

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

环境空气 颗粒物中甲酸、乙酸和 乙二酸的测定 离子色谱法

Ambient Air—Determination of formic acid, acetic acid and oxalic acid
in particle matter—Ion chromatography

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 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 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	6
10 准确度.....	7
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废物处置.....	7
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....	8
附录 B（资料性附录） 甲酸、乙酸和乙二酸标准溶液参考色谱图.....	9
附录 C（资料性附录） 方法的准确度.....	10

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范环境空气中颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的离子色谱法。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：天津市生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站。

本标准验证单位：北京市生态环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心、广东省疾病预防控制中心、江苏省环境监测中心、浙江省生态环境监测中心、山东省生态环境监测中心、山东省青岛生态环境监测中心、四川赛纳斯分析检测有限公司和四川省川环源创检测科技有限公司。

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气 颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的测定

离子色谱法

警告：实验中使用的氢氧化钠等化学试剂具有强烈的腐蚀性，操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的离子色谱法。

本标准适用于环境空气和无组织排放监控点空气颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的测定。

本标准甲酸、乙酸、乙二酸的最低检出量分别为 0.8 μg ~1.5 μg 。当环境空气采样量为 144 m^3 (实际状态)，提取液体积为 100 ml，进样体积为 200 μl 时，本方法的检出限为 0.006 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 0.024 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。无组织排放监控点空气采样量为 6 m^3 (标准状态)，提取液体积为 100 ml，进样体积为 200 μl 时，本方法的检出限为 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 0.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~1.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

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

GB/T 15432 环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ 93 环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 采样器技术要求及检测方法

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 374 总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法

HJ 618 环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法

HJ 656 环境空气颗粒物 (PM_{2.5}) 手工监测方法 (重量法) 技术规范

HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范 (试行)

3 方法原理

颗粒物样品中的甲酸、乙酸和乙二酸，经超声提取、离子色谱柱分离后，用抑制型电导检测器检测。根据保留时间定性，峰面积或峰高定量。

4 干扰和消除

4.1 氟离子和乙酸的保留时间相近，不易有效分离，可适当降低淋洗液浓度，或根据实际

仪器情况，通过增加柱长、减小进样量、降低流速等方式改善色谱峰的分峰情况。

4.2 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等体积的淋洗液去除。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水为不含目标化合物且电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25 °C) 的去离子水。

5.1 氢氧化钠 (NaOH)。

5.2 碳酸钠 (Na_2CO_3)。

使用前应置于干燥器内平衡24 h。

5.3 碳酸氢钠 (NaHCO_3)。

使用前应于105 °C \pm 5 °C干燥2 h，置于干燥器内保存。

5.4 甲酸 (CH_2O_2)，纯度 $\geq 99.5\%$ 。

5.5 乙酸 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)，纯度 $\geq 99.6\%$ 。

5.6 乙二酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)，纯度 $\geq 99.6\%$ 。

使用前应于105 °C \pm 5 °C干燥2 h，置于干燥器内保存。

5.7 氢氧化钠淋洗液贮备液： $\rho(\text{NaOH})=1.53 \text{ g/ml}$ 。

准确称量100.0 g氢氧化钠 (5.1)，溶于100 ml水中，于聚乙烯瓶中静置24 h，密封可保存3个月。亦可购买市售合格溶液。

5.8 混合标准贮备液： $\rho(\text{CH}_2\text{O}_2)=2500 \text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)=5000 \text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)=5000 \text{ mg/L}$ 。

准确称量2.50 g甲酸 (5.4)、5.00 g乙酸 (5.5)、5.00 g乙二酸 (5.6)，溶于少量水，转移至1000 ml容量瓶中，用水定容至标线，混匀。于4 °C以下冷藏可保存6个月。亦可购买市售有证标准溶液。

5.9 混合标准中间液： $\rho(\text{CH}_2\text{O}_2)=50.0 \text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)=100 \text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)=100 \text{ mg/L}$ 。

