

离子成分检测方法（离子色谱仪分析法）  
第2版

离子成分检测方法（离子色谱仪分析法）  
目录

1. 概要 .....	1
2. 设备及器具.....	1
2.1 预处理.....	1
2.2 分析仪器 .....	1
2.3 使用的器具.....	2
3. 试剂 .....	3
3.1 阴离子分析用 .....	3
3.2 阳离子分析用 .....	4
4. 制备试液 .....	5
4.1 切割试样滤网 .....	5
4.2 提取试样滤网 .....	5
4.3 提取空白滤网 .....	6
5. 试验操作 .....	6
5.1 阴离子成分.....	6
5.2 阳离子成分.....	7
6. 计算浓度 .....	7
7. 精度管理 .....	8
7.1 检测下限值和定量下限值的检测 .....	8
7.2 检测操作空白值.....	8
7.3 检测旅途空白值和检测值的修正 .....	9
7.4 双重检测 .....	9
7.5 设备的灵敏度变动 .....	9
7.6 条件的研究以及检测值可靠性的确认 .....	10
8. 参考文献 .....	10

## 离子成分检测方法（离子色谱仪分析法）

分析大气中的细颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中含有的离子成分，一般广泛使用多成分同时分析法的离子色谱仪，因此，本文阐述离子色谱仪分析法（注1）。

### 1 概要

离子色谱仪分析法（IC）使用分离柱（column）和溶液的组合，可以用来分析阴离子（氯离子、硝酸离子、硫酸离子等）和阳离子（钾离子、铵离子、钠离子、镁离子、钙离子等）。

利用离子色谱仪分析法分析 PM<sub>2.5</sub> 试样时，需要事先使用超纯水提取采样滤网中的离子成分，过滤之后排除不溶性残渣，进行分析。提取液量尽可能要少，避免溶液过度稀释，这样，在通常的检测水平即可从大气的 PM<sub>2.5</sub> 试样中检测出目标成分。

分析水溶性离子时，采样用滤网的主要条件必须是亲水性，水分子贯通滤网，才可以完全提取目标离子成分。滤网可以使用成分检测用细颗粒物收集法中“3.1.2 离子成分分析用滤网”中规定的滤网。但应该注意的是，使用氟树脂材质的滤网亲水性非常低，需要添加少量的乙醇进行亲水处理，从而提升试样中对象离子的回收率。

### 2 设备和器具

#### 2.1 预处理

##### （1）超声波清洗器

用于清洗玻璃器具等。

#### 2.2 分析仪器

##### 2.2.1 阴离子分析用离子色谱仪

离子色谱仪可使用分离柱和抑制器相结合的方式，也可使用分离柱单独方式。只要是能够满足以下条件、可以分离定量氯离子、硝酸离子、硫酸离子等离子类的离子色谱仪即可。

##### （1）输液泵

输液泵的条件是恒流精度良好，可以获得必要的压力，脉动低，可以调节流量。

##### （2）分离柱

材质为合成树脂或者不锈钢，内部充填强碱性阴离子交换体（表层覆盖形或全多孔性硅酸形等）。

##### （3）检测器

检测器为导电检测器。根据检测的离子种类不同，也可以使用分光光度检测器等其它检测器。

##### （4）抑制器

抑制器用于将淋洗液中的阳离子交换为氢离子（H<sup>+</sup>），降低检测器中的背景浓度。使用由阳离子交换膜构成的抑制器或者充填了具有相同性能的阳离子交换体的抑制器。抑制器有流入再生液的方式（化学抑制器），也有在膜外侧安装电极的电透析形、电解形（电气性抑制器）等。

##### （5）记录设备

设备附带的电脑或者录音笔等。

### 2.2.2 阳离子分析用离子色谱仪

离子色谱仪可以使用分离柱和抑制器相结合的方式，也可以使用分离柱单独方式。只要是能够满足以下条件，可以分离定量铵离子、钠离子、钾离子、镁离子、钙离子等离子类的离子色谱仪即可。

