

附件 12

HJ

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-201□

---

## 环境空气 降水中有有机酸（甲酸、乙酸、 草酸）的测定 离子色谱法

Ambient air—Determination of organic acids (Formate, Acetate,  
Oxalate) in precipitation—Ion chromatography

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

---

环 境 保 护 部 发布



# 目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰及消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	4
11 质量保证和质量控制.....	5
12 注意事项.....	6

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气降水中有有机酸（甲酸、乙酸、草酸）的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气降水中有有机酸（甲酸、乙酸、草酸）的离子色谱法。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站。

参加本标准验证的单位有：辽宁省环境监测实验中心、内蒙古自治区环境监测中心站、太原市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、湛江市环境保护监测站、重庆市沙坪坝区环境监测站

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 环境空气 降水中有机酸（甲酸、乙酸、草酸）的测定 离子色谱法

## 1 适用范围

本标准规定了测定环境空气降水中有有机酸（甲酸、乙酸、草酸）含量的离子色谱法。

本标准适用于降水中三种有机酸（甲酸、乙酸、草酸）的测定。

当进样量为 200  $\mu\text{l}$  时，本方法甲酸的检出限为 0.004 mg/L，测定下限为 0.016 mg/L；乙酸的检出限为 0.005 mg/L，测定下限为 0.020 mg/L；草酸的检出限为 0.005 mg/L，测定下限为 0.020 mg/L。

## 2 规范性引用文件

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

GB 13580.2 大气降水样品的采集与保存

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ/T 165 酸沉降监测技术规范

## 3 方法原理

利用离子交换原理进行分离，由抑制器扣除背景电导，用电导检测器测定。根据混合标准溶液中各有机酸阴离子的保留时间以及峰面积可定性和定量降水样品中的甲酸、乙酸、草酸。

## 4 干扰及消除

氟离子和乙酸的保留时间相近，不易有效分离，需选用柱容量较大、填料亲水性较强的离子色谱柱，且适当调整淋洗液浓度。

## 5 试剂和材料

本标准所用试剂除另有说明，分析时均适用符合国家标准和分析纯化学试剂。

5.1 实验用水：无甲酸、乙酸、草酸干扰的二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水，电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ （25 $^{\circ}\text{C}$ ），其余指标符合 GB/T 6682 中的一级水标准。

5.2 碳酸钠（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）：优级纯，使用前应于 105 $^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$  干燥恒重后，置于干燥器内保存。

5.3 碳酸氢钠（ $\text{NaHCO}_3$ ）：优级纯，使用前需在干燥器中平衡 24h。

5.4 甲酸（ $\text{HCOOH}$ ）： $\omega\geq 99.6\%$ 。

5.5 乙酸（ $\text{CH}_3\text{COOH}$ ）： $\omega\geq 99.5\%$ 。

5.6 无水草酸钠（ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ）： $\omega\geq 99.5\%$ ，于干燥器内保存。

5.7 甲酸标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

准确量取 0.82 ml 甲酸（5.4），溶于少量水（5.1），定容至 1000 ml，3~5°C 冷藏。

5.8 乙酸标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

准确量取 0.95 ml 乙酸（5.5），溶于少量水（5.1），定容至 1000 ml，3~5°C 冷藏。

5.9 草酸标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.4187 g 无水草酸钠（5.6），用水（5.1）溶解准确定容至 250 ml，3~5°C 冷藏。

5.10 混合标准使用液：甲酸 $\rho=5\text{ mg/L}$ ，乙酸和草酸 $\rho=10\text{ mg/L}$ 。

准确量取 0.5 ml 甲酸贮备液（5.7），1.0 ml 乙酸贮备液（5.8）和 1.0 ml 草酸贮备液（5.9），用水（5.1）稀释定容至 100 ml，3~5°C 冷藏，可稳定保存一周。

5.11 淋洗液（参考）

根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配置，参考淋洗液条件为： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=4.0\text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3)=1.2\text{ mmol/L}$ 。准确称取 0.8480 g 碳酸钠（5.2）和 0.2016 g 碳酸氢钠（5.3），溶于适量水中，全量转入 2000 ml 容量瓶，用水（5.1）稀释定容至标线，混均。