准确移取5.00 ml混合标准贮备液 (5.8) 于250 ml容量瓶中，用水定容至标线，混匀。

5.10 混合标准使用液： $\rho(\text{CH}_2\text{O}_2)=2.50 \text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)=5.00 \text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)=5.00 \text{ mg/L}$ 。

准确移取5.00 ml混合标准中间液 (5.9) 于100 ml容量瓶中，用水定容至标线，混匀，于4 °C以下冷藏可保存14 d。

5.11 淋洗液。

5.11.1 氢氧根淋洗液 I：由淋洗液在线发生装置自动生成所需浓度。

5.11.2 氢氧根淋洗液 II： $c(\text{OH}^-)=50 \text{ mmol/L}$ 。

准确移取 5.20 ml 氢氧化钠淋洗液贮备液 (5.7) 于 2000 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀，立即转移至淋洗液瓶中，可加高纯氮气 (5.12) 保护，以缓解碱性淋洗液吸收空气中的 CO_2 而失效。由梯度泵自动稀释至所需浓度。

5.11.3 碳酸盐淋洗液： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=4.0 \text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3)=1.2 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取0.848 g碳酸钠 (5.2) 和0.202 g碳酸氢钠 (5.3)，溶于少量水中，转移至2000 ml容量瓶中，用水定容至标线，混匀。临用现配。

注：也可根据色谱柱柱效或说明书上的使用条件调整淋洗液浓度。淋洗液调整时，应注意调整相应的

抑制电流。

5.12 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.13 滤膜：直径 47 mm 或 90 mm（分别用于小流量和中流量采样器），石英材质。

对 0.3 μm 标准粒子的截留效率不低于 99%，符合 GB/T 15432、HJ 93、HJ/T 374 和 HJ 618 的要求。使用前置于马弗炉中 450 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 2 h，于干燥器中平衡 24 h 后使用。每次实验需使用同批次滤膜，并经同一次烘烤处理。

6 仪器和设备

6.1 环境空气颗粒物采样器。

环境空气颗粒物采样器的性能和技术指标应符合 HJ 93 和 HJ/T 374 的规定。亦可根据监测目的使用其他采样器。

6.2 离子色谱仪：具有电导检测器、阴离子抑制器。若使用氢氧根淋洗液，需配有淋洗液在线发生装置或二元以上梯度泵。

6.3 色谱柱：有机酸分离柱（亲水性、高容量色谱柱）和保护柱。一次进样可同时测定甲酸、乙酸和乙二酸，色谱峰的分离度不低于 1.5。

6.4 滤膜盒：聚苯乙烯（PS）或聚四氟乙烯（PTFE）材质。

6.5 样品管：聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）或聚四氟乙烯（PTFE）材质，容积 $\geq 100\text{ ml}$ ，具螺旋盖。

6.6 超声波清洗器：功率 400 W 以上，频率 40 kHz \sim 60 kHz。

6.7 一次性注射器：1 ml \sim 10 ml。

6.8 水系微孔滤膜针筒过滤器：孔径 0.45 μm 。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

7.1.1 环境空气颗粒物样品

环境空气颗粒物样品采样点的布设按照 HJ 664 执行，使用小流量（16.67 L/min）或中流量（100 L/min）采样器，采样时间、频次和过程要求按照 GB/T 15432、HJ 656 和 HJ 618 执行。

7.1.2 无组织排放监控点空气颗粒物样品

无组织排放监控点空气颗粒物样品采集按照 HJ/T 55 相关要求设置监测点位，使用中流量（100 L/min）采样器，至少连续采集 1 h，其他要求同环境空气颗粒物样品（7.1.1）采集。

注：如有特殊需要，可按监测目的或其他相关技术要求采集样品。

7.2 样品的运输与保存

样品在运输和保存过程中应存放于滤膜盒（6.4）中，避免折叠或挤压，0℃~4℃冷藏保存，3 d内测定。如需较长时间保存，可于-20℃以下冷冻保存，10 d内测定。

7.3 试样的制备

取整张滤膜样品，放入样品管（6.5）中，加入100 ml水浸没，加盖浸泡30 min，置于超声波清洗器（6.6）中，在功率大于400 W，温度低于20℃的条件下，超声提取20 min。提取液经一次性注射器（6.7）吸取，水系微孔滤膜针筒过滤器（6.8）过滤后，待测。