#### (1) 输液泵

输液泵的条件是恒流精度良好，可以获得必要的压力，脉动低，可以调节流量。

#### (2) 分离柱

材质为合成树脂或不锈钢，内部充填阳离子交换体（表层覆盖型或全多孔性硅酸型等）。

#### (3) 检测器

检测器为导电检测器。

#### (4) 抑制器

抑制器用于将淋洗液中的阴离子交换为氢氧离子（OH<sup>-</sup>），降低检测器中的背景浓度。可以使用由阴离子交换膜构成的抑制器或充填了具有相同性能的阴离子交换体的抑制器。抑制器有流入再生液的方式（化学抑制器），也有在膜外侧安装电极的电透析形、电解形（电气性抑制器）等。

#### (5) 记录设备

设备附带的电脑或录音笔等。

### 2.3 使用的器具

使用的器具应该在使用之前用超纯水进行清洗，充分降低污染。

#### (1) 滤网存放袋

使用洁净的聚乙烯等材质的存放袋。

#### (2) 滤网存放容器

使用洁净的聚乙烯等材质的存放容器。

#### (3) 切刀

可以使用陶瓷切刀或者市场上销售的金属切刀，但其条件是切刀的材质不会造成污染。使用之前用乙醇等进行清洗。

#### (4) 镊子

使用不会污染对象离子的无析出、无吸附的镊子。

#### (5) 有塞试管（提取瓶）

用于提取试样滤网。容量为 10mL~50mL。材质为硬质玻璃、聚苯乙烯、聚乙烯等不污染检测对象离子、无析出、无吸附的材质。

#### (6) 过滤盘（disk filter）

用于清除试样提取液中的颗粒物。使用孔径为 0.45μm 以下的滤膜，不污染检测对象离子、无析出、无吸附，可以与（7）项所示一次性注射筒相连接。

#### (7) 一次性注射筒

材质使用聚乙烯、聚丙烯等，不污染检测对象离子，无析出、无吸附。注射筒抽管的密封橡胶

材质有可能成为污染源，应予以注意。

#### **(8) 试样容器**

用于存放标准溶液和试验提取液。材质为硬质玻璃、聚丙烯、聚乙烯等，不污染检测对象离子、无析出、无吸附。聚丙烯和聚乙烯容器对试样的保存性不好，不适合于长期保存，应予以注意。

#### **(9) 全量烧瓶**

用于制备标准溶液。材质为硬质玻璃、聚丙烯等，不污染检测对象离子、无析出、无吸附。使用聚丙烯烧瓶制备试样时，采用的是重量法，但标准溶液和提取溶液的比重不同，应予以注意。

#### **(10) 全量移液管和微量移液管**

用于制备标准溶液和测量提取液（超纯水）。使用的微量移液管应经过按掀式液体用微量体积计或自动注入设备校正。使用不污染检测对象离子、无析出、无吸附的材质。

#### **(11) 手套**

使用化学实验用洁净聚乙烯等材质的手套。

### **3 试剂**

#### **3.1 阴离子分析用**

##### **(1) 超纯水**

经过蒸馏、离子交换的纯水，符合 JIS K 0557 规定的试剂制备和微量分析试验用水。杂质中不含有检测对象的离子成分。

##### **(2) 阴离子分析用淋洗液**

使用的淋洗液因设备种类和分离柱充填的阴离子交换体种类不同而异。淋洗液应满足以下所示条件。

- ①相对于充填剂为惰性。
- ②适合于分离检测的离子种类成分。
- ③适合于检测器的检测。
- ④使用抑制器时，能充分满足其功能。
- ⑤杂质中不含有检测的离子种类成分。
- ⑥具有化学性质长期稳定。

确认分离时，使洗脱剂按照一定的流量流动（例如：1~2mL/min），在离子色谱仪中注入一定量的阴离子混合标准液 [ (10 $\mu$ gCl<sup>-</sup>、10 $\mu$ gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、10 $\mu$ g SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等) /mL ]，得出色谱，使每种阴离子呈可分离状态（分离度在 1.3 以上）。另外，建议定期确认分离柱的性能。

##### **(3) 化学性抑制器用再生液**

抑制器一般分为两种，即：电气性抑制器和化学性抑制器。电气性抑制器不需要再生液，而化学性抑制器需要再生液。用于化学性抑制器的再生液根据设备种类和抑制器种类的不同而异。

