别为0.002  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.006  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

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0.10  $\mu\text{g}$ 和10.0  $\mu\text{g}$ 的非统一总悬浮颗粒物样品进行6次重复测定。

超声提取左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差分别为4.0%~17%、1.8%~10%;实验室间相对标准偏差分别为13%、11%;甘露聚糖实验室内相对标准偏差分别为2.5%~12%、1.8%~13%;实验室间相对标准偏差分别为14%、8.1%;半乳聚糖实验室内相对标准偏差分别为1.7%~10%、1.5%~14%;实验室间相对标准偏差分别为3.6%、6.4%。

加压流体萃取左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差分别为3.9%~13%、0.5%~11%;实验室间相对标准偏差分别为20%、13%;甘露聚糖实验室内相对标准偏差分别为3.5%~11%、1.5%~7.6%;



实验室间相对标准偏差分别为 17%、14%；半乳聚糖实验室内相对标准偏差分别为 1.0%~10%、1.0%~7.8%；实验室间相对标准偏差分别为 11%、15%。

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 1.0  $\mu\text{g}$  的**生物质燃烧颗粒物样品**进行 6 次重复测定。

超声提取左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差为 2.6%~5.2%；实验室间相对标准偏差为 11%；重复性限为 0.4  $\mu\text{g/g}$ ；再现性限为 0.4  $\mu\text{g/g}$ ；甘露聚糖实验室内相对标准偏差为 3.2%~6.6%；实验室间相对标准偏差为 3.1%；重复性限为 0.8  $\mu\text{g/m}^3$ ；再现性限为 0.8  $\mu\text{g/m}^3$ ；半乳聚糖实验室内相对标准偏差为 1.9%~4.8%；实验室间相对标准偏差为 3.0%；重复性限为 0.5  $\mu\text{g/m}^3$ ；再现性限为 0.5  $\mu\text{g/m}^3$ 。

加压流体萃取左旋葡聚糖实验室内相对标准偏差为 2.9%~4.7%；实验室间相对标准偏差为 5.1%；重复性限为 0.4  $\mu\text{g/g}$ ；再现性限为 0.4  $\mu\text{g/g}$ ；甘露聚糖实验室内相对标准偏差为 2.7%~5.3%；实验室间相对标准偏差为 3.4%；重复性限为 0.6  $\mu\text{g/g}$ ；再现性限为 0.6  $\mu\text{g/g}$ ；半乳聚糖实验室内相对标准偏差为 2.2%~4.8%；实验室间相对标准偏差为 1.4%；重复性限为 0.6  $\mu\text{g/g}$ ；再现性限为 0.6  $\mu\text{g/g}$ 。

(4) 6 家实验室正确度验证结果为，对左旋葡聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖加标量分别为 0.10  $\mu\text{g}$ 、1.00  $\mu\text{g}$  和 10.0  $\mu\text{g}$  的**空白滤膜加标样品**进行 6 次重复测定。

超声提取左旋葡聚糖实验室内加标回收率分别为 73.6%~105%、67.9%~88.7%、64.8%~110%，实验室间加标回收率最终值分别为 91.4% $\pm$ 20%、80.5% $\pm$ 13%、91.3% $\pm$ 37%；甘露聚糖实验室内加标回收率分别为 64.8%~116%、101%~119%、64.9%~105%，实验室间加标回收率最终值分别为 83.5% $\pm$ 33%、111 $\pm$ 4%、88.1% $\pm$ 30%；半乳聚糖实验室内加标回收率分别为 62.6%~109%、102%~120%、82.3%~106%，实验室间加标回收率最终值分别为 81.0% $\pm$ 30%、113 $\pm$ 7%、92.4% $\pm$ 16%。

加压流体萃取左旋葡聚糖实验室内加标回收率分别为 68.2%~108%、81.2%~89.9%、75.9%~117%，实验室间加标回收率最终值分别为 97.3% $\pm$ 27%、86.2% $\pm$ 1%、96.9% $\pm$ 32%；甘露聚糖实验室内加标回收率分别为 74.6%~110%、87.3%~119%、76.1%~115%，实验室间加标回收率最终值分别为 89.3% $\pm$ 29%、109% $\pm$ 17%、91.0% $\pm$ 29%；半乳聚糖实验室内加标回收率分别为 64.6%~105%、95.3%~120%、63.5%~107%，实验室间加标回收率最终值分别为 82.0% $\pm$ 30%、110% $\pm$ 10%、86.3% $\pm$ 33%。

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 0.10  $\mu\text{g}$ 、10.0  $\mu\text{g}$  的**非统一总悬浮颗粒物样品**进行 6 次重复测定。

超声提取左旋葡聚糖实验室内加标回收率分别为 73.5%~120%、64.3%~117%，实验室间加标回收率最终值分别为 105% $\pm$ 27%、101% $\pm$ 22%；甘露聚糖实验室内加标回收率分别为 72.4%~120%、81.0%~118%，实验室间加标回收率最终值分别为 101% $\pm$ 28%、104% $\pm$ 17%；半乳聚糖实验室内加标回收率分别为 89.5%~120%、78.0%~118%，实验室间加标回收率最终值分别为 110% $\pm$ 8%、105.0% $\pm$ 13%。

加压流体萃取左旋葡聚糖实验室内加标回收率分别为 65.8%~119%、62.4%~103%，实验室间加标回收率最终值分别为 86.2% $\pm$ 34%、72.4% $\pm$ 18%；甘露聚糖实验室内加标回收率分别为 67.3%~120%、66.9%~103%，实验室间加标回收率最终值分别为 95.9% $\pm$ 32%、85.5% $\pm$ 24%；半乳

聚糖实验室内加标回收率分别为 81.7%~120%、70.3%~107%，实验室间加标回收率最终值分别为 104%±22%、88.4%±26%。

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 1.00  $\mu\text{g}$  的**生物质燃烧颗粒物样品**进行 6 次重复测定。

超声提取左旋葡聚糖实验室内加标回收率为 60.1%~82.4%，实验室间加标回收率最终值为 67.9%±15%；甘露聚糖实验室内加标回收率为 97.9%~120%，实验室间加标回收率最终值为 110%±7%；半乳聚糖实验室内加标回收率为 101%~118%，实验室间加标回收率最终值为 112%±7%。

加压流体萃取左旋葡聚糖实验室内加标回收率为70.4%~88.7%，实验室间加标回收率最终值为 76.9%±8%；甘露聚糖实验室内加标回收率为100%~119%，实验室间加标回收率最终值为109%±7%；半乳聚糖实验室内加标回收率为102%~119%，实验室间加标回收率最终值为112%±3%。