注1：为防止水温升高造成甲酸、乙酸和乙二酸挥发损失，可在超声用水中加入冰块以控制温度。

注2：当样品污染较重时，可将提取液适当稀释后测定，或采用样品切割方式减少样品量。

注3：滤膜切割方式如图1所示。

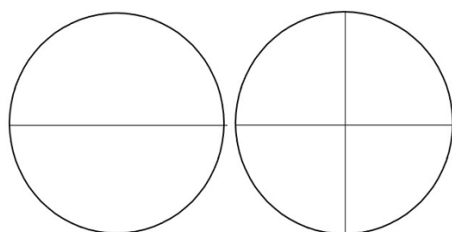


图1 滤膜切割方式示意图

7.4 实验室空白的制备

使用与样品同批次的滤膜（5.13），按照试样的制备（7.3）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

7.5 全程序空白的制备

使用与样品同批次的滤膜（5.13），与样品在相同的条件下保存，运输。将滤膜安装在环境空气颗粒物采样器（6.1）上不进行采样，空白滤膜（5.13）在采样现场暴露时间与样品滤膜从取出直至安装到采样器时间相同，随后取下空白滤膜并随样品一起运回实验室，按照试样的制备（7.3）相同的步骤进行全程序空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 离子色谱分析参考条件

8.1.1 氢氧根体系

进样体积：200 μl，流速：1.0 ml/min，抑制器电流：62 mA，柱温：30℃。

若有淋洗液在线发生装置可自动生成氢氧根淋洗液 I（5.11.1），具体分析条件见表1。此参考条件下的标准溶液色谱图参见附录B中图B.1。

表 1 在线发生装置梯度淋洗条件

时间 (min)	OH-浓度 (mmol/L)
0.00	1.00
9.00	1.00
20.00	8.00
45.00	25.0
45.01	1.00
50.00	1.00

若通过梯度泵自动稀释，流动相A为实验用水，流动相B为氢氧根淋洗液 II（5.11.2），具体分析条件见表2。

表 2 梯度泵自动稀释梯度淋洗条件

时间 (min)	流动相A	流动相B
0.00	98%	2%
9.00	98%	2%
20.00	84%	16%
45.00	50%	50%
45.01	98%	2%
50.00	98%	2%

8.1.2 碳酸盐体系

进样体积：200 μ l，流速：1.0 ml/min，抑制器电流：23 mA，柱温：30 $^{\circ}$ C，碳酸盐淋洗液（5.11.3）。

此参考条件下的标准溶液色谱图参见附录 B 中图 B.2。

8.2 标准曲线的建立

分别准确移取0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、10.00 ml、20.00 ml、40.00 ml甲酸、乙酸和乙二酸混合标准使用液（5.10）置于7个100 ml容量瓶中，用水定容至标线，混匀。配制成7个不同浓度的混合标准系列溶液，于4 $^{\circ}$ C以下冷藏可保存7 d，各点质量浓度见表3。按照离子色谱分析参考条件（8.1），从低浓度到高浓度依次进样，记录峰面积（或峰高）。以各离子的质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，建立标准曲线。

注：可根据被测样品中目标化合物的浓度水平确定合适的标准系列浓度范围。

表3 甲酸、乙酸和乙二酸标准系列浓度

有机酸名称	标准系列浓度 (μg/L)						
甲酸	0.00	25.0	50.0	100	250	500	1000
乙酸	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
乙二酸	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000

8.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立(8.2)相同的色谱条件进行试样(7.3)的测定。如果试样浓度高于标准曲线最高点浓度,应稀释后测定,记录稀释倍数*D*。

8.4 空白试验

按照与试样的测定(8.3)相同的条件和步骤测定实验室空白(7.4)和全程序空白(7.5)。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

环境空气颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的质量浓度(μg/m³)按照公式(1)进行计算:

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V \times N}{V' \times 1000} \times D \quad (1)$$