##### **(4) 阴离子分析用标准溶液 (1mg/mL)**

根据计量法第 134 条的特定标准物质（国家计量标准），使用可追溯性标准液。自行制备标准液时，参考以下事项。

- ① 氯离子标准原液 (1mg/mL)

选用 JIS K8005 规定的容量分析用标准物质的氯化钠，事先在 600°C 环境下加热 1 个小时左右，然后在干燥器中放冷。按照 NaCl 100% 的浓度，取 1.648g，溶于少量的超纯水，移入 1000mL 全量烧瓶，加入超纯水至标线。

② 硝酸离子标准原液 (1mg/mL)

选用 JIS K8548 规定的硝酸钾，事先在 105±2°C 环境下加热 2 个小时左右，然后在干燥器中放冷。取 1.63g 溶于少量的超纯水，移入 1000mL 全量烧瓶，加入超纯水至标线。

③ 硫酸离子标准原液 (1mg/mL)

选用 JIS K8962 规定的硫酸钾，在大约 700°C 环境下加热 30 分钟左右，然后在干燥器中放冷。取 1.815g 溶于少量的超纯水，移入 1000mL 全量烧瓶，加入超纯水至标线。

(5) 阴离子混合标准溶液 [(0.01mgCl<sup>-</sup>、0.05mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、0.1mgSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)/mL]

取氯离子标准原液 (1mgCl<sup>-</sup>/mL) 1.0mL、硝酸离子标准原液 (1mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/mL) 5.0mL 及硫酸离子标准原液 (1mgSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/mL) 10.0mL，分别放入 100mL 全量烧瓶中，加入超纯水至标线。使用时制备。

### 3.2 阳离子分析用

(1) 超纯水

经过蒸馏和离子交换的纯水，符合 JIS K0557 规定的试剂制备和微量分析试验用水。杂质中不含有检测对象的离子成分。

(2) 阳离子分析用淋洗液

使用的淋洗液因设备种类和分离柱充填的阳离子交换体种类不同而异。淋洗液应满足以下所示条件。

- ① 相对于充填剂为惰性。
- ② 适合于分离检测的离子种类成分。
- ③ 适合于检测器的检测。
- ④ 使用抑制器时，能够充分满足其功能。
- ⑤ 杂质中不含有检测的离子种类成分。
- ⑥ 具有化学性质长期稳定。

确认分离时，使洗脱剂按照一定的流量流动（例如：1~2mL/min），在离子色谱仪中注入一定量的阳离子混合标准液 [(10µgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>、10µgNa<sup>+</sup>、10µgK<sup>+</sup>、10µgMg<sup>2+</sup>、10µgCa<sup>2+</sup>)/mL]，得出色谱，使每种阳离子呈可分离状态（分离度 1.3 以上）。另外，建议定期确认分离柱的性能。

(3) 化学性抑制器用再生液

抑制器一般分为两种，即：电气性抑制器和化学性抑制器。电气性抑制器不需要再生液，而化学性抑制器需要再生液。用于化学性抑制器的再生液根据设备种类和抑制器种类的不同而异。

(4) 阳离子分析用标准溶液 (1mg/mL)

根据计量法第 134 条的特定标准物质（国家计量标准），使用可追溯性标准液。自行制备标准液时，参考以下事项。

① 铵离子标准原液 (1mg/mL)

选用 JIS K8116 规定的氯化铵，在干燥器（JIS K8228 规定的可以放入高氯酸镁的干燥器）中放置 16 小时以上，然后取 2.97g，溶于少量的超纯水，移入 1000mL 全量烧瓶，加入超纯水至标线。

#### ② 钠离子标准原液（1mg/mL）

选用 JIS K8005 规定的容量分析用标准物质的氯化钠，事先在 600°C 环境下加热 1 个小时左右，然后在干燥器中放冷。按照 NaCl 100% 的浓度取 2.542g，溶于少量的超纯水，移入 1000mL 全量烧瓶，加入超纯水至标线。