## 6 仪器和设备

6.1 离子色谱仪：由进样系统、分离系统、检测系统和数据处理系统组成，仪器结构示意图见图 1。

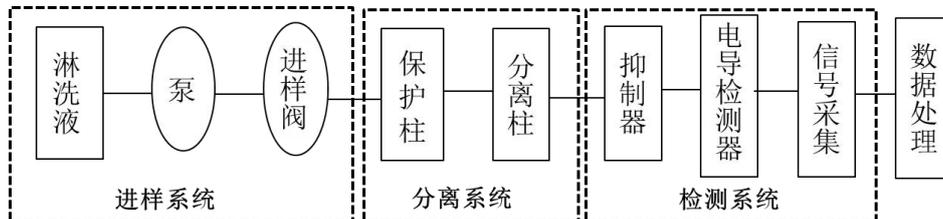


图 1 离子色谱仪结构示意图

6.1.1 色谱柱：阴离子分离柱（填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯或聚乙烯醇，官能团是烷基季铵或烷醇基季铵）和对应的保护柱，一次进样可实现本方法规定的甲酸、乙酸、草酸的分离，且不受常规阴离子干扰。

6.1.2 阴离子抑制器。

6.1.3 电导检测器。

6.2 样品瓶：聚乙烯、PET 或玻璃材质。

6.3 针式过滤器：孔径 0.22  $\mu\text{m}$ ，亲水 PTFE 材质。

6.4 一般实验室常用仪器和设备：移液器、容量瓶、烧杯等。

## 7 样品

### 7.1 样品的采集和保存

样品采集参照 GB 13580.2 和 HJ/T 165 相关规定执行。

样品采集后，尽快用 0.22  $\mu\text{m}$  针式过滤器（6.3）过滤，转入样品瓶（6.2），密封，3~5 $^{\circ}\text{C}$  保存，3 天内测定。

## 7.2 试样的制备

样品用经针式过滤器（6.3）过滤后可直接进离子色谱仪进行测定。

## 7.3 空白试样的制备

以实验用水（5.1）代替样品，按照与试样制备（7.2）相同的步骤制备空白试样。

## 8 分析步骤

### 8.1 离子色谱分析参考条件

阴离子分离柱（6.1.1）。碳酸盐淋洗液（5.11）。流速：1.0 ml/min，抑制型电导检测器，连续自循环再生抑制器，进样量：200  $\mu\text{l}$ 。柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ 。电导检测器（6.1.3）。此参考条件下的标准溶液色谱图见图 2。

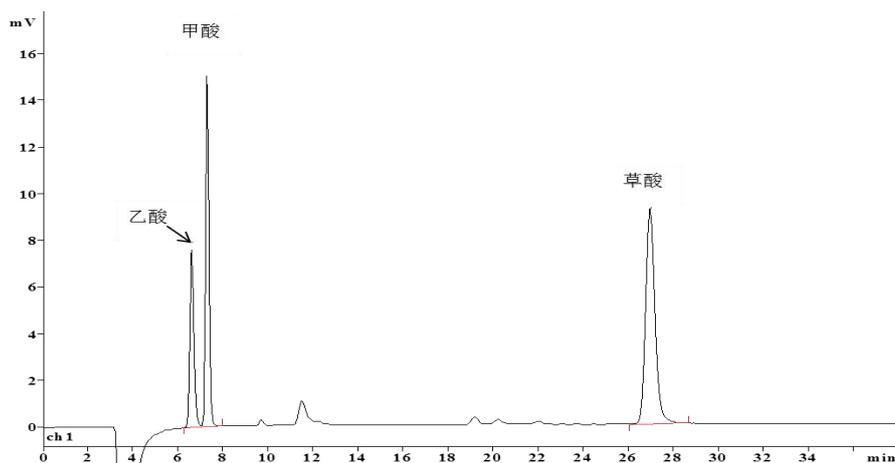


图 2 3 种有机酸的离子色谱图

### 8.2 标准曲线的绘制

分别准确移取 0 ml、0.20 ml、0.40 ml、1.00 ml、5.00 ml、10.0 ml 混合标准使用液（5.10）置于一组 100ml 容量瓶中，用水（5.1）稀释定容至标线，混均。配制成 6 个不同浓度的混合标准系列，标准系列质量浓度见表 1。可根据被测样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围，按照仪器参考条件（8.1），按照浓度由低到高的顺序依次测定。以各离子的质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制标准曲线。

表 1 标准系列的配制

阴离子名称	标准系列浓度 (mg/L)					
甲酸(mg/L)	0.00	0.01	0.02	0.05	0.25	0.50

乙酸(mg/L)	0.00	0.02	0.04	0.10	0.50	1.00
草酸(mg/L)	0.00	0.02	0.04	0.10	0.50	1.00

### 8.3 试样的测定

所有样品都要达到室温时才能分析。按照与绘制标准曲线相同的色谱条件（8.1）和步骤（8.2）测定样品中的三种有机酸。以保留时间定性，峰面积或峰高定量。

注：若待测阴离子的浓度超出标准曲线，可将样品稀释，记录稀释倍数（*D*）。

### 8.4 空白试验

按照与样品测定相同的色谱条件（8.1）测定空白试样（7.3）。以保留时间定性，峰面积或峰高定量。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