式中: ρ ——环境空气颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的质量浓度, μg/m³;

ρ_1 ——试样中甲酸、乙酸和乙二酸的质量浓度, μg/L;

V ——提取液体积, 100 ml;

N ——滤膜平均切割份数, 即滤膜面积与超声提取时截取的面积之比;

V' ——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, m³;

D ——试样稀释倍数。

当计算颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的百分比含量时,应在试样制备之前按照HJ 618、GB/T 15432测定颗粒物含量,按公式(2)进行折算:

$$\omega = \frac{\rho}{\rho'} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ω ——颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的百分比含量, %;

ρ ——环境空气颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的质量浓度, μg/m³;

ρ' ——颗粒物(TSP、PM₁₀或PM_{2.5})的质量浓度, μg/m³。

9.2 结果表示

环境空气颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的质量浓度测定结果的小数位数与检出限一致,最多保留3位有效数字。颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的百分比含量一般保留3位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

6家实验室对低、中、高3种统一浓度空白加标样品分别进行了6次重复测定。氢氧根体系实验室内相对标准偏差范围为0.2%~11%；实验室间相对标准偏差范围为3.9%~15%；重复性限范围为0.4 μg~9.3 μg，再现性限范围为1.1 μg~22.8 μg。碳酸盐体系实验室内相对标准偏差范围为0.3%~9.7%；实验室间相对标准偏差范围为4.0%~20%；重复性限范围为0.4 μg~6.3 μg，再现性限范围为1.3 μg~25.3 μg。

6家实验室对低、高2种统一加标浓度实际样品分别进行了6次重复测定。氢氧根体系实验室内相对标准偏差范围为0.4%~21%；实验室间相对标准偏差范围为5.1%~17%；重复性限范围为0.3 μg~11.5 μg；再现性限范围为0.6 μg~12.6 μg。碳酸盐体系实验室内相对标准偏差范围为0.8%~16%；实验室间相对标准偏差范围为3.8%~12%；碳酸盐体系重复性限范围为0.3 μg~7.2 μg；再现性限范围为0.5 μg~9.7 μg。

方法精密度具体测试结果参见附录C中的表C.1和表C.2。

10.2 正确度

6家实验室对低、高2种浓度实际样品分别进行了6次重复加标回收测定，氢氧根体系加标回收率范围为72.2%~118%；碳酸盐体系加标回收率范围为78.8%~120%。

方法正确度具体测试结果参见附录C中的表C.3。

11 质量保证和质量控制

11.1 环境空气颗粒物采样质量保证和质量控制措施按照HJ 194中相关要求执行。

11.2 每批样品应至少分析2个实验室空白和1个全程序空白样品，实验室空白测定结果应低于方法检出限，全程序空白测定结果应低于方法测定下限。

11.3 标准曲线应包含至少6个浓度点（含零浓度点），线性相关系数应 ≥ 0.995 。每20个或每批次样品（ ≤ 20 个/批）应至少分析1个标准曲线中间点浓度标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度之间的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。

11.4 每20个或每批次样品（ ≤ 20 个/批）应至少测定1个实验室空白滤膜加标，加标回收率在70%~130%之间。

12 废物处置

实验过程中产生的废液和废物应分类收集，妥善保管，依法委托有资质的单位进行处理。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

表A.1给出了本方法中目标化合物的检出限和测定下限,以环境空气采样体积144 m³(实际状态),无组织排放监控点空气采样体积6 m³(标准状态),提取液体积100 ml,进样体积200 μl计。

表 A. 1 方法的检出限和测定下限

目标化合物名称	CAS 号	最低检出量(μg)	环境空气		无组织排放监控点空气	
			检出限(μg/m ³)	测定下限(μg/m ³)	检出限(μg/m ³)	测定下限(μg/m ³)
甲酸	64-18-6	0.8	0.006	0.024	0.2	0.8
乙酸	64-19-7	1.9	0.02	0.08	0.4	1.6
乙二酸	144-62-7	1.5	0.02	0.08	0.3	1.2

附录 B
(资料性附录)