#### ③ 钾离子标准原液（1mg/mL）

选用 JIS K8121 规定的氯化钾，在大约 500~600°C 环境下加热 1 个小时左右，然后在干燥器中放冷。取 1.9072g 溶于少量的超纯水，移入 1000mL 全量烧瓶，加入超纯水至标线。

#### (5) 阳离子混合标准溶液 [(0.01mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>、0.01mgNa<sup>+</sup>、0.01mgK<sup>+</sup>、0.01mgMg<sup>2+</sup>、0.01mgCa<sup>2+</sup>)/mL]

取铵离子标准原液（1mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/mL）1.0mL、钠离子标准原液（1mgNa<sup>+</sup>/mL）1.0mL、钾离子标准原液（1mgK<sup>+</sup>/mL）1.0mL、镁离子标准原液（1mgMg<sup>2+</sup>/mL）1.0mL 及钙离子标准原液（1mgCa<sup>2+</sup>/mL）1.0mL，分别移至 100mL 全量烧瓶中，加入超纯水至标线。使用时制备。

## 4. 制备试液

### 4.1 切割试样滤网

对于同一张滤网也利用其他方法进行分析时，可以根据需要对滤网进行切割。如果是圆形滤网，切割时必须通过滤网中心，使其呈扇形。每切割一张滤网，均应清洗切刀。

### 4.2 提取试样滤网

①将切好的滤网放入提取瓶，加入适量的提取液（超纯水）使其充分浸泡。提取亲水性不良的氟树脂滤网试样等时，应使用少量乙醇（100μL 左右）浸湿整个滤网，进行亲水处理后，再加入提取液。提取液的添加量应该按照检测对象成分得以充分定量进行设定。

在通常的采样器（使用直径 47mm 的滤网，按照流速 16.7L/分收集的 24 小时试样空气时）条件下提取时，滤纸 1cm<sup>2</sup> 的提取液添加量不应超过 3mL（适宜添加量是 2mL 左右。使用整张滤纸时，添加量为 30mL~50mL）。

②在提取瓶上标注试样名称，加盖。

③将提取瓶浸泡在超声波处理槽内，照射超声波（使用类似试样确认提取时间，设定适宜的照射时间。一般情况下为 10 分钟以上）。由于大多的沉淀物位于滤网纤维中，为了使水溶性颗粒完全溶解在溶剂中，需要不时晃动提取瓶。

④提取之后立即使用一次性注射筒抽出提取液，用过滤盘过滤，进行分析。最好是即刻分析，如果不能即刻分析，必须将溶液进行冷藏保存。

⑤未用于提取的滤网，应密封在保存容器中，放置于阴凉环境保管，以备用于其它分析或者在出现问题时用于重新分析。

### 4.3 提取空白滤网

关于旅运空白滤网以及操作空白滤网的提取操作，与 4.2 的方法相同。

## 5. 试验操作

### 5.1 阴离子成分

#### 5.1.1 设定分析条件和调整设备

以下示例为分析阴离子的一般性条件，仅供参考。应该妥善设定。

分离柱	离子交换树脂（内径 4.0mm、长 25cm）
移动相	碳酸氢钠溶液（1.7mmol/L）— 碳酸钠溶液（1.8mmol/L）
流量	1.5mL / min
试样注入量	25 $\mu$ L
柱温	40 $^{\circ}$ C
抑制器	电气性透析型
检测仪	导电检测仪（30 $^{\circ}$ C）

#### 5.1.2 分析试样

- （1）启动离子色谱仪，将淋洗液按照一定流量（例如：1~2mL/min）流入分离柱中。需要抑制器的设备，应该按照一定的流量流入再生液。
- （2）将 4.2 项制备的试验液或者标准液按照一定量（例如：50~200 $\mu$ L 的一定量）注入离子色谱仪，记录色谱。
- （3）读取色谱上的氯离子、硝酸离子、硫酸离子的峰值面积或峰值高度。
- （4）按照（1）~（3）同样的步骤，操作 4.3 项制备的空白滤网试验液。
- （5）根据标准曲线计算氯离子、硝酸离子、硫酸离子的浓度。