降水样品中三种有机酸（甲酸、乙酸、草酸）的质量浓度（ $\rho$ ，mg/L）按公式（1）计算：

$$\rho = \frac{A-b}{a} \times D \quad (1)$$

式中： $\rho$ ——样品中某有机酸的质量浓度，mg/L；

A——样品中某有机酸的峰面积（或峰高）；

b——标准曲线的截距；

a——标准曲线的斜率；

*D*——样品的稀释倍数。

### 9.2 结果表示

采用公式（1）计算降水样品中的有机酸的含量，当浓度小于 1 mg/L 时，结果保留至小数点后 3 位，当大于或等于 1 mg/L 时，结果保留 3 位有效数字。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

6 家实验室应用甲酸浓度分别为 0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.5 mg/L，乙酸、草酸浓度分别为 0.02 mg/L、0.1 mg/L、1.0 mg/L 的三个标准溶液，测定方法精密度。

甲酸实验室内相对标准偏差分别为：4.8%~15.4%、1.1%~3.5%、0.2%~2.6%。实验室间相对标准偏差分别为 20.4%、5.9%、4.9%；重复性限分别为 0.004 mg/L、0.004 mg/L、0.021 mg/L；再现性限分别为 0.008 mg/L、0.001 mg/L、0.076 mg/L；

乙酸实验室内相对标准偏差分别为：2.4%~11.7%、0.7%~6.9%、0.1%~4.3%。实验室间相

对标准偏差分别为 18.6%、14.8%、3.2%；重复性限分别为 0.023 mg/L、0.025 mg/L、0.060 mg/L；再现性限分别为 0.051 mg/L、0.052 mg/L、0.113 mg/L；

草酸实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~11.3%、1.0%~5.0%、0.5%~1.7%，实验室间相对标准偏差分别为 13.4%、2.4%、2.8%；重复性限分别为 0.089 mg/L、0.008 mg/L、0.027 mg/L；再现性限分别为 0.009 mg/L、0.010 mg/L、0.089 mg/L。

## 10.2 准确度

6 家实验室应用加标量为 0.020 mg/L 和 0.200 mg/L 的两种浓度实际样品进行方法准确度测定。

甲酸实验室内相对误差分别为：-15%~19.2%、-14.1%~5.8%，实验室间相对误差分别为 -0.5±11.4%、-2.7±6.6%，实验室内降水加标回收率在 85.0%~119%，实验室间加标回收率均值为 95.6%，实验室间加标回收率标准偏差为 9.2%；

乙酸实验室内相对误差分别为：-20%~19.2%、-6.9%~14.6%，实验室间相对误差分别为 6.2%±11.1%、4.8%±5.5%，实验室内降水加标回收率在 80.0%~119%，实验室间加标回收率均值为 103%，实验室间加标回收率标准偏差为 10.1%；

草酸实验室内相对误差分别为：-10.8%~15%、-19.8%~8.3%，实验室间相对误差分别为 5.5±8.7%、-3.1±7.4%，实验室内降水加标回收率在 80.2%~115%，实验室间加标回收率均值为 97.6%，实验室间加标回收率标准偏差为 9.1%。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 标准曲线

一般至少需要 5 个浓度系列绘制标准曲线，相关系数应 $\geq 0.999$ 。每批次样品应分析一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度之间的相对误差应 $\leq 10\%$ ，否则应重新绘制标准曲线。

### 11.2 空白试验

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

每批次样品应进行 1 个空白试样分析。样品数量多于 10 个，应按 10%的比例进行空白试样分析。

### 11.3 精密度

每批次样品应至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 个时，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 $\leq 20\%$ 。

### 11.4 准确度

每批次样品( $\leq 20$  个)应至少做 1 次加标回收测定。其中，加标回收率应控制在 80.0%~120%之间，标准样品测定值应在有效范围内。

## 12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，妥善保管，委托有资质的单位处理。

## 13 注意事项

13.1 在测试所有环节（采样、运输、存储和分析等）避免污染，样品容器及滤膜最好一次性使用。

13.2 当水负峰产生干扰时，可在样品与标准溶液中分别加入适量相同浓度或等体积的淋洗液。

13.3 样品中的重金属和过渡金属会影响色谱柱使用寿命，可用 H 柱或 Na 柱处理减少其影响。