甲酸、乙酸和乙二酸标准溶液参考色谱图

离子色谱分析参考条件(8.1)下,甲酸、乙酸和乙二酸标准溶液(浓度分别为1000 $\mu\text{g/L}$ 、2000 $\mu\text{g/L}$ 、2000 $\mu\text{g/L}$)的离子色谱图如下。

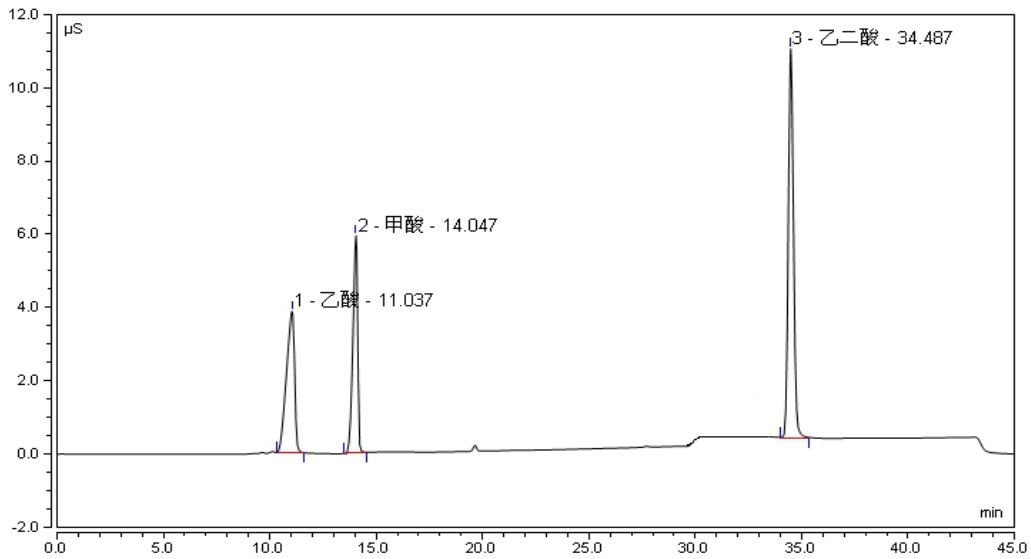


图 B. 1 甲酸、乙酸和乙二酸标准溶液参考色谱图——氢氧根体系

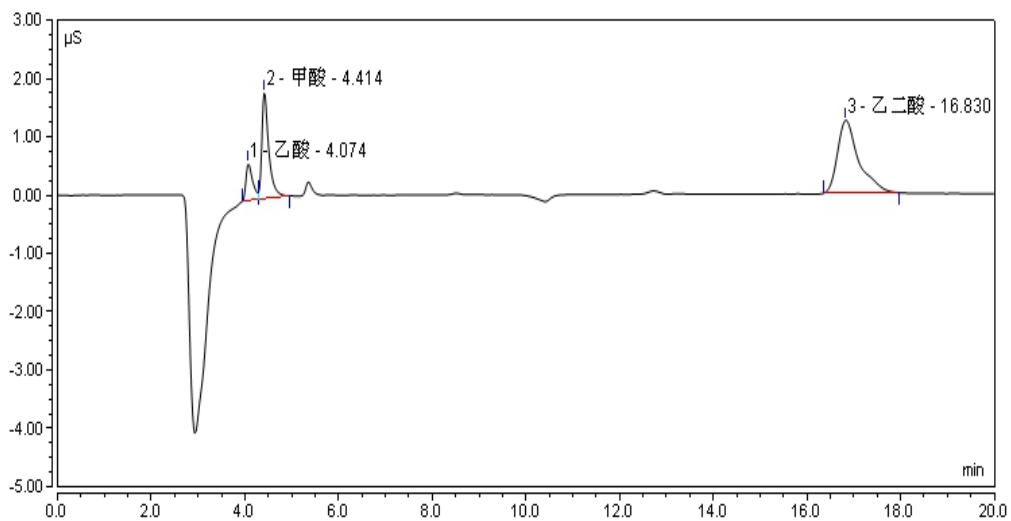


图 B. 2 甲酸、乙酸和乙二酸标准溶液参考色谱图——碳酸盐体系

附录 C
(资料性附录)
方法的准确度

6家实验室测定的精密度和正确度数据汇总见表C.1、表C.2和表C.3。

表 C.1 方法的精密度 (空白样品加标)