#### 5.1.3 制作标准曲线

按照以下所示步骤制作标准曲线。

将阴离子混合标准溶液 [ (0.01mgCl<sup>-</sup>、0.05mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、0.1mgSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) / mL ] 0.5~10mL 分阶段倒入 100mL 全量烧瓶中，加入超纯水至标线。此时，制作零液（空白液）。按照 5.1.2 的（1）~（3）的步骤进行操作，读取各类离子的峰值面积或峰值高度。

制作各类离子浓度和相当于各类离子指示值（峰值面积或峰值高度）的关系曲线。检测试样时，每次均要制作标准曲线。

标准曲线的浓度范围不限于以上所述，应根据试验液的浓度妥善设定。

最小平方方法的回归方程（标准曲线）一般是通过可得到截距的形式 ( $y=ax+b$ :  $a$  为倾斜度,  $b$  为截距) 求出的，但用这种办法求出的标准曲线用于环境试样分析时，其浓度范围越广，则高浓度范围的检测误差给低浓度范围带来的影响就越大，降低标准曲线在低浓度范围的可靠性，容易导致检测值误差增大。以下所示办法可以有效避免这一问题：①采用分别制作低浓度和高浓度的标准曲线等方法，在误差不扩大的浓度范围内设定标准曲线；②检测 5 次左右相当于零浓度的标准液，将得到的平均值固定为标准曲线的截距，只将倾斜度用最小平方方法求出，制作标准曲线。

## 5.2 阳离子成分

### 5.2.1 设定分析条件和调整设备

以下示例为分析阳离子的一般性条件，仅作参考。应该适宜设定。

分离柱	离子交换树脂（内径 4.0mm、长 25cm）
移动相	甲磺酸溶液（20 mmol/L）
流量	1.0mL / min
试样注入量	25 $\mu$ L
柱温	40 $^{\circ}$ C
抑制器	电气性透析型
检测仪	导电检测仪（30 $^{\circ}$ C）

### 5.2.2 分析试样

- ①启动离子色谱仪，将淋洗液按照一定流量（例如：1~2mL/min）流入分离柱中。需要抑制器的设备，应该按照一定流量流入再生液。
- ②将 4.2 项制备的试验液或标准液按照一定量（例如：50~200 $\mu$ L 的一定量）注入离子色谱仪，记录色谱。
- ③读取色谱上铵离子、钠离子、钾离子、镁离子、钙离子的峰值面积或峰值高度。
- ④按照（1）~（3）同样的步骤，操作 4.3 项制备的空白滤网试验液。
- ⑤根据标准曲线计算铵离子、钠离子、钾离子、镁离子、钙离子的浓度。

### 5.2.3 制作标准曲线

按照以下所示步骤制作标准曲线。

将阳离子混合标准溶液[(0.01mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>、0.01mgNa<sup>+</sup>、0.01mg K<sup>+</sup>、0.01mg Mg<sup>2+</sup>、0.01mg Ca<sup>2+</sup>)/mL] 0.5~10mL 分阶段倒入 100mL 全量烧瓶中，加入超纯水至标线。此时，制作零液（空白液）。按照 5.2.2 的（1）~（3）的步骤进行操作，读取各类离子的峰值面积或峰值高度。

制作各类离子浓度和相当于各类离子指示值（峰值面积或峰值高度）的关系曲线。检测试样时，每次均要制作标准曲线。

标准曲线的浓度范围不限于以上所述，应根据试验液的浓度妥善设定。另外，除了 5.1.3 所示标准曲线的一般性注意事项以外，分析阳离子时，其中的铵离子由于分解平衡关系，其标准曲线为曲线，但分析设备附带的分析软件有时无法描绘适应于该曲线的标准曲线，浓度范围越广，标准曲线与实际指示值的偏差就越大，即：相关系数变差。在这种情况下，需要降低标准曲线的浓度范围，在这一范围内定量检测溶液（注 2）。

## 6 计算浓度

利用以下公式，计算大气中的细颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中含有的对象离子浓度。

$$C = \frac{(M_s - M_b) \times E \times S}{s \times V}$$

- $C$  : 大气中的细颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 中含有的对象离子浓度 (μg/m<sup>3</sup>)
- $M_s$  : 与 PM<sub>2.5</sub> 相对应的试验液对象离子分析值 (μg/mL)
- $M_b$  : 与空白相对应的试验液对象离子分析值 (μg/mL)
- ※ 操作空白值和旅运空白值相同时, 减去操作空白值。
- $E$  : 试验液的定容量 (mL)
- $S$  : 收集 PM<sub>2.5</sub> 试样的滤网面积 (cm<sup>2</sup>)
- $S$  : 分析使用的滤网面积 (cm<sup>2</sup>)
- $V$  : 收集量 (m<sup>3</sup>)

## 7. 精度管理

### 7.1 检测下限值和定量下限值的检测

#### (1) 设备检测下限和设备定量下限

经条件设定等达到最佳化的分析设备, 为了确认可以充分检测的低浓度, 对设备检测下限和设备定量下限进行检测。

按照规定的操作, 检测制作标准曲线时的最低浓度 (设备定量下限附近) 标准溶液, 将测得的检测值按照浓度计算公式换算为大气浓度。检测次数为 5 次以上, 求出其标准误差 ( $s_i$ ), 然后将其 3 倍作为设备检测下限, 将其 10 倍作为设备定量下限。

$$\text{设备检测下限} = 3S_i s_i \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$$

$$\text{设备定量下限} = 10 s_i \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$$

#### (2) 方法检测下限和方法定量下限

滤网和试剂所致空白或预处理过程中的污染起因于分析操作过程。

如有操作空白值, 则按照规定的操作, 检测 5 个试样以上的操作空白试验用溶液, 将测得的检测值按照浓度计算公式换算为大气浓度, 求出其标准误差 ( $s_m$ ), 将其 3 倍作为方法检测下限, 将其 10 倍作为方法定量下限。

$$\text{方法检测下限} = 3 s_m \text{ (ng/m}^3\text{)}$$

$$\text{方法定量下限} = 10 s_m \text{ (ng/m}^3\text{)}$$

分别对照 (1) 和 (2) 获得的下限值, 取其中的较大数值作为检测下限值和定量下限值, 用于计算和报告 PM<sub>2.5</sub> 中的离子浓度。定量下限值大时, 应该核查和调整试剂、器具、仪器等, 使数值降低。

设备定量下限值因所用检测仪器和条件的不同而异, 为此, 设定仪器分析条件后, 根据需要, 可检测 1 次以上, 确认该下限值充分低。由于分离柱劣化导致灵敏度下降时、或者检测条件发生变更时, 应再次实施 (1) 的操作。

方法定量下限受操作空白的的影响很大, 因此需要妥善管理操作空白值。具体频度和操作方法请参阅 7.2 的内容。

### 7.2 检测操作空白值

检测试样之前, 应先进行操作空白试验, 以便确认起因于滤网预处理操作、试验液制备、分析

仪器试样注入操作等的污染，设定不妨碍试样分析的检测环境。另外，操作空白值会受到器具、试剂、操作过程变更、出现污染等检测条件和检测环境的影响，因此，每实施一系列的检测时，都必须进行操作空白试验。

按照规定检测5个试样以上的操作空白用滤网，求出各检测对象成分的操作空白值。应竭力降低操作空白值改为大气浓度时的换算值。如果该换算值变大，则充分检查使用的滤网、预处理、分析仪器、分析环境等因素，待操作空白值下降后，再行检测。

### 7.3 检测旅运空白值和检测值的修正

旅运空白试验的目的在于，确认从采样准备阶段到试样分析阶段是否受到污染。除了采样操作以外，与试样运送完全相同，分析旅运空白，作为旅运空白值。从采样到运送试样的过程中，有可能受到污染时，必须实施旅运空白试验。除此以外，如果已经确认防止污染措施万无一失，则无需每次都实施该项检查。但是，为了保障采样的可靠性，应事先充分研讨旅运空白试验，必要时可以提示相关数据。一系列采样的调查地区、调查时期、运送方法或运送距离等，均视为相同时，以试样数量的10%左右的频度，至少应取3个试样实施旅运空白试验，求出其平均值和标准偏差（ $s$ ），按以下所示操作，对检测值进行修正。当这3个试样的检测结果出现较大偏差、而且如果进行减算则将给检测结果带来较大误差时，建议实施从统计学角度考虑的、妥当次数的旅运空白试验。