淋洗液类型	目标化合物名称	精密度				
		含量 (µg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg)	再现性限 (µg)
氢氧根体系	甲酸	2.5	2.6~11	15	0.4	1.1
		25	0.2~5.0	9.6	2.0	7.1
		75	0.3~4.2	4.2	4.6	9.7
	乙酸	5.0	1.8~11	10	0.8	1.6
		50	0.5~7.1	6.8	5.9	11.3
		150	0.4~4.4	3.9	9.3	18.1
	乙二酸	5.0	0.6~8.4	13	0.7	2.0
		50	1.1~5.1	5.4	4.0	8.3
		150	0.5~3.8	5.2	6.7	22.8
碳酸盐体系	甲酸	2.5	3.6~8.4	20	0.4	1.4
		25	0.9~3.3	14	1.6	9.2
		75	0.4~2.7	11	3.1	23.9
	乙酸	5.0	1.1~9.7	6.7	0.9	1.3
		50	1.3~3.3	4.0	3.1	6.3
		150	0.4~2.4	5.8	6.3	25.3
	乙二酸	5.0	2.3~6.7	14	0.7	2.1
		50	0.9~1.9	5.9	2.0	8.4
		150	0.3~1.7	4.4	4.6	19.2

表 C.2 方法的精密度（实际样品加标）

淋洗液类型	目标化合物名称	精密度						
		含量 (μg)	加标量 (μg)	回收量总均值 (μg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (μg)	再现性限 (μg)
氢氧根体系	甲酸	ND~3.76	1.25	1.21	1.1~15	17	0.3	0.6
		20.7~29.3	25.0	25.4	0.4~11	5.5	4.2	5.5
	乙酸	ND~4.32	2.5	2.40	2.9~9.3	9.5	0.4	0.7
		49.6~57.9	50.0	48.7	0.6~15	5.1	11.5	12.6
	乙二酸	ND~8.95	2.5	2.51	0.4~21	12	0.7	1.0
		40.8~54.3	50.0	50.3	0.4~12	6.2	8.6	11.7
碳酸盐体系	甲酸	ND~4.44	1.25	1.20	4.1~16	12	0.3	0.5
		21.3~31.4	25.0	26.1	0.8~9.0	8.0	3.6	6.7
	乙酸	ND~4.23	2.5	2.67	2.2~16	5.2	0.5	0.6
		52.8~60.1	50.0	49.6	1.0~10	3.8	7.2	8.5
	乙二酸	ND~9.35	2.5	2.46	0.9~14	8.1	0.6	0.7
		45.7~59.8	50.0	52.1	0.8~8.7	5.7	6.1	9.7

注：ND 表示样品中目标化合物测定值低于方法检出限。

表 C.3 方法的正确度

淋洗液类型	目标化合物名称	正确度			
		含量 (μg)	加标量 (μg)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
氢氧根体系	甲酸	ND~3.76	1.25	72.2~118	97.0±31.2
		20.7~29.3	25.0	92.8~110	101±11.0
	乙酸	ND~4.32	2.50	86.8~112	96.6±18.6
		49.6~57.9	50.0	92.6~106	97.4±10.0
	乙二酸	ND~8.95	2.50	82.4~116	101±23.8
		40.8~54.3	50.0	89.4~109	101±12.6
碳酸盐体系	甲酸	ND~4.44	1.25	78.8~104	95.9±21.8
		21.3~31.4	25.0	98.0~120	104±16.6
	乙酸	ND~4.23	2.50	97.6~114	107±11.6
		52.8~60.1	50.0	94.2~104	99.2±7.6
	乙二酸	ND~9.35	2.50	87.2~110	98.5±15.6
		45.7~59.8	50.0	94.8~111	103±11.6

注：ND 表示样品中目标化合物测定值低于方法检出限。