- (1) 当旅运空白值的平均值（以下简称“旅运空白值”）与操作空白值视为同等时，则可以忽视运送过程中的污染，从4.2项制备的试验液分析值中减去操作空白值，计算浓度。
- (2) 如果在运送过程中发生污染、导致旅运空白值大于操作空白值时，则从4.2项制备的试验液分析值中减去旅运空白值，计算浓度。从检测旅运空白值时的标准偏差（ $s$ ）中求出检测下限值和定量下限值。因受运送过程中的污染的影响，取决于旅运空白值的定量下限值变大时，即使是通常即可测得浓度的试样，也有可能达不到下限值。在这种情况下，应该首先找出污染原因，排除该污染原因之后，再度采样。

### 7.4 双重检测

为了保障试样收集和分析的综合可靠性，需要对同样条件下收集的两个以上试样进行相同分析，确认定量下限值以上浓度的各类检测对象离子的两者之差在30%以下（确认每个检测值处于其平均值的 $\pm 15\%$ 以内）。相差过大，则检测值的可靠性有问题，原则上按照缺失值处理。在这种情况下，应该对收集流量、系统有无泄漏、分析仪是否稳定等各种必要事项进行检查，得到改善后，再次收集试样。

根据需要，在一系列的试样收集过程中，可以按照试样数量的10%左右的频度实施双重检测。

### 7.5 设备的灵敏度变动

对10个试样检测1次以上标准曲线中间浓度的标准溶液，确认其灵敏度变动处于制作标准曲线时的 $\pm 20\%$ 以内，最好处于 $\pm 10\%$ 以内。灵敏度变动处于 $\pm 20\%$ 以内时，实施灵敏度修正；如果超过 $\pm 20\%$ ，则需要查明原因，排除该原因之后再次制作标准曲线，对之前检测的试样再次实施检测。另外，关于维持时间，如果由于分离柱劣化等导致维持时间缓慢变动，可以在必要时采取相应措施；如果在

较短时间内出现变动（一般情况下，1天的维持时间为 $\pm 5\%$ 以上），则需要查明原因，排除该原因后对之前检测的试样再次进行检测。

随着分离柱劣化导致维持时间的变动，峰值形状也会发生变化，这也是灵敏度变动的原因。二价离子（镁离子、钙离子）比一价离子更易受到这一影响，应该充分予以注意。如果确认到灵敏度的变化，则应该从制作标准曲线开始重新操作，而不是只用因子等进行修正。

## 7.6 条件的研究以及检测值可靠性的确认

研究离子色谱仪分析法的抽出方法及分析法等检测条件时，可以使用认证标准物质（CRM：Certified Reference Material）。为了保证通过一系列分析操作所得到的检测值的可靠性，需要定期进行确认。

标准物质，是保证该物质中的各项检测对象成分含量的物质。尤其是像大气粉尘那样组成成分复杂的环境试样，为了综合校正检测系统，可以通过分析与检测对象物质成分类似的标准物质，验证分析方法的妥当性。

由于市场上没有具备检测对象离子成分保证值的大气粉尘状标准物质，因此无法验证包括试样提取等在内的检测方法的妥当性。但是，为了保证试样提取液IC检测值的可靠性，可以使用饮用水、模拟雨水或者河流水的标准物质等（例如：ERM-CA015a或者ERM-CA408）。

## 8 参考文献

### 1 《JIS K 0127 离子色谱仪分析法分析通则》

注1) 除了离子色谱仪分析法之外，对于铵离子还可以使用靛酚兰分光光度法、对于金属离子可以使用火焰原子吸收法等金属分析仪。但由于无法大量收集PM<sub>2.5</sub>试样，因此介绍了可以检测少量、多种离子的IC法。

注2) 也可以根据分解平衡关系，采用以指示值为横轴（x）、浓度为纵轴（y），利用最小平方法制作类似二次方程式的标准曲线的方法。